



**HAL**  
open science

# Étude géochimique d'hydrates de gaz sédimentaires : influence de la matrice sur les mécanismes de formation et sur la capacité de stockage de gaz, et application au système à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire

Art-Clarie Constant Agnissan

## ► To cite this version:

Art-Clarie Constant Agnissan. Étude géochimique d'hydrates de gaz sédimentaires : influence de la matrice sur les mécanismes de formation et sur la capacité de stockage de gaz, et application au système à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire. Autre. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0166 . tel-04245613

**HAL Id: tel-04245613**

**<https://theses.hal.science/tel-04245613>**

Submitted on 17 Oct 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : CHIMIE - PHYSIQUE

Par Art-Clarie Constant AGNISSAN

---

**Etude géochimique d'hydrates de gaz sédimentaires :  
influence de la matrice sur les mécanismes de formation et  
sur la capacité de stockage de gaz, et application au  
système à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire**

---

Sous la direction de : Arnaud DESMEDT  
co-directeur: Livio RUFFINE

Soutenue le 26 Juin 2023

Membres du jury

M. MICHOT, Laurent	Directeur de recherche	PHENIX, Paris	Président du Jury
Mme CAMEIRAO, Ana	Professeure	Ecole des Mines, Saint Etienne	Rapporteur
M. TANG, Anh-Minh	Directeur de recherche	Ecole des Ponts ParisTech, Marne-la-Vallée	Rapporteur
Mme DUCASSOU, Emmanuelle	Maître de conférences	EPOC, Bordeaux	Examineur
Mme FANDINO, Olivia	Chercheur	GEO-OCEAN, Brest	Examineur
M. DESMEDT, Arnaud	Directeur de recherche	ISM, Bordeaux	Directeur de thèse
M. RUFFINE, Livio	Chercheur	IFPEN, Rueil-Malm.	Co-directeur de thèse



## **Unités de recherche**

Institut des Sciences Moléculaires  
UMR 5255 CNRS – Université de Bordeaux  
Bâtiment A12, 351 cours de la Libération  
33405 TALENCE Cedex  
FRANCE

Geo-Ocean  
UMR 6538 Ifremer, Univ Brest, CNRS  
F-29280 PLOUZANE  
FRANCE





*À ma famille.*

*À ma mère.*

*À Marie Paule.*



## Remerciements

Au terme de ces années de thèse, je tiens à remercier du fond du cœur toutes les personnes qui m'ont accompagné, encadré, formé, conseillé, soutenu, épaulé et qui de près ou de loin ont participé au très bon déroulement de mon projet.

Mes premiers remerciements vont à l'endroit de mes directeurs de thèse que sont Livio RUFFINE et Arnaud DESMEDT. Je vous remercie d'abord de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet passionnant et très riche sur les hydrates de gaz, ces objets fascinants totalement nouveaux pour moi. Vous m'avez fait confiance pour travailler sur ce thème de recherche transversal qui impliquait des tâches multidisciplinaires, de la géologie/géochimie à la physico-chimie. Ce projet doctoral très intéressant a développé mon goût pour la recherche, domaine qui n'était pas forcément mon ambition de départ. Je suis très fier d'être arrivé au bout cette étude, de laquelle je ressors chargé d'expériences et de connaissances. Entre les missions en mer Noire, les expériences et analyses en laboratoire entre Brest et Bordeaux, et les conférences auxquelles j'ai participé, je me suis pleinement épanoui. Je tiens également à vous dire merci pour votre encadrement, votre formation, votre engagement sur le plan scientifique tout au long de cette thèse. Deux directeurs de thèse, responsables de laboratoire, ce n'était pas forcément gagné. Mais vous vous êtes rendus toujours disponibles pour suivre mon avancement et discuter des résultats de mes travaux. Nos réunions hebdomadaires en 1<sup>ere</sup> année m'ont vraiment lancé sur le sujet. Vous m'avez ensuite laissé en parfaite autonomie avec la possibilité de suivre mes propres directions sans manquer de m'éclairer avec vos regards très avisés. Je tiens à saluer votre excellence scientifique, dans vos domaines respectifs, de laquelle j'ai énormément profité. Au-delà de l'aspect scientifique, vous avez été à l'écoute et soucieux de mon bien-être au quotidien. Vous m'avez accompagné dans mes démarches personnelles et administratives parfois très compliquées. Nos excellents rapports humains et nos échanges très agréables caractérisés par la convivialité et la bonne humeur ont clairement contribué au bon déroulement de ce parcours.

Merci à tous les deux pour votre dévouement, votre gentillesse, votre bienveillance et tous vos conseils. Je suis très chanceux d'avoir appris à vos côtés et d'avoir bénéficié de votre mentorat.

Je voudrais également exprimer particulièrement ma profonde gratitude à ces personnes qui ont grandement participé à la réussite de ce doctorat. Merci à Olivia FANDINO, qui a été

presqu'une directrice de thèse officieuse et aussi une amie. Merci pour ton accompagnement, tes conseils et ton soutien non seulement sur le plan scientifique mais bien au-delà. Toujours disponible pour discuter de ma thèse et de tout autre chose, au laboratoire comme en dehors, tes encouragements m'ont permis de savourer mes petites victoires quant à ma progression sur mon sujet d'étude. J'ai également beaucoup appris de ta rigueur scientifique. Merci pour ta grande gentillesse et ta sollicitude à mon égard, pour tous ces très moments passés et ces voyages agréables entre Brest et Bordeaux. Un autre grand merci à Vincent RIBOULOT, chef de mission de la campagne en mer Noire GHASS2. Nos échanges, toujours dans la bonne humeur, m'ont permis de bien comprendre ce système naturel à hydrates et ont fortement enrichi ce travail de thèse. Merci pour ton amabilité et ta disponibilité. Je remercie Marco TERZARIOL, dont l'arrivée à l'Ifremer a été une aubaine pour moi. Merci pour ta disponibilité, pour toutes les réponses à mes questions et ta grande contribution scientifique sur les aspects géotechniques liés à mon sujet. Je vous suis très reconnaissant car cette réussite a également été rendue possible grâce votre appui.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon comité de suivi de thèse, les Dr. Anh Minh Tang et Christophe Dicharry, pour leur temps et leurs commentaires constructifs qui ont améliorés la qualité de ce travail de recherche. Je remercie les membres du Jury, listés en première page de ce manuscrit, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Et puis, je remercie tous les membres de l'unité Géosciences Marines de l'Ifremer, aujourd'hui UMR Géo-Océan, que j'ai eu la chance de côtoyer et avec lesquels j'ai pu collaborer. Merci notamment à Mathilde Pitel Roudaut pour sa sympathie et son aide de dernière minute pour mes cartes sur ArcGis, à Phillippe Fernagu et Mickael Rovere pour leur soutien technique dans l'échantillonnage très difficile des hydrates avec mes carottes « super » congelées. Thierry Dalle Mulle, merci pour ta joie quotidienne et ta simplicité que tu m'as communiqué. Merci à Sébastien Garziglia et toute la chaleureuse équipe de la campagne MAROLIS au large de Nice, ma toute première mission en mer. Un grand merci à Anne-Marie Pouliquen, Sylvia Baronne et Alison Chalm pour leur assistance et leur bienveillance durant mes années à l'Ifremer.

Je remercie particulièrement toute l'équipe Cycles biogéochimiques et Ressources (CYBER) de l'Ifremer qui m'a bien accueillie en Décembre 2019. Merci à Sandrine Chéron pour sa gentillesse et l'analyse de mes nombreux échantillons d'argiles. Merci à Jean-Pierre Donval non seulement pour ton soutien technique avec l'analyse des gaz mais aussi et surtout pour ta bonne humeur légendaire. Je garde en tête tous les fous rires que j'ai eu en ta présence.

Merci particulier à Thomas Guinta et Christophe Brandily pour votre aide et ces échanges sur l'analyse et l'interprétation de mes données de géochimie. Merci à Ewan Pelleter pour tous les conseils et ces bons échanges, à Anne-Sophie Alix, Vivien Guyader, Audrey Boissier et Yoan Germain pour votre sympathie.

Je n'oublie pas le Groupe Spectroscopie Moléculaire (GSM) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) où j'ai effectué une partie mes travaux. Merci à David Talaga et Jean-Luc Bruneel pour leur soutien technique lors des analyses par spectroscopie Raman. Je remercie Marc Dussauze, Frédéric Adamietz et Julien Sanchez pour leur gentillesse et leur courtoisie.

A vous mes amis et collègues de thèse et de laboratoire sans lesquels cette expérience n'aurait pas été la même, je vous exprime ma profonde reconnaissance. Merci à Yannick mon ami depuis plus d'une dizaine d'années, nous nous sommes retrouvés collègues de laboratoire à Brest. Nos conversations sur les péripéties de la thèse, ses joies, les moments de doute, les perspectives d'après-thèse et nos expériences personnelles ont jalonné notre quotidien. A Charlène, ma collègue et amie pendant cette aventure, avec les mêmes directeurs de thèse et pratiquement le même sujet mais avec des échelles et des méthodes différentes. Avec nos compétences distinctes, nous avons su collaborer en parfaite harmonie, nous nous sommes soutenus et « boostés » mutuellement tout au long de cette aventure. Notre relation a clairement dépassé le cadre de la science. Merci pour tous ces bons moments de partage ! Entre cette balade à Crozon, ce simple dîner à Brest transformé en « fiesta » et tous ces repas sympathiques avec Marc, nous avons pu nous soucier d'autres choses que des hydrates. Merci pour tout et je te souhaite le meilleur. Natalia, Sophie et Clara, je vous remercie pour votre joie de vivre et votre grande sympathie.

Ce parcours a été également marqué par de très belles rencontres notamment dans le cadre du GDR Hydrates 2026. Merci à Mohammad, Belkaseim et Madina qui m'ont également fait profiter de moments inoubliables.

Enfin, mes pensées et mes remerciements vont à l'endroit de ma famille et de mes proches. Merci à ma mère, mon soutien *at vitam æternam*, qui m'a toujours accompagné de près ou de loin, en tout et pour tout. Je te dédie cette thèse. Je remercie du plus profond du cœur ma fiancée pour son soutien indéfectible, ses encouragements et le réconfort dans les moments de stress et de fatigue. Merci pour ta présence à chacune des étapes de cet important chapitre de ma vie.



## Résumé

Les hydrates de gaz naturels se trouvent dans le pergélisol des régions polaires et dans les sédiments marins le long des marges continentales. Ils représentent le plus important réservoir de méthane sur terre en raison de leur grande capacité de stockage en gaz. Les préoccupations environnementales concernant ces composés naturels ont trait à la quantité de méthane qu'ils peuvent libérer et à son devenir. Une connaissance approfondie des processus de formation des hydrates dans leurs environnements sédimentaires naturels, est essentielle pour apporter des réponses fiables à cet enjeu. A l'instar de la majorité des systèmes naturels, les hydrates de la marge continentale Roumaine de la mer Noire sont contenus dans des sédiments argileux. Cependant, les mécanismes de formation des hydrates dans ces matrices complexes restent encore mal compris. Par ailleurs, les récentes études dans ce secteur ont montré que la décomposition actuelle des hydrates entraîne l'émission de méthane dans la colonne d'eau.

Ce projet doctoral propose d'améliorer notre compréhension sur les processus de distribution des hydrates de gaz dans les sédiments argileux du secteur Roumain, et d'évaluer la quantité de méthane stocké dans ces accumulations. Pour cela, il se base sur une approche pluridisciplinaire et multi-échelles. La formation d'hydrates de méthane a été réalisée en laboratoire en reproduisant au mieux les conditions naturelles de la Mer Noire. Les résultats ont montré que la teneur en argile et sa nature affectent de manière significative la cinétique de formation des hydrates ainsi que leur morphologie. Des analyses fines par spectroscopie Raman, d'échantillons d'hydrates synthétiques et naturels collectés en mer Noire, ont mis en évidence l'influence de la minéralogie des sédiments sur le taux de remplissage du méthane dans les cages des hydrates, et donc sur la capacité de ces derniers à stocker du gaz. De plus, des analyses géochimiques réalisées sur les eaux interstitielles prélevées sur des carottes de la zone d'étude, ont permis d'étudier les processus géochimiques impliquant le méthane et leurs relations avec la distribution des hydrates de gaz. La synthèse de tous ces résultats ont conduit à une meilleure compréhension de la dynamique du système étudié et à l'estimation du volume de gaz piégé dans les hydrates du secteur Roumain.

**Mots clés :** Hydrates de méthane, sédiment/argiles, expérimentations haute-pression, spectroscopie Raman, capacité de stockage, analyses géochimiques, mer Noire.





## Abstract

Natural gas hydrates are widely distributed in both permafrost regions and marine sediments along the continental margins. They represent the largest methane reservoir on earth because of their high gas storage capacity. Societal and environmental concerns surrounding these natural compounds pertain to the amount of methane they may release and its fate. In-depth knowledge of hydrate formation processes in their natural sedimentary environment are essential to provide reliable answers to these questions. Like most of natural systems, hydrates deposits of the Romanian margin of the Black Sea are encountered in clayey sediments. However, the mechanisms of hydrate formation in such complex matrices are still poorly understood. Moreover, recent studies in this area showed that a progressive influx of salt water into the sediments triggered the destabilization of shallow gas hydrates, releasing methane in the water column.

This PhD project proposes to improve our understanding of the distribution processes of gas hydrates in the clayey sediments of the Romanian sector, and to assess the amount of methane stored in these accumulations. It is based on a multidisciplinary and multiscale approach. Methane hydrates formation was carried out in laboratory by reproducing as well as possible natural conditions of the Black Sea (sediment mineralogy and water saturation). The results showed that clay content and clay mineralogy significantly affect the kinetics of hydrate formation as well as the hydrate morphology. Fine micro-scale analyses by Raman spectroscopy, of both synthetic and natural hydrate samples collected in the Black Sea, highlighted the influence of sediment mineralogy on the cage occupancy of hydrates, and thus on their gas storage capacity. In addition, geochemical analyses of pore waters collected from cores in the study area, have allowed the study of geochemical processes involving methane and their interplays with the distribution of gas hydrates. The synthesis of all these results led to a better understanding of the dynamics of the studied system and to the estimation of the volume of gas trapped in hydrates deposit of the Romanian sector.

**Keywords:** Methane hydrates, sediment/clays, high-pressure experiments, Raman spectroscopy, storage capacity, geochemical analyses, Black Sea



## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	21
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b> .....	29
Introduction .....	31
I. Structure, propriétés et mécanismes de formation .....	31
a. Structure cristalline des hydrates de gaz.....	31
b. Molécules de gaz et occupation des cages.....	33
c. Conditions de stabilité thermodynamique .....	37
d. Mécanismes et cinétique de formation .....	38
II. Les hydrates de gaz sédimentaires naturels.....	42
a. Zone de stabilité des hydrates de gaz .....	42
b. Origine du gaz piégé dans les hydrates et processus géochimiques associés.....	46
i. Processus de génération du méthane.....	47
ii. Oxydation anaérobie du méthane (AOM) : Zone de Transition Sulfate-Méthane (ZTSM).....	50
c. Exploration des hydrates de méthane dans les sédiments marins .....	51
i. Exploration géophysique.....	51
ii. Diagraphie et observations directes par carottage.....	53
iii. Exploration géochimique .....	54
d. Distribution des hydrates de gaz naturels .....	55
i. Distribution à l'échelle mondiale .....	55
ii. Distribution et morphologie et des hydrates de gaz dans les sédiments marins ....	56
e. Estimation des quantités de méthane stockées dans les hydrates .....	62
f. Enjeux liés aux hydrates de gaz naturels .....	65
i. Les hydrates de méthane comme ressource énergétique.....	65
ii. Déstabilisation des hydrates de gaz : aléas géologiques et interactions avec le climat.....	66
III. Formations des hydrates dans les matrices sédimentaires : leçons tirées des expériences en laboratoire .....	67
a. Sédiments naturels.....	68
b. Stabilité thermodynamique des hydrates en milieu poreux.....	70
c. Impact de la matrice sur la cinétique de formation des hydrates.....	72
d. Influence de la matrice sur le taux d'occupation des cages.....	73
IV. Description de la zone à hydrates du secteur Roumain de la Mer Noire.....	74

a.	Contexte géologique de la zone d'étude.....	75
i.	Historique géologique et hydrologique.....	75
ii.	Lithologie et minéralogie des sédiments du secteur roumain.....	77
b.	Caractérisation et dynamique du système à hydrates du secteur roumain.....	79
i.	Caractérisation géophysique et géochimique.....	79
ii.	Dissociation actuelle des hydrates de gaz dans le secteur roumain.....	83
V.	Objectifs du projet et démarche scientifique.....	86
a.	Contexte et objectifs du projet.....	86
b.	Approche scientifique globale.....	87
	<b>Chapitre 2 : Méthodologie et techniques expérimentales.....</b>	<b>91</b>
I.	Expériences de synthèse d'hydrates de méthane sédimentaires en laboratoire.....	93
a.	Matériel et caractérisation des matrices sédimentaires.....	93
b.	Dispositif expérimental.....	95
c.	Procédure expérimentale de formation des hydrates.....	97
i.	Préparation des matrices et des carottes sédimentaires.....	97
ii.	Injection des fluides et formation des hydrates de méthane.....	99
d.	Séries d'expériences.....	100
II.	Prélèvements, mesures <i>in situ</i> (Mer Noire) et analyses géochimiques.....	102
a.	Opérations de carottage et d'échantillonnage à bord du N/O Pourquoi pas ?.....	102
b.	Analyses géochimiques.....	105
i.	Analyse minéralogique des sédiments par diffraction des rayons X (DRX).....	105
ii.	Quantification du méthane dissous et analyse du rapport isotopique du carbone stable du méthane ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ ) des eaux interstitielles.....	108
iii.	Analyses moléculaires et isotopiques du gaz stocké dans les hydrates.....	112
iv.	Analyse des éléments majeurs des eaux interstitielles par chromatographie ionique	113
III.	Analyses par spectroscopie Raman.....	114
a.	Principe de la spectroscopie Raman.....	114
b.	Dispositif expérimental et procédure d'analyse.....	115
c.	Analyse quantitative : détermination du taux d'occupation des cages et de la capacité de stockage des hydrates.....	118
	<b>Chapitre 3 : Cinétique de formation des hydrates de méthane dans les sédiments riches en argile.....</b>	<b>123</b>
I.	Introduction.....	125
II.	Influence de la teneur en argile sur le temps d'induction.....	126

III.	Influence de la nature de l'argile et de la saturation en eau sur la cinétique de formation .....	130
IV.	Analyse des profils de pression et de température .....	137
a.	Evolution de la pression et de la température lors de la formation des hydrates dans le sable .....	137
b.	Comparaison des profils de pression et de température dans les matrices argileuses riches en illite et en montmorillonite .....	138
V.	Conclusion.....	143
<b>Chapitre 4 : Impact de la matrice sur la morphologie et la capacité de stockage des hydrates : Etude de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.....</b>		<b>145</b>
I.	Introduction .....	147
II.	Impact de la matrice sur la morphologie des hydrates .....	148
a.	Description macroscopique de la morphologie des hydrates en fonction de la nature de la matrice.....	148
b.	Distribution des hydrates dans les sédiments argileux à l'échelle microscopique .....	155
c.	Discussions sur l'évolution de la morphologie des hydrates en fonction de la nature de la matrice.....	160
i.	Migration du gaz dans les matrices.....	161
ii.	Compétition pression capillaire/contrainte effective et teneur critique en particules fines .....	162
III.	Influence des sédiments argileux sur la capacité de stockage des hydrates .....	165
a.	Influence de la minéralogie de la matrice sur le taux d'occupation des cages.....	166
b.	Implications sur la capacité de stockage des hydrates et dans l'estimation des quantités de méthane piégé dans les accumulations d'hydrates naturels.....	171
IV.	Conclusion .....	174
<b>Chapitre 5 : Application à la zone à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire ....</b>		<b>177</b>
Introduction .....		179
I.	Zone d'étude et localisation des carottes étudiées .....	180
II.	Analyse de la composition des sédiments, des eaux interstitielles et des hydrates de gaz	185
a.	Composition minéralogique des sédiments .....	185
b.	Caractérisation des hydrates de gaz.....	187
i.	Description de la morphologie des hydrates de gaz.....	187
ii.	Composition moléculaire et isotopique .....	189
iii.	Caractérisation structurale par spectroscopie Raman .....	191
c.	Géochimie des eaux interstitielles .....	196

i.	Concentrations en ions chlorures .....	196
ii.	Alcalinité, concentrations en sulfates, méthane, sulfures et en baryum et $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ 198	
III.	Discussions .....	207
a.	Relations entre la minéralogie des sédiments et la capacité de stockage des hydrates de gaz .....	207
b.	Processus de transformation du méthane: synthèse à partir des données des campagnes GHASS et GHASS2.....	210
i.	Evidences de l'oxydation anaérobie du méthane .....	210
ii.	Variabilité de la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM).....	211
IV.	Estimation de la quantité de méthane stockée dans les hydrates du secteur Roumain 215	
	Conclusion.....	220
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>223</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>233</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>239</b>







# Introduction générale



Les hydrates de gaz sont des matériaux cristallins non stœchiométriques qui ont l'apparence de la glace. Leur structure consiste en un assemblage de molécules d'eau maintenues par des liaisons hydrogène, formant des cages dont une partie ou la totalité contient des molécules de gaz. L'année 1810 est généralement considérée comme celle de la première découverte de ces composés, lorsque Sir Humphrey Davy a formé des hydrates de gaz dans son laboratoire en dissolvant du chlore gazeux dans de l'eau à basse température (Davy, 1811; Faraday and Davy, 1823). Par la suite, les hydrates ont continué à être examinés, mais ont longtemps été considérés comme des curiosités de laboratoire. Avec le plein essor de l'industrie pétrolière et gazière, les hydrates de gaz ont été découverts dans un contexte complètement nouveau. Hammerschmidt (1934) a réalisé que les solides semblables à de la glace qui se formaient dans les pipelines étaient des hydrates de gaz. Ce n'est qu'en 1965 que leur occurrence naturelle a été rapportée pour la première fois dans le permafrost en Sibérie ; et la première observation physique a eu lieu en 1974 dans des échantillons récupérés en mer Noire, à une profondeur d'eau de 2000 m (Yefremova and Zhizhchenko, 1974).

Les hydrates de gaz naturels sont largement répandus dans les régions du pergélisol et dans les sédiments marins le long des marges continentales, car leur formation est régie par des conditions de basse température et de haute pression (Koh et al., 2012; Kvenvolden and McMenamin, 1980). En conséquence, ils sont très sensibles au changement climatique. Les hydrates naturels sont principalement constitués de méthane, d'où leur appellation d'hydrates de méthane. Ils sont bien connus pour leur grande capacité de stockage de gaz, ce qui en fait le plus important réservoir de méthane sur terre, avec des estimations allant de  $3 \times 10^{18} \text{ m}^3$  (Trofimuk et al., 1975) à  $3\text{--}5 \times 10^{15} \text{ m}^3$  (Boswell and Collett, 2011; Milkov, 2004; Wallmann et al., 2012). Cette accumulation de méthane est considérée comme une opportunité car elle représente un ressource énergétique potentiellement prometteuse pour l'avenir (Boswell et al., 2020). Cependant, la sensibilité de ces dépôts naturels aux changements climatiques les associe à d'importants enjeux environnementaux et sociétaux. D'une part, leur décomposition sur les marges continentales peut affecter la stabilité des fonds marins (Sultan et al., 2004) et influencer le développement de communautés chimiosynthétiques autochtones rencontrées dans les zones de suintements froids (Levin, 2005; MacDonald et al., 2003). D'autre part, cette déstabilisation des hydrates pourrait être responsable d'une libération prolongée de méthane dans la colonne d'eau, avec soit une oxydation sévère favorisant localement une acidification de la masse d'eau (Valentine et al., 2001), soit un transfert dans l'atmosphère et donc une contribution potentielle aux changements climatiques (Dickens et al., 1997a; Kennett et al., 2003; Ruppel and Kessler,

2017), car le méthane est un puissant gaz à effet de serre. Pour évaluer et prédire le rôle des hydrates dans ces enjeux, il est essentiel de comprendre de manière approfondie la dynamique des accumulations d'hydrates et d'estimer avec précision les quantités de méthane qu'ils piègent au niveau des marges continentales et du Pergélisol. De ce fait, de nombreuses études de terrain et de laboratoire sont menées depuis plusieurs décennies, et sont dédiées à la connaissance des propriétés physico-chimiques des hydrates et des processus géologiques qui gouvernent leur formation dans les environnements sédimentaires naturels.

Les milieux sédimentaires naturels sont associés à un certain nombre de caractéristiques tels que la minéralogie, la taille de grains et des pores, la saturation en eau et la chimie de l'eau interstitielle. Ces derniers ont une influence sur les propriétés des hydrates de gaz, notamment sur leurs conditions de stabilité thermodynamique (Henry et al., 1999; Kim et al., 2015; Uchida et al., 2004), leur cinétique de formation (Linga et al., 2009; Mekala et al., 2014; Ruffine, 2015), leur morphologie et leur distribution au sein des sédiments (Babu et al., 2013; Dai et al., 2012; Lei and Santamarina, 2018), ainsi que leur capacité de stockage. Cette dernière propriété dépend du taux de remplissage des cages par les molécules de méthane, et est un élément capital dans l'évaluation des quantités de méthane stockées dans les hydrates naturels (Boswell and Collett, 2011; Qin et al., 2014). Un constat est fait sur la faible attention accordée aux influences potentielles de la nature des sédiments hôtes sur cette caractéristique microstructurale. De plus, la plupart des dépôts d'hydrates de gaz dans les systèmes géologiques se trouvent dans des sédiments silteux et argileux (Boswell and Collett, 2011; Boswell et al., 2020), mais les mécanismes de formation des hydrates dans ces sédiments, et notamment leur cinétique de formation et leur capacité de stockage, sont encore peu étudiés.

Cette thèse s'intéresse à la dynamique et la physico-chimie des hydrates de gaz dans les sédiments argileux de la marge continentale Roumaine, située au Nord-Ouest de la mer Noire. Elle s'intègre dans le projet européen H2020 DOORS (Developing an Optimal Research Support for the Black Sea), qui la finance en partie. Ce projet a pour objectif d'implémenter une activité de recherche de qualité pour mieux comprendre et évaluer l'effet de la pression anthropique et du réchauffement climatique en mer Noire, afin d'en quantifier les impacts et de proposer des solutions d'adaptation et de préservations des écosystèmes qu'elle héberge.

Dans la Zone Exclusive Economique (ZEE) Roumaine de la mer Noire, les récentes études ont permis de démontrer l'existence d'hydrates de méthane contenus dans des matrices sédimentaires constituées d'argiles de type et de proportion variables (Chazallon et al., 2020; Ruffine et al., 2021). La distribution et la concentration de ces hydrates sont liées aux chemins

de migration du méthane et à sa disponibilité, et à la chimie de l'eau interstitielle. De plus, les récents épisodes géologiques depuis l'Holocène (il y a 9000 ans) ont permis la reconnexion de la mer Noire à la mer Méditerranée, avec pour conséquence une infiltration d'eau de mer dans la colonne sédimentaire (Soulet et al., 2010), déclenchant une déstabilisation continue des hydrates de gaz (Riboulot et al., 2018). Cela conduit à l'émission de méthane dans le sédiment, dont une fraction plus ou moins importante est transférée dans la colonne d'eau. Par ailleurs, il se produit une dégradation du gaz, par le mécanisme d'oxydation anaérobie du méthane, dans la colonne sédimentaire supérieure (Jørgensen et al., 2001; Ruffine et al., 2021). Se pose ainsi la question du bilan du méthane, qui nécessite de connaître la quantité de gaz qui s'est préalablement accumulée sous forme d'hydrates. C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit ce projet doctoral. De façon générale, son objectif est d'améliorer notre compréhension sur les processus de distribution et sur la capacité de stockage en gaz des hydrates dans les sédiments du secteur Roumain de la mer Noire. Concrètement, il s'agit (1) d'étudier l'influence des matrices sédimentaires riches en argile sur les mécanismes de formation et la capacité de stockage des hydrates de gaz, (2) d'identifier les processus de transformation du méthane dans la colonne sédimentaire du secteur d'étude, et (3) d'estimer le volume de méthane stocké dans les accumulations d'hydrates du secteur Roumain.

Atteindre ces objectifs a nécessité une approche multidisciplinaire intégrant la physico-chimie, la géochimie, la géologie et la géophysique ; et combine expériences en laboratoire et analyses multi-échelles. Dans un premier temps, le travail a été dédié à la réalisation d'expérimentations « haute-pression » de formation d'hydrates de méthane dans des milieux sédimentaires analogues composée de sable et d'argile de nature différente afin de reproduire la minéralogie des sédiments rencontrés en mer Noire. La cinétique de formation et la morphologie macroscopique des hydrates dans ces différentes matrices ont été investiguées. Dans un second temps, une campagne océanographique en mer Noire (GHASS2) conduite par l'Ifremer et ses partenaires (dont l'ISM) a permis l'échantillonnage de sédiments, d'eaux interstitielles et d'hydrates de gaz à différentes profondeurs. La spectroscopie Raman a ensuite permis d'étudier les interactions matrice/hydrates naturels et synthétiques à l'échelle microscopique, et d'évaluer l'influence de la minéralogie du sédiment sur le taux d'occupation des cages des hydrates. En parallèle, des analyses géochimiques ont été effectuées sur les hydrates de gaz et les eaux interstitielles des carottes récupérées lors de la campagne, afin de comprendre les processus de migration de fluides et leur relation avec la distribution des hydrates. Enfin, toutes ces analyses ont été combinées aux données géophysiques disponibles

sur la zone d'étude, pour mieux comprendre la dynamique spatiale de la zone sédimentaire à hydrates et calculer le volume de méthane stocké dans ces accumulations.

Le présent manuscrit comporte 5 grands chapitres.

Le chapitre 1 fait un état de l'art sur les hydrates de gaz. Après une description générale des hydrates de gaz, il détaille le fonctionnement des systèmes naturels à hydrates en mettant un accent particulier sur les processus géochimiques et physico-chimiques mis en jeu, la distribution des hydrates dans les sédiments et le stock de méthane qu'ils représentent. Le cas spécifique du secteur Roumain de la mer Noire est décrit dans la dernière partie du chapitre.

Dans le chapitre 2, la méthodologie de travail, les techniques expérimentales utilisées ainsi que l'ensemble des analyses réalisées sont décrites.

Les trois chapitres suivants rendent compte des résultats obtenus suite aux travaux effectués. Le chapitre 3 est consacré à l'étude de la cinétique de formation des hydrates de méthane synthétisés dans des mélanges sable/argile de composition minéralogique variable, à partir de matrices commerciales analogues des sédiments naturels de la mer Noire. Ces derniers sont constitués en moyenne de 35% de quartz et de feldspaths, et de 60% d'argiles dominés par l'illite et la smectite. Ces argiles ont des structures et des caractéristiques physico-chimiques différentes telles que la taille des grains, la capacité d'adsorption en eau, les propriétés de gonflement en présence d'eau et les échanges ioniques (Hatch et al., 2012; Weaver, 1962) qui peuvent affecter de manière significative les processus de formation des hydrates (Kumar et al., 2015; Ma et al., 2022; Ren et al., 2022; Uchida et al., 2002a; Uchida et al., 2004). Les effets de la teneur en argile et sa nature, ainsi que la saturation en eau des matrices sur la cinétique de formation des hydrates de méthane, sont explorés.

Le chapitre 4 traite de la morphologie des hydrates dans les différentes matrices sédimentaires utilisées et de leur étude microscopique par spectroscopie Raman. Dans une première partie, le chapitre décrit et discute de la morphologie des hydrates en fonction de la teneur en argile, caractérisée par des particules fines. En effet, les hydrates se forment de deux façon distinctes en fonction de la nature du sédiment : Ils remplissent les pores de la matrice dans les sables, alors qu'ils déplacent les grains en affectant la structure sédimentaire dans les argiles caractérisée par des grains fins (Holland et al., 2008). Le changement d'une morphologie à l'autre est également examinée. La seconde partie expose les résultats des analyses par spectroscopie Raman, donnant accès à la distribution micrométrique des hydrates synthétisés et au taux de remplissage des cages. Elle met en évidence l'impact des sédiments argileux sur

la capacité de stockage des hydrates et les implications sur les quantités de méthane encapsulées à l'échelle mondiale.

Le chapitre 5 se focalise sur la caractérisation multidisciplinaire du secteur géologique d'étude, avec pour finalité l'estimation du volume de méthane stocké dans les hydrates sédimentaires à l'échelle régionale. L'étude repose sur l'analyse intégrée de données acquises au cours des campagnes océanographiques GHASS et GHASS2. Les résultats de séries d'analyses géochimiques réalisées sur les eaux interstitielles extraites de carottes récupérées dans le secteur d'étude, sont reportées. Ces analyses incluent la chromatographie ionique et gazeuse, et la spectrométrie de masse pour déterminer les rapports isotopiques. L'étude du taux d'occupation des cages des échantillons d'hydrates collectés à différentes profondeurs est également présentée, et les résultats sont comparés à ceux obtenus sur les hydrates synthétisés en laboratoire. Ce chapitre propose *in fine*, une évaluation de la quantité de méthane accumulée sous forme d'hydrates dans le secteur roumain, en tenant compte des propriétés physico-chimiques des hydrates et des caractéristiques géophysiques régionales de la zone d'étude.





# **Chapitre 1 : Etude bibliographique**



## **Introduction**

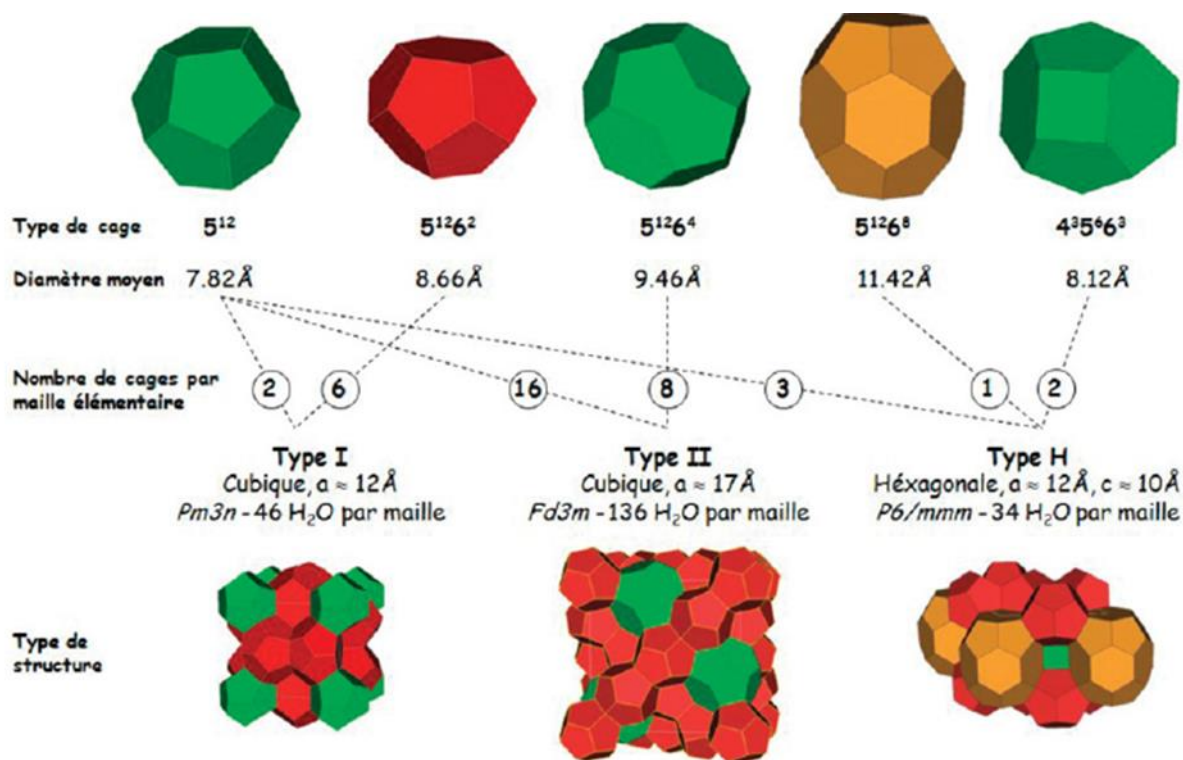
Les points qui seront évoqués dans ce premier chapitre font un état des connaissances multidisciplinaires sur les hydrates de gaz, nécessaires à la compréhension du présent projet de thèse. Dans une première partie, il présentera les informations fondamentales générales sur les hydrates de gaz incluant leurs propriétés cristallographiques et leurs conditions de stabilité thermodynamique, leurs mécanismes ainsi que leur cinétique de formation. Ensuite, la deuxième partie traitera de la dynamique des accumulations naturelles d'hydrates de gaz et permettra de comprendre les interactions avec leurs environnements sédimentaires. Dans la troisième partie, il sera question de l'influence des matrices sédimentaires sur les différentes propriétés physico-chimiques des hydrates de gaz, mis en évidence par de nombreux travaux de laboratoire dans le but de mieux cerner les mécanismes mis en jeu dans les systèmes naturels. Enfin, la dernière partie concernera le système géologique à hydrates du secteur Roumain de la Mer Noire qui est le site naturel sélectionné dans le cadre de cette thèse. Pour terminer ce chapitre, les problématiques de ce projet de thèse, ainsi la démarche scientifique globale adoptée pour les atteindre, seront exposées.

### **I. Structure, propriétés et mécanismes de formation**

#### **a. Structure cristalline des hydrates de gaz**

Les hydrates de gaz sont des composés cristallins dans lesquels des molécules de gaz sont piégées dans des cavités (appelées cages) formées par des molécules d'eau (Beaudoin et al., 2015; Khlystov et al., 2013; Sloan and Koh, 2007). Ces molécules d'eau, également appelées molécules hôtes, sont liées entre elles par des liaisons hydrogènes, alors que les molécules de gaz (molécules invitées) assurent la stabilité de l'ensemble de la structure par des liaisons de type Van der Waals avec la sous-structure hôte (Carroll, 2002; Sloan and Koh, 2007).

Les hydrates de gaz sont catégorisés selon l'arrangement des molécules d'eau dans le cristal. En effet, les molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogènes forment différents types de polyèdres (cages) dont l'agencement forme les cristaux d'hydrates (Carroll, 2002; Desmedt, 2010). Il existe 5 types de cages (Figure 1.1) dont la plus simple et la plus stable a un diamètre de 7.8 Å et est constituée de 12 pentagones (cage dodécaédrique  $5^{12}$ ). Ce polyèdre représente la plus petite cage et se retrouve dans toutes les structures d'hydrate formées (Bohrmann and Torres, 2006). En associant à ces 12 pentagones, deux, quatre ou huit



**Figure 1.1:** Représentation des cages et des structures cristallines des hydrates les plus communes (Desmedt, 2010)

hexagones, il est possible d'obtenir respectivement des cages plus larges de type H  $5^{12}6^2$  (de diamètre 8.7 Å),  $5^{12}6^4$  (de diamètre 9.5 Å) et  $5^{12}6^8$  (de diamètre 11.4 Å) (Desmedt, 2010). En plus, une dernière cage de taille moyenne (8.1 Å) est formée par l'association de carrés, de pentagones et d'hexagones ( $4^35^66^3$ ).

Dans la nature, il existe ainsi trois structures d'hydrates résultant de la combinaison de ces différents types cages : la structure I (notée sI), la structure II (notée sII) et la structure H (sH), les deux premières citées étant les plus communément rencontrées (Sloan and Koh, 2007). La structure sI, la plus simple, est un cristal cubique de paramètre de maille  $a = 12 \text{ \AA}$  (figure 1, tableau 1). Elle est constituée de 2 petites cages  $5^{12}$  (notées SC dans la suite du texte) et de 6 grandes cages  $5^{12}6^2$  (notée LC), associées à 46 molécules d'eau. La structure sII, plus complexe que la sI, cristallise également dans le système cubique avec  $a = 17 \text{ \AA}$ . Elle contient 136 molécules d'eau et est composée de 24 cages : 16 cages  $5^{12}$  et 8 grandes cages  $5^{12}6^4$ . Les structures sI et sII peuvent être stabilisées par la présence d'un seul composé. On parlera alors d'un hydrate simple, comme l'hydrate de méthane qui forme la structure sI. La troisième structure sH est la moins rencontrée et possède la structure la plus complexe (Lu et al., 2007; Ripmeester et al., 1987; Sloan and Koh, 2007). Elle présente une structure hexagonale (Figure

1.1) composée par 3 petites cages ( $5^{12}$ ), 2 cages de taille moyenne ( $4^35^66^3$ ), et une grande cage de type  $5^{12}6^8$ , associées à 34 molécules d'eau. En raison de cet arrangement, les hydrates sH se forment généralement par co-inclusion de plusieurs espèces chimiques (on parle alors d'hydrates mixtes). Les molécules les plus grandes (telles que le neohexane) occupent les grandes cages  $5^{12}6^8$  et les molécules de petite taille remplissant les petites et moyennes cavités (section I.b).

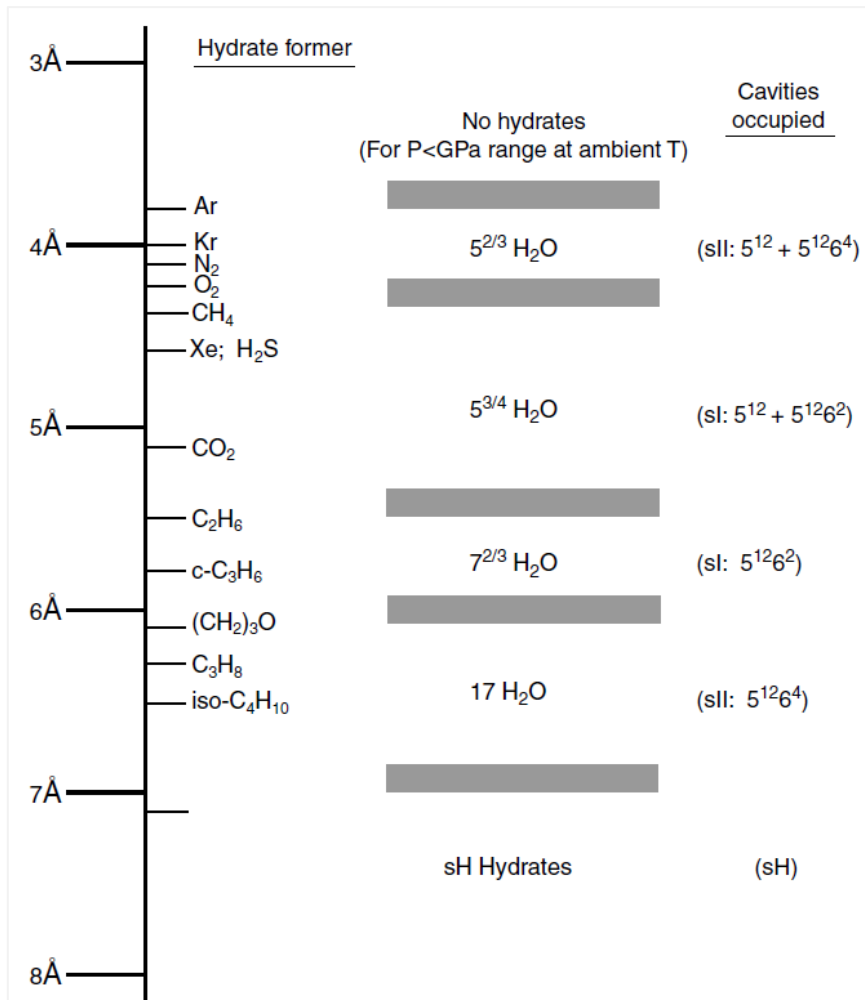
Enfin, il est important de souligner que lorsque toutes les cages sont remplies, les trois types de structure ont des concentrations identiques de 85% d'eau et de 15% de molécules invitées (Desmedt et al., 2012). Cette composition n'est cependant pas systématique et dépend de la nature de la molécule invitée et du rapport molaire hôte/invité qui est appelé le nombre d'hydratation.

**Tableau 1.1:** Résumé des caractéristiques des structures cristallines des hydrates de gaz. Adapté de (Sloan, 1998)

Structure cristalline	I		II		H		
Symétrie	Cubique		Cubique		Hexagonale		
paramètre de maille	12,03		17,31		a = 12,26; b = 10,17		
Cavité (cage)	Petite	Grande	Petite	Grande	Petite	Moyenne	Grande
Description	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$	$5^{12}$	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Nombre de cavités/cellule unitaire	2	6	16	8	3	2	1
Rayon de la cavité (Å)	3,8	4,33	3,91	4,73	3,9	4,06	5,71
Nombre de coordination	20	24	20	28	20	20	36
Nombre de molécules d'eau	46		136		34		

### b. Molécules de gaz et occupation des cages

La nature du gaz est le facteur le plus déterminant pour le type de structure des hydrates. Von Stackelberg a été le premier à définir la relation entre la taille de la molécule de gaz invitée et le type d'hydrate formé (Stackelberg, 1949), telle que représentée sur la figure 2.1. Il apparaît que les molécules de taille inférieure à 3,8 Å ne stabiliseront pas les hydrates et celles supérieures à 7,5 Å sont trop grandes pour s'insérer dans les cavités des structures I et II. Certaines molécules de gaz sont trop grandes pour entrer dans les petites cages de chaque structure, comme c'est le cas de l'éthane qui n'entre que dans les LC de la sI, alors que d'autres molécules tels que  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$  sont suffisamment petites pour s'insérer à la fois dans les grandes



**Figure 1.2:** Tailles relatives des molécules de gaz invitées et des cavités hôtes ((Sloan and Koh, 2007), modifié de Von Stackelberg, 1949). La colonne de gauche montre la taille des molécules invitées typiques formant un hydrate. Le nombre d'hydratation indiqué, correspond aux occupations simples des gaz listés à gauche. Les types de structures formées sont listés à droite.

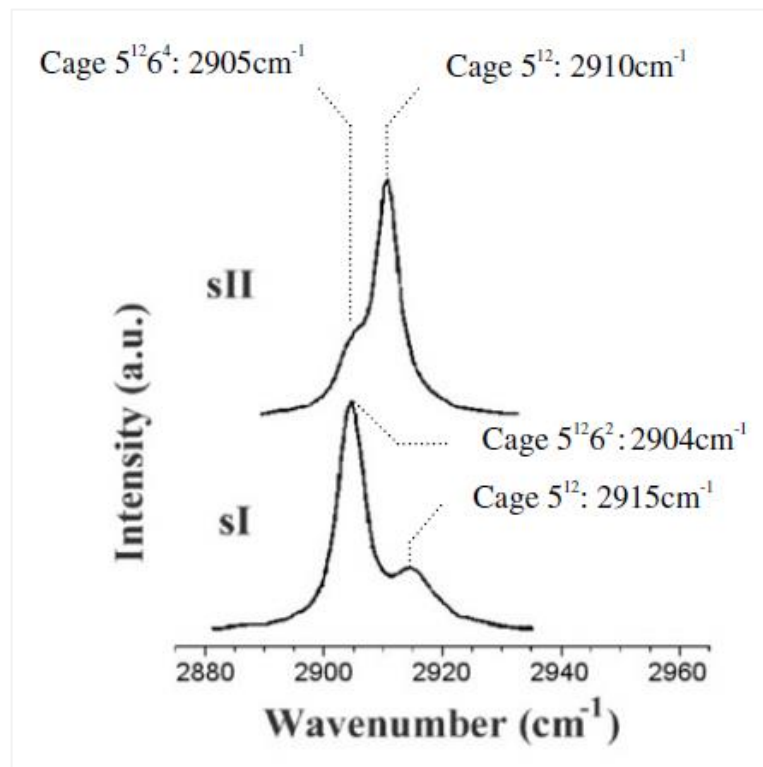
et les petites cages lorsque l'hydrate est formé uniquement à partir de ces composants. Il a longtemps été considéré qu'une cage d'hydrate pouvait être occupée par une molécule invitée au maximum jusqu'à ce que Kuhs et *al.*, montrent que l'azote occupe doublement les grandes cages de l'hydrate de structure II (Kuhs et *al.*, 1996). Les plus grosses molécules (taille comprise 6 et 6,9 Å) comme le propane et l'isobutane ne s'insèrent que dans les grandes cages de la structure II (Figure 2.1). Dans le cas d'un mélange gazeux par exemple, la présence de ces gaz déterminera la structure en provoquant la formation d'hydrates sII. Dans ce cas, le méthane, s'il est présent se répartira dans les deux cavités de la sII et l'éthane n'entrera que dans la cavité 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> de la sII (Sloan, 1998).

Le nombre d'hydratation représente le nombre de molécules d'eau par molécule de gaz dans une structure d'hydrate et dépend du taux d'occupation des cages. Ce dernier correspond au rapport entre les cages occupées par les molécules invitées par rapport au nombre total de cages dans le réseau. Par exemple, la valeur idéale de ce nombre d'hydratation pour les molécules telles que le méthane qui peuvent occuper les deux cavités de la structure I est 5,75 (Figure 2.1), puisque cette structure est composée de 46 molécules d'eau et de 8 cages (6 LC et 2 SC). Cependant, les hydrates étant des composés non stœchiométriques, ils ont toujours plus de molécules d'eau/molécule de gaz que la composition idéale parce que les cages de l'hydrate ne sont pas toujours totalement occupées (Davidson, 1971; Qin and Kuhs, 2013; Sloan and Koh, 2007; Sum et al., 1997; Takeya et al., 2010; Uchida et al., 1999b). Davidson a indiqué que l'occupation des petites cages reste incomplète pour les molécules dont le diamètre est inférieur à 5,0 Å, et que les plus grandes cages semblent être presque entièrement occupées (Davidson, 1971). En exemple, la majorité des études effectuées sur l'hydrate de CH<sub>4</sub> ont montré que le taux d'occupation typique des grandes cages est généralement supérieur à 95 %, tandis que l'occupation des petites cages varie en fonction de la composition du gaz, de la température et de la pression (Qin et al., 2014; Sum et al., 1997). Ces connaissances sur la structure de l'hydrate, l'identification des molécules de gaz invitées et le taux d'occupation des cages ont été rendues possibles grâce à l'étude des hydrates de gaz par plusieurs techniques analytiques que sont les méthodes de spectroscopie Raman, à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), et les techniques de diffraction des rayons X et des neutrons, etc.

La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation de la structure moléculaire basée sur la signature de la vibration des molécules (détails dans le chapitre 2), et a été largement utilisée avec succès pour déterminer directement les propriétés moléculaires et la structure aussi bien des hydrates de gaz artificiels (Moryama et al., 2015; Qin et al., 2014; Subramanian and Sloan, 2002; Sum et al., 1997) que des hydrates naturels (Chazallon et al., 2007; Davidson et al., 1986a; Kida et al., 2009; Lu et al., 2005; Ripmeester et al., 2005). En effet, l'interaction entre les molécules invitées et le réseau d'eau hôte affecte inévitablement la vibration des molécules invitées. Les signatures vibrationnelles des molécules de gaz dans les cages de différentes tailles (LC et SC) ont donc des bandes Raman différentes et permettent ainsi de déterminer le type de structure formé. D'une manière générale, plus la cage est petite, plus l'interaction entre les molécules de gaz et d'eau est importante et plus le décalage du pic Raman est important (Liu et al., 2013). La figure 1.3 présente les spectres Raman correspondant aux modes d'élongation symétrique ( $\nu_1$ ) C-H du méthane dans les structures de type I et II. Les



bandes Raman à  $2904\text{ cm}^{-1}$  et à  $2915\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux élongations C-H du  $\text{CH}_4$  encapsulé dans les LC et les SC de la structure I, sachant qu'il y a trois fois plus de LC que de SC dans la sI (section I.a). De même, la bande à  $2905\text{ cm}^{-1}$  sur la figure 1.3 est attribuée au méthane dans les grandes cages ( $5^{12}6^4$ ) et celle à  $2910\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au méthane piégé dans les petites cages de la structure sII.



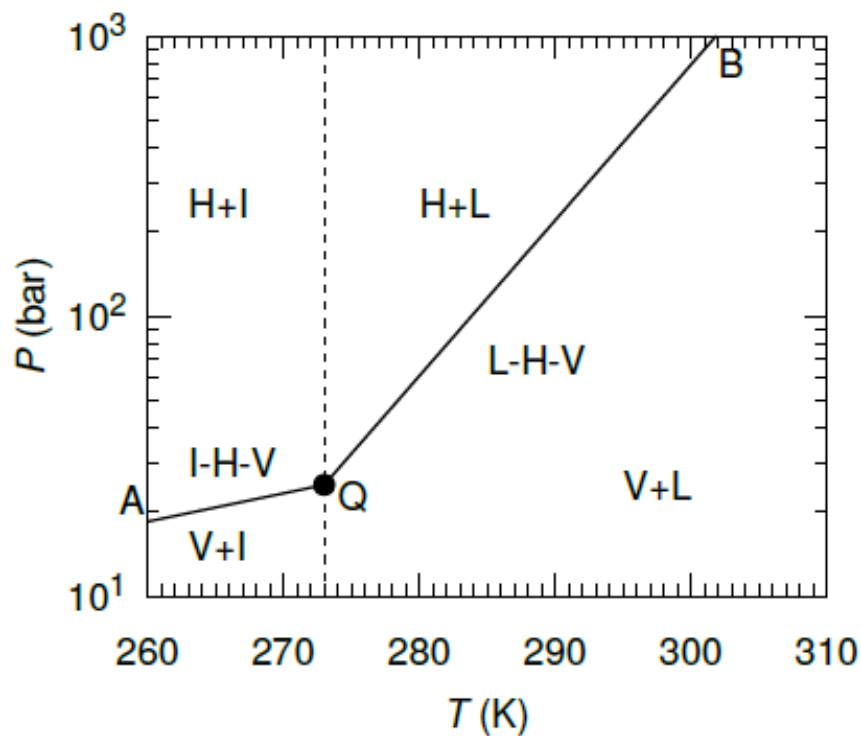
**Figure 1.3 :** Spectres de diffusion Raman des modes d'élongations  $\nu_1$  (C-H) du méthane dans les LC et SC des structure des type II et de type I ((Desmedt, 2010), adapté de (Chou et al., 2000))

L'aire des différents pics caractéristiques Raman est proportionnelle à la concentration et à la polarisabilité des molécules invitées dans chaque cage (Tulk et al., 2006), ce qui permet d'obtenir l'occupation relative des cages des hydrates. En y associant d'autres théories de thermodynamiques classiques, on peut obtenir le taux d'occupation absolue des cages des hydrates. La méthode de calcul détaillée sera présentée ultérieurement dans le chapitre 2. La spectroscopie Raman est donc une très bonne méthode instrumentale tant pour l'étude qualitative des hydrates (incluant la composition du gaz et l'identification du type de structure) que pour leur étude quantitative qui comprend le calcul du taux d'occupation des cages et du nombre d'hydratation. Ce taux d'occupation des cages est un paramètre clé qui sera investigué

dans le présent travail de thèse car il est essentiel pour estimer la quantité de méthane naturel piégé dans les hydrates (Boswell and Collett, 2011; Cai et al., 2022)

### c. Conditions de stabilité thermodynamique

Les conditions d'équilibre thermodynamique des hydrates de gaz représentent les propriétés les plus importantes et ayant reçu le plus d'attention de la part de la communauté scientifique des hydrates de gaz. Leur connaissance est cruciale non seulement pour définir les zones de stabilité des hydrates de gaz dans les sédiments marins (Dickens and Quinby-Hunt, 1994; Kvenvolden and McMennamin, 1980; Zatsepina and Buffett, 1998), mais aussi pour optimiser les techniques de récupération du gaz piégé dans ces accumulations naturelles (Yamamoto et al., 2019). Par ailleurs, ces propriétés thermodynamiques permettent de prédire et/ou d'éviter la formation des hydrates dans les pipelines lors du transport du gaz naturel (Carroll, 2002).



**Figure 1.4:** Diagramme de phase pression-température (P-T) pour des équilibres entre phases liquide (L), glace (I), vapeur ou gaz (V) et hydrate (H) (Beaudoin et al., 2015; Jin, 2018). La ligne en pointillés indique les conditions dans lesquelles la glace coexiste avec l'eau liquide (L-I). La ligne AQ indique l'équilibre triphasique Glace-Hydrate-Méthane. La ligne QB indique l'équilibre triphasique Liquide-Hydrate-gaz.

Le domaine de stabilité des hydrates couvre des conditions de pression élevée et de basse température, mais son étendu varie en fonction de la composition du gaz. C'est pourquoi les courbes d'équilibre des hydrates de gaz contenant un type de molécule ont été étudiées expérimentalement et ont été résumées par Sloan and Koh (2007). Le diagramme de phase décrivant les conditions de pression (P) et de température (T) de formation de l'hydrate de méthane, hydrate le plus rencontré dans la nature et objet de ce travail de thèse, est représenté par la figure 1.4. Ce diagramme implique l'eau liquide (L), la glace (I), l'hydrate de méthane (H) et la vapeur (gaz) de méthane (V) qui coexistent au niveau du point quadruple Q sur la figure 1. Les hydrates de méthane sont stables à gauche de la ligne L-H-V où ils coexistent avec l'eau liquide (H+L). Cette zone représente les conditions de pression-température les plus intéressantes pour les systèmes de gaz naturel (Sloan and Koh, 2007). Les conditions thermodynamiques du côté droit de la ligne L-H-V favorisent l'existence de CH<sub>4</sub> et d'eau en phase liquide (V+L). Les hydrates sont également stables et coexistent avec la glace (H+I) au-dessus de la ligne I-H-V et à gauche de la ligne de fusion de la glace ( $T < 273$  K). La formation de l'hydrate de méthane à 280 K (7°C) par exemple nécessitera des pressions supérieures à 50 bar (Figure 1.4)

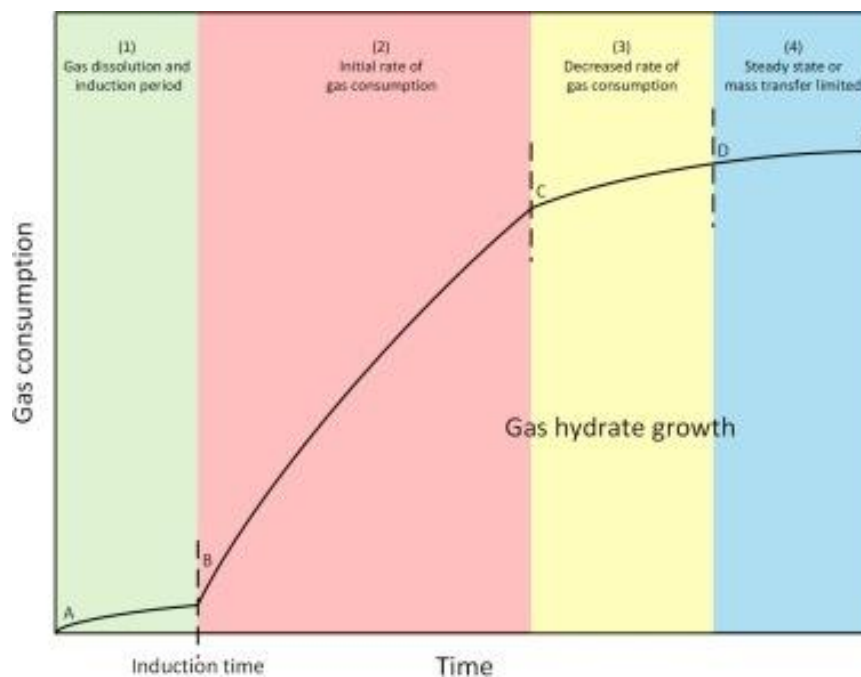
Il faut relever que dans le champ de pression/température, la courbe d'équilibre est déterminée par la composition du gaz comme mentionné plus haut et mais aussi par la force ionique de l'eau. La présence de petites quantités CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et/ou de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aura pour effet de déplacer la courbe de stabilité vers des températures plus élevées et vers des pressions plus basses, augmentant ainsi le domaine de stabilité de l'hydrate (Bohrmann and Torres, 2006; Deaton and Frost, 1946). Au contraire, la présence de sels dissous dans l'eau a un effet thermodynamique inhibiteur et réduit donc le champ de stabilité des hydrates (Dickens and Quinby-Hunt, 1994; Englezos and Bishnoi, 1988; Jager and Sloan, 2001). Ces effets du sel sur la formation des hydrates seront développés dans la section III.

#### **d. Mécanismes et cinétique de formation**

La question de la compréhension de la cinétique de formation des hydrates est complexe. Cette question revêt d'une importante capitale elle permet de mieux comprendre l'occurrence et la vitesse de formation des hydrates de gaz naturels dans les environnements géologiques. La présence d'eau et de gaz dans les conditions de stabilité thermodynamique des hydrates ne conduit pas directement à leur formation. En effet, la formation des hydrates est un processus de cristallisation dépendant du temps, et qui est contrôlé par le transfert de masse des

composants (gaz) vers la surface d'un cristal en croissance (Englezos et al., 1987; Ke et al., 2019; Sloan and Koh, 2007). Ce processus est appelé cinétique de formation et comprend deux étapes que sont la nucléation et la croissance de l'hydrate.

La Figure 1.5 représente ce processus en terme de taux de consommation de gaz par les hydrates en fonction du temps, qui correspond au taux de formation des hydrates. La première étape (1), celle de la nucléation est un processus microscopique au cours duquel de petits cristaux d'hydrates se développent et se dispersent dans le but d'atteindre une taille critique pour une croissance continue (Sloan and Koh, 2007). Au cours de cette phase, les molécules de gaz se dissolvent pour former des noyaux de cristaux. Bien que les conditions thermodynamiques soient appropriées, l'hydrate ne se forme pas directement en raison de la métastabilité c'est-à-dire la capacité d'un état de non-équilibre à persister pendant une longue période. Cette période de nucléation est caractérisée par un temps d'induction qui correspond au temps nécessaire pour que les hydrates soient détectés macroscopiquement. La nucléation au sens stricte se produit à une échelle trop petite pour être détectée (Yin et al., 2018). Cela peut être détecté expérimentalement par une diminution rapide de la pression pendant l'encapsulation des molécules invitées dans la structure cristalline de l'hydrate, ou par une augmentation rapide de la température suite à la réaction exothermique de la formation de l'hydrate.

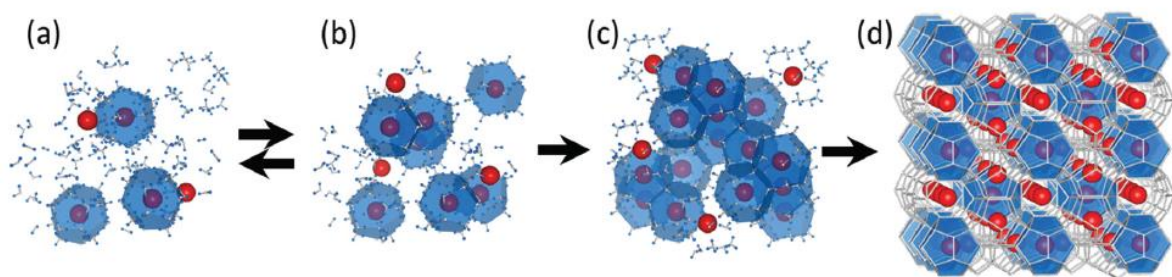


**Figure 1.5:** Profil typique de la consommation du gaz pendant la formation des hydrates (Yin et al., 2018)

Cependant, le temps d'induction est stochastique et difficile à prédire (Moudrakovski et al., 2004; Sloan and Koh, 2007; Takeya et al., 2000). Il peut varier de quelques minutes à plusieurs jours pendant des expériences de synthèse d'hydrates en laboratoire (Fandiño and Ruffine, 2014; Koh et al., 2011a).

Les étapes (2), (3) et (4) suivant la nucléation sur la figure 5.1 correspondent à la phase de croissance. Elle se manifeste d'abord par une incorporation significative de gaz dans la phase hydrate et une agglomération des particules en croissance (étape 2). Au fur et à mesure de la consommation de l'eau et du gaz, le taux de formation de l'hydrate diminue (étape 3) jusqu'à ce que le système se rapproche de l'état d'équilibre à l'étape (4) ; état dans lequel la formation de l'hydrate est limitée par le transfert de chaleur et de masse vers l'interface de formation et/ou par la disponibilité de gaz et d'eau à l'étape (4). Ce schéma classique de la formation d'hydrates est aussi bien valable pour une formation en phase aqueuse (*bulk*) que dans un milieu poreux (section III).

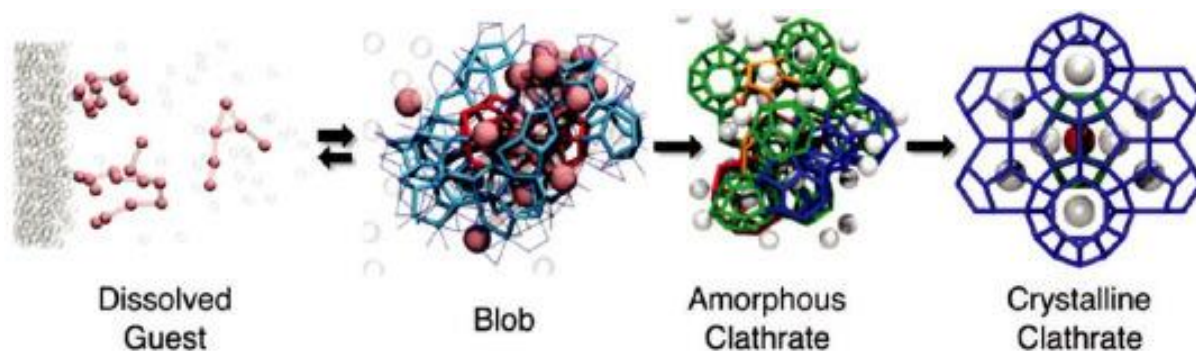
Plusieurs hypothèses ont été proposées pour décrire le mécanisme de nucléation de l'hydrate. Ces mécanismes ont été largement explicités et révisés dans la littérature (Ke et al., 2019; Khurana et al., 2017; Sloan and Fleyfel, 1991; Yin et al., 2018), et ne seront que brièvement décrits ci-après. Sloan and Fleyfel (1991), puis Christiansen (1994) ont d'abord proposé le mécanisme de *l'agrégat labile* (« labile cluster hypothesis ») dans lequel les amas d'eau en forme de cage entourent les molécules de gaz et se combinent pour former les structures initiales amorphes de type hydrate. En clair, ce modèle se base sur la présence préalable de structures annulaires transitoires de molécules d'eau pure, qui en contact avec des molécules dissoutes invitées, forment immédiatement des amas labiles ressemblant aux cages  $5^{12}$  (Figure 1.6).



**Figure 1.6:** Nucléation des hydrates du modèle « labile-cluster » : (a) amas labiles, (b) agglomération d'amas, (c) nucléole primaire, et (d) cristal d'hydrate (Hassanpouryouzband et al., 2020)

Ces amas se développent ensuite et s'agglomèrent en noyaux pour initier la croissance. L'hypothèse de *nucléation à l'interface* a été ensuite décrite par Long (1994) et Kvamme (1996). Contrairement au précédent, il suppose que la nucléation commence du côté vapeur de l'interface gaz-eau. Par la suite et à partir des simulations moléculaires, une hypothèse alternative de mécanisme de nucléation dit de *structuration locale* a été émise et stipule que la nucléation est déclenchée cette fois-ci par les molécules invitées dissoutes (Radhakrishnan and Trout, 2002). Dans ce scénario, une organisation locale et spatiale des molécules de gaz, similaire à celle de la phase hydrate, conduit à la structuration des molécules d'eau autour de ces dernières. Lorsque le nombre de molécules invitées ordonnées est suffisamment grand, les clusters hôte-invité se réarrangent et déclenchent la cristallisation de l'hydrate. Le modèle de « blob » proposé par Jacobson et al. (2010) est l'hypothèse la plus récente (Figure 1.7). Il repose sur des arrangements amorphes d'amas d'eau et de molécules de gaz qui se réarrangent constamment pour former des cages d'hydrates transitoires jusqu'à l'obtention d'une cage stable.

Il est important de souligner que la nucléation, processus se déroulant à l'échelle moléculaire est très difficile, voire impossible, à observer *in-situ* avec les techniques expérimentales actuelles. Les hypothèses susmentionnées servent de bonnes bases conceptuelles pour l'étude de la nucléation des hydrates, bien qu'aucune d'entre elles n'aient été pleinement vérifiées.



**Figure 1.7:** Schématisation du mécanisme de formation de « blob » (Jacobson et al., 2010)

Tout comme la nucléation, des modèles de mécanismes contrôlant la croissance des hydrates ont été développés à partir d'études expérimentales et théoriques. Ces modèles sont également bien détaillés dans la littérature (Englezos et al., 1987; Ke et al., 2019; Sloan and Koh, 2007; Yin et al., 2018). De façon globale, la croissance des hydrates est un processus

gouverné à l'échelle moléculaire par la combinaison des trois mécanismes suivants : 1) la cinétique de réaction à la surface de l'hydrate, 2) le transfert de masse des molécules d'eau et des molécules invitées vers la surface de l'hydrate en croissance et 3) le transfert de chaleur de formation de l'hydrate (liée à sa nature exothermique) loin de la surface du cristal en croissance. A l'échelle macroscopique, la cinétique de croissance est quantifiée au cours d'expériences de synthèse d'hydrates en laboratoire par la détermination du taux de consommation du gaz (Figure 1.5) et du taux de conversion de l'eau en hydrates. Ces aspects seront développés dans la section III de ce chapitre.

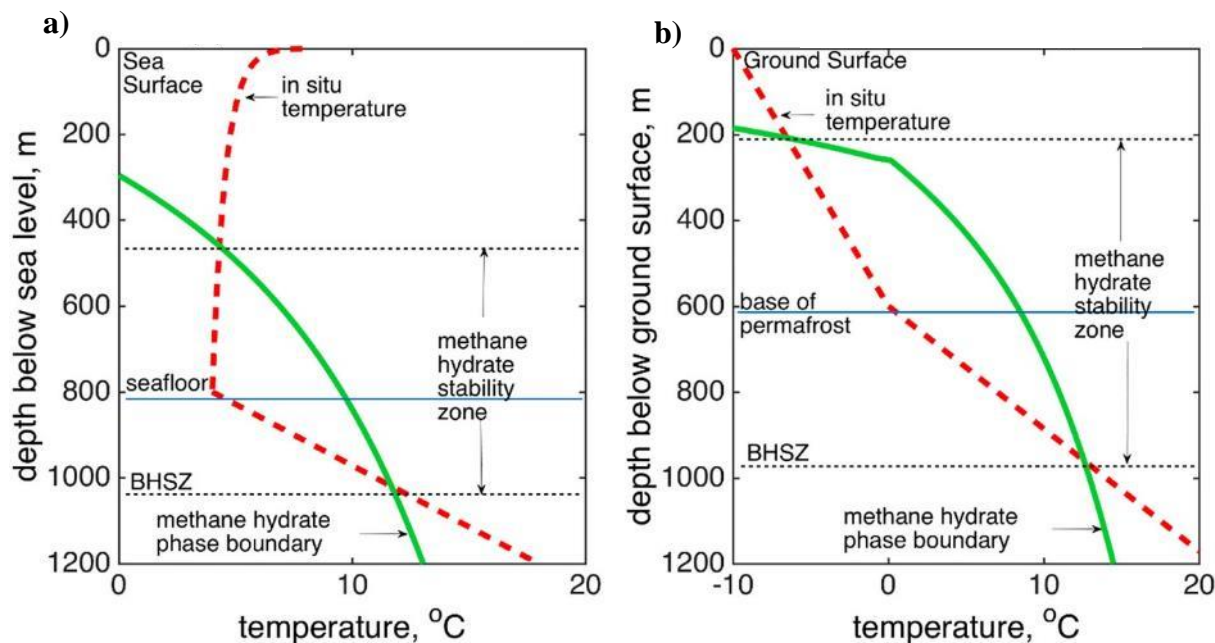
## **II. Les hydrates de gaz sédimentaires naturels**

### **a. Zone de stabilité des hydrates de gaz**

Les hydrates de gaz naturels se rencontrent dans les sols gelés des régions polaires (permafrost) et dans les sédiments marins le long des marges continentales. Leur formation dans ces environnements dépend des conditions de pression élevée et de basse température, de la nature et de la disponibilité de gaz en concentration suffisante (Bohrmann and Torres, 2006; Kvenvolden and Claypool, 1988; Sloan and Koh, 2007; You et al., 2019).

Dans les systèmes naturels, l'intervalle où ces conditions de pression et température sont satisfaites est appelé la zone de stabilité des hydrates de gaz (ZSHG) et ces derniers ne peuvent se former en dehors de cette zone. Les figures 1.8a et 1.8b illustrent les zones de stabilité des hydrates de méthane dans les sédiments marins et dans le permafrost. La façon courante de représenter cette zone est d'établir un graphique de la température (ligne rouge en pointillés) en fonction de la profondeur. La ligne verte pleine représente la courbe d'équilibre P-T de l'hydrate de méthane déterminée en convertissant la profondeur d'eau en pression hydrostatique (c'est-à-dire 100 m = 10 bar) (You et al., 2019). Dans les systèmes marins (Figure 1.8a), les températures proches de la surface de l'eau sont trop élevées et les pressions trop basses pour que l'hydrate de méthane soit stable. L'intersection de la courbe d'équilibre de phase avec le profil de température de l'eau définit la limite supérieure de la ZSHG (Figure 1.8a). Ce qui signifie que les hydrates de méthane pourraient se former à partir de cette profondeur d'eau en présence d'une quantité suffisante de méthane.





**Figure 1.8:** Illustration de la zone de stabilité des hydrates de méthane dans : (a) un environnement marin à la salinité de l'eau de mer ( $35 \text{ g.L}^{-1}$  ou psu (practical salinity unit)) et (b) le permafrost (salinité =  $0 \text{ g.L}^{-1}$ ) (You et al., 2019).

Ceci n'est cependant pas le cas parce que les eaux océaniques sont généralement sous-saturées en méthane (Rehder et al., 2004; Riedel and Collett, 2017). De plus, compte tenu de la faible densité de l'hydrate ( $0,913 \text{ g.cm}^{-1}$  (Sloan, 1998)) par rapport à l'eau, tout hydrate susceptible de se former dans la colonne d'eau remontera vers des profondeurs en dehors de la ZSHG et sera donc dissocié. Ainsi on peut définir généralement la limite supérieure de la ZSHG par l'interface eau-sédiment (Kvenvolden and Claypool, 1988; Sloan and Koh, 2007). En dessous du fond marin, la température dans les sédiments augmente par le gradient géothermique qui a une valeur moyenne de  $30^\circ\text{C.km}^{-1}$  (Judd and Hovland, 2007). A partir d'une certaine profondeur, la pression hydrostatique n'est plus suffisante pour fournir des conditions de pression nécessaires pour garder les hydrates stables à des températures de plus en plus élevées (Bohrmann and Torres, 2006). Cette profondeur, en dessous de laquelle les hydrates de gaz ne sont plus stables, est la base de la zone de stabilité des hydrates (BZSHG) et est définie par l'intersection entre la limite d'équilibre des hydrates et le gradient géothermique (Figure 1.8). Cette BZSHG a été observée jusqu'à des profondeurs de 1 100 m en dessous du fond marin dans les environnements marins (Kvenvolden and Lorenson, 2001). Dans le permafrost (Figure 1.8b), le gradient géothermique et la courbe d'équilibre des hydrates de gaz se croisent deux fois formant ainsi les limites de la ZSHG tout comme dans les systèmes marins. A la différence

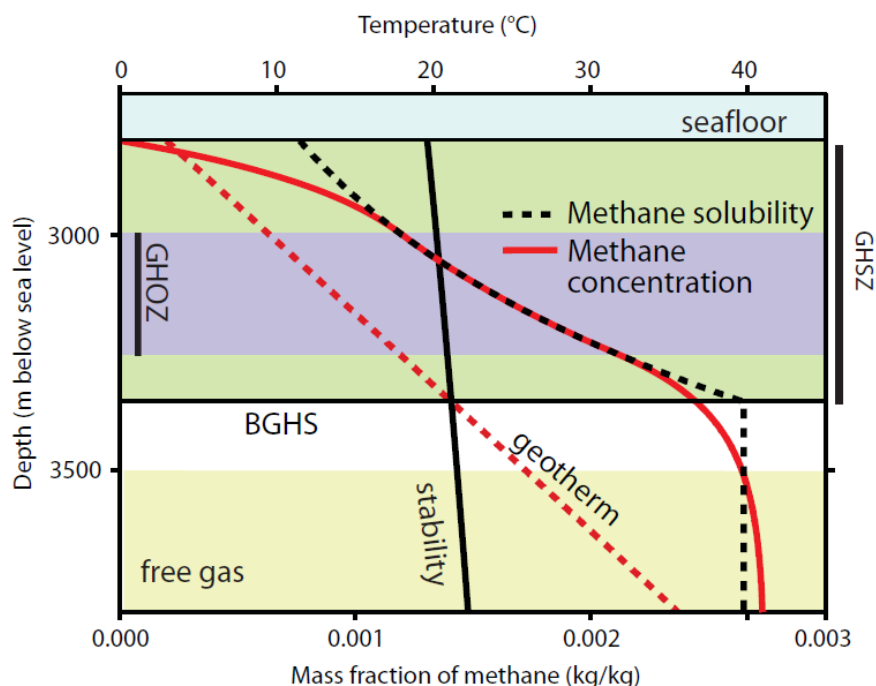


de ces derniers, la limite supérieure de la ZSHG est beaucoup plus proche de la surface du sol, et est en général situé entre 150 et 200 m de profondeur dans le permafrost en raison des températures de surface bien inférieures à 0°C (Kvenvolden and Lorenson, 2001).

Comme mentionné dans la section I.c, deux autres facteurs peuvent influencer la zone de stabilité thermodynamique des hydrates de gaz :

- L'ajout de petites quantités d'hydrocarbures plus lourds, tels que l'éthane, le propane ou l'isobutane, décale l'équilibre de phase des hydrates vers des températures plus élevées et déplace ainsi la BZSHG vers une plus grande profondeur (Bohrmann and Torres, 2006; Collett et al., 2009). L'ajout de dioxyde de carbone conduit aux mêmes effets.
- Inversement, l'augmentation de la salinité déplace la limite de la ZSGH vers des pressions plus élevées et/ou vers des températures plus basses, avec pour conséquence une réduction de son épaisseur. Par exemple, la profondeur d'eau minimale requise pour la stabilité des hydrates de CH<sub>4</sub> à 4° (277 K) est de 381 m en eau douce et alors qu'elle est de 436 m dans l'eau de mer (avec une salinité est de 35 g.L<sup>-1</sup>) (Sloan and Koh, 2007). De même, You *et al.*, ont montré qu'en faisant passer la salinité de l'eau interstitielle des sédiments de 0 à 35 g.L<sup>-1</sup>, la BZSHG du site naturel Blake Ridge (au large des côtes de la Caroline du Nord) remonte d'environ 60 m vers le plancher océanique (You et al., 2019). La mer Noire, zone sélectionnée pour notre étude, est un site naturel particulier pour lequel la salinité de la colonne d'eau est différente de celles des sédiments profonds (Riboulot et al., 2018; Soulet et al., 2011a). Les conséquences de cette particularité seront détaillées dans la section IV.

Enfin, il faut souligner la différence entre la ZSHG et la zone effective d'occurrence des hydrates (ZOHG) dans les environnements marins (Figure 1.9). En effet, la présence de méthane dans la ZSGH n'est pas suffisante pour garantir l'apparition des hydrates de gaz ; ces derniers ne peuvent se former que si l'eau de mer est saturée en méthane (Xu and Ruppel, 1999) et cela dépend des conditions (P,T) (Claypool and Kaplan, 1974; Waite et al., 2009).



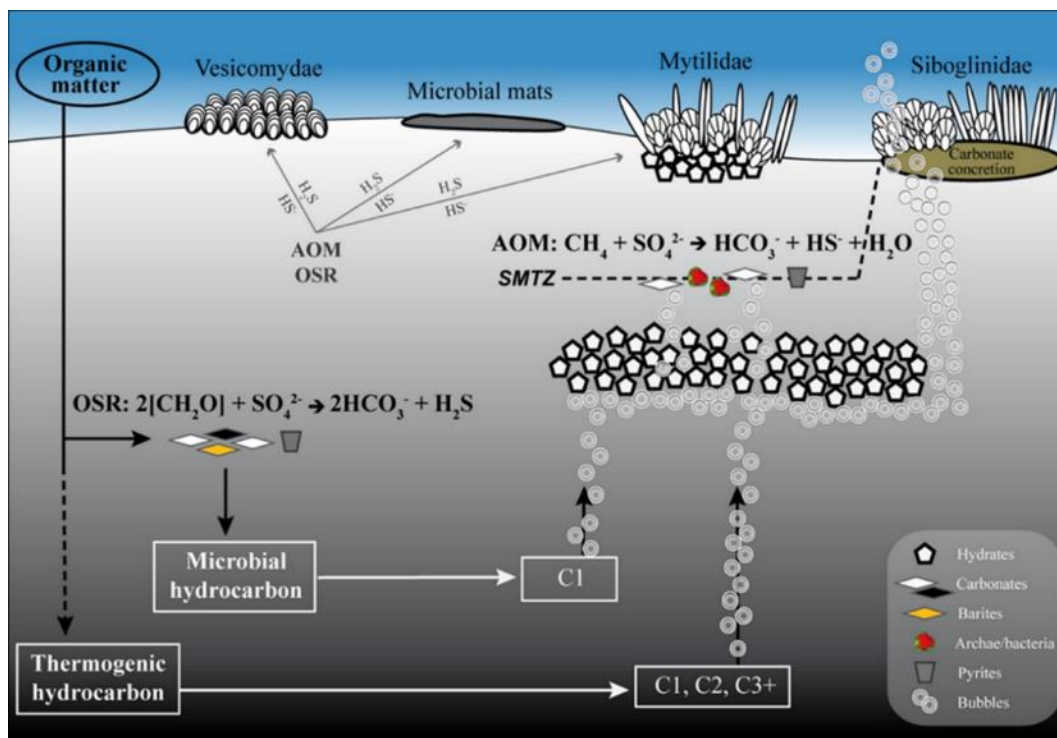
**Figure 1.9:** Evolution de la solubilité du méthane en fonction de la profondeur et relation entre la zone réelle d’occurrence des hydrates (ZOHG) et la zone de stabilité des hydrates de méthane (ZSHG) pour une pression du fond marin correspondant à une profondeur de 2500 m ((Tréhu et al., 2006), modifié d’après (Claypool and Kvenvolden, 1983; Xu and Ruppel, 1999))

Comme le montre la figure 1.9, le fluide qui remonte dans la colonne sédimentaire et qui atteint la ZSHG peut ne pas être totalement saturé en méthane en profondeur et ne pas permettre la formation hydrates, avant de traverser la profondeur de saturation. De ce fait, la base réelle de la ZOHG est donc souvent moins profonde que la BZSGH prédite seulement à partir des conditions de pression et de température (Figure 1.9). De façon similaire, la limite supérieure de la ZOHG est généralement situé en dessous du fond marin en raison (1) de la consommation du méthane par les hydrates qui fait passer la concentration de méthane en dessous de la limite de solubilité locale (Xu and Ruppel, 1999), (2) de la sous-saturation en méthane dans la colonne d’eau (Rehder et al., 2004), mentionnée plus haut, et (3) des processus géochimiques d’oxydation anaérobie du méthane (détaillées dans la section II.b) qui consomment le méthane dans les sédiments superficiels (Borowski et al., 1996; Borowski et al., 1999). Des hydrates affleurant au niveau du fond marin ont toutefois été observé sur plusieurs sites, tels que le golfe du Mexique (Boswell et al., 2009; Solomon et al., 2008), et sont associés aux zones de suintements actifs caractérisés par d’intenses flux de méthane (Egorov et al., 1999).

En somme, l'épaisseur de la ZSHG dépend de la pression, la température, la composition du gaz et la salinité de l'eau, alors que la ZOHG est contrainte par la disponibilité du méthane à saturation.

### b. Origine du gaz piégé dans les hydrates et processus géochimiques associés

Le méthane est le principal hydrocarbure présent dans les hydrates de gaz dans les sédiments marins, avec des concentrations près de 100 fois supérieures à celles des autres hydrocarbures gazeux. L'analyse des données de la composition des hydrates de gaz naturels à l'échelle mondiale montre que plus de 99 % des hydrates sont formés de méthane (Kvenvolden, 1995). Ce méthane peut être d'origine microbienne, c'est à dire qu'il est généré par la dégradation de la matière organique par des communautés microbiennes à des profondeurs relativement faibles, ou avoir une origine thermogénique et provenir de la dégradation thermique de la matière organique à plus grandes profondeurs (Claypool and Kaplan, 1974).



**Figure 1.10:** Schéma conceptuel du fonctionnement géochimique d'un système naturel à hydrate au niveau des marges continentales (Ruffine et al., 2018)

Comme le montre la figure 1.10, ce méthane formé migre vers le haut dans la colonne sédimentaire et forme des hydrates lorsqu'il atteint la ZSHG. Une partie du gaz ayant échappé à ce processus continue sa migration, et est soit oxydé par le mécanisme d'oxydation anaérobie du méthane (AOM) qui sera détaillé dans la suite, soit libérée dans la colonne d'eau. Ce cycle du méthane décrit est surtout caractéristique des zones de suintements froids où d'intenses sorties de gaz sont souvent observées (Ruffine et al., 2018).

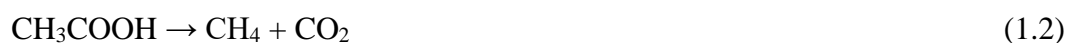
### **i. Processus de génération du méthane**

Le méthane microbien est généré par la biodégradation de la matière organique au cours de la diagenèse précoce, qui regroupe l'ensemble des processus physico-chimiques et biologiques qui affectent les sédiments juste après leur dépôt en milieu marin (Berner, 1980). En clair, la matière organique déposée sur le fond marin et qui s'enfouie dans les sédiments passe séquentiellement à travers plusieurs zones dans lesquelles elle subit plusieurs réactions (Figure 1.10 et 1.11) : une zone aérobie où la matière organique est oxydée par l'oxygène dissous, une zone anaérobie sulfato-réductrice où la matière organique est oxydée par les ions sulfates, et une zone anaérobie où se fait la production du méthane (Claypool and Kaplan, 1974; Froelich et al., 1979; Pohlman et al., 2013). Cette production appelée méthanogenèse et réalisée grâce à des bactéries méthanogènes *Archea* (Whiticar, 1999), se produit par deux voies principales dans l'horizon sédimentaire sous-jacent à celle de la réduction des sulfates:

- La réduction du CO<sub>2</sub> par l'hydrogène produit par la fermentation de la matière organique (Figure 1.11)

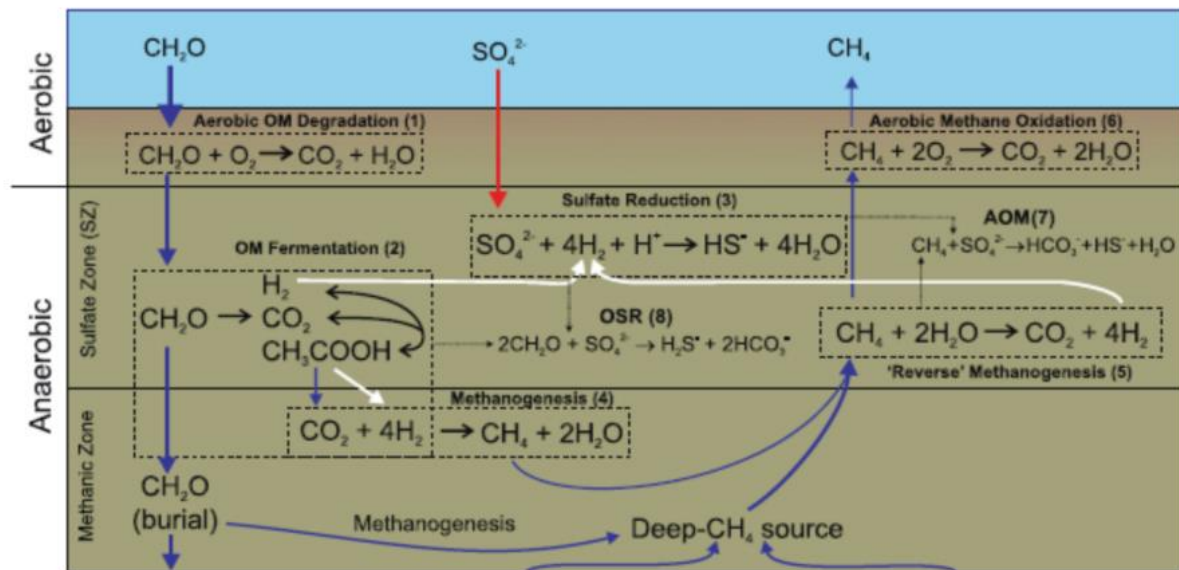


- Et la fermentation de l'acide acétique suivant l'équation :



Le processus principal de production du méthane dans les sédiments marins est la réduction du CO<sub>2</sub>, alors la fermentation de l'acide acétique est davantage caractéristique des eaux douces (Claypool and Kvenvolden, 1983; Whiticar et al., 1986). Les conditions optimales pour le déroulement de la méthanogenèse peuvent se résumer par : un environnement anoxique, des températures inférieures à 50°C, de faibles concentrations en sulfates, une teneur matière organique importante, supérieure à 0,5 % du carbone organique total, et un important taux de sédimentation (Clayton, 1992; Rice, 1993). Une description détaillée des voies impliquées dans

la méthanogenèse à partir de la décomposition bactérienne de la matière organique dans les sédiments marins et d'eau douce est faite par les auteurs précités et par Wellsbury *et al.* (2000).



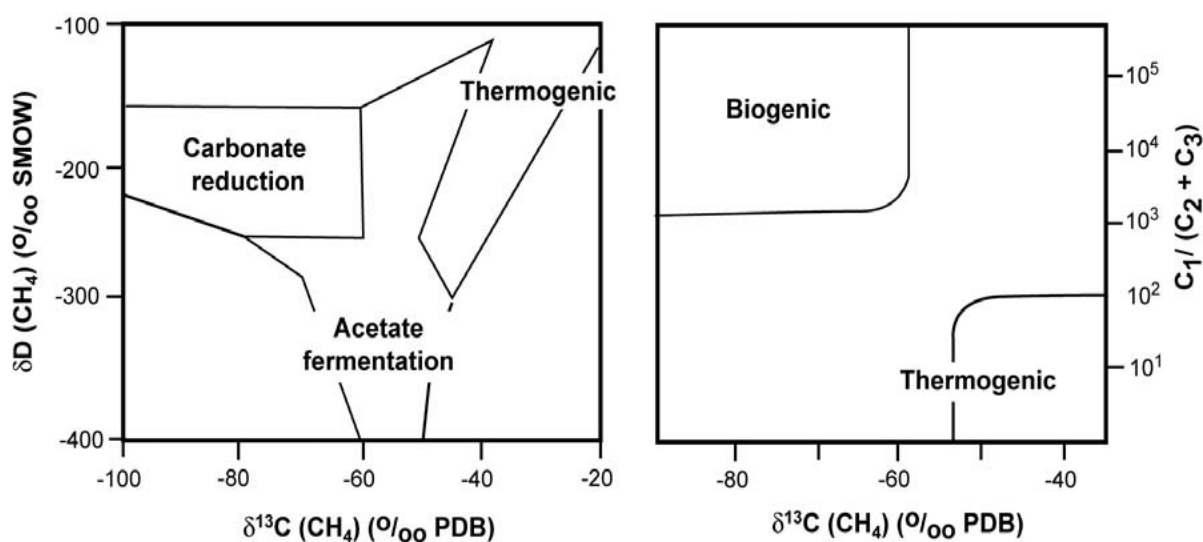
**Figure 1.11:** Transformations successives à médiation microbienne de la matière organique dans les sédiments marins et processus associés (Pohlman et al., 2013)

A grandes profondeurs dans les sédiments, la dégradation thermo-catalytique et non biologique de la matière organique ( $> 50^\circ\text{C}$ ), génère le méthane thermogénique et d'autres hydrocarbures plus lourds (propane, butane, etc.) (Claypool and Kaplan, 1974; Claypool and Kvenvolden, 1983).

L'origine microbienne ou thermogénique du gaz dans les hydrates est généralement différenciée sur la base de la composition moléculaire et isotopique du gaz. Cette discrimination se fait premièrement par l'étude de la différence de masse des isotopes  $^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  liée au fractionnement isotopique du carbone qui se produit lors de processus biogéochimiques. Ce fractionnement est mesuré par rapport à un échantillon standard de *Pee Dee Belemnite* (PDB). La variation du rapport isotopique ( $\delta$ ) entre le  $^{13}\text{C}$  et le  $^{12}\text{C}$  peut être mesurée par spectrométrie, et est définie comme suit :

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 10^3 \text{ (en \%)} \quad (1.3)$$

Le méthane issu des processus microbien est appauvri en  $^{13}\text{C}$  avec des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  d'environ -100‰ et -60‰, tandis que celles du méthane thermogénique varient de -55‰ à -25‰ (Claypool and Kvenvolden, 1983; Whiticar, 1999). Cette différence de composition isotopique est liée à plusieurs facteurs tels que les effets cinétiques, les différences des composés précurseurs et température de méthanogénèse (Whiticar, 1999). La seule utilisation du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  ne suffit pas pour distinguer totalement les origines du méthane. On utilise aussi le rapport entre le méthane et les hydrocarbures plus lourds ( $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ ) (Figure 1.12). Le gaz microbien se compose principalement de méthane et présente généralement des valeurs  $\text{C}_1/(\text{C}_2 + \text{C}_3)$  supérieures à  $10^3$ , alors que pour un gaz thermogénique, ce rapport est généralement inférieur à 100 (Bernard et al., 1976; Whiticar, 1999).



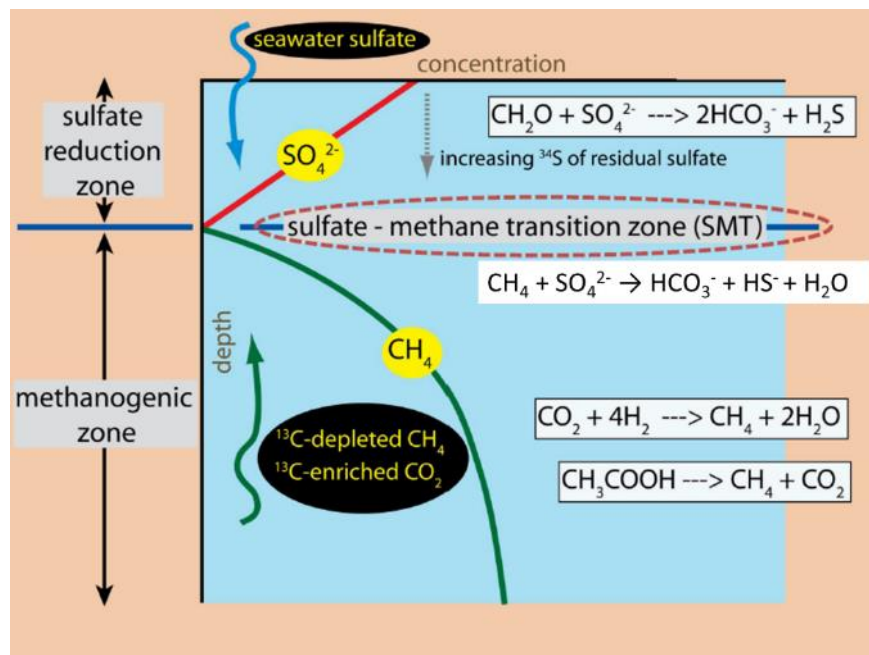
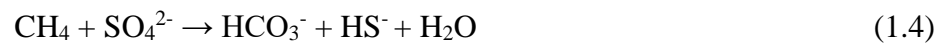
**Figure 1.12:** Diagrammes géochimiques classiques de discrimination des sources de méthane basée sur la composition isotopique du carbone et de l'hydrogène du méthane (à gauche) (d'après (Schoell, 1988)), et sur le rapport entre le méthane ( $\text{C}_1$ ) et les hydrocarbures supérieurs ( $\text{C}_2 + \text{C}_3$ ) tracé en fonction de la composition isotopique du carbone du méthane (d'après (Bernard et al., 1978; Claypool and Kvenvolden, 1983)).

Par ailleurs, la signature isotopique de l'hydrogène ( $\delta\text{D}$ ) peut également fournir des informations sur les voies métaboliques de génération du gaz (Figure 1.12) : la fermentation de l'acétate donne du méthane avec une valeur de  $\delta\text{D}$  inférieure à -250 ‰, alors que la réduction du  $\text{CO}_2$  conduit à des valeurs de  $\delta\text{D}$  comprises entre -150 et -250 ‰ (Whiticar et al., 1986). Une compilation des analyses moléculaires et isotopiques du méthane présent dans les hydrates

échantillonnés par les forages dans plusieurs environnements sédimentaires marins, ont montré que ce méthane est en majorité d'origine microbienne (Milkov, 2005)

## ii. Oxydation anaérobie du méthane (AOM) : Zone de Transition Sulfate-Méthane (ZTSM)

Comme mentionnée plus haut, le sulfate de l'eau de mer est réduit avant que le méthane ne soit généré au cours du processus de diagenèse précoce (Figures 1.11 et 1.13). Le méthane qui remonte dans la colonne sédimentaire réagit avec le sulfate par le processus d'oxydation anaérobie du méthane (AOM), par l'action couplée d'archées méthanotrophes (ANME) et de bactéries sulfato-réductrices (Boetius et al., 2000; Borowski et al., 1996; Reeburgh, 2007) :



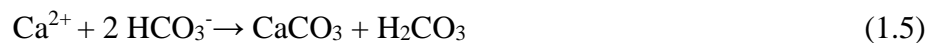
**Figure 1.13:** Illustration de l'AOM et profils de concentration du sulfate et du méthane dans les premiers mètres de la colonne sédimentaire (Lash and Blood, 2013)

L'horizon sédimentaire où se produit l'AOM est appelé la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM), et est marqué par la consommation concomitante du sulfate et du méthane. La conséquence de cette réaction est un appauvrissement en sulfates avec la profondeur, puis une augmentation de la concentration en méthane en deçà de la ZTSM (Figure 1.13). La profondeur de cette zone de transition est principalement contrôlée par le flux du méthane

ascendant. Elle peut ainsi se trouver à seulement quelques millimètres en dessous du fond marin dans les zones de suintements de méthane actifs (Joye et al., 2004; Ruffine et al., 2020), à quelques centimètres de profondeur là où la méthanogenèse est très active, et à quelques mètres ou dizaines de mètres dans l'océan profond caractérisé par des régimes à faible taux d'advection (Borowski et al., 1996). Le méthane ascendant est presque entièrement consommé l'AOM (Reeburgh, 2007); et même lorsque ce méthane pénètre au-dessus de la ZTSM, les eaux interstitielles se retrouvent fortement sous-saturées en méthane, dont la concentration n'est pas suffisante pour entraîner la formation d'hydrates (Borowski et al., 1996; Xu, 2004; Xu and Ruppel, 1999). De ce fait, la ZSTM peut être considérée comme la limite supérieure de la zone d'occurrence des hydrates de gaz.

Par ailleurs, l'équation (1.4) montre que le processus d'AOM entraîne la libération d'ions bicarbonates avec pour conséquence l'augmentation de l'alcalinité des eaux interstitielles au niveau de la ZTSM, et déclenche plusieurs phénomènes géochimiques secondaires (Aloisi et al., 2000; Bohrmann et al., 1998; Naehr et al., 2000), tels que :

- La précipitation des carbonates authigènes :



- La précipitation de minéraux sulfurés liée à la libération de sulfures d'hydrogène :



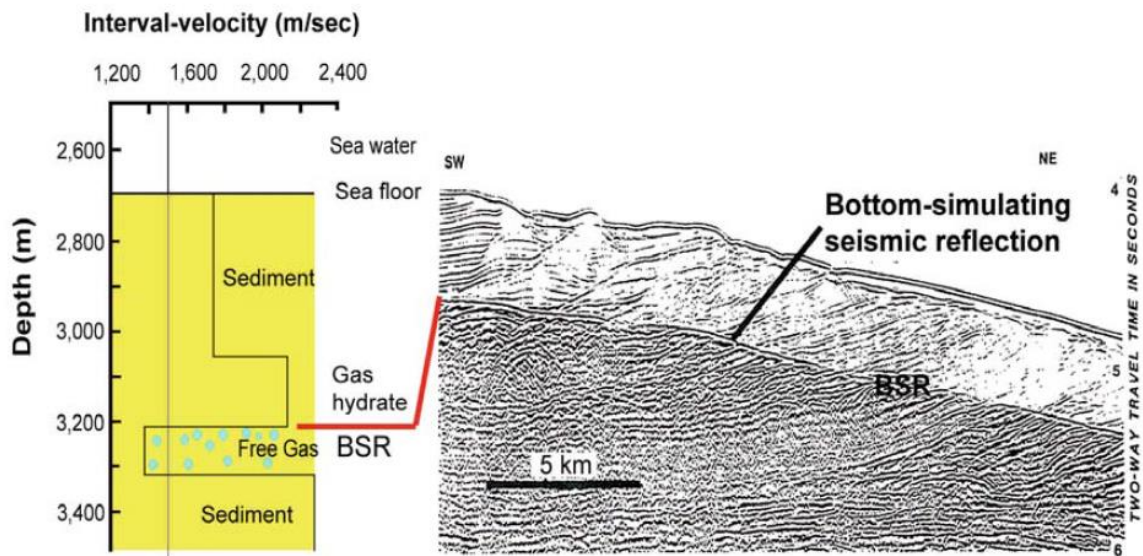
### **c. Exploration des hydrates de méthane dans les sédiments marins**

#### **i. Exploration géophysique**

Les premières indications de la présence des hydrates de méthane dans les sédiments marins ont été basées sur des prospections sismiques. En effet, la présence des hydrates de gaz dans une couche sédimentaire augmente la vitesse de propagation des ondes sismiques dans cette couche. Par exemple, une augmentation des vitesses de 7 à 10 % correspond à des sédiments dont les hydrates occupent 15 à 20 % des pores (Hyndman and Spence, 1992; Spence et al., 1995). En revanche, la présence de gaz libre dans les sédiments sous-jacents à la zone contenant des hydrates donnera lieu à une couche sédimentaire à faible vitesse de propagation. Cela entraîne un fort contraste d'impédance acoustique (produit de la vitesse des ondes de compression et de la densité apparente), et provoque l'apparition d'une réflexion sismique de forte amplitude appelée BSR (Bottom Simulating Reflector) car elle suit approximativement la



même forme que le marin (Holbrook et al., 1996; Shipley et al., 1979). Le BSR traverse les réflexions sismiques d'origine stratigraphique, le rendant facilement visible dans les profils sismiques marins (Bohrmann and Torres, 2006; Max et al., 2013) (Figure 1.14).



**Figure 1.14:** Profil sismique de la zone Blake Ridge (Shipley et al., 1979) montrant le BSR, qui indique la présence d'hydrates de méthane dans les sédiments (à droite). En dessous du BSR, il est observé de fortes réflexions causées par le gaz libre dans les pores. Un modèle de vitesse sismique (à gauche) montre le fort contraste de vitesse à travers la BSR

Le BSR se produit approximativement à la profondeur où la BZSGH est prédite. Il est donc couramment utilisé comme indicateur de la présence des hydrates de gaz dans les environnements marins (Hyndman and Spence, 1992; Shipley et al., 1979). La figure 1.14 illustre la présence d'un BSR cartographié sur le site de Blake Ridge, mettant en évidence le contraste d'impédance entre les sédiments contenant les hydrates de gaz au-dessus du BSR et les sédiments sous-jacents caractérisés par la présence de gaz libre. Des BSRs largement répandus ont été donc détectés le long de nombreuses marges continentales à travers le monde depuis les années 1970, facilitant ainsi la découverte des zones à hydrates de gaz sédimentaires. Cependant, le BSR n'est pas toujours la conséquence de la présence d'hydrates de gaz (Hein et al., 1978; Xu and Ruppel, 1999) et peut être associé par exemple à des dépôts carbonatés comme observé au large des côtes indiennes (Sloan and Koh, 2007). Inversement, l'absence de BSR ne traduit pas de manière certaine l'absence d'hydrates dans les sédiments. Ainsi, des sédiments contenant des hydrates de gaz ont été récupérés dans des zones sans BSR, comme dans le Golfe

du Mexique (Majumdar et al., 2016), sur les sites ODP (Ocean Drilling Program) 685 et 688 au niveau de la marge du Pérou (Pecher et al., 2001), et au site 994 de Blake Ridge (Paull and Matsumoto, 2000).

Les modifications de la vitesse de propagations des ondes causées par la présence des hydrates dans les sédiments sont également utilisées pour estimer les quantités d'hydrates accumulés à l'échelle régionale (Chand et al., 2004; Ecker et al., 2000; Helgerud et al., 1999; Tinivella, 1999; Yuan et al., 1999). Ces estimations présentent cependant des incertitudes significatives car elles dépendent fortement de la distribution des hydrates (détails dans la section II.d) et de leur relation avec les grains des sédiments (Helgerud et al., 1999; Waite et al., 2009).

## **ii. Diagraphie et observations directes par carottage**

Les forages ou les carottages restent les méthodes les plus efficaces pour récupérer, identifier et analyser les hydrates de gaz naturels, mais ils sont presque toujours associés aux explorations sismiques qui permettent de mieux contraindre les sites de carottage. Cependant, lorsque la carotte est récupérée du fond marin et est remontée à la surface à pression et température ambiante, les hydrates de gaz contenus dans la carotte se dissocient puisqu'ils sont en dehors de leur zone de stabilité. Ce fait rend difficile l'analyse précise de leur distribution dans les sédiments. Pour maintenir les carottes à leur pression d'origine et éviter la dissociation des hydrates, des carottiers pressurisés ont été développés et testés au cours des campagnes de forages ODP (Amann, 1996; Dickens et al., 1997b). Ces carottes sous pression constituent le seul moyen de récupérer la totalité du gaz présent dans les conditions *in situ*, y compris le gaz dissous dans l'eau interstitielle, les bulles de gaz libres, et le gaz piégé dans les hydrates. La quantité de ces derniers dans la carotte peut être déterminée en mesurant la quantité totale de gaz libérée par la carotte lorsque la pression est relâchée (Dickens et al., 1997b). Par rapport aux méthodes sismiques, cette méthode fournit des estimations locales de la teneur en hydrates de gaz plus précises mais incomplètes, car les carottes ne représentent qu'une petite fraction des sédiments à l'intérieur de la GHSZ (Sloan and Koh, 2007; Tréhu et al., 2006). Elle permet toutefois d'obtenir des informations indispensables pour mieux contraindre les évaluations sismiques.

Outre les prospections sismiques et les forages, la diagraphie (log de forage) est une autre méthode efficace pour l'exploration des hydrates de gaz. Elle permet de mesurer les paramètres géophysiques *in situ* sur toute la longueur d'un puits de forage (Mathews, 1986).

Les hydrates de gaz peuvent cimenter les sédiments et les rendre compacts, réduisant à la fois leur perméabilité et leur porosité (Liu and Flemings, 2007; Waite et al., 2009) ; par conséquent, ces sédiments modifiés ont non seulement une réponse remarquable sur les profils sismiques mais présentent aussi des anomalies électriques (Janik et al., 2003; Klein and Santamarina, 2003), géomécaniques (Goldberg et al., 2004; Kleinberg and Dai, 2005; Taleb et al., 2018; Waite et al., 2009) et de faibles valeurs de densité de rayons gamma (Goldberg, 1997) , sur les courbes de diagraphie des puits.

### iii. Exploration géochimique

Plusieurs méthodes géochimiques ont été développées pour fournir des informations sur la présence ou non d'hydrates dans les sédiments, sur les processus mis en jeu au cours de leur formation ou leur décomposition, et également pour estimer la quantité d'hydrates de gaz dans les carottes sédimentaires récupérées. Ces méthodes incluent principalement la détermination d'anomalies de concentration en gaz et en éléments dissous dans les eaux interstitielles, d'anomalies isotopiques et de minéraux marqueurs de la présence d'hydrates.

Hesse et Harrison ont été les premiers à découvrir une anomalie négative de la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans l'eau interstitielle des sédiments contenant des hydrates de gaz au large du Guatemala (Hesse and Harrison, 1981). Ce phénomène a été ensuite très largement observé à travers le monde avec des eaux interstitielles, ayant une chlorinité beaucoup plus faible (de 0,51 à 8,2‰) que celle l'eau de mer (environ 19,8‰) (Hesse et al., 1985; Kvenvolden and Kastner, 1990; Paull et al., 2000; Torres et al., 2004a; Whiticar et al., 1995). En clair, les cages des hydrates incorporent de l'eau des sédiments mais excluent les ions dissous pendant leur formation. Ainsi, lorsque les carottes sont récupérées du fond marin, la dissociation des hydrates entraînent la libération de l'eau douce qui dilue les ions  $\text{Cl}^-$  dissous dans les eaux porales (Ussler and Paull, 1995), d'où l'anomalie négative de concentration en  $\text{Cl}^-$  constatée. Ces anomalies sont donc très utilisées pour la quantification des hydrates car la différence par rapport aux concentrations en  $\text{Cl}^-$  *in situ* est proportionnelle à la quantité d'hydrate de gaz dans un échantillon de sédiment (Malinverno et al., 2008; Ussler and Paull, 2001).

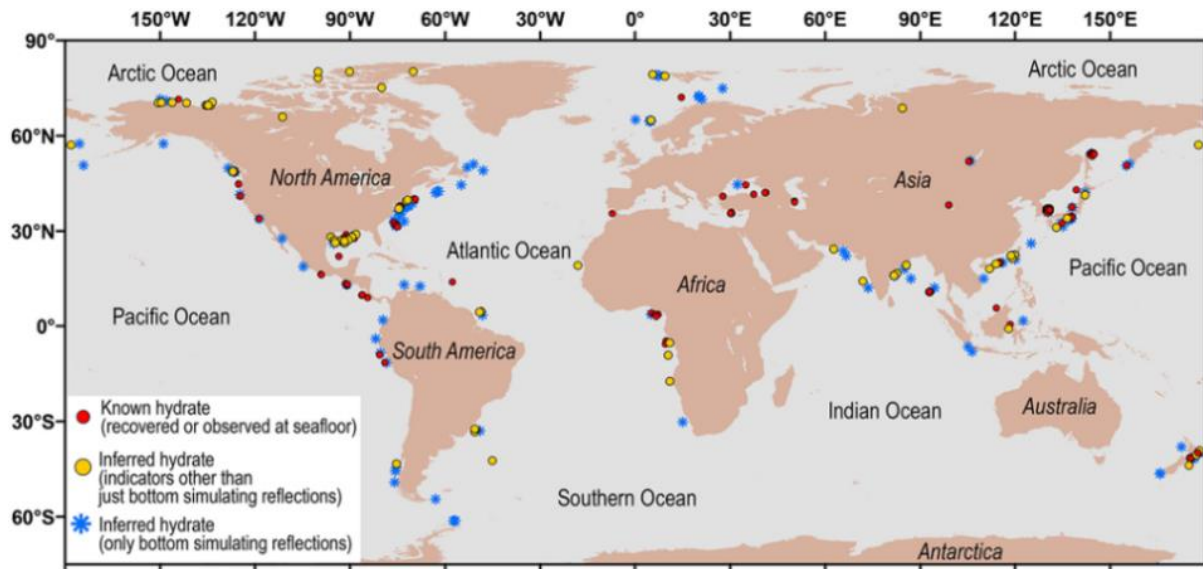
En outre, la cristallisation des hydrates provoque un fractionnement isotopique de l'oxygène de l'eau avec un enrichissement préférentiel en  $^{18}\text{O}$  dans l'eau séquestré dans le réseau de l'hydrate (Hesse and Harrison, 1981; Kvenvolden and Kastner, 1990). Ainsi, la composition isotopique ( $\delta^{18}\text{O}$ ) des eaux interstitielles recueillies des sédiments peut également fournir des informations supplémentaires sur la présence et l'abondance des hydrates dans ces

sédiments (Bohrmann and Torres, 2006). Les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  se retrouvent en effet de plus en plus positives dans les fluides interstitiels après dissociation des hydrates. Les premières observations de terrain dont été fournies par Hesse et Harrison (1981) au large du Guatemala (pendant le Leg 167 du « *Deep Sea Drilling Program* » (DSDP)) et au cours des campagnes ODP sur les sites de Blake Ridge de la marge continentale Nord-américaine (Hesse et al., 2000; Matsumoto and Borowski, 2000).

#### **d. Distribution des hydrates de gaz naturels**

##### **i. Distribution à l'échelle mondiale**

La section II.a a permis de mettre en évidence les facteurs déterminants pour la présence des hydrates de gaz dans la nature. Il s'agit de la pression, la température et de la disponibilité du gaz en concentration suffisante. Ces facteurs limitent les occurrences des hydrates à la partie peu profonde de la lithosphère, c'est-à-dire à une profondeur maximale de 2 000 m par rapport à la surface de la terre (Kvenvolden and McMenamin, 1980; Ye and Liu, 2013). Les hydrates naturels se trouvent donc principalement dans les sédiments marins sur les marges continentales (~97%) à des profondeurs d'eau supérieures à 300-500 m, mais aussi dans le permafrost des régions polaires et dans certains lacs (Khlystov et al., 2013; Kvenvolden, 1998; Sloan Jr and Koh, 2007b). La figure 1.15 présente la répartition mondiale des sites où l'existence des hydrates de gaz a été confirmée ou déduite. L'existence des hydrates de gaz est considérée comme confirmée lorsque des hydrates de gaz ont été récupérés par des forages et/ou carottages, ou filmés près du fond marin. Leur occurrence, considérée comme déduite (ou suspectée), est basée la cartographie de BSR à partir des données sismiques, les diagraphies des puits de forages ou certaines caractéristiques géochimiques (la chlorinité des eaux interstitielles en majorité) correspondant à des anomalies connues pour caractériser les hydrates de gaz.



**Figure 1.15:** Carte mondiale des hydrates de gaz récupérés ou observés (cercles rouges) et des hydrates de gaz suspectés (cercles jaunes et symboles bleus) à la fin de 2019 (Ruppel and Waite, 2020) à partir de la base de données préliminaire de l'U.S. Geological Survey (Waite et al., 2020)

## ii. Distribution et morphologie et des hydrates de gaz dans les sédiments marins

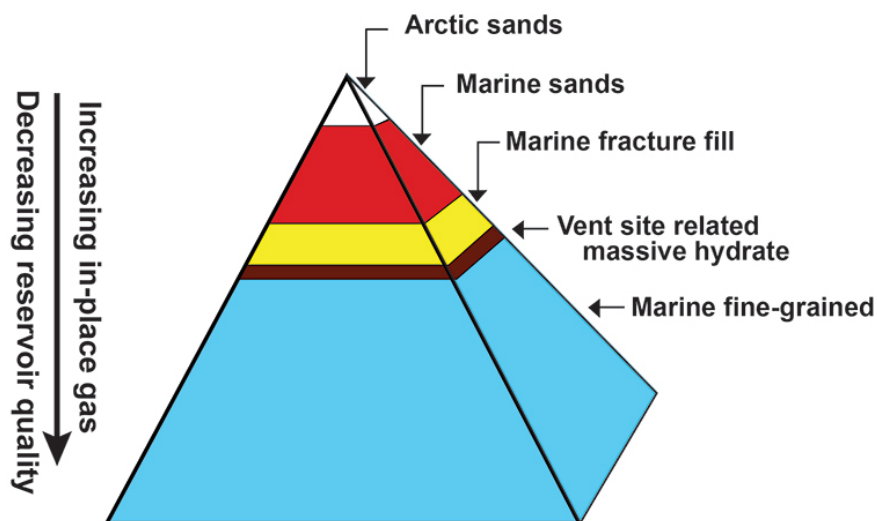
La distribution et la morphologie des hydrates de gaz font référence à la manière dont les hydrates croissent dans les sédiments marins et décrivent leurs relations avec ceux-ci. Leur étude est très importante car elle détermine les propriétés physiques des hydrates de gaz sédimentaires, permet de mieux appréhender leur mécanisme de formation ainsi que la migration des fluides dans les systèmes à hydrates naturels (Ruffine et al., 2018; Tréhu et al., 2006; Waite et al., 2009). La morphologie des hydrates dépend en effet de la nature et des propriétés des sédiments hôtes à savoir leur minéralogie, leur taille de grains et de pores (Clennell et al., 1999; Dai et al., 2012; Holland et al., 2008; Jang and Santamarina, 2016; Jung et al., 2012; Terzariol et al., 2020).

*A l'échelle macroscopique*, Holland *et al.* (2008), ont catégorisé la morphologie des hydrates, à partir des observations de terrain, en deux grands types en fonction de la nature de des sédiments (Figure 1.17) :

- Dans les sédiments à grains grossiers tels que les sables, les hydrates se forment par remplissage des pores de la matrice sédimentaire, en cimentant ou pas les grains.

- Dans les sédiments à grains fins, les hydrates déplacent les grains de la matrice en se développant sous forme massive, de veines, de lentilles, de nodules ou en remplissage de fractures (Figure 1.17). Les hydrates déplaçant les grains peuvent couvrir une vaste gamme de tailles, allant de fines veines de quelques microns d'épaisseur à des nodules de plusieurs dizaines de centimètres ou même des mètres de diamètre (Holland et al., 2008; Priest et al., 2008; Tréhu et al., 2006).

Les sédiments à grains fins dominés par les argiles abritent la majorité des accumulations naturelles d'hydrates de gaz sur terre (~90% ; Figure 1.16), même si les concentrations en hydrates estimées sont généralement faibles, avec des valeurs allant de 1 à 12% du volume des pores (Boswell and Collett, 2011; Waite et al., 2009). Ces faibles saturations sont dues à la très petite taille des pores et à la faible perméabilité des sédiments riches en argile, qui entravent considérablement la mobilité du gaz et de l'eau.



**Figure 1.16:** Pyramide de l'occurrence mondiale des hydrates de gaz dans les sédiments sableux à grains grossiers et dans les sédiments à grains fins (Boswell and Collett, 2006)



**Figure 1.17:** Sélection de photographies montrant la morphologie des hydrates observée dans la nature (extrait de (Beaudoin et al., 2015; Khlystov et al., 2013; Lei and Santamarina, 2019; Waite et al., 2009). Hydrates finement disséminés et remplissant les pores dans les sédiments à grains sableux à grains grossiers (ligne du haut) ; Veines fines à très épaisses d’hydrates de gaz dans les sédiments à grain fins (ligne du bas).

Inversement, la perméabilité relativement élevée du sable facilite le transport de l'eau et du méthane nécessaires à la formation des hydrates. Il a été constaté que les hydrates de gaz remplissaient plus de 60 % de l'espace interstitiel disponible, avec des saturations pouvant atteindre 90 % (Boswell and Collett, 2011; Tréhu et al., 2006).

De nombreux auteurs ont expliqué théoriquement la différence de morphologie macroscopique des hydrates observée. En effet, le fait que la croissance se fasse en déplaçant les grains ou en remplissant les pores dépend de l'équilibre entre la contrainte effective dû au poids des sédiments et la pression capillaire développée par la masse de l'hydrate en formation (Clennell et al., 1999; Dai et al., 2012; Jang and Santamarina, 2016; Jung et al., 2012; Lei and Santamarina, 2019; Terzariol et al., 2020). Comme le montre la figure 1.18, à l'équilibre, la pression dans la phase exercée par l'hydrate en croissance ( $u_h$ ) doit être égale à la pression dans la phase aqueuse ( $u_w$ ) et la contrainte effective ( $\sigma'$ ), agissant sur le squelette des particules sédimentaires :

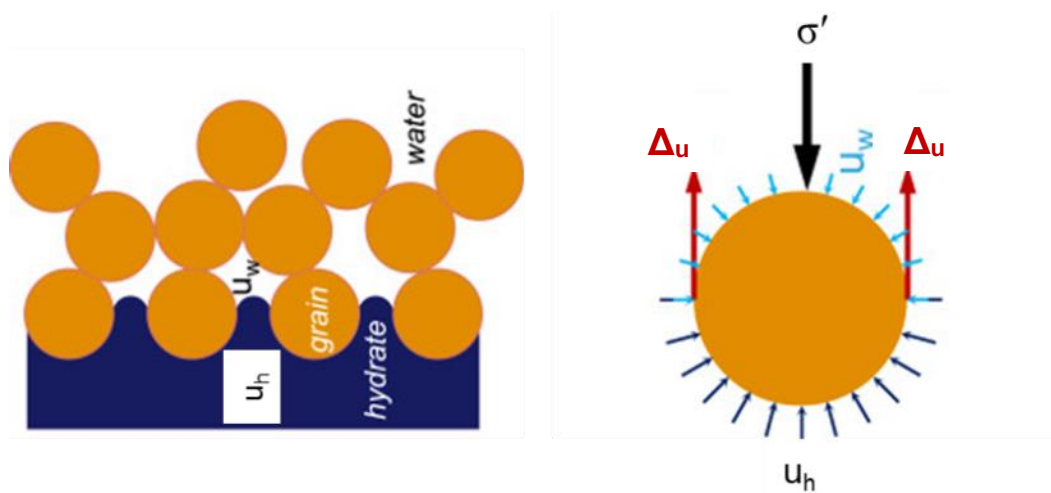
$$u_h = u_w + \sigma' \quad (1.7)$$



La pression capillaire ( $\Delta u$ ) à l'interface entre hydrate/eau est déterminée par l'équation de Young-Laplace (Clennell et al., 1999) :

$$\Delta u = u_h - u_w = \frac{4 \times T_s \times \cos \theta}{d_p} \quad (1.8)$$

Où l'angle de contact hydrate/eau est supposé  $\theta = 0^\circ$ , la tension interfaciale hydrate/eau  $T_s = 0,032 - 0,039$  N/m (Anderson et al., 2003; Uchida et al., 1999a) et la taille des pores  $d_p$  dépend de la fraction de sédiments fins peut être approximé par :  $(\sqrt{2} - 1)D_{10}$  (Jang and Santamarina, 2016),  $D_{10}$  étant la taille en dessous de laquelle se trouve 10% des particules du sédiment.



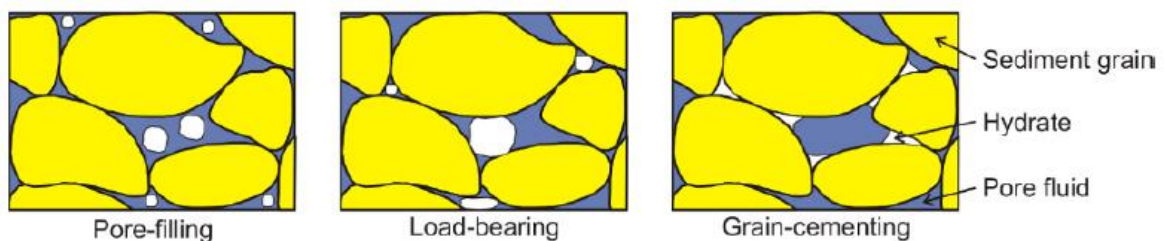
**Figure 1.18:** Schématisation de l'équilibre des forces (capillarité à l'interface eau/hydrate et contrainte effective) à l'échelle des particules au cours de la formation des hydrates (modifié d'après (Lei and Santamarina, 2019))

Dans une colonne sédimentaire, la contrainte effective  $\sigma'$  est fonction du poids volumique du sédiment et varie avec la profondeur (Das, 2008; Terzariol et al., 2020). A partir de l'équation (1.8), une morphologie en remplissage des pores de la matrice peut être anticipée lorsque  $\Delta u < \sigma'$ , ce qui est le cas dans les sédiments sableux caractérisés par des pores de grande taille ( $D_{10}$  élevé). A l'opposé, les hydrates déplacent les grains du sédiment et forme des nodules et des lentilles lorsque  $\Delta u > \sigma'$ , comme c'est le cas des sédiments à grains fins (qui ont des pores de petites tailles). Il a été cependant observé que ces deux types de morphologies coexistent dans les sédiments marins (Collett et al., 2019; Holland et al., 2019; Qian et al., 2017). Les efforts actuels théoriques et expérimentaux se concentrent sur la compréhension de la transition entre ces morphologies dans les sédiments composés de sable et d'argile (Sun and Santamarina, 2019; Terzariol et al., 2020; Terzariol et al., 2021). Cette problématique sera également explorée dans ce travail de thèse.



Par ailleurs, l'impact des hydrates sur les propriétés physiques des sédiments hôtes dépend de leur distribution à l'échelle microscopique (*échelle des pores*). Ces distributions, appelées « *pore habit* », dépendent non seulement de la disponibilité de l'eau et du gaz dans les pores, mais aussi de la taille des grains, ainsi que de la localisation de la nucléation et la croissance des hydrates dans la matrice (Malagar et al., 2019; Ruffine et al., 2018; Waite et al., 2009). On distingue trois types de distribution des hydrates dans les pores (figure 1.19) :

- (1) Le remplissage de pores (« *pore filling* ») : dans ce cas, la nucléation des hydrates a lieu et se développent librement dans les espaces poreux sans mettre les grains de la matrice en contact.
- (2) Les hydrates se comportent en support de charge (« *load-bearing* ») : les hydrates jouent le rôle de pont entre les grains voisins et contribue à la stabilité mécanique du sédiment en faisant partie de la structure porteuse des différentes charges (Waite et al., 2009).
- (3) Dans la dernière configuration, les hydrate cimentent les grains de la matrice (« *grain-cementing* »).



**Figure 1.19:** Illustration des morphologies des hydrates dans les sédiments à l'échelle microscopique (Ruffine et al., 2018)

Il a été observé que pendant la formation, la distribution en remplissage des pores se transforme naturellement en hydrate porteur de charge lorsque la saturation en hydrates ( $S_h$ ) dans l'espace poreux dépasse les 25 - 40 % (Berge et al., 1999; Yun et al., 2005). Les hydrates en « *load-bearing* » et « *cementing* » contribuent à la rigidité de la matrice sédimentaire en comblant les vides et en cimentant les particules sédimentaires, respectivement, alors que les hydrates remplissant les pores n'y contribuent pas car ils ne participent pas au transfert des charges imposées à la matrice sédimentaire (Helgerud et al., 1999; Stern et al., 2004). Toutefois, ces derniers influencent grandement la densité apparente et la perméabilité des sédiment en occupant une grande partie des pores (Helgerud et al., 1999; Warrier et al., 2016). On s'aperçoit donc que ces distributions des hydrates à l'échelle microscopique affectent différemment la

réponse physique des sédiments qui les hébergent, en l'occurrence leurs propriétés géomécaniques (la densité, la résistance et la rigidité) et leurs propriétés d'écoulement de fluide (perméabilité). Par conséquent, ces différents changements peuvent être utilisés pour déterminer la concentration des hydrates dans les sédiments marins.

Les méthodes les plus utilisées pour prédire ces concentrations en hydrates sont les modèles sismiques qui établissent une relation entre la vitesse de propagation des ondes et la saturation en hydrates ( $S_h$ ) dans les pores des sédiments. Il a été vu précédemment (section II.c.i) que la présence des hydrates renforce la rigidité des sédiments et augmente la vitesse de propagation des ondes sismiques. Ainsi de nombreux auteurs ont développées des modèles pour la quantification les hydrates en prenant en compte l'impact de leur distribution microstructurale sur les propriétés des sédiments. L'approche la plus répandue est basée sur la théorie des milieux effectifs, qui consiste à déduire les propriétés élastiques du milieu à partir de la vitesse des ondes sismiques. Cette théorie tente en effet de modéliser le rôle joué par les cristaux des grains d'hydrates sur les paramètres géomécaniques des sédiments que sont les modules de masse (« *bulk modulus* ») et de cisaillement du sédiment hôte (« *shear modulus* »), qui à leur tour contrôlent la vitesse de propagation des ondes (Chand et al., 2006; Ecker et al., 2000; Helgerud et al., 1999; Jakobsen et al., 2000; Lee et al., 2010; Tinivella, 1999). De tels modèles nécessitent la connaissance des propriétés des sédiments (minéralogie, porosité, et la masse volumique) ainsi qu'une loi de vitesse des ondes provenant d'une zone de référence sans hydrate de gaz. Ces modèles ne seront pas décrits ici mais sont bien détaillés et résumés dans la littérature (Chand et al., 2004; Ker, 2018; Waite et al., 2009). Ces méthodes présentent des incertitudes dans leurs résultats car le fait que les hydrates remplissent les pores, soient porteurs de charges ou cimentent les grains reste encore mal compris malgré les nombreux efforts dans ce sens. De plus, ces distributions peuvent se retrouver simultanément dans les sédiments marins. Pan et al. (2020) ont récemment proposé une quantification de la saturation en hydrates de gaz, basée sur un modèle de milieu effectif généralisé qui tient compte de ces hétérogénéités (Pan et al., 2020) .

Bien que ces modèles de quantification des hydrates ne fassent pas l'objet d'études dans le présent projet de thèse, il convient de relever qu'ils restent valides dans le cas des sédiments dominés par du sable, puisqu'ils sont contraints par les distributions en remplissage des pores ou en cimentation des grains. Ils deviennent donc moins pertinents lorsque les nodules, les veines ou les hydrates remplissant les fractures sont les morphologies dominantes comme c'est le cas dans les sédiments riches en argiles. Il devient donc crucial d'étudier les transitions d'une

morphologie à l'autre en fonction de la nature de la matrice sédimentaire d'une part, et de pouvoir évaluer leur impact sur les quantités d'hydrates formés comme suggéré par Holland *et al.* (2008).

#### e. Estimation des quantités de méthane stockées dans les hydrates

Une autre problématique importante liée à l'étude des hydrates sédimentaires naturels est l'évaluation de la quantité de méthane séquestrée dans ces accumulations à l'échelle mondiale, qui a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 1970. Cependant, ces estimations réalisées (Tableau 1.2) affichent une tendance décroissante au fil des années et varient de plusieurs ordres de magnitude (Boswell and Collett, 2011; Milkov, 2004; Pang et al., 2021; Ruppel and Kessler, 2017) : de Trofimuk *et al.* (1973), qui estimaient la quantité maximale à  $3053 \times 10^{15} \text{ m}^3$  de méthane ( $\sim 1,45 \times 10^6$  Gt de carbone), à des valeurs minimums de  $0,2 \times 10^{15} \text{ m}^3$  de méthane ( $\sim 95$  Gt de carbone) (Soloviev, 2002). Cette tendance reflète une meilleure caractérisation des systèmes naturels à hydrates, rendue possible par une amélioration des méthodes d'exploration et d'échantillonnage, ainsi que par l'accumulation de données sur de nombreux sites.

En effet, la quantité de méthane ( $V_{MH}$ ) stocké dans les hydrates sédimentaires naturels est généralement calculée à partir de la méthode volumétrique suivante (Boswell and Collett, 2011; Merey and Sinayuc, 2016; Milkov, 2004; Trofimuk et al., 1975) :

$$V_{MH} = A \times H \times \Phi \times S_h \times FE \quad (1.9)$$

Où  $A$  ( $\text{m}^2$ ) est l'aire de la zone d'occurrence des hydrates (ZOHG),  $H$  (m) l'épaisseur de la ZOHG,  $\Phi$  (%) la porosité des sédiments,  $S_h$  (%) la saturation en hydrate, c'est à dire le rapport du volume d'hydrates sur le volume des pores du sédiment, qui dépend de la distribution des hydrates (cf. section II.e), et  $FE$  ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ ) est le facteur d'expansion (ou de conversion) volumétrique qui correspond au volume de méthane pouvant être libéré par la dissociation d'un volume unitaire d'hydrate de méthane.

**Tableau 1.2:** Principales estimations (valeurs moyennes) de la quantité de méthane piégé dans les hydrates établies depuis 1973

Références	Aire de la ZOHG (x 10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> )	Epaisseur de la ZOGH (m)	FE	V <sub>MH</sub> (x 10 <sup>15</sup> m <sup>3</sup> )
Trofimuk et al. (1973)	335,71	300	164	3053
Trofimuk et al. (1975)	360,2	300	164	1135
Tsarev et Cherskiy et al. (1977)	360,2	85		1573
Trofimuk et al. (1979)	280,5	300	164	120
Nesterov and Salmanov, (1981)				1550
McIver (1981)	51,25	400		3.1
Trofimuk et al. (1983)				15
Kvenvolden (1988)	10	500	160	21
MacDonald (1990)	62,4	500	156	20
Gornitz et Fung (1994)	36,3–54,7	379 ~ 453,4	170	26,4
Harvey et Huang (1995)	59,6	277	171	0,48
Holbrook et al. (1996)	10,5	400		6,8
Dickens et al. (1997)	10,6	400		15
Makogon (1997)				15
Kvenvolden (1999)				21
Dickens (2001)	17,5	400		4,0
Soloviev (2002)	35,7	2,8		0,21
Milkov et al. (2003)	7	300		4,0
Milkov (2004)	4,5	300		2,5
Buffett et Archer (2004)	13,1	300		5,7
Klauda et Sandler (2005)			180	115,4
Ge et al. (2005)				0,397
Archer et al. (2009)	13,1	300		3,4
Burwicz (2011)				0,5
Boswell et Collett (2011)			164	3,0
Wallmann et al., (2012)	147	300		1.0
Piñero et al., (2013)	26	300		1.05
Cong et al. (2014)				5,0
Kretschmer et al. (2015)				3,5
Ruppel et Kessler (2017)				3,78

La différence des évaluations, récapitulées dans le tableau 1.2, est liée au fait que celles-ci ont été menées à différentes périodes en utilisant des méthodes et des hypothèses différentes, en particulier pour la détermination du volume de la ZOGH ( $A \times H$ ) et de la saturation en hydrate ( $S_h$ ) dans ce volume (Boswell and Collett, 2011; Ruppel and Kessler, 2017).

La première estimation fournie par Trofimuk *et al.* en 1973 ( $3053 \times 10^{15} \text{ m}^3$  de méthane), est clairement la plus élevée car elle suppose que tous les sédiments de la zone de stabilité sont entièrement saturés en hydrates de gaz ( $S_h = 100\%$ ). Dans un second temps, les estimations ont été basées sur l'extrapolation des indications géophysiques de la présence de BSR (cf. Section II.c.i) sur les profils sismiques dans l'océan arctique (Harvey and Huang, 1995; Kvenvolden, 1988; MacDonald, 1990a). Avec l'avènement des nombreuses campagnes d'exploration sismique et de forage ODP, et DSDP (*Deep Sea Drilling Program*) ayant permis la récupération d'échantillons d'hydrates, l'extrapolation de données géochimiques et géophysiques à l'échelle mondiale a permis de mieux contraindre le volume des zones à hydrates et leur concentration, conduisant à un affinement des évaluations des quantités de méthane (Dickens, 2001; Dickens et al., 1997b; Holbrook et al., 1996; Klauda and Sandler, 2005; Kvenvolden, 1999; Milkov et al., 2003; Soloviev, 2002).

Par la suite, la majorité des estimations globales ont reposé sur des modèles géochimiques de transport-réaction (Buffett and Archer, 2004; Burwicz et al., 2011; Kretschmer et al., 2015; Piñero et al., 2013; Wallmann et al., 2012). Ces modèles sont contraints par : le taux d'accumulation de la matière organique sur le fond marin, sa cinétique de dégradation et de génération du méthane, la solubilité des fluides dans la ZSHG, la compaction des sédiments et la remontée de fluides interstitiels et de méthane dans la ZSHG.

L'estimation globale du méthane stocké dans les hydrates de  $21 \times 10^{15} \text{ m}^3$  (10000 Gt de carbone) réalisée par Kvenvolden (1988), est la plus citée dans la communauté scientifique et a été pendant longtemps considérée comme une valeur consensus. D'où l'hypothèse selon laquelle les hydrates renfermeraient le double de la quantité de carbone contenue dans les réservoirs d'énergie fossile conventionnelle (Kvenvolden, 1993). A travers une analyse détaillée et critique des estimations faites jusqu'en 2003, Milkov et al. (2004) ont proposé plutôt une quantité de  $1.5 \times 10^{15} \text{ m}^3$  de méthane. Des études plus récentes similaires menées par Boswell et Collett (2011) et Ruppel et Kessler (2017) ont conduit à des valeurs respectives de 3 et  $4 \times 10^{15} \text{ m}^3$ , cohérentes avec celles obtenues par Milkov.

Malgré les avancées considérables sur la compréhension des facteurs géologiques impliquées dans l'estimation des ressources de méthane sous forme d'hydrates dans les

sédiments, force est de constater la faible attention accordée jusqu'à présent à l'impact de la variabilité du paramètre FE (Eq.1.9) sur ces estimations. Il représente en effet la capacité de stockage en gaz des hydrates, varie généralement entre 150 et 180, et dépend du taux d'occupation des cages des hydrates par le méthane (Section I.b). Les valeurs de 164 et 172 sont généralement utilisées dans les estimations de  $V_{MH}$  et correspondent à des taux d'occupations respectifs de 95 et 100% (Boswell and Collett, 2011). De plus, les sédiments hébergeant les hydrates sont de minéralogie diverse, notamment les argiles ayant des propriétés physico-chimiques variables, et peu d'attentions ont été accordées à l'influence potentielle de ces matrices sur le taux d'occupation des cages des hydrates (cf. Section III). Un examen précis de ce dernier participerait à réduire les incertitudes sur les évaluations des volumes de méthane stocké, qui à leur tour constituent un levier indispensable pour l'étude des enjeux sociétaux, environnementaux et énergétiques liées aux hydrates de gaz naturels.

## **f. Enjeux liés aux hydrates de gaz naturels**

### **i. Les hydrates de méthane comme ressource énergétique**

La section précédente a permis de voir que les hydrates de gaz naturels qui se sont accumulés au niveau des marges continentales sous-marines et dans les régions du pergélisol, stockent d'importantes quantités de méthane ; et sont par conséquent considérés comme une source d'énergie potentielle (Boswell et al., 2020; Chong et al., 2016b; Koh et al., 2012; Moridis et al., 2013). L'incertitude liée à l'estimation de la quantité totale de méthane des hydrates introduit une variabilité considérable dans les projections résultantes de la contribution potentielle de ces dépôts à devenir une ressource potentielle. Malgré ces incertitudes, l'estimation minimum de la quantité d'énergie stockée dans l'ensemble des réservoirs d'hydrates surpasse tout de même celle des autres sources d'énergie conventionnelles combinées. Toutefois, il convient de relever qu'il existe une différence fondamentale entre les estimations de la quantité totale de méthane existant dans les hydrates sur terre et celles qui sont potentiellement techniquement récupérables et économiquement exploitables (Boswell et al., 2020; Johnson, 2011; Pang et al., 2021). A ce jour, seuls les hydrates contenus dans les sédiments sableux sont considérés comme des ressources récupérables en raison de la grande perméabilité de ces réservoirs comparés aux sédiments argileux (Boswell et al., 2020; Max and Johnson, 2016; Max et al., 2013).

Les techniques de récupération du méthane nécessitent la dissociation des hydrates *in situ* (Chong et al., 2016b; Koh et al., 2011b). Les trois techniques les plus couramment étudiées

et utilisées pour dissocier les hydrates de méthane sont la stimulation thermique (Cranganu, 2009; Schicks et al., 2011), la dépressurisation (Janicki et al., 2014; Li et al., 2014; Merey and Longinos, 2018; Yamamoto et al., 2019) et l'injection d'inhibiteurs (Sira et al., 1990). Les techniques de stimulation thermique et de dépressurisation modifient les conditions de pression-température locales pour dissocier les hydrates, tandis que la méthode d'injection d'inhibiteur chimique implique l'introduction d'un produit chimique qui peut modifier la stabilité ou la composition des hydrates. Ces techniques ont été appliquées pour des tests de production in situ, notamment par le projet Mallik (delta de Mackenzie dans le permafrost canadien) (Hancock et al., 2005) et au niveau de la plateforme continentale japonaise de Nankai (Yamamoto et al., 2019).

## **ii. Déstabilisation des hydrates de gaz : aléas géologiques et interactions avec le climat**

La déstabilisation des systèmes d'hydrates a été un sujet de recherche majeur au cours des trois dernières décennies, en raison de la grande quantité de gaz qu'ils contiennent et de leur sensibilité aux changements globaux. Cette déstabilisation peut être le résultat des variations du niveau marin (Maslin et al., 2004) , de l'augmentation de la température de l'eau de mer (Phrampus and Hornbach, 2012), ou encore de la variation de la salinité des eaux de fond (Riboulot et al., 2018).

Les glissements sous-marins représentent l'un des plus importants aléas pouvant être déclenchés par la déstabilisation des hydrates de gaz (Henriet and Mienert, 1998; Sultan et al., 2004). Ce processus de dissociation entraîne en effet la libération d'importantes quantités d'eau et de gaz dans un sédiment à l'origine consolidé par les hydrates. Ce mélange eau/gaz libéré conduit à une surpression dans les sédiments, les fragilisent de manière significative et peut ainsi être à l'origine de glissements sédimentaires au niveau des pentes continentales. L'un des exemples les plus connus et étudié est le glissement de Storegga au large de la Norvège (Mienert et al., 2005), mais l'implication des hydrates de gaz dans leur déclenchement reste controversé (Haflidason et al., 2005)

Par ailleurs, la question de la relation entre les hydrates et les processus de changement climatique intéresse la communauté des chercheurs depuis de nombreuses années (Dickens et al., 1997a; Henriet and Mienert, 1998; Kennett et al., 2003; Kvenvolden, 1993; MacDonald, 1990b; Ruppel and Kessler, 2017). Le scénario le plus fréquemment étudié stipule qu'un réchauffement du climat pourrait déclencher la dissociation des accumulations d'hydrates de

gaz, et le méthane libéré atteindrait alors l'atmosphère et ainsi exacerbé le réchauffement climatique ; en soulignant que le méthane est un gaz à effet de serre 25 fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. Cela pourrait entretenir davantage la dissociation des hydrates. Cependant, une partie du méthane libéré par la dissociation des hydrates et migrant vers les sédiments peu profonds est dégradé par l'oxydation anaérobie du méthane (cf. Section II.b.ii), qui empêche son transfert dans la colonne d'eau et ultimement dans l'atmosphère. Il a été montré que 90% du méthane qui atteint la zone de réduction des sulfates serait consommé par le processus d'AOM (Hinrichs and Boetius, 2003; Reeburgh, 2007). Le méthane qui atteint les eaux de mer s'oxyde en dioxyde de carbone, pouvant entraîner une acidification des océans (Valentine et al., 2001). Une étude exhaustive fournissant des informations approfondies sur les interactions climat-hydrates a été réalisée par Ruppel et Kessler (2017). Ainsi, la question du transfert de méthane des hydrates à l'atmosphère et sa potentielle contribution au changement climatique reste ouverte, car à ce jour, les différents facteurs et processus qui le facilitent ou le réduisent ne sont pas complètement appréhendés.

En somme, ces enjeux mettent en relief l'importance de la compréhension de la dynamique des hydrates de gaz dans leurs différents contextes géologiques, en particulier le suivi précis du méthane piégé et libéré par les hydrates de gaz, ainsi que son devenir dans les océans et/ou dans l'atmosphère.

### **III. Formations des hydrates dans les matrices sédimentaires : leçons tirées des expériences en laboratoire**

Les nombreux enjeux et intérêts associés aux hydrates de gaz naturels ont entraîné une multiplication d'investigations dédiées à la compréhension des processus d'accumulation des hydrates, et leur distribution spatiale dans les sédiments marins. Ces derniers sont de natures diverses et sont associés à de nombreuses caractéristiques interdépendantes que sont la minéralogie, la granulométrie, la taille des pores, la saturation en eau et la chimie de l'eau interstitielle. Ainsi, de nombreuses études de laboratoire, visant à reproduire les conditions naturelles en utilisant des sédiments analogues, se sont développées afin d'appréhender l'influence des matrices sédimentaires et leurs différentes caractéristiques sur la formation des hydrates et leurs propriétés physico-chimiques résultantes.

Après une brève description des propriétés des principaux sédiments hébergeant les hydrates, en l'occurrence les sables et les argiles (Boswell and Collett, 2011), cette section



présente un résumé non exhaustif des conclusions obtenues suite à ces expériences en laboratoire. Elles concernent principalement d'études thermodynamiques et cinétiques de la croissance des hydrates de gaz, et du taux d'occupation des cages.

#### **a. Sédiments naturels**

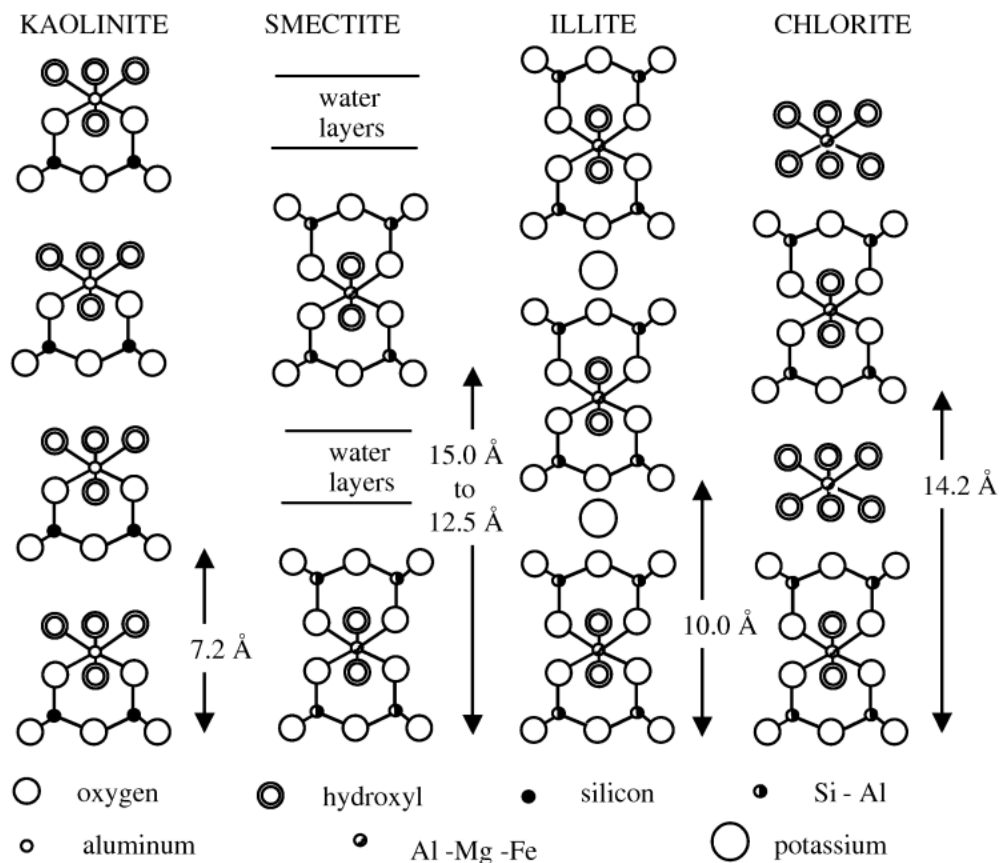
Les sédiments marins sont le résultat de l'accumulation des produits d'altération et d'érosion des minéraux de roches cristallines préexistantes de la surface terrestre. Il n'existe pas de système de classification général des sédiments marins qui réunisse toutes les caractéristiques essentielles du sédiment. Un grand nombre de schémas différents ont été proposés dans la littérature, et se concentrent soit sur l'origine, la distribution granulométrique, les caractéristiques chimiques et minéralogiques des composants des sédiments (Fütterer, 2006). La classification la plus utilisée est celle d'Udden-Wentworth qui comprend quatre catégories principales de sédiments en fonction de la taille des particules (Wentworth, 1922) : les graviers (> 2 mm), les sables (63  $\mu\text{m}$  - 2 mm), les silts (2  $\mu\text{m}$  - 63  $\mu\text{m}$ ) et les argiles (< 2  $\mu\text{m}$ ). Les deux dernières citées constituent, avec les sables très fins (63  $\mu\text{m}$  - 74  $\mu\text{m}$ ), le groupe des sédiments à grains fins (Park and Santamarina, 2017a).

Le sable est le plus souvent issu de l'altération des roches granitiques, qui sont majoritairement constitués de quartz, forme cristalline de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le sable est donc principalement de quartz. Des impuretés minérales en très faible proportion telles que les feldspaths potassiques et des micas peuvent toutefois se retrouver dans les sables fins à très fins.

Les argiles représentent au sens granulométrique les particules dont la taille est inférieure à 4  $\mu\text{m}$  selon la classification de Wentworth, mais la limite généralement considérée dans la littérature entre les argiles et les silts est de 2  $\mu\text{m}$  (Fütterer, 2006). Ils sont caractérisés par des pores de très petite taille en comparaison aux sédiments sableux (Mitchell and Soga, 2005). Au sens minéralogique, les argiles sont des aluminosilicates hydratés appartenant à la famille des phyllosilicates (Chamley, 2013). Leur structure cristalline est complexe et est caractérisée par l'alternance de feuillets plats très fins et parallèles. Deux types basiques de couches composent le feuillet d'un minéral argileux donné : les couches tétraédriques et octaédriques (Brindley and Brown, 1980). Dans la couche tétraédrique, un atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, alors que le second type de couche est un arrangement dans lequel un aluminium (ou magnésium) est entouré de groupes hydroxyles et d'oxygènes (Figure 1.20). Cette stratification génère une grande surface spécifique et donne lieu à

d'importantes interactions physico-chimiques en présence d'eau, telles que l'adsorption, le gonflement structurel et les échanges ioniques (Das, 2008).

L'agencement de ces couches permet de distinguer les principales familles de minéraux argileux (Figure 1.20). La kaolinite, la chlorite, l'illite et la smectite, sont les minéraux les plus abondants dans les sédiments marins.



**Figure 1.20:** Représentations schématiques des structures des principaux types d'argile (Grim, 1962)

La kaolinite est le principal minéral argileux de la famille 1:1, dans lequel le feuillet élémentaire se compose d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Sa formule chimique de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  et l'espace entre deux feuillets, appelé espace interfoliaire, est de 7 Å (Grim, 1962). Les feuillets de la kaolinite sont électriquement neutres et sont maintenus les uns aux autres par des liaisons hydrogène. Par conséquent, la capacité de gonflement (c'est-à-dire la capacité à adsorber des molécules d'eau entre les feuillets) est très faible et la kaolinite est considérée comme un minéral argileux non gonflant. Les caractéristiques de cette argile comprennent de faibles capacités d'échange cationique (CEC) dues à l'ionisation des hydroxyles

de surface, des surfaces spécifiques relativement faibles et des particules de grande taille (Weil and Brady, 2017).

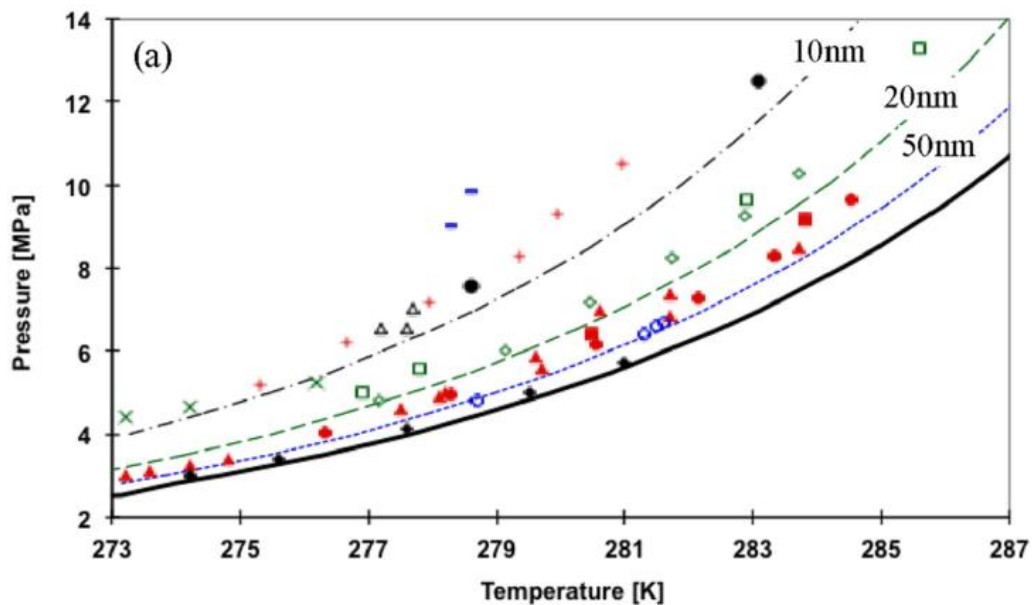
L'illite appartient à la famille des argiles 2:1 dont le feuillet élémentaire est caractérisé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure 1.20). Dans les couches tétraédriques, la substitution d'un ion  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre par un ion  $\text{Al}^{3+}$  entraîne une charge négative du feuillet qui est compensée par la présence de cations  $\text{K}^+$  dans l'espace interfoliaire. Les fortes interactions entre ces cations anhydres ( $\text{K}^+$ ) confèrent à l'illite un comportement non gonflant en présence d'eau. L'illite possède également des surfaces spécifiques plus grandes, des CEC plus élevées et des tailles de particules plus petites que la kaolinite (Weil and Brady, 2017).

La montmorillonite appartient au groupe des smectites, et est également une argile 2:1 comme l'illite. Cependant, elle diffère de l'illite par les sites de substitution et par la nature des cations interfoliaires tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Li}^+$ , dont l'hydratation confère à la montmorillonite une importante capacité de gonflement (Odom and Low, 1978). De plus, la montmorillonite présente une surface spécifique et une CEC plus importante et des tailles de grains plus petites par rapport à l'illite. La plupart des expériences de synthèse d'hydrates dans les argiles ont été réalisées en présence de bentonite. Il s'agit également d'une argile gonflante composée principalement de montmorillonite.

### **b. Stabilité thermodynamique des hydrates en milieu poreux**

La stabilité thermodynamique des hydrates dans les sédiments est bien documentée en raison de nombreuses études de laboratoire réalisées. Plusieurs d'entre elles se sont focalisées sur l'effet de la taille des pores des sédiments sur les conditions d'équilibre des hydrates de gaz (Anderson et al., 2003; Handa and Stupin, 1992; Østergaard et al., 2002; Seo et al., 2002; Uchida et al., 2002a; Uchida et al., 2004). Les conclusions de toutes ces investigations s'accordent sur l'effet inhibiteur thermodynamique des pores de petite taille : par rapport à l'hydrate en phase aqueuse, l'équilibre de phase des hydrates dans les pores se déplace vers des températures plus basses et des pressions plus élevées (Figure 1.21). Cet effet est attribué aux effets capillaires qui prévalent dans les pores de petit diamètre, et qui réduisent significativement l'activité de l'eau (Clennell et al., 1999; Henry et al., 1999). L'activité est en effet définie comme la disponibilité de l'eau interstitielle pour participer à des interactions

physiques (dissolution du soluté, changement de phase, etc.), chimiques (interaction avec les espèces ioniques) et aussi biologiques (Benet et al., 2012; Clennell et al., 1999).



**Figure 1.21:** Stabilité théorique et expérimentale des hydrates de  $\text{CH}_4$  dans les matrices de petite taille de pores (Jang and Santamarina, 2016). La ligne noire continue est la limite théorique de stabilité des hydrates de  $\text{CH}_4$  en phase aqueuse.

En exemple, il a été rapporté par Uchida et al. (2002), que des billes de silices avec une taille de pore de 4 nm déplaçaient l'équilibre de phase de l'hydrate de méthane vers la gauche de  $\sim 12,5^\circ\text{C}$  par rapport à l'hydrate *bulk*. Cependant, la compilation de données expérimentales et théoriques présentées sur la figure 1.21 montre que les effets de la taille des pores disparaissent lorsque les tailles des pores sont supérieures à 100 nm (Jang and Santamarina, 2016).

Dans les systèmes d'hydrates naturels caractérisés en majorité par des sédiments à grains fins et ayant des pores de petits diamètre, cette influence de la taille des pores a pour conséquence de réduire l'épaisseur de la zone de stabilité des hydrates de gaz (Liu and Flemings, 2011; Uchida et al., 2004)

Contrairement au sable, les argiles possèdent des surfaces spécifiques importantes et donc une capacité à adsorber l'eau de façon considérable. La charge négative à la surface des particules argileuse réduit l'activité de l'eau adsorbée (ou liée) et inhibe la formation des hydrates d'un point de vue thermodynamique (Saw et al., 2013; Sun et al., 2021).

En outre, la teneur et la distribution de l'eau au sein des argiles jouent également un rôle sur les conditions d'équilibre des hydrates. Uchida et al. (2004) ont démontré que l'effet combiné de la pression capillaire et de la faible de l'activité de l'eau adsorbée aux particules, est réduit avec l'augmentation de la teneur en eau des sédiments. Yakushev (2019) est arrivé aux mêmes conclusions après avoir réalisé des expériences de décomposition d'hydrates de gaz dans la bentonite et a soutenu que l'argile saturée en eau (80-99% du volume des pores) favorise la formation des hydrates de méthane.

Enfin, les sels présents dans les eaux interstitielles des sédiments marins sont aussi considérés comme des inhibiteurs thermodynamiques (Loh et al., 2012; Saw et al., 2014; Wang et al., 2019), tel que souligné dans les sections I et II. En clair, la présence de sels dans l'eau diminue la solubilité du méthane, car l'interaction des molécules d'eau avec les espèces ioniques entrave leur interaction avec les molécules de gaz CH<sub>4</sub>. Les molécules d'eau dipolaires ont plus d'affinité avec les ions présents dans les sels qu'avec le gaz CH<sub>4</sub> non polaire, et la solubilité du CH<sub>4</sub> dans l'eau se retrouve par conséquent diminuer.

### **c. Impact de la matrice sur la cinétique de formation des hydrates**

La cinétique de formation des hydrates est influencée par la grande variété de paramètres associés aux sédiments susmentionnés. Ces paramètres affectent le temps d'induction, le taux de croissance des hydrates (c'est-à-dire la consommation du gaz par la formation des hydrates en fonction du temps) et le taux de conversion de l'eau en hydrates.

Les expériences de laboratoire adressant ces questions ont été largement menées dans des matrices sableuses ou dans des environnements artificiels les imitant, tels que les gels de silice, les billes de silice, les verres poreux, etc. Dans ces études, l'effet de la taille des grains des matrices a été largement explorée. Il en ressort les principales conclusions suivantes :

- La nucléation des hydrates est initiée plus rapidement avec la diminution de la taille des particules sableuses (Benmesbah et al., 2020; Ge et al., 2019; Heeschen et al., 2016; Mekala et al., 2014; Wang et al., 2016). En d'autres termes, le temps d'induction est plus court dans les matrices sableuses ayant des particules de plus petite taille.
- Le taux de croissance des hydrates de gaz dans les petites particules s'est avéré beaucoup plus élevé (Babu et al., 2013; Bagherzadeh et al., 2011; Chong et al., 2016a; Linga et al., 2009; Loh et al., 2012). Ces résultats sont le fait de la plus grande

dispersion de l'eau, et de la plus grande surface spécifique des grains de petites taille qui offrent un plus grand nombre de sites de croissance (pour les contact eau/gaz).

Très peu d'études se sont concentrées sur la cinétique de formation des hydrates dans des matrices riches en argile. Parmi elles, Zeng et al. (2022), étudiant la formation des hydrates de méthane dans des mélanges de sable siliceux et de montmorillonite, ont constaté qu'une teneur en montmorillonite comprise entre 10 et 25 % favorise la nucléation des hydrates, tandis que le temps d'induction augmente de manière significative lorsque la teneur en montmorillonite atteint 40 % en poids. Cependant, Zhang et al. (2017) ont montré que l'ajout de 10 % de bentonite dans une matrice sable-argile augmente le temps d'induction de 560 min à 2600 min et diminue le taux moyen de croissance des hydrates d'environ 50 %. Cet effet inhibiteur a été attribué à un contact restreint entre le gaz et l'eau résultant de la présence de fines particules d'argile entre les grains de sable. De même, Kumar et al. (2015) ont étudié la formation des hydrates de méthane dans différents mélanges de sable et de bentonite à différentes teneurs en argile (25, 50 et 75 %). Il a été observé qu'une teneur de 25 % de bentonite réduit le taux de formation des hydrates d'un facteur 4 par rapport à une matrice composée exclusivement de sable. La conversion de l'eau en hydrate la plus faible a été obtenue pour un rapport sable/argile de 25/75. De même, ils ont étudié l'influence de la saturation en eau et ont noté que l'augmentation de ce paramètre de 50 % à 100 % réduisait drastiquement le taux de croissance des hydrates d'un facteur 7 dans un mélange sable/argile avec un rapport 25/75. Ce phénomène a été mis en relation avec un meilleur contact eau-gaz dans un sédiment partiellement saturé en eau.

Ces quelques travaux illustrent l'importance de la teneur en argile et de la saturation en eau sur la cinétique de formation des hydrates, bien que les expériences dans ces matrices soient encore limitées. Pour aller plus loin, il convient d'entreprendre des études systématiques portant sur les effets des sédiments argileux sur la cinétique de formation des hydrates, en particulier pour les sédiments constitués de différents types d'argile (illite, montmorillonite, kaolinite) et de teneurs en eau variable.

#### **d. Influence de la matrice sur le taux d'occupation des cages**

Les hydrates de méthane naturels sont connus pour former principalement les clathrates de type SI, c'est-à-dire une cellule unitaire cubique de 12 Å avec deux types de cages (6 grandes cages et 2 petites cages), toutes deux potentiellement remplies de molécules de méthane (Sloan Jr and

Koh, 2007b). Ce taux de remplissage des cages est crucial pour le calcul de la capacité de stockage de gaz et est bien documenté pour les hydrates en phase aqueuse.

Liu et al. (2008) ont réalisé une étude sur la structure des hydrates par spectroscopie Raman et ont montré que l'occupation de la cage des hydrates est similaire ( $\theta_{LC} \sim 96,5\%$  et  $\theta_{LC} \sim 95\%$ ) en phase aqueuse, et dans les sables siliceux avec des tailles de particules allant de 53-75  $\mu\text{m}$  à 150-180  $\mu\text{m}$ . Cependant, les interactions physico-chimiques entre les molécules d'eau et les argiles sont directement liées à leur nature spécifique (cations échangeables, organisation structurale), et peuvent affecter de manière significative les interactions hôte-invité lors de la formation des hydrates (Davidson et al., 1987; Seol et al., 2010). Yeon et al. (2011) ont étudié l'occupation des hydrates de méthane naturels dans la montmorillonite en utilisant la RMN. Ces auteurs ont constaté que les cations sodium ( $\text{Na}^+$ ) étaient insérés dans les petites cages, conduisant à des valeurs de rapports d'occupation relative des cages ( $\theta_{LC} / \theta_{SC}$ ) allant jusqu'à 2,4; donc bien plus élevées que l'unité lorsque les petites et les grandes cages sont complètement remplies. Une telle occupation des petites cages par les ions  $\text{Na}^+$  a été également observée dans l'hydrate de propane *bulk* par Seol et al. (2012).

Les résultats différents obtenus dans le sable et l'argile illustrent la nécessité de mener d'autres expériences pour mieux évaluer quantitativement l'impact des sédiments argileux sur le taux d'occupation des cages. La détermination précise de ce paramètre permettrait de réduire les incertitudes constatées sur les estimations du stock de méthane accumulé dans les hydrates sédimentaires naturels.

#### **IV. Description de la zone à hydrates du secteur Roumain de la Mer Noire**

La mer Noire, qui est la plus grande mer isolée du monde avec une superficie de 432000  $\text{km}^2$ , représente aussi le plus grand bassin anoxique au monde. Elle regorge donc d'énormes ressources énergétiques (Overmann and Manske, 2006; Robinson et al., 1996) et halieutiques. Elle est caractérisée par des écosystèmes endémiques en raison de la chimie spécifique de sa colonne d'eau (riche en hydrogène sulfuré). Longtemps exploitée pour ces ressources, elle subit donc des pressions anthropiques liées aux activités économiques (pêches, tourisme, extraction d'hydrocarbures, etc.) et climatiques (tempêtes hivernales intenses qui fragilisent les côtes, débordements des cours d'eau et notamment des grands fleuves qui l'alimentent en eau douce, etc.). Elle occupe également une position géographique stratégique, car elle est un passage maritime obligé pour des pays comme la Russie, la Géorgie, la Bulgarie, la Roumanie et la

Turquie. Pour toutes ces raisons, elle fait l'objet depuis plusieurs décennies de campagnes scientifiques, en particulier pour l'exploration des sédiments marins et de surveillance maritime. Certaines de ces campagnes ont révélée des zones hébergeant d'importantes accumulations d'hydrates de gaz le long de ses marges continentales (Ginsburg, 1998; Haeckel et al., 2008; Ker et al., 2019; Meroy and Sinayuc, 2016; Naudts et al., 2009; Popescu et al., 2007; Riboulot et al., 2017; Vasilev and Dimitrov, 2003; Yefremova and Zhizhchenko, 1974; Zander et al., 2020). Les quantités de méthane stockées dans ces accumulations en été évaluées à  $10\text{-}50 \times 10^{12} \text{ m}^3$  (Vasilev and Dimitrov, 2003),  $71,8 \times 10^{12} \text{ m}^3$  (Meroy and Sinayuc, 2016) et  $85 \times 10^{13} \text{ m}^3$  (Klauda and Sandler, 2003).

Cette partie présente un état de l'art du système à hydrates du secteur Roumain situé au Nord-ouest de la mer Noire, qui est la zone d'étude de cette thèse. Il se base principalement sur les études géologiques, géophysiques et géochimiques effectuées lors de la campagne GHASS menée par l'Ifremer en 2015 (Ker et al., 2015b). Cette campagne a eu pour objectifs : (1) de déterminer les zones d'accumulations des hydrates et du gaz libre, (2) de connaître les sources et la nature du gaz piégé, (3) de comprendre l'architecture sédimentaire de la marge roumaine et (4) d'étudier les relations entre les émissions de gaz libre, la formation des hydrates et les indices d'instabilités observés sur le fond marin. Cette campagne a permis pour la première fois, la récupération d'hydrate de gaz dans les sédiments du secteur roumain.

Cet état de l'art présente d'abord le contexte géologique du secteur d'étude, nécessaire à la compréhension de la dynamique du système à hydrates qui sera exposée ensuite. Enfin, il mettra en évidence les contributions du présent projet doctoral à l'amélioration de la compréhension de la dynamique des hydrates sédimentaires de la zone d'étude.

## **a. Contexte géologique de la zone d'étude**

### **i. Historique géologique et hydrologique**

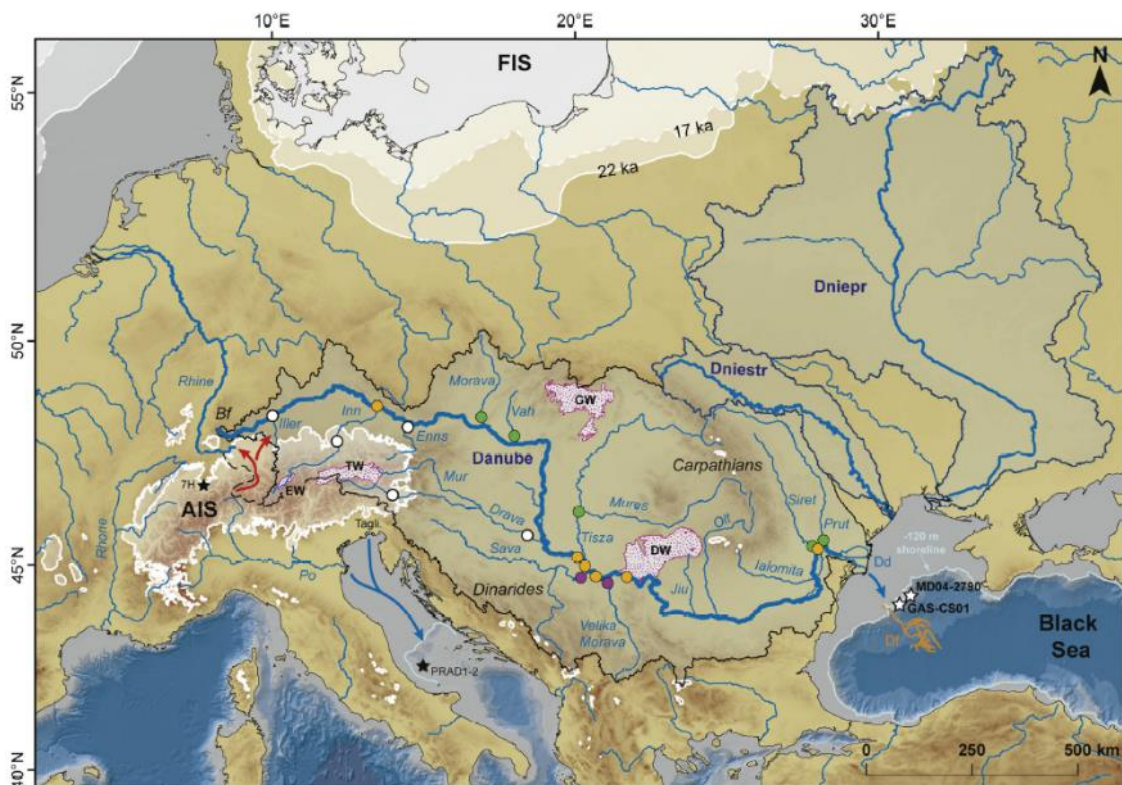
Le bassin de la mer Noire s'est formé durant le crétacé supérieur ( $\sim 99,6 \text{ Ma}$ - $65.5 \text{ Ma}^1$  Before Present (B.P)). Depuis son ouverture, il a accumulé une importante quantité de sédiments dont l'épaisseur atteint environ 19 km au niveau de sa marge nord-ouest (Martinez-Lamas et al., 2020). Ses sédiments ont été transportés principalement par voie fluviale (Figure 1.22), et le

---

<sup>1</sup> *Ma* : Millions d'années ; *ka* : Milliers d'années



Danube, le Dniepr, et le Dniestr sont les principaux fleuves qui ont contribué à l'alimentation de ce secteur (Stoffers and müller, 1972)



**Figure 1.22:** Carte présentant la paléogéographie du système hydrologique du Danube et ses affluents. La ligne bleue épaisse montre le chemin de la rivière du Danube jusqu'à la Mer Noire. Les trois principales sources d'alimentation du Danube sont les Alpes, les Carpates et les Dinarides (Martinez-Lamas et al., 2020)

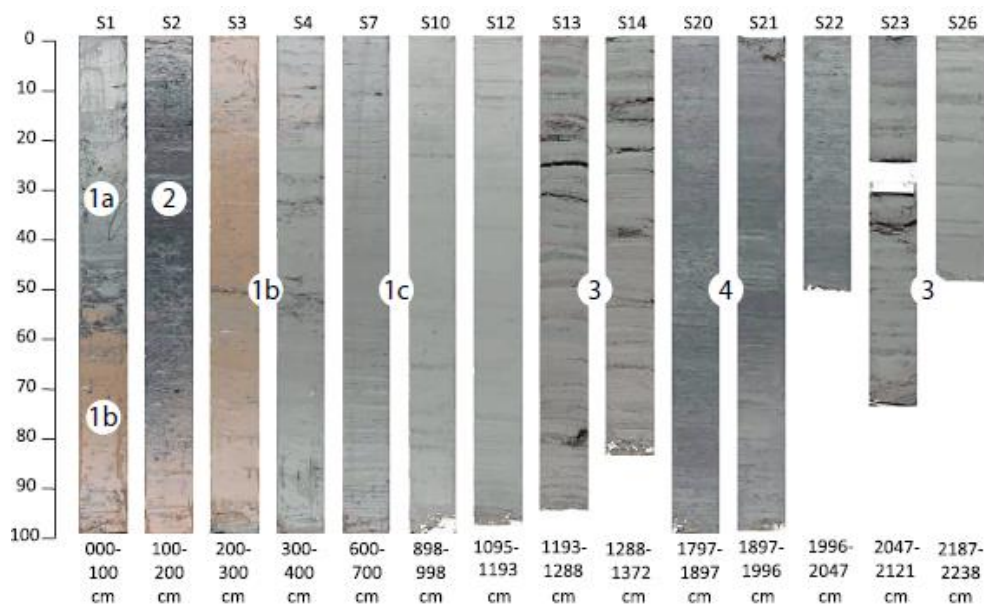
La mer Noire, comme d'autres bassins du monde, a été affectée par la succession d'épisodes glaciaires-interglaciaires pendant la période du quaternaire (~ 2.5Ma B.P à nos jours). La dernière période glaciaire a atteint son maximum (dernier maximum glaciaire) autour de 20000 ans B.P et a été caractérisée par une baisse générale du niveau marin (-100 à -150 m par rapport au niveau actuel) et une baisse des températures moyennes (Clark et al., 2009; Ryan et al., 1997). Au cours de cette époque géologique récente, la mer Noire fut totalement déconnectée des autres océans du globe et a longtemps évolué comme un immense lac d'eau douce avec une salinité proche de 2 psu (Practical Salinity Unit) (Soulet et al., 2010; Stoffers and Degens, 1978).

La période de déglaciation correspondant à la fonte des glaciers a entraîné la reconnexion de la mer Noire avec la mer Méditerranée à 9000 ans B.P. (Soulet et al., 2011b),

via le détroit du Bosphore, favorisant ainsi l'intrusion d'eau salée dans les eaux de la mer noire. Cela a conduit à une augmentation de sa salinité pour atteindre une valeur stable de 22 psu depuis ~2500 ans (Soulet et al., 2010). Par ailleurs, la fin de la dernière période glaciaire (33 ka-17 ka B.P.) a été marquée dans le secteur roumain par plusieurs apports sédimentaires importants en provenance du système hydrologique du Danube (Figure 1.22) et du Dniepr (Constantinescu et al., 2015; Martinez-Lamas et al., 2020). Ce sont ces flux qui ont déterminés la minéralogie des sédiments rencontrés dans le secteur nord-ouest de la mer Noire.

## ii. Lithologie et minéralogie des sédiments du secteur roumain

Les études réalisées sur plusieurs carottes récupérées au cours de la campagne GHASS (Ballas et al., 2018; Martinez-Lamas et al., 2020; Ruffine et al., 2020) ont mis en évidence une succession lithologique classique régionale décrite lors d'investigations précédentes (Constantinescu et al., 2015; Dean and Arthur, 2011; Degens and Ross, 1972; Soulet et al., 2011b).

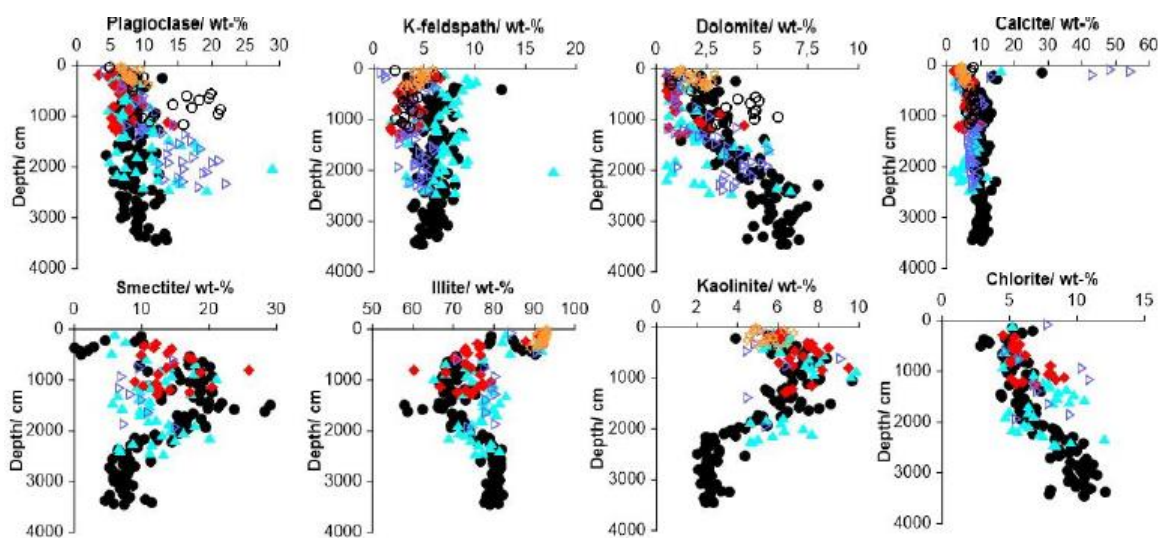


**Figure 1.23:** Photographies des demi-sections d'une carotte récupérée lors de la campagne GHASS (GAS-CS03). **(1a)** argile silteuse riche en carbonate. **(1b)** argile silteuse rouge (Red layers). **(1c)** argiles silteuses grises. **(2)** couche d'argile foncée riche en sulfure. **(3)** couches d'argiles sableuse. **(4)** sédiment argileux riche en sulfure. (Ballas et al., 2018)

Cette succession présente dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (~ 50 cm) un dépôt de sapropel (sédiment de couleur foncée riche en matière organique), surmonté d'une

couche riche en coccolithes (plaque de carbonate de calcium). Ces dépôts sont d'origine marine et se sont déposés lors de la reconnexion entre la mer noire et la mer Méditerranée (Degens and Ross, 1972). En dessous de ces couches, on retrouve jusqu'à environ 33 m (longueur maximum des carottes récupérées) des sédiments détritiques riche en argiles d'origine lacustre qui se sont déposés au cours de la dernière période glaciaire (Dean and Arthur, 2011). Globalement, ces séries consistent, de haut en bas, en : une couche d'argile silteuse riche en carbonate ; une couche d'argile silteuse dite « *Red layers* » (Figure 1.23), et une succession de dépôts détritiques parallèles d'argiles silteuses à sableuses avec des épaisseurs évoluant du millimètre au décimètre avec la profondeur.

Dans l'ensemble, les sédiments du secteur roumain étudiés ont une composition minéralogique moyenne de 60 à 65% d'argile avec une prédominance d'illite et de smectite, 35% de quartz et feldspaths et de 5% de carbonate de calcium (Ballas et al., 2018; Ruffine et al., 2021). Cependant, les faciès mentionnés ci-dessus ont des caractéristiques minéralogiques et géochimiques différentes avec la profondeur (Figure 1.24), héritées de leurs différentes sources sédimentaires (Martinez-Lamas et al., 2020; Ruffine et al., 2020), en l'occurrence la rivière du Dniepr pour les « red layers » d'argile limoneuse (riche en illite et très pauvre en smectite) et le système du Danube pour les couches sous-jacentes.



**Figure 1.24:** Evolution de la minéralogie des sédiments en fonction de la profondeur (Ruffine et al., 2020)

En clair, l'évolution de la minéralogie avec la profondeur observée sur la figure 3, notamment pour les argiles, est en effet liée à la période de déglaciation ayant entraîné la fonte

de la calotte glaciaire alpine (AIS, Figure 1.22) et donc une importante production d'eau de fonte dans le bassin du Danube qui a alimenté le secteur roumain via plusieurs flux sédimentaires de minéralogie différentes. Martinez-Lamas *et al.* (2020), ont mis en évidence quatre principales périodes de flux sédimentaires de 33 ka à 17 ka B.P. La période la plus ancienne nommée F5 (32.5 à 30.5 ka B.P) a permis l'apport de sédiments, en provenance des Alpes, riche en illite, en chlorite, et dolomite, et pauvre en smectite. Ceci explique les faibles proportions de smectite en dessous de 24 m sur la figure 1.23. Les flux des périodes suivantes F4 (29 à 27.5 ka B.P.), F3 (25.3 à 23.8 ka) et F2 (22.3 à 19 ka B.P.) ont déposés des couches plus riches en smectite et kaolinite dont les sources sont les Dinarides et les Carpates (Figure 1.21). Une période d'apport sédimentaire plus récente F5 (17.2 à 15.7 ka), liée à l'activité de la rivière Dniepr a favorisé le dépôt des « red layers » riche en illite.

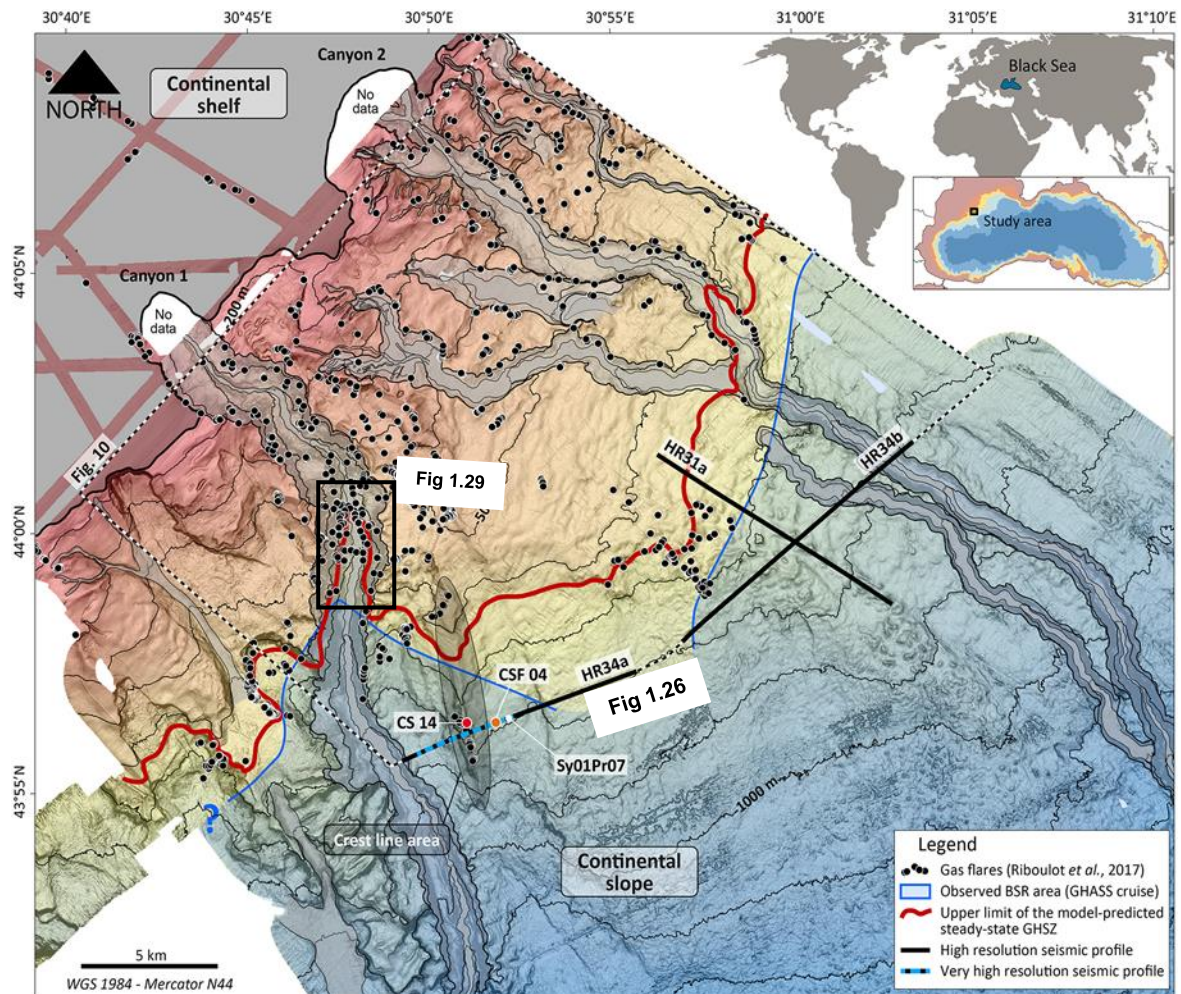
## **b. Caractérisation et dynamique du système à hydrates du secteur roumain**

### **i. Caractérisation géophysique et géochimique**

La marge continentale roumaine, d'une largeur moyenne de 160 km, est caractérisée par une plateforme continentale située à environ 190 m de profondeur d'eau et d'une pente continentale 2° en moyenne. L'ensemble de la marge est incisé par plusieurs canyons dont le plus important est celui du Danube. La zone investiguée en 2015 située au nord-ouest de ce canyon, et dont la carte bathymétrique est présentée sur la figure 1.25, est incisée sur une largeur totale de 2,2 km par deux canyons et est affectée par plusieurs instabilités du fond marin (Riboulot et al., 2017).

Sur la figure 1.25, la limite supérieure de la zone de stabilité des hydrates (ZSHG) a été modélisée à ~ 660 m de profondeur d'eau. De plus, de nombreuses émissions de gaz libre ont été détectées dans la colonne d'eau entre 200 m et 800 m de profondeur par des mesures acoustiques. La majorité (98%) de ces émissions est associée aux flans de canyons, aux cicatrices de déformation du fond marin et est surtout localisée en dehors de la zone de stabilité de stabilité des hydrates (Riboulot et al., 2017). Cette dernière observation suggère que les hydrates de gaz constituent une barrière réduisant considérablement la migration du gaz libre vers le fond marin (Ker et al., 2019; Popescu et al., 2007). Une infime partie (2%) des émissions se situe dans la ZSHG et est liée à la migration de gaz libre à travers les failles (Figure 1.26).

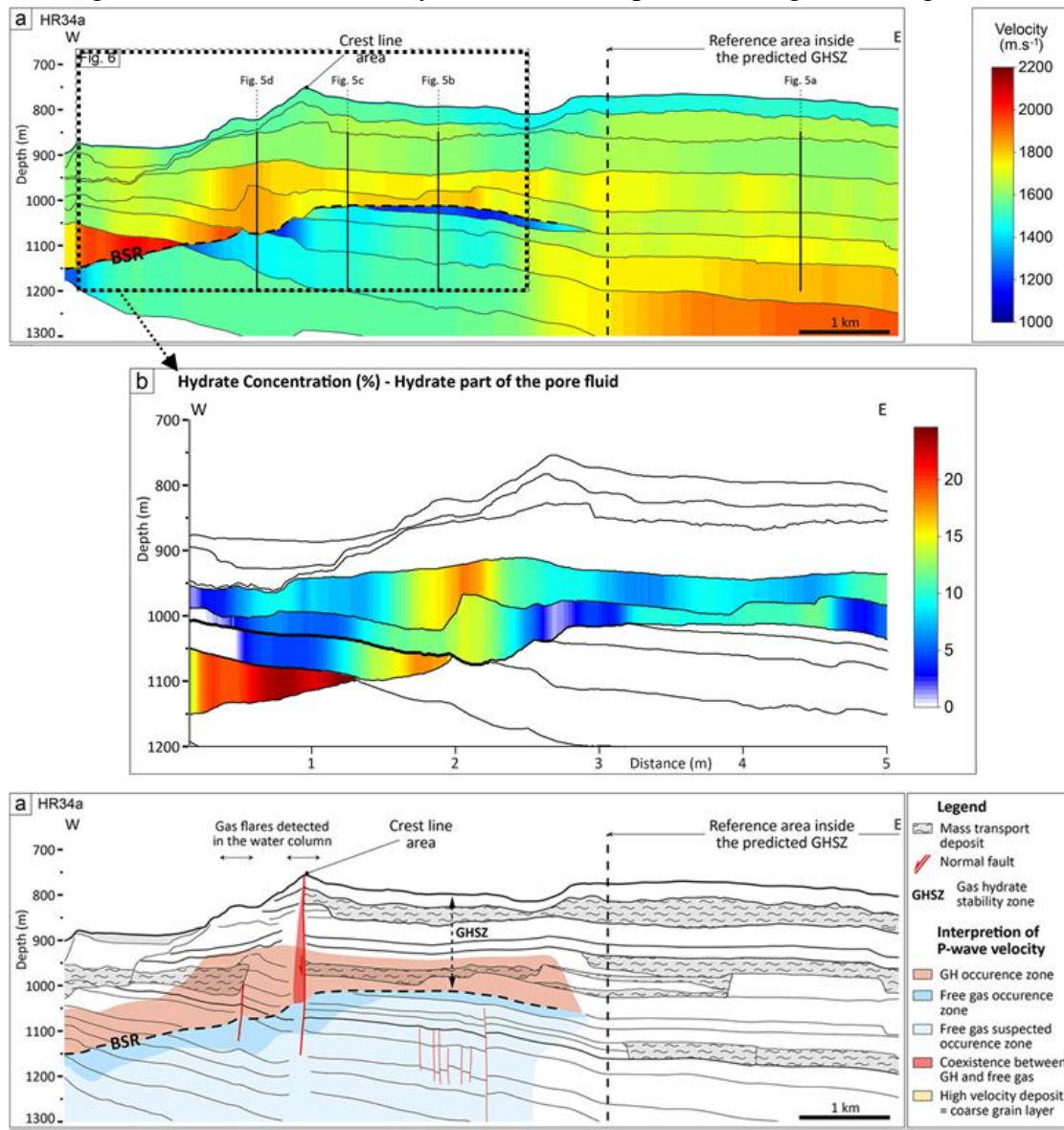




**Figure 1.25:** Carte bathymétrique présentant la zone investiguée lors de la campagne GHASS (Ker et al., 2019). La limite supérieure de la zone de stabilité des hydrates de gaz est indiquée par la ligne rouge épaisse. Les points noirs représentent les émissions de gaz dans la colonne d'eau (Riboulot et al., 2017). CS14 : Carotte avec hydrate de gaz. BSR : Bottom Simulating Reflector.

Par ailleurs, les méthodes de prospection sismique mises en œuvre dans le secteur d'étude ont fourni la preuve de l'existence d'accumulations d'hydrates de gaz à travers la cartographie de plusieurs réflecteurs *Bottom Simulating Reflector* (BSR) (Ker et al., 2019; Popescu et al., 2007; Riboulot et al., 2017). Le BSR (cf. section II.c.i) marquant la base de la ZSGH, correspond à la limite entre la zone sédimentaire à hydrates, caractérisée par des vitesses élevées de propagation des ondes, et la zone à gaz libre en dessous (Figure 1.26). L'interprétation de ces données de vitesse, acquises sur les 3 profils HR31a, HR34b et HR34a

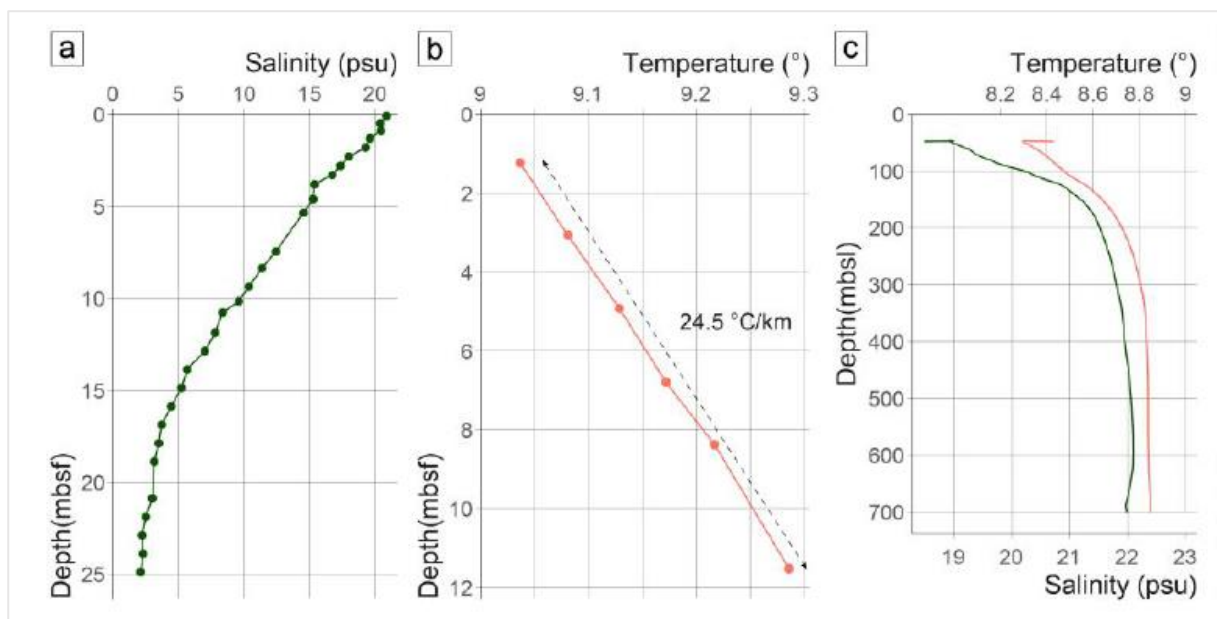
(Figure 1.25), montre que la ZOHG se situe dans la partie inférieure de la ZSHG, avec une épaisseur variable de 50 à 200 m sur l'ensemble de la zone étudiée (Ker et al., 2019). L'occurrence des hydrates dans les couches supérieures est très localisée au niveau de la *zone de crête* (Figures 1.25 et 1.26) où un système de failles permet la migration du gaz à travers la



**Figure 1.26:** Interprétation du profil sismique HR34a sur la figure 1.25 (Ker et al., 2019). En haut : Champ de vitesse des ondes P déduit des profils sismiques à haute résolution. Au milieu : concentration volumétrique des hydrates déduite des anomalies de vitesse des ondes en utilisant la théorie des milieux effectifs (Helgerud et al., 1999; Riboulot et al., 2017) et en considérant une distribution des hydrates en remplissage des pores du sédiment. En bas : représentation du BSR, de la ZSHG, la ZOHG, la zone à gaz libre et la zone de faille permettant la migration de gaz vers la colonne d'eau. ZSHG.

Des estimations de la concentration en hydrates au sein leur zone d'occurrence ont donné des valeurs moyennes de 5 ou 10% du volume sédimentaire, en considérant respectivement une distribution des hydrates en support de charge (« *load-bearing* ») ou en remplissage des pores (« *pore-filling* »). De fortes concentrations volumétriques atteignant 22% ont été obtenues au niveau de certaines zones très proches du BSR, caractérisées par les vitesses des ondes les plus élevées (Figure 1.26). Tel qu'indiqué dans la partie II, ces estimations s'appuient sur des modèles de milieux effectifs (Helgerud et al., 1999), qui tiennent compte des anomalies de vitesse de propagation des ondes dans les sédiments, des caractéristiques géotechniques de ces derniers ainsi que de la distribution des hydrates de gaz dans les sédiments (Ker et al., 2019).

En plus des acquisitions sismiques, des échantillons d'hydrates de gaz ont été récupérés dans les 6 premiers mètres de sédiments à 800 m de profondeur d'eau au niveau de la zone dite de crête (CS14 sur la Figure 1.25). Les analyses géochimiques du gaz piégé dans ces hydrates montrent que le gaz est d'origine microbienne, avec une concentration d'environ 99,6 % de CH<sub>4</sub> et 0,4% d'azote (Riboulot et al., 2018).



**Figure 1.27:** Profils des mesures réalisées in situ au cours de la campagne GHASS. (a) Profil de salinité dans les 25 premiers mètres de la colonne sédimentaire. (b) Gradient géothermique. (c) Evolution de la salinité et de la température dans la colonne d'eau (Riboulot et al., 2018).

En raison de son passé lacustre décrit plus haut, les eaux interstitielles du secteur sont caractérisées par un gradient de salinité sur les 25 premiers mètres de sédiments (Figure 1.27), résultant de l'infiltration d'eau de mer dans les sédiments suite à la reconnexion de la mer Noire avec la mer Méditerranée. La salinité passe de 22 psu à l'interface eau/sédiment à 2 psu à 25 m de profondeur, puis reste stable jusqu'à 400 m dans la colonne sédimentaire (Calvert et Batchelor, 1978). Les analyses géochimiques (éléments majeurs dissous) des eaux interstitielles ont fourni des preuves de l'altération minérale dynamique en cours des sédiments argileux, conséquence de cette infiltration d'eau de mer (Ruffine et al., 2021). Ces analyses ont également mis en évidence une réduction des sulfates couplée à l'oxydation anaérobie du méthane (AOM) et qui caractérise par une zone de transition sulfate-méthane (ZTSM) peu profonde.

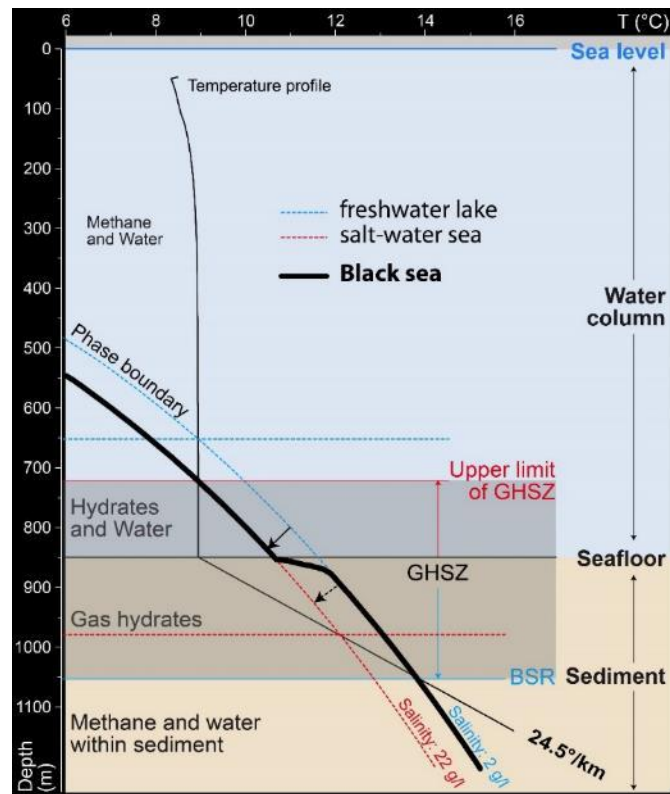
La température du fond marin est 8,9°C et augmente avec la profondeur suivant un gradient géothermique de 24,5°C/km (Figure 1.27).

## **ii. Dissociation actuelle des hydrates de gaz dans le secteur roumain**

La modélisation de la zone de stabilité des hydrates réalisée à l'aide des données décrites précédemment ont révélé que le système à hydrates est actuellement caractérisé par une dynamique en régime transitoire. Riboulot *et al.* (2018) ont en effet montré que l'infiltration de sel de l'eau de mer dans les sédiments conduit à une déstabilisation des hydrates de gaz, et par conséquent une réduction du volume sédimentaire qu'ils occupent actuellement.

Pour rappel, la stabilité des hydrates est déterminée par la pression, la température, la composition du gaz, et la salinité de l'eau (Sloan Jr and Koh, 2007a). La variation de l'un ces paramètres peut affecter la courbe d'équilibre thermodynamique des hydrates dans un système et donc modifier l'épaisseur leur zone de stabilité. Cette conséquence a été observée en mer Noire par Riboulot *et al.* (2018) après la détermination de la courbe de stabilité des hydrates de méthane dans le secteur roumain. Ce calcul prend en compte les conditions de salinité de la colonne d'eau (22 psu) et une baisse graduelle de cette salinité sur les 25 premiers mètres de sédiments.

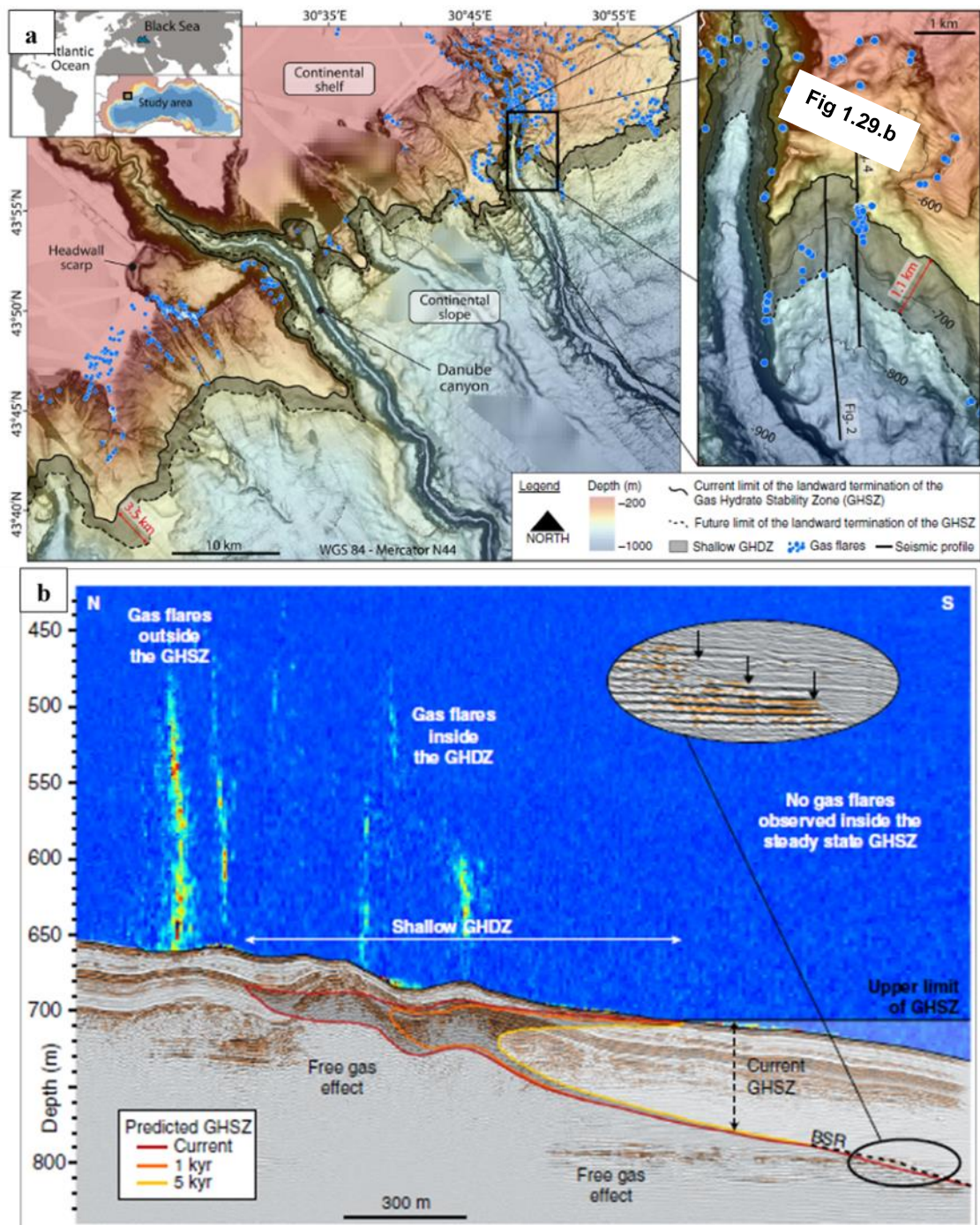




**Figure 1.28:** Exemple de calcul de la limite de stabilité des hydrates de gaz dans le secteur roumain de la mer Noire considérant une structure I d'hydrate (Riboulot et al., 2017; Riboulot et al., 2018). La salinité est de 22 psu dans la colonne d'eau et 2 psu dans la colonne sédimentaire pour des profondeurs supérieures à 25 m. Le fond marin est à 850 m de profondeur d'eau, la température de l'eau de fond utilisée est de 8,9 °C et le gradient géothermique est de 24,5 °C/km.

La figure 1.28 présente un exemple de calcul pour une profondeur d'eau de 850 m. On observe un décalage de la limite de phase des hydrates vers des pressions plus élevées en changeant la salinité de 2 à 22 psu, avec pour conséquence une diminution de l'épaisseur de la ZSHG. La forme de la courbe de stabilité des hydrates, dans les 25 premiers mètres des sédiments actuellement influencés par la diffusion de sel, indique clairement une réduction du domaine de stabilité. La poursuite de la diffusion progressive de sel pourrait conduire à une déstabilisation plus importante des hydrates dans les années futures. Ainsi, des résultats de simulations de cette évolution au cours du temps suggèrent une migration de la ZSHG vers des profondeurs d'eau plus élevées (Figure 1.29). Les hydrates, actuellement stables à environ 660 m de profondeur d'eau, ne pourront l'être qu'à partir de 720 m dans les 5000 prochaines années (Figure 1.29.b). De ce fait, les émissions de méthane détectées à la limite supérieure de la zone

de stabilité des hydrates de gaz entre 660 m et 720 m ont été attribuées à la dissociation actuelle des hydrates de gaz due à la diffusion de sel (Riboulot et al., 2018).



**Figure 1.29:** (a) Zone de dissociation des hydrates de gaz dans le secteur roumain et localisation de la zone peu profonde étudiée. (b) Coupe sismique montrant la simulation de l'évolution de la zone de stabilité des hydrates dans les 5000 prochaines années et la dissociation des hydrates due à la diffusion de sel au sein de la zone nommée « Zone de déstabilisation des hydrates de gaz ». L'échogramme de la colonne d'eau montre bien que les panaches de gaz détectés coïncident avec la zone en cours de dissociation. (Riboulot et al., 2018).

## **V. Objectifs du projet et démarche scientifique**

### **a. Contexte et objectifs du projet**

Les sections précédentes de cette étude bibliographique ont permis de dresser un état de l'art des connaissances sur les hydrates de gaz en général, en mettant un accent particulier sur les hydrates sédimentaires naturels. Il a été décrit les principaux processus géologiques, géochimiques et physico-chimiques qui régissent leur accumulation et les propriétés qui en découlent. Les préoccupations sociétales et environnementales concernant ces hydrates de gaz naturels, qui sont très sensibles au changement du climat, ont trait à leur décomposition et en particulier à la quantité de gaz qu'ils peuvent libérer et à son devenir : peut-il déclencher des risques géologiques ? Quel est leur potentiel énergétique ? Et encore quel est le devenir des rejets de méthane, un puissant gaz à effet de serre, dans un climat en mutation ? Une connaissance approfondie des processus de formation des hydrates de gaz naturels et de leurs propriétés est essentielle pour apporter des réponses fiables à ces questions.

Comme étudié dans ce chapitre et d'après les résultats des études sur le terrain et en laboratoire, les propriétés des hydrates de gaz sont largement affectées par leur environnement sédimentaire naturel (sections II et III). Malgré ces nombreuses investigations menées, la façon dont la minéralogie des sédiments affecte quantitativement la cinétique de croissance, la distribution finale des hydrates de gaz, et surtout leur capacité à stocker du gaz n'est pas encore claire. De plus, les argiles représentent les constituants majoritaires des sédiments naturels (Boswell and Collett, 2011), mais les mécanismes de formation des hydrates dans ces sédiments sont encore peu étudiés à l'échelle du laboratoire. Il est donc crucial d'étudier l'influence des matrices argileuses, qui sont de nature complexe et variée, sur la formation des hydrates de gaz.

Le système naturel à hydrates du secteur roumain de la mer Noire, système géologique d'étude dans ce projet, appartient à cette catégorie car les sédiments contiennent environ 60 % d'argile de nature diverse (Kaolinite, illite, smectite, chlorite) et de teneur variable avec la profondeur (Ballas et al., 2018; Ruffine et al., 2021). Par ailleurs, il a été vu dans la section IV que les hydrates de ce secteur sont très sensibles à l'infiltration d'eau de mer dans la colonne sédimentaire car cela conduit à leur déstabilisation. Les résultats de simulations prédisent une réduction considérable de la ZSHG, conduisant à la libération d'une quantité importante de méthane dans la colonne d'eau (Riboulot et al., 2018). Ainsi, il est important d'entreprendre une étude quantitative approfondie afin de déterminer la quantité de méthane stocké dans les hydrates de la mer noire, et ainsi estimer le potentiel de gaz pouvant être libéré dans la colonne

d'eau. Ces émissions de méthane continues, issues de la dissociation des hydrates de gaz, pourraient exercer une forte pression sur les écosystèmes marins de cette marge continentale, et potentiellement atteindre l'atmosphère. La compréhension approfondie de la dynamique complexe du système et du cycle du méthane en particulier se révèle donc cruciale. L'étude du cycle du méthane comprend les processus liés à sa formation, sa migration dans les sédiments, son stockage sous forme d'hydrates et sa dispersion dans la colonne d'eau (section II.b). C'est l'objectif de la campagne océanographique GHASS 2 menée par l'Ifremer qui s'est déroulée en Septembre 2021 en mer Noire.

Le présent projet de thèse vient contribuer à cette étude, en s'intéressant de façon spécifique :

(1) aux mécanismes de formation, de distribution et à la capacité de stockage de gaz des hydrates en lien avec la nature des sédiments du secteur ; et (2) à l'oxydation anaérobie du méthane (AOM) dans les sédiments, qui contribue à limiter les émissions de méthane dans l'hydrosphère. Cela implique la compréhension des interactions hydrates/sédiment, et hydrates/eaux interstitielles.

### **b. Approche scientifique globale**

Pour atteindre les objectifs susmentionnés, une étude multi-échelle et multidisciplinaire, qui combine la réalisation d'expériences en laboratoire reproduisant au mieux les conditions naturelles, à des mesures physico-chimiques, géochimiques et géologiques de terrain, constitue l'approche méthodologique globale du projet.

Une première partie du projet est consacrée à des expériences de synthèse d'hydrates de méthane en laboratoire dans du sédiment naturel du secteur d'étude dans des matrices analogues ayant une minéralogie proche de celle des sédiments naturels (sables et argiles). Ces expériences, qui seront réalisées dans des conditions (saturation en eau, thermodynamique) proches de celles rencontrées en mer Noire, permettront d'étudier la formation et la distribution des hydrates dans ce type de matrice et de mettre en évidence les paramètres qui influencent ces mécanismes. De façon concrète, la cinétique de formation et la morphologie des hydrates de méthane sont investiguées.

Ensuite, des hydrates de méthane naturels seront récupérés à différentes profondeurs une campagne océanographique dans la marge continentale roumaine. Ces hydrates naturels collectés et synthétiques seront ensuite caractérisés par micro-spectroscopie Raman. Les résultats obtenus permettront de comprendre les liens entre la matrice sédimentaire et les

hydrates formés à l'échelle microscopique et de déterminer le taux d'occupation des cages de ces hydrates ; cette dernière propriété étant directement liée à leur capacité de stockage en gaz. Une originalité de ce projet réside dans la confrontation systématique des résultats issus de l'analyse des hydrates de méthane sédimentaires naturels et synthétiques.

Dans une seconde partie, des analyses géochimiques des eaux interstitielles et des sédiments prélevés lors de la campagne seront réalisées. Les méthodes de chromatographies ioniques et de masse seront utilisées respectivement pour l'étude des éléments majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...) et des éléments mineurs (Ba, Sr, ...) et permettront d'analyser les interactions matrices/eaux interstitielles et les processus géochimiques d'AOM mises en jeu dans la colonne sédimentaire. Par ailleurs, des analyses isotopiques ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  et  $\delta\text{D-CH}_4$ ) serviront pour étudier les origines du méthane présent dans la zone étudiée.

Les données géologiques et géophysiques (sismiques) disponibles sur la zone d'étude aideront fortement à la compréhension des processus de migration du méthane, de la distribution des hydrates et à l'identification des zones de stabilité (ZSHG) et d'occurrence (ZOHG) des hydrates de gaz, et la quantification des hydrates présents dans cette zone.

En somme, toutes ces données physico-chimiques, géochimiques, géologiques et géophysiques associées permettront de mieux cerner l'impact des sédiments argileux sur la formation des hydrates de méthane, de décrire la dynamique du système à hydrate dans le secteur roumain, et de calculer le volume de gaz piégé au sein de ces accumulations d'hydrates.





# **Chapitre 2 : Méthodologie et techniques expérimentales**





Ce chapitre est consacré au développement des techniques expérimentales utilisées et des méthodes mise en œuvre pour atteindre les objectifs de thèse énumérés dans le chapitre précédent. Il commence par la description des expériences haute-pression de formation d'hydrates de méthane réalisées en laboratoire dans des matrices sédimentaires synthétiques et naturelles. Dans un second temps, l'ensemble des prélèvements et analyses géochimiques, effectués au cours et suite à la campagne océanographique GHASS2 dans le secteur Roumain de la mer Noire, seront exposés et explicités. Une troisième et dernière partie sera dédiée aux analyses microscopiques par spectroscopie Raman réalisées sur les hydrates de gaz synthétiques et naturels de la mer Noire.

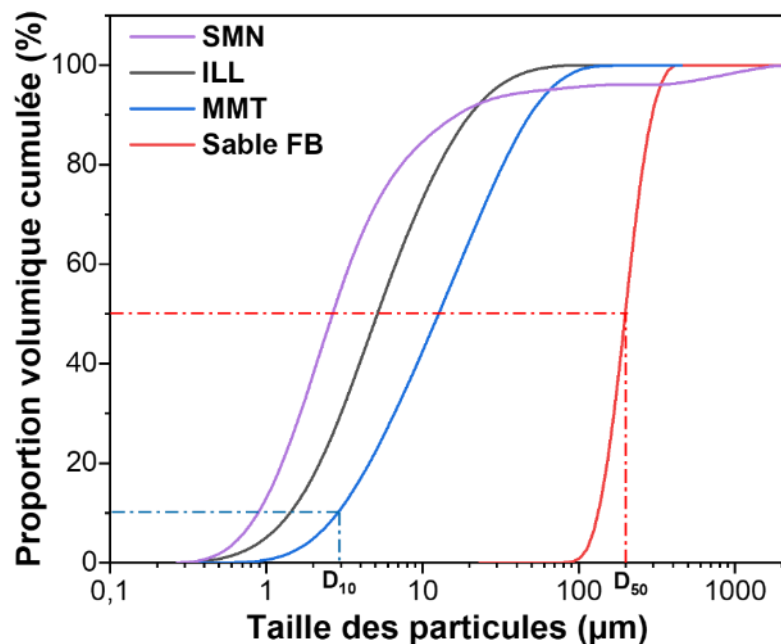
## **I. Expériences de synthèse d'hydrates de méthane sédimentaires en laboratoire**

### **a. Matériel et caractérisation des matrices sédimentaires**

Le gaz utilisé dans toutes les expériences est du méthane, fourni par Air Liquide avec une pureté de 99,995%. De l'eau déminéralisée (18 M $\Omega$  cm à 25 °C) et dégazée par ébullition a également été utilisée. Quatre matrices sédimentaires ont servi à la réalisation des expériences : du sédiment naturel (SMN) échantillonné de la carotte à hydrates GAS-CS14 collectée lors de la campagne GHASS, et trois matrices commerciales dont le sable de Fontainebleau (FB) des laboratoires Humeau (France), de l'argile riche en illite (également appelée ILL dans la suite du texte) fournie par Argiletz Laboratoires (France) et de l'argile riche en montmorillonite K10 (appelée MMT ci-après) de Sigma Aldrich.

Les analyses minéralogiques de ces matrices ont été effectuées par diffraction des rayons X (décrite brièvement dans la section II de ce chapitre) et sont résumées dans le tableau 2.1. Le sédiment SMN est constitué de 61% d'argile et 12% de quartz, la proportion restante étant partagée entre les feldspaths et la calcite. Sa fraction argileuse est dominée par l'illite (71%), suivie par la kaolinite (19%). La matrice ILL montre une composition globale presque similaire à celle de SMN avec ~ 60% d'argile et 29% de quartz, et la MMT est quant à elle composée d'environ 66% d'argile et 20% de quartz. Leurs fractions argileuses sont respectivement constituées de 77% d'illite et 82% de smectite. Le sable FB, composée entièrement de quartz, est caractérisé par des grains de taille comprise entre 80 et 450  $\mu$ m (Figure 2.1). Les matrices argileuses ont des particules de taille allant de 0,3  $\mu$ m à 80  $\mu$ m (taille moyenne de 5  $\mu$ m), et de 0,6  $\mu$ m à 100  $\mu$ m (diamètre moyen de 12,7  $\mu$ m) pour la ILL et la

MMT, respectivement (Figure 2.1 et Tableau 2.1). Cette distribution de la taille des grains a été obtenue grâce à un diffractomètre laser Malvern Mastersizer 3000.



**Figure 2.1:** Distribution granulométrique du sable de Fontainebleau, des matrices argileuses (ILL et MMT) et du sédiment naturel (SMN), déterminée par diffraction laser.  $D_{10}$  et  $D_{50}$  ( $D_{moyen}$ ) sont respectivement, les tailles de grains en dessous desquelles se trouvent 10% et 50% du volume total de l'échantillon.

Outre la minéralogie et la distribution granulométrique, d'autres propriétés caractéristiques de ces matrices sédimentaires, utiles à la compréhension de leur influence sur la formation des hydrates de méthane ont été déterminées.

La perméabilité représente l'aptitude d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz). Elle est proportionnelle à la conductivité hydraulique ( $K$  en  $m.s^{-1}$ ), qui a été déterminée pour le sable FB en utilisant l'équation de Hazen. Celle-ci convient pour les sédiments à grains grossiers (Holtz et al., 2011):

$$K = C_H \times D_{10}^2 \quad (2.1)$$

$C_H \sim 100 \text{ cm.s}^{-1}$  est le coefficient empirique de Hazen et  $D_{10}$  est la taille des particules pour laquelle 10% de l'échantillon de sable possède une granulométrie inférieure (Figure 2.1 et Tableau 2.1). Pour les matrices argileuses caractérisées par des grains fins, la conductivité hydraulique a été obtenue par la réalisation d'essais œdométriques au laboratoire de

géotechnique de l'Ifremer. Ces tests ont été effectués selon la méthode standard D5856-15 de l'*American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2007). Brièvement, l'expérience consiste à mesurer l'écoulement ou le drainage unidimensionnel de l'eau en fonction du temps, dans un échantillon de sédiment totalement saturé en eau et soumis à une charge verticale constante. Les valeurs de conductivité hydraulique déduites de ces tests sont consignées dans le tableau 2.1 ci-dessous.

En plus, la surface spécifique de nos matrices a été déterminée avec la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) par des mesures d'adsorption d'azote sur un instrument Micromeritics ASAP 2010 de l'Institut des Sciences Moléculaires.

**Tableau 2.1:** Principales propriétés des matrices sédimentaires utilisées dans cette étude

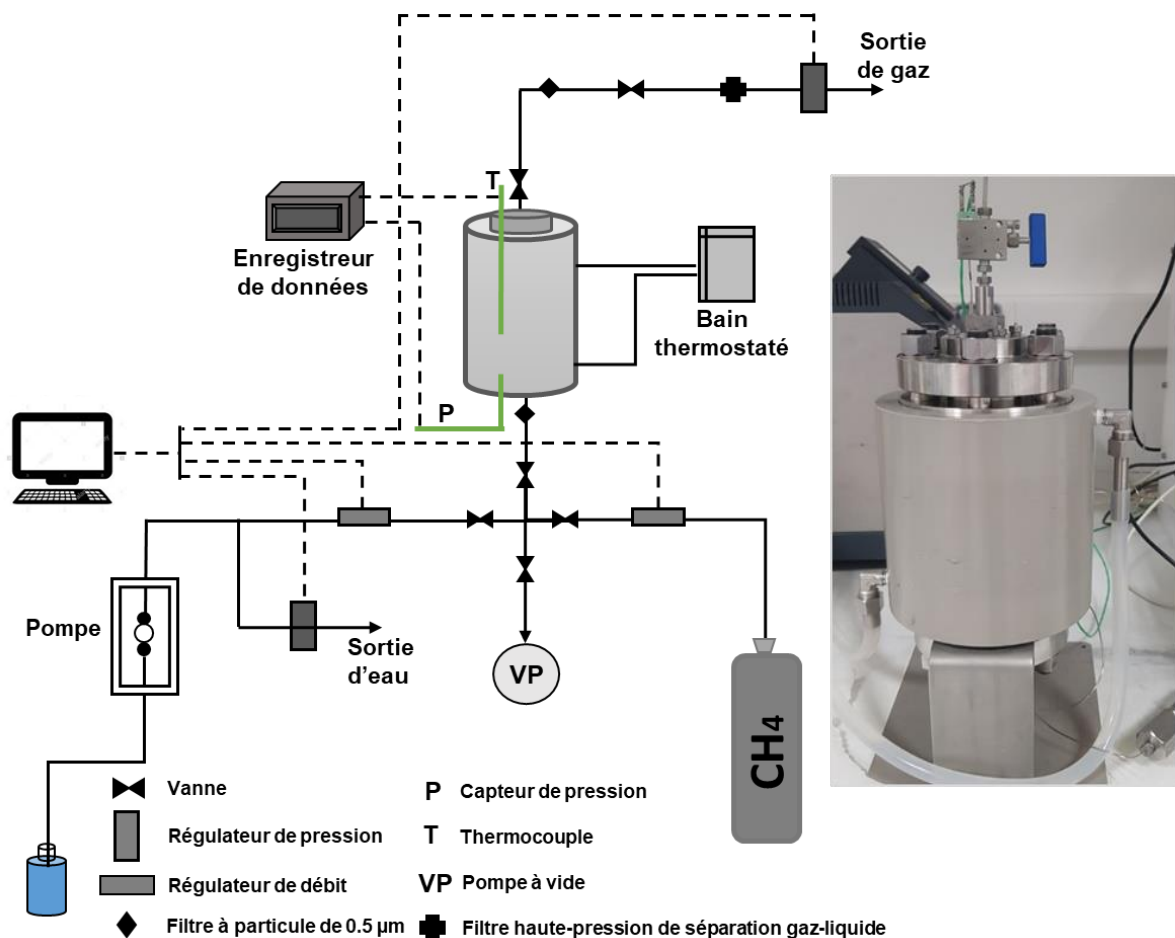
Propriétés	ILL	MMT	Sand FB	SMN
Distribution granulométrique	0,3–80 µm	0,3–80 µm	80–450 µm	0,3-168 µm
D <sub>10</sub>	1,6 µm	3,2 µm	147 µm	0,98 µm
D <sub>50</sub>	5,3 µm	12,7 µm	212 µm	2,93 µm
D <sub>90</sub>	22,3 µm	51 µm		17,2 µm
Coefficient d'uniformité	4,53	5,93	1,55	$C_u = D_{60}/D_{10}$
Surface Spécifique (Ss)	66,4 m <sup>2</sup> /g	240,8 m <sup>2</sup> /g*	0,03 m <sup>2</sup> /g	63,1 m <sup>2</sup> /g
Minéralogie globale				
Quartz	29%	20%	100%	12%
Clays	56%	66%		61%
Calcite	13%	-		5
Gypse	1%	-		-
Feldspaths	-	14%		14%
Fraction argileuse				
Smectite	< 5%	82%		<5%
Illite	77%	15%		71
Kaolinite	17%	< 5%		19
Chlorite	< 5%	< 5%		8
Conductivité hydraulique (K)	$2,37 \times 10^{-10}$ m/s	$1,53 \times 10^{-8}$ m/s	$3,0 \times 10^{-5}$ m/s	-

\* La Ss du sable a été calculée par la formule  $Ss = 6/(Gs \times \rho_{eau} \times D_{50})$  (Santamarina et al., 2001).  $C_u = D_{60}/D_{10}$

## b. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé a été conçu afin de simuler au mieux les processus de transport vertical de gaz dans les environnements sédimentaires naturels (Ruffine, 2015). Il permet de former de

petites carottes sédimentaires à hydrates, et d'étudier les propriétés cinétiques et thermodynamiques qui régissent leur formation et leur décomposition. Ainsi, l'influence de certains facteurs tels que le débit de gaz et son mode de transport, le degré de saturation en eau, la minéralogie et la taille des particules sédimentaires sur la cinétique de formation des hydrates de gaz, peut être investigué. Ces carottes peuvent également être récupérées pour décrire par inspection visuelle la morphologie des hydrates formés en relation avec la nature minéralogique de la matrice utilisée. La stratégie de conception de l'appareil est détaillée par Ruffine (2015).



**Figure 2.2:** Schéma du dispositif expérimental pour la synthèse de carottes à hydrates. L'image à gauche est une photographie de la cellule haute pression.

Le diagramme schématique du dispositif expérimental est montré par la Figure 2.2. Le dispositif est constitué d'une cellule cylindrique haute pression en acier inoxydable (316-L) fabriquée par Top Industrie France. Avec une hauteur de 17 cm et un diamètre interne de 6 cm (pour un volume de ~508 mL), la cellule peut être utilisée pour des pressions allant jusqu'à 220 bar et pour des températures allant de 253 K à 373 K. La cellule est fermée de façon hermétique

pour assurer son étanchéité grâce à deux brides disposées à ses extrémités. Le système est également muni d'une enveloppe thermique connectée à un bain thermostaté Ministat 230 (Huber), et ce dernier assure la régulation thermique du système. Un thermocouple de type K et de 15 cm de long avec une incertitude de  $\pm 0,2$  K, inséré dans la bride supérieure permet de mesurer la température pendant les expériences. La pression dans la cellule est mesurée par un capteur de pression WIKA d'une incertitude de 0,2 bar, situé sur la bride inférieure de la cellule. Ces deux capteurs sont connectés à un enregistreur Eurotherm Chessel 6100E qui permet l'acquisition en continue de données à la fréquence choisie.

Les fluides (eau et méthane) sont injectés dans la cellule à l'aide d'un ensemble de régulateurs Bronkhorst et via un système de tiges capillaires de diamètre 1/16'' (Figure 2.2). La cellule est alimentée en méthane à l'aide d'un régulateur de débit Bronkhorst F231M, relié à une bouteille de méthane, et pouvant opérer sur une gamme de débits allant de 10 à 500 mLn/min, avec une précision de 0,1% de la pleine échelle. Un autre régulateur de pression Bronkhorst P532C associé à un séparateur liquide-gaz, est connecté au-dessus de la cellule haute-pression et permet de mesurer la pression en aval de celle-ci. L'injection de l'eau dans la cellule est également contrôlée par un débitmètre massique Coriolis M12 opérant dans une gamme de débit allant de 0,05 à 2,5 g d'eau/min, et avec une précision supérieure à 0,2% de la pleine échelle. Ce débitmètre est couplé à une pompe haute-pression Eldex Opto qui peut être utilisée jusqu'à 413 bar et pour des débits de 0,002 à 2,5 mL/min. Un régulateur de pression permet de s'assurer que l'eau est injectée à une pression ne dépassant pas 200 bar, pression maximale du débitmètre M12, Si cette dernière est dépassée, le régulateur s'ouvre afin de dissiper la pression.

Les logiciels Bronkhorst Flow DDE, Flow View et Flow Plot, installés sur un ordinateur connecté au système, permettent l'enregistrement des données fournies par tous les régulateurs de débit et de pression.

### **c. Procédure expérimentale de formation des hydrates**

#### **i. Préparation des matrices et des carottes sédimentaires**

Dans le but d'étudier l'influence de la minéralogie de la matrice sédimentaire sur la formation des hydrates de méthane, nous avons préparé les carottes à partir des matrices suivantes :

- Le sable FB;

- Différents mélanges argile/sable (ILL/sable et MMT/Sable) avec une teneur en argile allant jusqu'à ~60% ;
- Différents mélanges ILL/MMT à 60% d'argile ;
- Le sédiment naturel SMN de la mer Noire.

Les mélanges ont été préparés par pesée en tenant compte du fait que les matrices argileuses ILL et MMT ne sont pas entièrement composées d'argile (Tableau 2.2). Ainsi les proportions de chaque composant des mélanges (ILL/sable, MMT/sable et ILL/MMT) ont été déterminées en fonction de la teneur en argile souhaitée. Les rapports massiques ILL ou MMT/sable ainsi que les teneurs en argile correspondantes sont indiqués dans le tableau 2.2 ci-après.

**Tableau 2.2:** Composition des différents mélanges argile/sable utilisés pour les expériences

	Mixtures		Minéralogie		
	Matrice argileuse (%)	Sable FB (%)	Argiles (%)	Quartz (%)	Calcite (%)
<b>Sable FB</b>	0	100	-	100	-
<b>ILL/Sable</b>	17,9	82,1	10,0	87,3	2,3
	35,7	64,3	20,0	74,6	4,6
	71,4	28,6	40,0	49,3	9,3
	100	0,0	~60	29,0	13,0
<b>MMT/Sable</b>	15,2	84,8	10,0	87,6	-
	90,9	9,1	~60	25,5	-
	ILL (%)	MMT (%)	Illite (%)*	Smectite (%)*	Kaolinite (%)*
<b>MMT/ILL</b>	90,0	10,0	70,8	10,9	15,5
	70,0	30,0	58,4	26,7	12,5
	47,0	53,0	44,1	44,9	9,1

\* Les proportions indiquées ici représentent la minéralogie de la fraction argileuse calculée à partir de la composition originale des matrices (Tableau 2.1).

Une fois la matrice préparée, elle est introduite soit par gravité dans la cellule haute pression, soit dans une cellule cylindrique en aluminium qui est ensuite insérée dans la cellule haute pression (Figure 2.3). On peut donc considérer que la matrice sédimentaire est non consolidée et soumise à une contrainte effective très faible ou pratiquement nulle (seulement l'effet de son poids propre). La cellule en aluminium a une hauteur de 14 cm et un diamètre intérieur de 5,6 cm (Figure 2.3). Ses couvercles, situés aux deux extrémités, sont perforés pour permettre l'injection aisée du gaz et de l'eau. En plus, deux pierres poreuses de 6 mm d'épaisseur, en contact avec les couvercles, sont utilisées pour favoriser une distribution

homogène des fluides dans l'ensemble de la matrice. La cellule en aluminium remplie et fermée est insérée dans la cellule haute pression, qui est ensuite fermée par la bride prévue à cet effet.



**Figure 2.3:** Images de la cellule en aluminium utilisée pour la préparation des carottes sédimentaires.

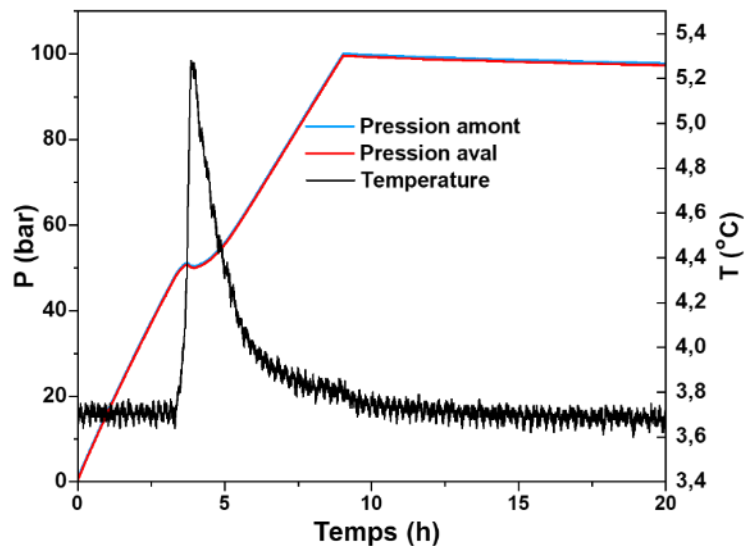
## ii. Injection des fluides et formation des hydrates de méthane

Après son remplissage par la matrice, la cellule est évacuée par application d'un vide de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-6}$  bar afin d'éliminer toute poche d'air résiduelle de la matrice. L'eau est ensuite injectée à 293,15 K avec un débit constant au centre de la bride supérieure de la cellule, pour une distribution optimale dans la matrice. En raison de la grande différence de perméabilité entre les matrices (Tableau 1) et suite à plusieurs tests, le débit d'injection de l'eau choisi est de 2,5 et 0,5  $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$  pour le sable et les matrices riches en argile, respectivement. Les volumes d'eau à injecter sont préalablement déterminés en fonction de la saturation en eau souhaitée dans la matrice (section iii). Le suivi de la quantité d'eau injectée se fait grâce au logiciel Bronkhorst FlowView associé au débitmètre Coriolis M12. Cette quantité d'eau injectée est recalculée par pesée de la bouteille contenant l'eau avant et après l'injection. Une fois l'injection terminée, le système est laissé à 293,15 K pendant 24 heures pour s'assurer qu'il n'y a plus de mouvement gravitaire de l'eau dans la matrice.

La température du bain thermostaté est réglée avant l'injection du méthane pour maintenir la cellule haute-pression à 277 K. Une fois la stabilité thermique atteinte (en 4h minimum), le méthane est injecté par le dessous de la cellule (Figure 2.4) à un débit constant de 57  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , jusqu'à ce que le système atteigne la pression de la bouteille de gaz (~110 bar). Pendant l'injection de méthane, la température ainsi que les pressions en amont et en aval de la cellule sont enregistrées toutes les 10 secondes. La formation des hydrates est détectée à partir d'une chute de pression (souvent caractérisée par un changement de pente de la courbe



d'évolution de la pression en fonction du temps) associée à une augmentation soudaine de la température due à la nature exothermique de la formation des hydrates (Figure 2.4). L'injection de gaz est arrêtée lorsque la pression reste stable pendant au moins 15 heures afin de garantir l'achèvement de la formation d'hydrates.



**Figure 2.4:** Exemple de profils d'évolution de la pression et de la température en fonction du temps. Les pressions amont et aval sont mesurées respectivement en bas et au sommet de la carotte.

A la fin de chaque expérience, la cellule est rapidement dépressurisée avant de récupérer la carotte à hydrates synthétisée. La carotte est coupée longitudinalement immédiatement après la récupération pour l'observation de la morphologie des hydrates, puis stockée dans l'azote liquide à 77 K. Des sous-sections transversales sont réalisées ultérieurement afin de prélever des échantillons spécifiques pour leur analyse par spectroscopie Raman (section III).

#### d. Séries d'expériences

Trois séries d'expériences ont été réalisées :

- (1) La première série a été consacrée à l'étude de l'effet de la teneur en argile sur la formation des hydrates. Les expériences ont été réalisées avec les mélanges argile/sable citées plus haut, à différentes teneurs en argile et partiellement saturés en eau. Pour cette série, il a été injecté un volume d'eau constant, correspondant à un taux de saturation de

~55% lorsque la matrice utilisée est composée uniquement de sable de Fontainebleau, Ce volume d'eau ( $V_w$ ) est calculé comme suit :

$$V_w = S_w \times V_V \quad (2.2)$$

$$V_V = V_{\text{cell}} - V_S - 2V_{\text{pp}} \quad (2.3)$$

Où  $S_w$  est la saturation en eau,  $V_{\text{cell}}$  (mL) est le volume effectif de la cellule d'aluminium,  $V_V$  (mL), le volume des vides,  $V_{\text{pp}}$  (mL) est le volume de la pierre poreuse et  $V_S$  (mL) est le volume du sable calculé à partir de la densité des grains de sable ( $\rho_s = 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ ). L'équation (2.3) n'est utilisée que pour déterminer le volume des vides dans le sable.

Le sable et les matrices riches en argile (ILL et MMT) n'ayant pas la même densité ni la même porosité, la saturation en eau réelle des mélanges argile/sable a été recalculée après l'injection de l'eau. Elle est déterminée à partir de leur porosité estimée ( $n$ ), en utilisant les relations entre paramètres géométriques des sol (Das, 2008; Holtz et al., 2011) :

$$e \times S_w = G_s \times \omega \quad (2.4)$$

$$e = \frac{n}{1-n} \quad (2.5)$$

La porosité est déduite à partir des équations 2.4 et 2.5 :

$$n = \frac{\omega}{\omega + \frac{1}{G_s}} \quad \text{pour } S_w = 100\% \quad (2.6)$$

$G_s$  (2,66) est la densité spécifique des grains du sol,  $e$  est l'indice des vides,  $\omega$  est la teneur en eau correspondant à une saturation en eau de 100%. Elle est obtenue à partir de la différence de masse avant et après le séchage d'un échantillon de la matrice entièrement saturée d'eau.  $\omega = m_w/m_m$ ,  $m_w$  et  $m_m$  étant les masses d'eau et de la matrice sèche, respectivement.

Les valeurs de porosité ainsi calculées sont de 0,47, 0,52, 0,58 et 0,63 pour les mélanges ILL/sable avec 10%, 20%, 40% et ~60% d'argile respectivement, et 0,74 pour le mélange MMT/sable à 60% d'argile. Ces valeurs sont utilisées pour obtenir le volume des vides ( $V_v = n \times V_{\text{cell}}$ ), qui permet ensuite de calculer la saturation en eau à l'aide de l'équation (2.2).

(2) La deuxième série d'expériences visait à examiner conjointement l'effet de la saturation en eau et du type d'argile sur la formation des hydrates. Elles ont été réalisées uniquement avec les matrices à ~60% d'argile (Tableau 2.2), mais avec différentes saturations en eau variant de 40% à 82% pour l'ILL et SMN, et de 35% à 100% pour la MMT.

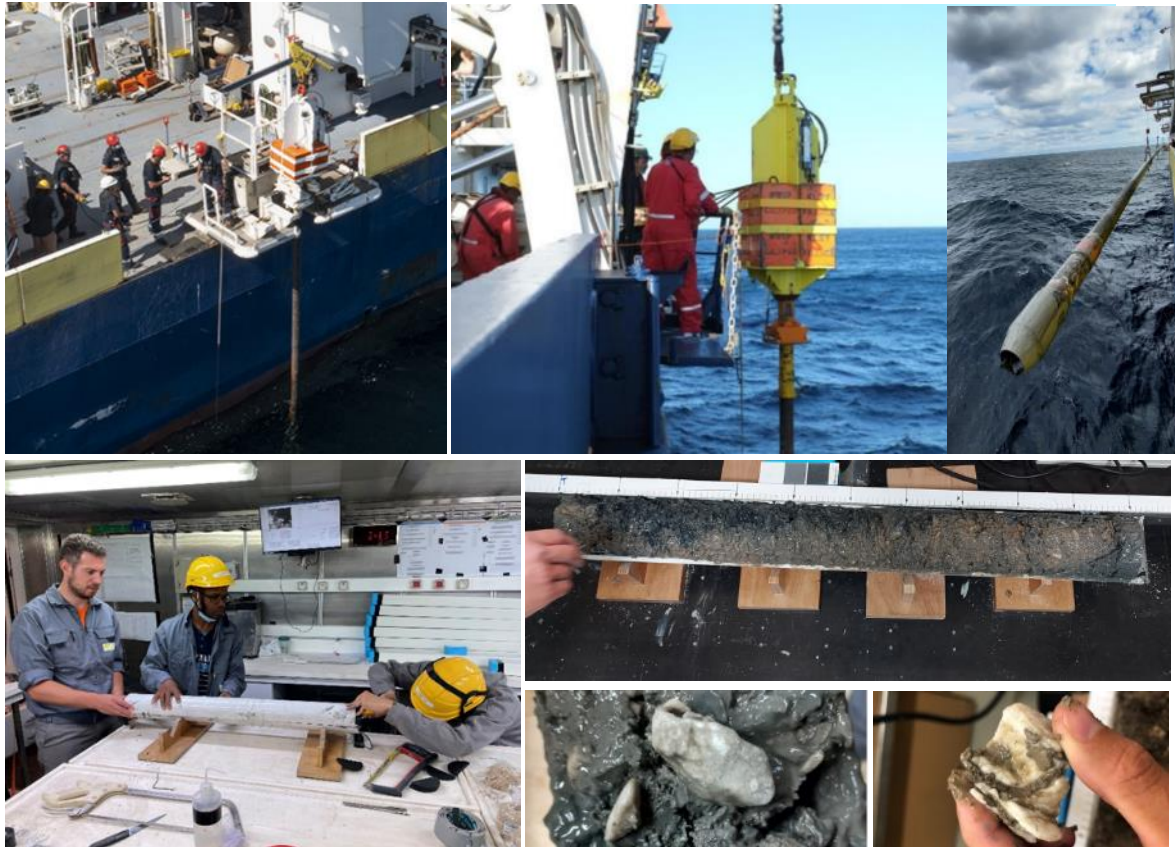
(3) La troisième série a été réalisée à 75 % de saturation en eau avec trois mélanges MMT/ILL avec des rapports 10/90, 30/70 et 53/47 (Tableau 2.2), respectivement.

## **II. Prélèvements, mesures *in situ* (Mer Noire) et analyses géochimiques**

### **a. Opérations de carottage et d'échantillonnage à bord du N/O Pourquoi pas ?**

La campagne d'exploration GHASS2 (2021) s'est déroulée à bord du navire Pourquoi pas ? et fait suite à celle de 2015 (GHASS). Elle a eu pour objectif général d'étudier l'ensemble du cycle du méthane du système à hydrates de la marge continentale Roumaine de la mer Noire (Figure 1.23, chapitre I). En s'appuyant sur une investigation multidisciplinaire, la campagne s'est focalisée sur la distribution régionale des dépôts d'hydrates de gaz dans le secteur Roumain, ainsi que sur leur relation avec les chemins de migration des fluides dans les sédiments. A cette fin, des opérations de carottage ont été entreprises sur l'ensemble de la zone investiguée entre 100 et 1500 m de profondeur d'eau (Riboulot et al., 2021). Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux carottes destinées à des études géochimiques incluant les carottes contenant des hydrates de gaz, récupérées sur un site spécifique mis en évidence en 2015. Le détail de la localisation des carottes est donné dans le chapitre 5.

Le carottage consiste à récupérer des échantillons du sous-sol marin à l'aide d'un carottier (Figure 2.5), en vue d'obtenir un cylindre de sédiments appelé carotte, pour y collecter des informations géologiques. En fonction de l'objectif du prélèvement et de la nature des sédiments, les carottes ont été récupérées soit à l'aide du carottier Calypso à piston de longueur variable, soit au moyen d'un carottier gravitaire de 6 m de long. Ce dernier a été utilisé sur le site où les hydrates de gaz sont présents dans les sédiments superficiels, car il permet une récupération très rapide et un échantillonnage efficace des hydrates à partir de sédiments le moins perturbés possible (Ruffine et al., 2018). Le Calypso a été utilisé pour la collection d'autres carottes ayant des longueurs de plusieurs dizaines de mètres. Au total, 10 carottes dédiées aux études géochimiques, dont 3 à hydrates, ont été récupérées au cours de la campagne GHASS2.



**Figure 2.5:** Opérations de carottage à bord du Pourquoi pas?, ouverture des carottes et photographies d'échantillons d'hydrates de gaz récupérés

Une fois la carotte sur le pont du bateau, une série de prélèvements est séquentiellement effectuée pour collecter les hydrates de gaz (lorsque la carotte s'y prête), les eaux interstitielles et des sédiments. Les objectifs, les méthodes et les outils des différents échantillonnages réalisés et résumés sur la figure 2.7, sont décrits ci-dessous.

**Les hydrates de gaz :** lorsque les carottes gravitaires contiennent des hydrates, elles sont immédiatement coupées en sections de 1 m de long, puis ouvertes en deux afin de prendre des photos du contenu et de collecter les hydrates à différentes profondeurs (Figure 2.5). Ces derniers ont été échantillonnés avec une résolution de ~10 à 30 cm. Une partie des échantillons a été conservée dans de l'azote liquide à 77K en vue d'une analyse postérieure par spectroscopie Raman (section III), et une autre partie a été dissociée dans des flacons *headspace* (section II.b) préalablement mis sous vide. Ils serviront à la réalisation d'analyses isotopiques et de la composition moléculaire du gaz piégés dans les hydrates.

**Les eaux interstitielles :** Elles sont échantillonnées à partir de préleveurs Rhizon placés à différentes positions à l'intérieur des sections de carottes prédécoupées. Le préleveur Rhizon

(Figure 2.6) est un tube en polymère poreux hydrophile d'un diamètre intérieur de 2,5 mm et d'une longueur de 50 mm, équipé d'un filtre étroit (0,2  $\mu\text{m}$ ). Il permet d'extraire sous vide de petits volumes d'eau interstitielle de manière simple et non destructive. Les Rhizons sont pour cela connectés à des seringues de 10 et 20 mL (Figure 2.6). Avant l'échantillonnage, l'ensemble du matériel est nettoyé avec de l'eau déminéralisée.

Des volumes de 0,5 à 12 ml ont été collectés, à partir desquels un sous-échantillonnage a été réalisé pour servir à différentes analyses géochimiques à bord du bateau et au laboratoire (à terre). Les volumes d'eau prélevés ont été ainsi répartis comme suit pour ce qui concerne notre étude :

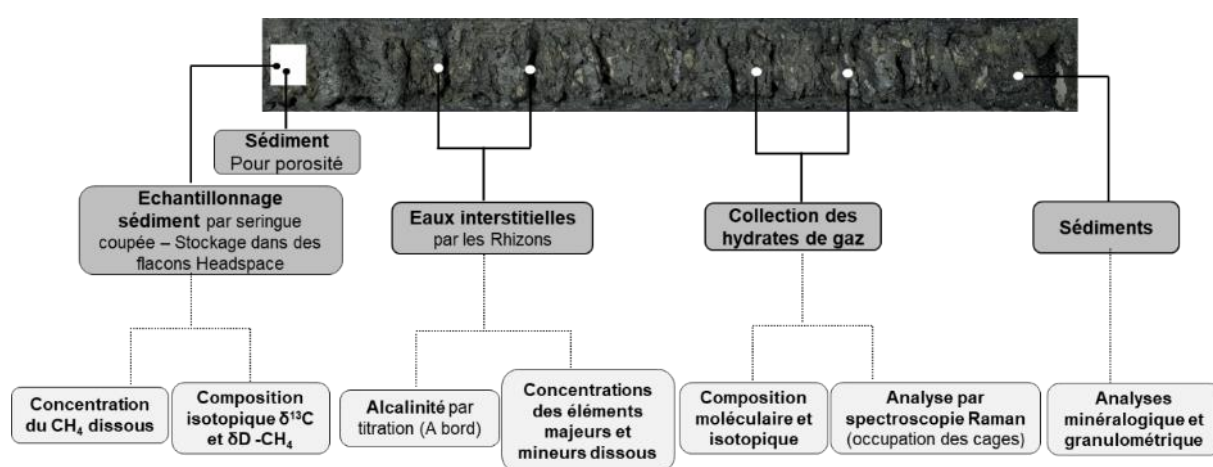
- 1 mL mis dans des flacons en plastique pour effectuer les mesures d'alcalinité à bord par titration ;
- 1 à 2 mL dans des flacons pré-acidifiés avec une solution de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  (à 10%) puis stockés à  $-20^\circ\text{C}$ , pour la mesure au laboratoire des concentrations des ions majeurs et mineurs. La pré-acidification est faite en vue d'éviter la précipitation d'éléments chimiques au fond des flacons (Schulz, 2006).
- 1 mL stocké dans des flacons en plastique également pré-acidifiés à l'acétate de zinc (25  $\mu\text{L}$  à 20%), destinés à l'analyse des concentrations en sulfures ( $\text{H}_2\text{S}$ ).



**Figure 2.6:** Illustration du prélèvement des eaux interstitielles à l'aide d'échantillonneurs Rhizon

A côté des Rhizons, un échantillonnage spécifique a été effectué afin de mesurer la concentration du méthane dissous dans les eaux porales et sa composition isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D-CH}_4$ ). Des échantillons de 3  $\text{cm}^3$  de sédiment ont été prélevés en tête et/ou au bas de chaque section, à l'aide de seringues coupées. Ils sont ensuite ajoutés dans des flacons *headspace* de 20 mL qui contiennent 5 mL d'une solution de NaOH (à 1M), afin de stopper l'activité microbienne. Les flacons scellés contenant les échantillons sont conservés à l'envers à  $4^\circ\text{C}$ .

**Les sédiments :** Ils ont été prélevés le long des carottes avec une résolution qui est généralement dictée par la lithologie des sédiments et de l'objectif d'étude. Dans le cadre de notre projet, les échantillons ont été collectés à proximité des hydrates dans la carotte, en vue d'étudier l'influence de minéralogie et de la distribution de la taille des particules sur la formation des hydrates. Les échantillons collectés sont ensuite congelés puis lyophilisés avant leurs analyses. En vue de déterminer la porosité des sédiments, des échantillons ont été récupérés sur toutes les carottes, à proximité des prélèvements à destination de la quantification du CH<sub>4</sub> dissous. La porosité a été obtenue à partir de la teneur en eau des sédiments selon la procédure décrite dans la section I.c.iii.



**Figure 2.7:** Schéma récapitulatif des échantillonnages effectués sur les carottes et les analyses géochimiques associées

## b. Analyses géochimiques

### i. Analyse minéralogique des sédiments par diffraction des rayons X (DRX)

- **Principe de la méthode**

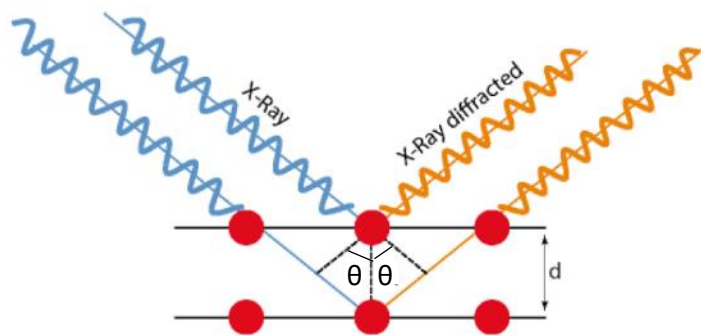
La diffraction de rayons X permet la détermination et la quantification des phases cristallines dans un matériau. La méthode générale consiste à bombarder un échantillon par des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Brindley and Brown, 1980). L'analyse des phases cristallines dans cet échantillon est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant



aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans est nommée distance inter-réticulaire (Figure 2.8). Dans le cas des minéraux argileux par exemple, cette distance représente l'espace interfoliaire (Brindley and Brown, 1980). En clair, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions des rayons émis par les atomes d'un même plan. Le faisceau de rayon X est diffracté selon la loi de Bragg (Figure 2.8) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Avec  $d$  la distance inter-réticulaire (en Å),  $\theta$  l'angle de diffraction, et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement.



**Figure 2.8:** Illustration de la loi de Bragg (modifié d'après Ruffine et al. (2018))

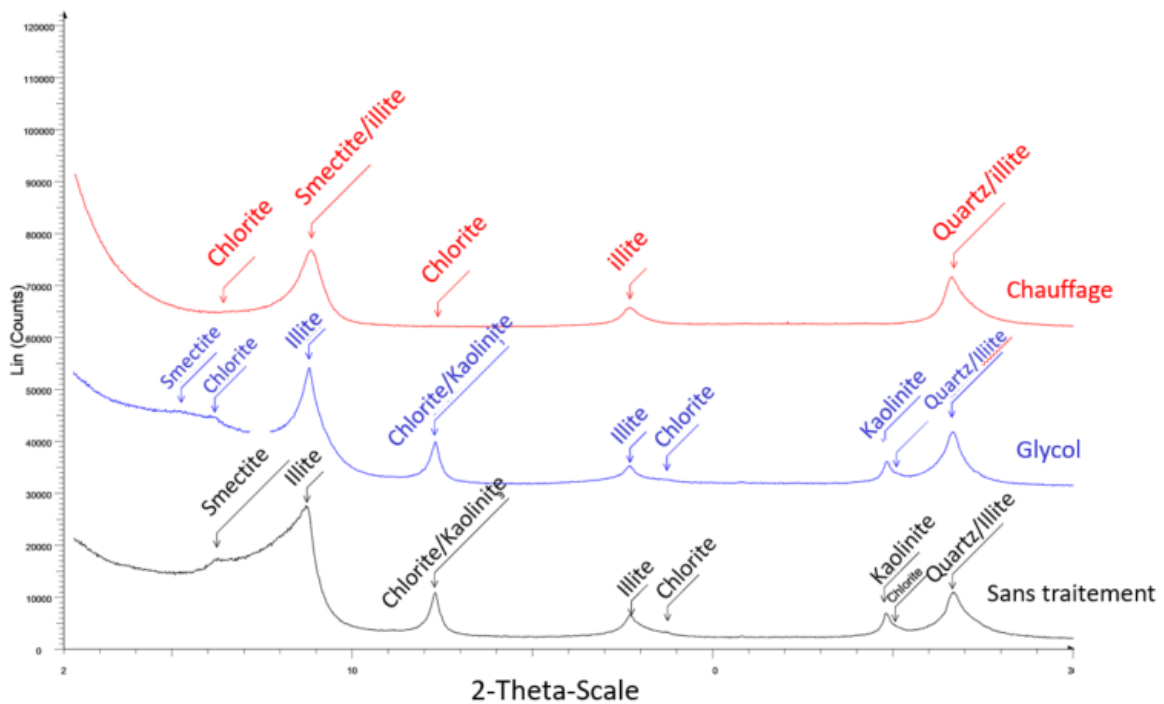
Après l'analyse, on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  (Figure 2.9) ou de la distance réticulaire  $d$  (en Å). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues.

- **Procédure d'analyse**

Les analyses par DRX des sédiments collectés en mer Noire ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance. Les échantillons séchés et broyés sont analysés en deux étapes :

- Une première phase consiste à identifier et quantifier tous les minéraux présents dans l'échantillon (feldspaths, carbonates, argiles, etc).
- Dans un second temps, l'analyse est portée sur la fraction argileuse (illite, smectite, kaolinite, etc) contenue dans l'échantillon. Pour cela, une série de préparations est

réalisée afin de séparer les argiles du reste de la matrice (Caner, 2011; Chamley, 2013; Grim, 1962). Ainsi, des traitements chimiques pour éliminer les carbonates, les oxydes de fer ainsi que la matière organique sont effectués, avant d'isoler la fraction argileuse (taille des grains  $< 2 \mu\text{m}$ ) par décantation. Ces argiles sont ensuite analysées de trois manières, car il existe des problèmes de différenciation aux RX des minéraux argileux qui ont des espaces interfoliaires proches ; ce qui se traduit par des pics de diffraction voisins (Brindley and Brown, 1980). Une première analyse se fait sans traitement et une seconde se fait après ajout d'éthylène-glycol qui a pour effet principal de gonfler les smectites, avec pour résultat un décalage du pic de la smectite sur le diffractogramme (Figure 2.9). La dernière analyse se fait après chauffage à  $490^\circ\text{C}$  afin d'identifier la kaolinite, qui perd sa structure cristalline à haute température (disparition de pics de diffraction).



**Figure 2.9:** Exemple de diffractogrammes des argiles dans trois conditions différentes d'analyse.

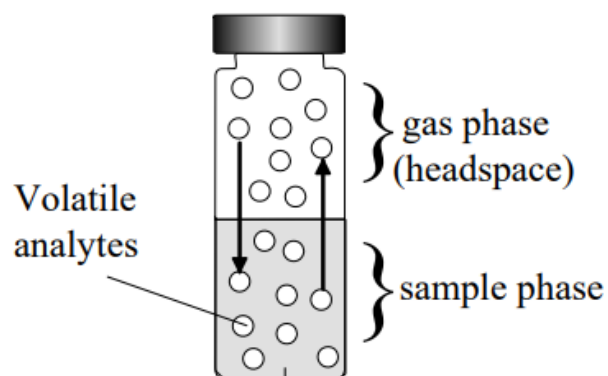


## ii. Quantification du méthane dissous et analyse du rapport isotopique du carbone stable du méthane ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ) des eaux interstitielles

Comme mentionné dans le chapitre 1, l'étude de la chimie des eaux interstitielles est très importante car ces fluides contiennent les empreintes des différents processus qui se produisent dans la colonne sédimentaire de l'environnement géologique étudié. Ainsi, la mesure de la concentration du méthane et de sa composition isotopique globale ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta\text{D}$ ) est essentielle pour comprendre les processus liés à sa production, et sa transformation incluant son stockage sous forme d'hydrates et sa dégradation par l'AOM dans les sédiments.

### • Quantification du $\text{CH}_4$ dissous

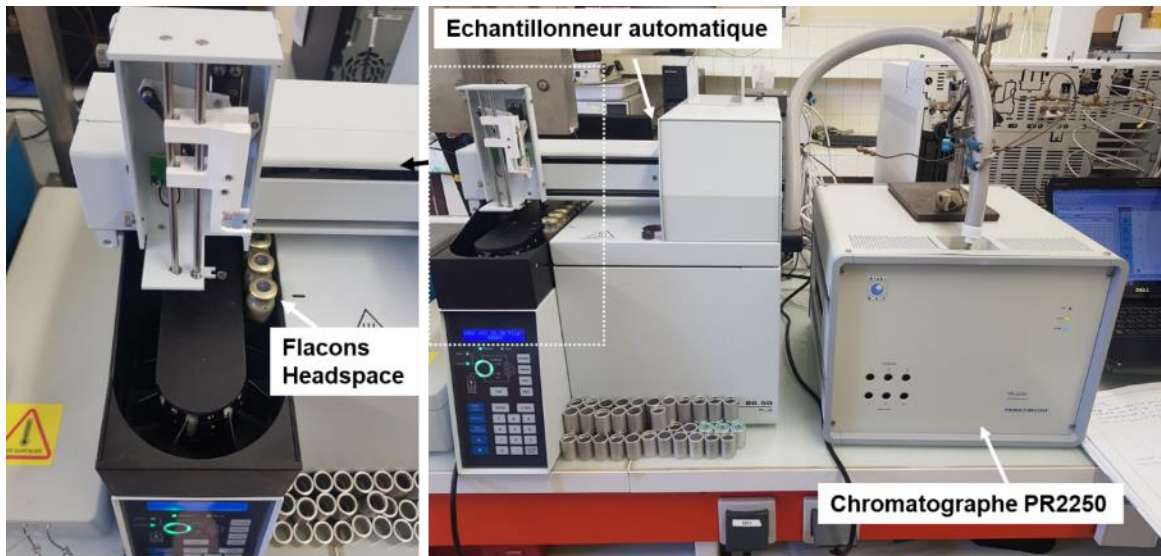
Les concentrations du  $\text{CH}_4$  dissous ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un détecteur à ionisation de flamme (FID  $\text{H}_2/\text{Air}$ ). Le chromatographe utilisé est un Perichrom PR2250 équipé d'une colonne Perichrom Porapak Q (Figure 2.11). L'analyse du méthane dissous nécessite une étape d'extraction par la technique *headspace* (espace de tête) qui consiste à créer une phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide contenue dans l'échantillon (Donval et al., 2008; Sarradin and Caprais, 1996) (Figure 2.10).



**Figure 2.10:** Illustration de la technique Headspace (Donval et al., 2008). La phase gazeuse en tête de flacon est en équilibre avec l'échantillon préalablement placé dans le flacon.

Le chromatographe est associé à un échantillonneur automatique qui permet l'injection du gaz (Figure 2.10). Il est composé d'un plateau tournant (passeur) et équipé d'un bras mécanique permettant d'amener un flacon d'échantillon dans un four où il est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 10 min, afin d'atteindre l'équilibre entre les phases liquide et gazeuse. Seule la phase gazeuse est alors prélevée, puis injectée dans la colonne du chromatographe via une ligne de

transfert reliée à un injecteur. Le gaz est enfin analysé par le détecteur FID. Avant l'analyse de nos échantillons, une gamme d'étalonnage est préalablement réalisée avec un mélange étalon CRYSTAL (Air Liquide) de CH<sub>4</sub> à 9,98% dans de l'azote. Des volumes allant de 10 à 200 µL de ce mélange sont directement injectés dans l'eau milli-Q contenue dans des flacons. La limite de détection du méthane par cette mesure est de 0,1µmol.L<sup>-1</sup> et l'incertitude sur la mesure est de 4%.



**Figure 2.11:** Chromatographe PR2250 à détecteur à ionisateur de flamme

Une fois l'analyse terminée, le pic caractéristique du méthane est intégré manuellement à l'aide du logiciel Winlab. L'air du pic permet de remonter à la concentration initiale du méthane dans l'eau interstitielle des sédiments collectés en mer Noire, selon la formule :

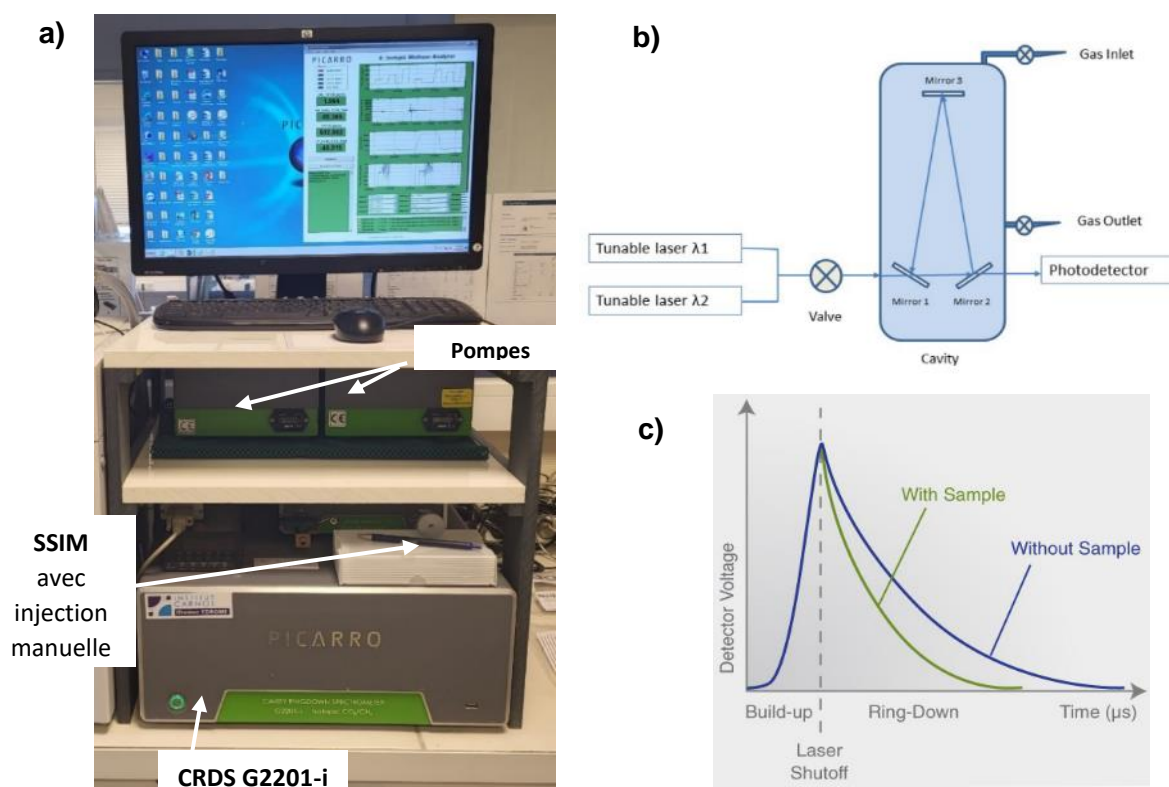
$$C = \frac{A}{x} \times \frac{V_{LS}}{n \times V_S} \quad (2.7)$$

Où C (µM ou mM) est la concentration du méthane dissous, A l'aire du pic obtenue suite à l'analyse, x est le coefficient directeur issu de la droite de calibration (gamme d'étalonnage) de l'aire des pics du méthane en fonction de la concentration, V<sub>LS</sub> le volume occupé par l'eau et le sédiment dans le flacon headspace, V<sub>S</sub> est le volume de sédiment dans le flacon et n la porosité du sédiment.

- **Analyse du rapport isotopique du carbone stable du méthane ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ )**

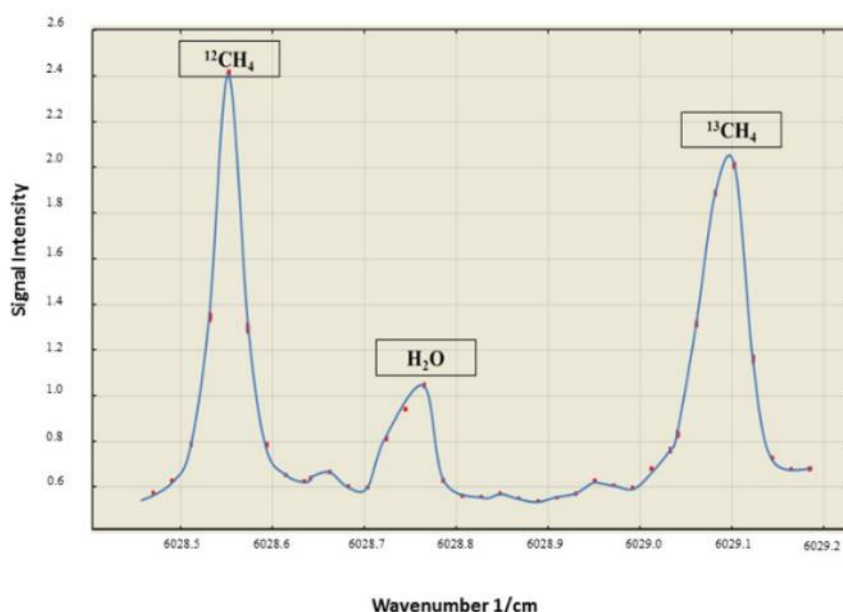
La composition isotopique du méthane a été déterminée par l'analyseur SSIM-CRDS (Small Sample Isotope Module - Cavity Ring Down Spectroscopy) (Brandily et al., 2021; Crosson, 2008) de marque PICARRO. Il permet la connaissance du rapport isotopique du carbone stable  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$ , communément appelé  $\delta^{13}\text{C}$  et exprimé en ‰ par rapport à la référence Vienna PeeDee Belemnite (VPDB). Le principe de mesure de l'appareil repose sur la capacité des molécules de gaz à absorber la lumière dans le proche infrarouge (IR) à une longueur d'onde spécifique et ceci dans une cavité optique fermée. Cette longueur d'onde est  $\lambda = 1658 \text{ nm}$  pour le  $\text{CH}_4$ .

L'analyseur est composé de quatre éléments : deux pompes pour réaliser le vide et purger le système, le SSIM permettant l'injection d'un volume du gaz à analyser (via des seringues étanches), puis son transfert vers l'analyseur CRDS (Figure 2.12). Ce dernier est quant à lui constitué de diodes laser, d'une cavité optique de grande finesse avec trois miroirs, et d'un ou plusieurs photo-détecteurs (Figure 2.12.b).



**Figure 2.12:** a) Photographie de l'appareillage SSIM-CRDS. b) Architecture pour l'analyseur G2201-i CRDS (d'après Crosson (2008)). c) Schéma du signal CRDS avec les étapes de montée (Build-up) et de descente (Ring-Down) en intensité.

Concrètement dans le processus d'analyse, le faisceau lumineux est envoyé dans une cavité contenant l'échantillon du gaz à analyser et est réfléchi par trois miroirs. Il parcourt alors environ 20 km, l'objectif étant d'augmenter l'intensité du signal lumineux avec le temps au cours d'une étape appelée "Build-Up" (Figure 2.12.c). Ensuite, le laser est éteint et l'intensité lumineuse diminue en raison des pertes résultant des réflexions à l'intérieur de la cavité, ainsi que de l'absorption par l'échantillon mesuré. Cette étape est appelée "Ring-Down" (Crosson, 2008). Le détecteur effectue en continu un balayage des pertes d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. La concentration de chaque isotope de carbone est proportionnelle à l'aire sous chaque caractéristique spectrale mesurée (Figure 2.13).



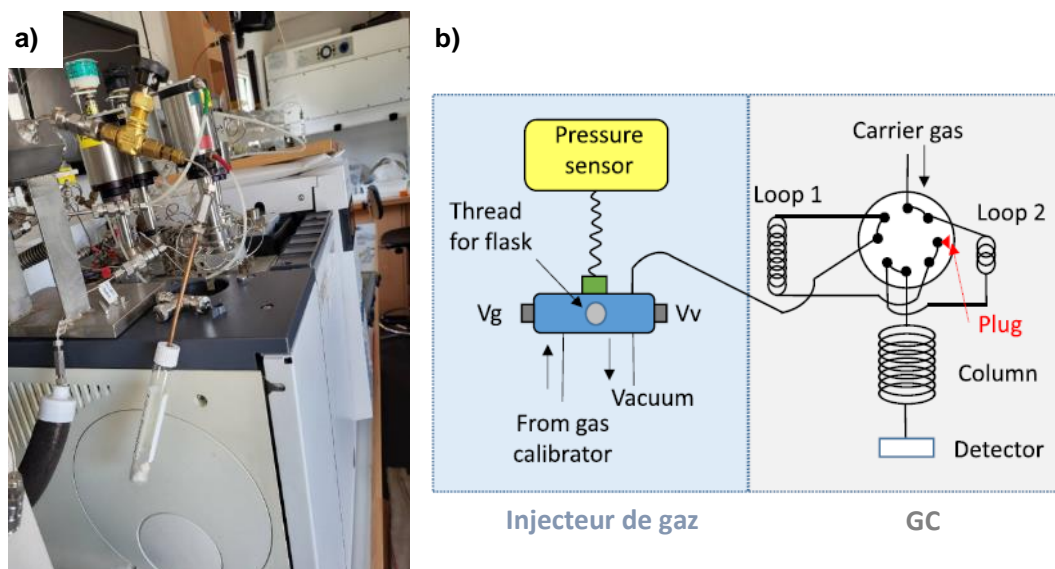
**Figure 2.13:** Exemple de Spectre donné par le CRDS montrant les pics caractéristiques du  $^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{13}\text{CH}_4$  d'un échantillon (Ruffine et al., 2018)

Avant chaque série de mesure sur nos échantillons, le CRDS est d'abord étalonné en injectant 3 répliques de 2 mL de trois standards gazeux (Isometric Instruments), ayant des valeurs certifiées de  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (-23,9‰, -54,5‰ et 66,5‰). Les valeurs obtenues par l'analyseur sur nos échantillons sont corrigées en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage en fonction des valeurs certifiées. La précision analytique des compositions isotopiques obtenues est de  $\pm 0.3\%$ . Une vérification de la dérive des mesures isotopiques au cours des analyses est également effectuée en injectant un standard certifié tous les 10 échantillons, afin de s'assurer de la constance du signal et de corriger cette dérive si besoin.

### iii. Analyses moléculaires et isotopiques du gaz stocké dans les hydrates

La composition moléculaire (hydrocarbures, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) du gaz des hydrates a été déterminée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse 7890A (Agilent). Il est équipé d'une vanne de gaz à 8 ports qui comprend des boucles d'échantillonnage de 50 µL et 1 mL, d'une colonne Porapak Q, et de deux détecteurs dont l'un à ionisation de flamme (FID) et l'autre à conductivité thermique (TCD). Le chromatographe est couplé à un système d'injection de gaz conçu au laboratoire CYBER (Figure 2.14.b) par Donval et al. (2020). Cette association offre l'avantage de régler avec précision le volume et la pression des échantillons de gaz à injecter.

Pour leurs analyses, les hydrates sont laissés en dissociation dans un flacon mis rapidement sous vide et connecté au système d'injection (Figure 2.14.a). Le gaz libéré est injecté dans la colonne à l'aide de la boucle de 50 µL à 22°C, et à une pression d'injection contrôlée par un capteur. Ces informations permettent de connaître la quantité totale (nombre de moles) de gaz dans la boucle. Les détecteurs sont étalonnés en utilisant des mélanges gazeux standards qui sont analysés dans les mêmes conditions analytiques que nos échantillons.



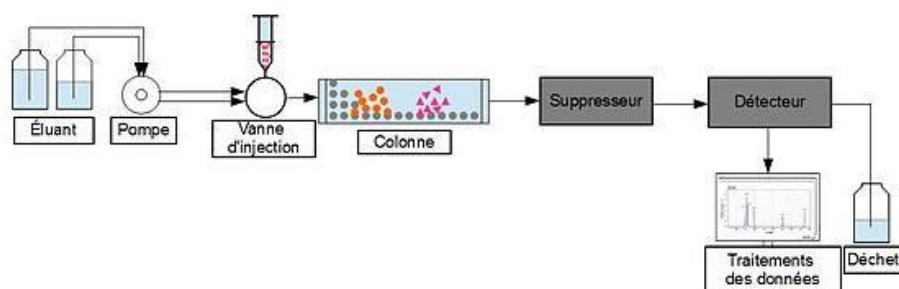
**Figure 2.14:** a) Photographie d'un flacon contenant des morceaux d'hydrates de gaz en décomposition, connecté au système d'injection. b) Diagramme schématique du système d'injection de gaz et du chromatographe 7890A (Donval et al., 2020)

La composition isotopique  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  du gaz piégé dans les hydrates a été obtenue par la même procédure décrite précédemment (section II.b.ii). Quant aux signatures isotopiques de l'hydrogène ( $\delta\text{D}$  ou  $\delta^2\text{H-CH}_4$ ), elles ont été mesurées au laboratoire Isolab (Pays-Bas).

#### iv. Analyse des éléments majeurs des eaux interstitielles par chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique reposant sur la séparation de différentes espèces ioniques en solution aqueuse à travers une colonne d'échange de cations ou d'anions, suivie d'une quantification par détection conductimétrique. Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour déterminer les concentrations en cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) et anions majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les fluides interstitiels, et établir leurs profils de concentration en fonction de la profondeur. Dans les systèmes naturels à hydrates, ceci est particulièrement utile pour étudier la distribution des hydrates disséminés qui ne sont pas visibles à l'œil nu dans les sédiments (Ruffine et al., 2018).

L'instrument utilisé est un DIONEX ICS1500 avec un générateur d'éluant et associé à un échantillonneur automatique. Il est composé d'une valve d'injection, de deux colonnes de séparation et d'un détecteur (Figure 2.14). Les deux colonnes sont nécessaires pour la séparation des espèces anioniques et cationiques. Chaque colonne contient une phase stationnaire sur laquelle les espèces ioniques sont plus ou moins retenues, et une phase mobile communément appelée "éluant". Le détecteur, en aval des colonnes, est une cellule de conductivité ionique, dont le principe repose sur le déplacement d'un courant électrique le long de la colonne sur laquelle les ions analysés sont déjà séparés. La conductivité mesurée est directement fonction de la concentration des espèces ioniques. En sortie de détecteur, un logiciel de pilotage enregistre les chromatogrammes et permet de calculer l'aire des pics, proportionnelle à la concentration.



**Figure 2.15:** Schéma du principe d'analyse par chromatographie ionique

Les échantillons d'eaux interstitielles étant trop concentrés pour être analysés directement par le chromatographe ionique, ils sont dilués afin d'éviter la saturation du détecteur. Nos échantillons ont donc été dilués 500 fois avant d'être analysés. Pour des raisons



de reproductibilité, les échantillons sont analysés 3 fois afin d'éviter les erreurs aléatoires. L'instrument est étalonné, avant chaque série de mesure, par rapport à une eau de mer standard IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Oceans), non seulement pour établir une courbe de calibration mais aussi pour détecter d'éventuelles dérives du système d'analyse.

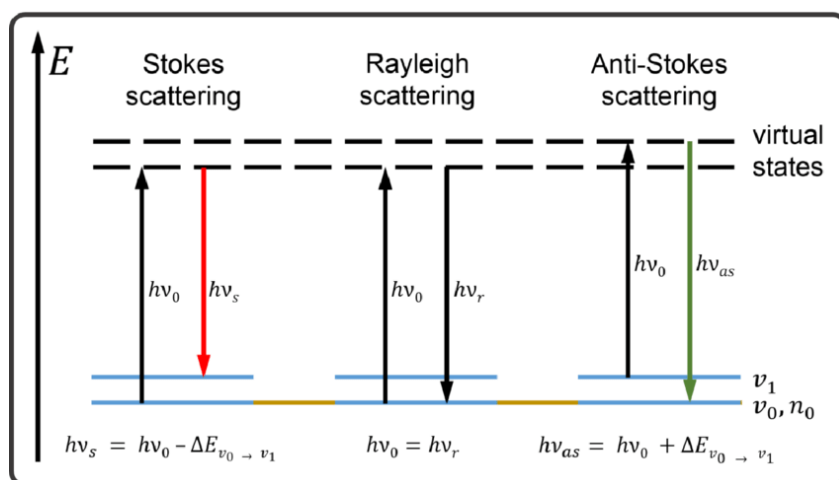
### III. Analyses par spectroscopie Raman

#### a. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse moléculaire non destructrice, basée sur le phénomène de diffusion de la lumière provenant d'une interaction rayonnement-matière. Lorsqu'une molécule est bombardée par une source lumineuse, le rayonnement est diffusé dans toutes les directions de l'espace avec une intensité totale  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  fois plus faible que l'intensité du rayonnement incident. Ce rayonnement diffusé contient des photons dont la grande majorité est à la même fréquence que ceux du rayonnement incident : il s'agit de la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh (Figure 2.16). L'infime partie de photons (0,0001%) restante est diffusée à une fréquence différente des photons excitateurs. Ce processus est appelé effet Raman ou diffusion inélastique. L'effet Raman permet de déterminer la signature de la vibration des liaisons au sein d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent. Elle est donc très adaptée à l'étude moléculaire des hydrates de gaz.

Le processus de diffusion Raman se déclenche lorsque des photons interagissent avec une molécule et entraîne une hausse virtuelle de son potentiel énergétique (Cialla-May et al., 2019). La molécule passe à un niveau d'énergie vibratoire différent de son niveau de départ, produisant un photon d'énergie différente (Figure 2.16). Cette différence de niveau d'énergie est appelée la dérive Raman (*Raman shift*). Lorsque l'énergie transmise au photon diffusé est inférieure à celle du photon excitateur, cet écart est appelé diffusion de Raman Stokes. Certaines molécules peuvent présenter un état d'excitation initial. Lorsque leur niveau énergétique virtuel augmente, elles reviennent à un niveau énergétique inférieur à l'état d'excitation initial. Cet effet est appelé diffusion anti-Stokes. En général, la probabilité d'existence d'état excité initial est très faible conduisant à une très faible amplitude des raies

anti-Stokes. En conséquence, la diffusion Stokes plus intense est utilisée pour l'étude Raman classique.



**Figure 2.16:** Représentation schématique de l'excitation des électrons et des transitions d'énergies lors de la diffusion de Rayleigh, de la diffusion Raman Stokes et Anti-Stokes

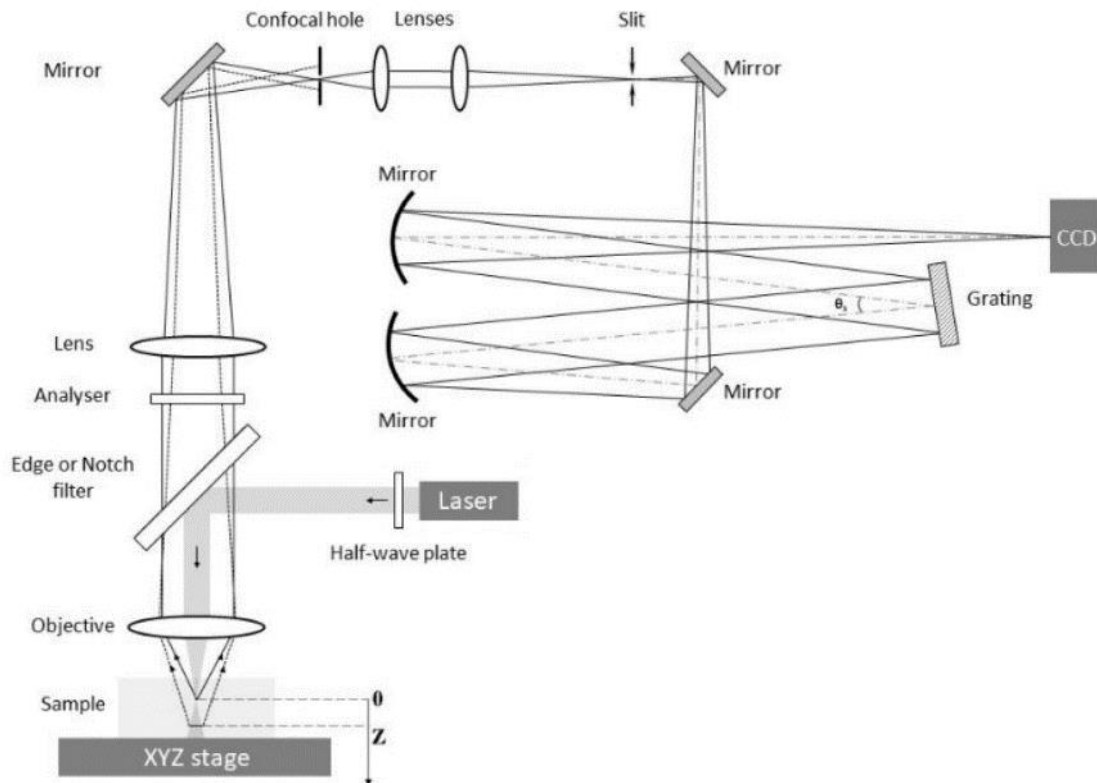
### b. Dispositif expérimental et procédure d'analyse

Le principe de fonctionnement général du spectromètre Raman consiste à focaliser (avec une lentille ou un objectif) un faisceau de lumière monochromatique (laser) sur l'échantillon à étudier, et à analyser la lumière diffusée qui est recueillie à l'aide d'une lentille et envoyée dans un système dispersif (miroirs). L'intensité des différentes longueurs d'ondes dispersées est généralement mesurée grâce à un détecteur multicanal de type CCD (« *charged coupled device* »).

Dans cette étude, nous avons utilisé un micro-spectromètre Raman, c'est-à-dire un instrument couplant un spectromètre Raman à un microscope confocal optique (Figure 2.17). L'analyse des échantillons d'hydrates synthétiques et naturels a été effectuée grâce au micro-spectromètre LabRAM HR evolution (Horiba Jobin Yvon, France). Dans son fonctionnement, un laser d'une longueur d'onde  $\lambda_0=405$  nm est focalisé sur l'échantillon grâce au microscope confocal optique pour lequel le diamètre du trou (typiquement 150  $\mu\text{m}$  ou 300  $\mu\text{m}$ ) et l'objectif ( $\times 50$ ) sont ajustés pour améliorer les résolutions radiale et axiale. Le rayonnement rétrodiffusé est transmis au spectromètre à travers un filtre Notch, qui laisse passer toutes les longueurs d'onde sauf  $\lambda_0$ . Un réseau holographique de 1800 lignes/mm a été utilisé pour obtenir une résolution spectrale de  $\sim 2,5$   $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, un détecteur CCD assure la récupération des données en transformant le signal lumineux en un signal électrique. Sur les spectres obtenus suite à une



acquisition Raman, la graduation de l'échelle des abscisses est exprimée en nombre d'onde (ou Raman shift), correspondant à l'inverse de la longueur d'onde et exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Avant l'analyse des échantillons d'hydrates, le spectromètre est étalonné avec le mode  $520,7 \text{ cm}^{-1}$  d'un échantillon de silicium.

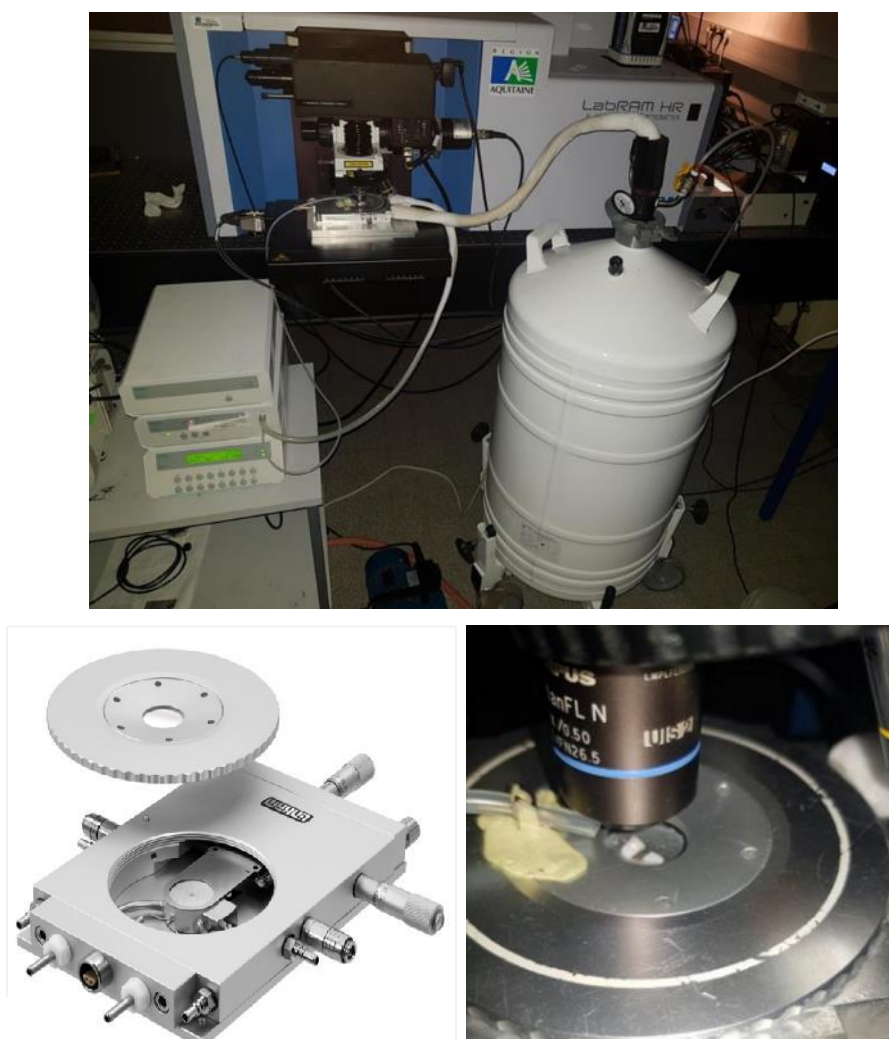


**Figure 2.17:** Représentation schématique d'un micro-spectromètre confocal Raman

L'avantage du micro-spectromètre Raman est qu'il permet d'examiner avec précision un échantillon de taille micrométrique, grâce à l'amélioration des résolutions latérales (XY) et axiales (Z). A partir du microscope confocal, il est ainsi possible d'analyser un échantillon en se focalisant sur des zones différentes et à des profondeurs variables.

Avant leur analyse, les échantillons d'hydrates sélectionnés sont d'abord broyés en morceaux de taille millimétrique. Le broyage se fait à froid sous atmosphère inerte dans de l'azote liquide, pour éviter les dépôts de condensation sur les grains d'hydrates. Ces échantillons sont ensuite transférés à froid dans une cellule Linkam (THMS600, Linkam Scientific Instruments Ltd., UK) présentée sur la figure 2.18. Pour éviter la dissociation des hydrates, la température de la cellule est maintenue à 150 K par un flux d'azote liquide apporté par un

réservoir connecté à la cellule (Figure 2.18). Ces derniers sont connectés à un système permettant de contrôler la température.



**Figure 2.18:** En haut : Image du montage expérimental pour l'analyse des hydrates montrant le spectromètre Raman, le réservoir d'azote liquide ainsi que le système de contrôle de la température. En bas : cellule Linkam contenant des morceaux d'hydrates de gaz.

La spectroscopie Raman a été utilisée dans cette afin d'étudier la variabilité du taux d'occupation des cages des hydrates synthétisées dans les différentes matrices sédimentaires décrites dans la section I, et des hydrates naturels collectés en mer Noire à différentes profondeurs. Pour ce faire, des cartographies Raman 2D ont été réalisées sur les échantillons étudiés. L'opération consiste à collecter des spectres en plusieurs points sur une surface micrométrique sondée de l'échantillon et à un pas d'acquisition donné. Pour les échantillons

d'hydrates issus des expériences en laboratoire, des cartographies sur des surfaces d'environ  $40 \times 35 \mu\text{m}^2$  ont été réalisées avec un pas d'analyse de  $4 \mu\text{m}$ . Des surfaces plus grandes allant jusqu'à  $80 \times 100 \mu\text{m}^2$  ont été sondées pour les échantillons d'hydrates naturels, en vue détecter, en dehors du  $\text{CH}_4$ , la présence potentielle de gaz mineurs encapsulés. Les spectres Raman ont été enregistrés dans une gamme allant de  $150$  à  $3880 \text{ cm}^{-1}$  et avec un temps d'acquisition de  $40$  à  $60$  secondes en deux accumulations. Par ailleurs, les analyses Raman ont servi à l'étude de la distribution des hydrates dans les matrices sédimentaires à l'échelle microscopique. Des cartographies ont donc également été faites sur des échantillons de sédiments dans lesquels les hydrates ne sont pas visibles à l'œil nu. Les résultats des analyses seront détaillés dans les chapitres 4 et 5.

Il faut ajouter que la réalisation des cartographies nécessite d'avoir une surface d'analyse plane, ce qui n'est pas toujours le cas des échantillons d'hydrates. Il est donc important de s'assurer que le faisceau laser est bien focalisé sur la surface de l'échantillon lors des balayages au cours de la cartographie. Un système de mise au point automatisé, utilisant un module dédié appelé «*ViewSharp*» développé par Horiba, permet d'estimer la topographie de l'échantillon dans la zone de surface sélectionnée avant le processus de cartographie. Il permet ainsi au faisceau laser de rester focalisé pendant toute l'acquisition de la cartographie.

### **c. Analyse quantitative : détermination du taux d'occupation des cages et de la capacité de stockage des hydrates**

Le taux d'occupation ( $\theta$ ) des cages des hydrates de méthane est la fraction des cages occupées par les molécules de méthane par rapport au nombre total de cages dans le réseau. Il peut être obtenu à partir des intensités intégrées des bandes spectrales Raman de l'hydrate de méthane (Figure 2.8). Ces pics bien connus à  $2904 \text{ cm}^{-1}$  et  $2915 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux fréquences vibrationnelles d'étirement symétrique C-H du  $\text{CH}_4$  piégé dans les grandes (LC) et de petites cages (SC), respectivement (Sum et al., 1997; Tulk et al., 2006).

En effet, l'analyse quantitative par la spectroscopie Raman est basée sur la théorie de la polarisabilité de Placzek (Pasteris et al., 1988; Wopenka and Pasteris, 1987), qui s'exprime comme suit:

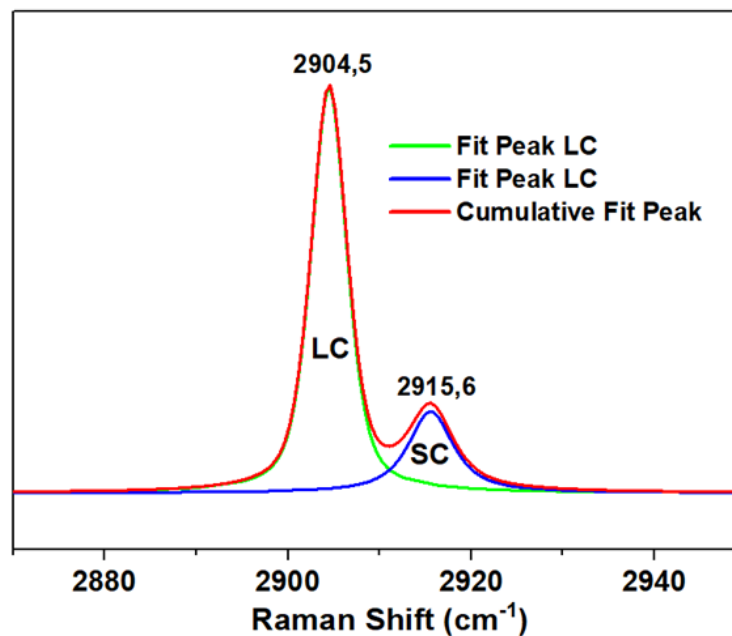
$$A_i = C_i \times \sigma_i \times F_i \quad (2.8)$$

Où  $A_i$  est l'intensité intégrée (Aire) du pic Raman caractéristique de l'espèce  $i$ ,  $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$ ,  $\sigma_i$  correspond à la section efficace de diffusion Raman, et  $F_i$  est un facteur expérimental qui dépend de l'intensité incidente, de la longueur d'onde diffusée et de facteurs géométriques associés au dispositif de mesure.

L'équation 2.8 peut être utilisée pour déterminer l'occupation relative des cages ( $\theta_{LC}/\theta_{SC}$ ) de l'hydrate de méthane, en remplaçant  $C$  par  $\theta$  et tenant en compte du fait qu'il existe 3 fois plus de grandes cages que de petites cages dans l'hydrate de structure I:

$$\frac{\theta_{LC}}{\theta_{SC}} = \frac{A_{LC}}{3A_{SC}} \times \frac{\sigma_{SC}}{\sigma_{LC}} \times \frac{F_{SC}}{F_{LC}} \quad (2.9)$$

Où  $\theta_{LC}$  et  $\theta_{SC}$  sont les taux d'occupation absolue des grandes et des petites cages, respectivement,  $A_{LC}$  et  $A_{SC}$  sont respectivement les aires des pics Raman caractéristiques des grandes et des petites cages. Ces aires sont déterminées par déconvolution des pics en utilisant la fonction de Gauss/Lorentz ou fonction voigt après une correction appropriée de la ligne de base avec le logiciel Labspec 5 (Figure 2.19).  $\sigma$  représente la section efficace de diffusion Raman pour chaque type de cage et  $\sigma_{LC}/\sigma_{SC}$  est de 0,977 pour l'hydrate de  $\text{CH}_4$  (Qin et al., 2014). Les conditions expérimentales étant identiques,  $F_{SC}=F_{LC}$ .



**Figure 2.19:** Spectre Raman de l'hydrate de méthane de  $2860 \text{ cm}^{-1}$  à  $2950 \text{ cm}^{-1}$  montrant les signatures du  $\text{CH}_4$  piégé dans les LC ( $2904 \text{ cm}^{-1}$ ) et SC ( $2915 \text{ cm}^{-1}$ ) et leur intégration grâce à la fonction Gauss-Lorentz (Voigt) du logiciel Labspec 5.

Pour calculer le taux d'occupation absolue des cages, l'occupation relative déduite des mesures Raman est couplée à la théorie thermodynamique bien connue de Van der Waals et Platteeuw, qui exprime le potentiel chimique de l'eau dans la phase hydrate (Parrish and Prausnitz, 1972; Waals and Platteeuw, 1958). Ce modèle suppose un réseau fixe de cages qui peuvent être traitées séparément des molécules de gaz invitées. Il considère les hypothèses suivantes : (1) les cages contiennent une seule molécule invitée, (2) les interactions entre les molécules invitées sont négligeables, et (3) le réseau est indépendant de la molécule invitée, c'est-à-dire que les molécules de gaz ne causent pas de distorsion de la cage. L'expression de ce modèle largement utilisée dans la littérature (Cai et al., 2022; Qin et al., 2014; Qin and Kuhs, 2013; Sloan Jr and Koh, 2007a; Sum et al., 1997) est la suivante :

$$\Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{N_e} \sum_i (n_i \ln(1 - \theta_i)) \quad (2.10)$$

où  $\Delta\mu_w^0$  est la différence de potentiel chimique de l'eau dans un réseau d'hydrate hypothétique vide et celui dans un réseau stable de glace.  $N_e$  est le nombre de molécules d'eau dans une cellule unitaire,  $n_i$  est le nombre de cages de type  $i$  et d'un taux d'occupation  $\theta_i$ .

Dans le cas de l'hydrate de méthane de structure I contenant 2 petites cages, 6 grandes cages et 46 molécules d'eau, cette équation devient :

$$\Delta\mu_w^0 = -\frac{RT}{23} 3 \ln(1 - \theta_{LC}) + \ln(1 - \theta_{SC}) \quad (2.11)$$

$\Delta\mu_w^0$  a été déterminé expérimentalement pour l'hydrate de Xénon, analogue de l'hydrate de méthane, et est égal à 1297 J.mol<sup>-1</sup> (Davidson et al., 1986b). Les taux d'occupation absolue des cages  $\theta_{LC}$  et  $\theta_{SC}$  sont ainsi obtenus en combinant les équations (2.9) et (2.11).

La capacité de stockage en gaz des hydrates (CS) ou facteur volumétrique d'expansion (FE) peut être calculée, tel que défini par Merey and Sinayuc (2016) :

$$CS = EF = \frac{M_{CH_4}}{M_{CH_4} + N \times M_{H_2O}} \times \frac{\rho_H \times V_H}{\rho_{CH_4}} \quad (2.12)$$

$$\text{Avec} \quad N = \frac{23}{3\theta_{LC} + \theta_{SC}} \quad (2.13)$$

$N$  est le nombre d'hydratation de l'hydrate de  $CH_4$ ,  $M_{CH_4}$  et  $M_{H_2O}$  (g.mol<sup>-1</sup>) sont les masses molaires de  $CH_4$  et  $H_2O$ , respectivement ;  $V_H$  est le volume unitaire de l'hydrate (1 m<sup>3</sup>) ;  $\rho_H$  et  $\rho_{CH_4}$  sont les densités de l'hydrate de  $CH_4$  (910 kg.m<sup>-3</sup>) et du gaz  $CH_4$  (0,717935 kg.m<sup>-3</sup>), respectivement, dans des conditions normales de pression et de température (0°C et 1 atm).





# **Chapitre 3 : Cinétique de formation des hydrates de méthane dans les sédiments riches en argile**





## I. Introduction

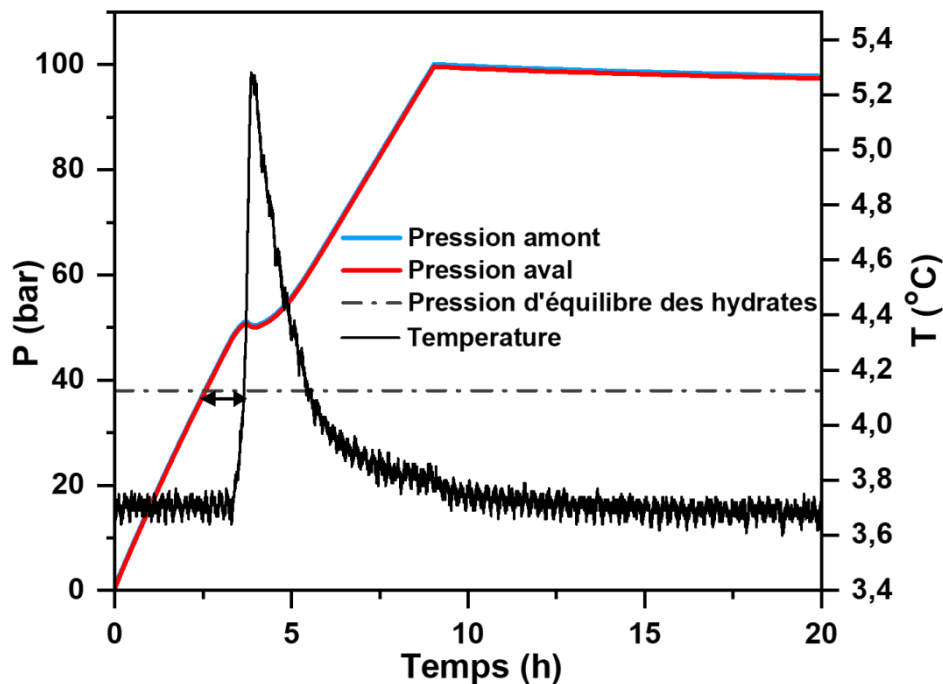
Ce premier chapitre des résultats est dédié à l'étude de la cinétique de formation des hydrates de méthane synthétisés dans des matrices sédimentaires de composition différente. Pour rappel, la cinétique de formation des hydrates concerne l'étude du temps d'induction, de la vitesse de croissance des hydrates et du taux de conversion d'eau en hydrates (détaillés dans le chapitre 1). Jusqu'à présent, l'influence de la minéralogie des sédiments sur la nucléation et la croissance des hydrates est peu claire en raison de la grande variété de sédiments naturels, et ainsi de la difficulté de concevoir des expérimentations modèles en laboratoire. Pourtant, il est essentiel d'étudier cette influence de la minéralogie pour mieux appréhender les mécanismes gouvernant la formation des hydrates dans les environnements sédimentaires naturels, et ainsi mieux évaluer la stabilité des pentes et des fonds marins, ou développer des technologies innovantes fiables pour la production des accumulations présentes au niveau des marges et du permafrost. Tel que souligné dans le chapitre 1, la majorité des études en laboratoire ont été effectués sur les hydrates de méthane en phase aqueuse, dit « *bulk* » et en présence de matrices sableuses ou de leurs analogues. Cependant, la plupart des dépôts d'hydrates naturels sont caractérisés par des sédiments silteux et argileux (Boswell and Collett, 2011), et les mécanismes de formation des hydrates dans ces sédiments à grains fins sont encore peu étudiés à l'échelle du laboratoire en raison d'un intérêt moindre du point de vue des ressources, couplée aux difficultés rencontrées pour former des hydrates dans ces argiles peu perméables (Chuvilin et al., 2002; Lei and Santamarina, 2018; Waite et al., 2009).

A partir de l'ensemble des expériences de synthèse d'hydrates sédimentaires réalisées lors de ce travail (voir chapitre 2), ce chapitre propose d'apporter des éléments supplémentaires de compréhension de la cinétique de formation des hydrates de méthane en présence de mélanges contenant du sable et des matrices argileuses riches en illite (ILL) et en montmorillonite (MMT). Les deux argiles susmentionnées sont caractérisées par des structures chimiques et des propriétés très différentes en présence d'eau, et sont les plus rencontrées dans les sédiments marins du secteur Roumain de la mer Noire (Ballas et al., 2018; Ruffine et al., 2021). Du sédiment naturel (SMN) de ce secteur a également été utilisé comme matrice d'expérimentation en vue d'une comparaison avec leurs analogues synthétiques utilisées comme système modèle. Tout d'abord, les effets de la nature et de la teneur en argile sur le temps d'induction sont investigués. Différentes saturations en eau ( $S_w$ ) sont ensuite considérées pour évaluer l'importance de la teneur en eau sur la cinétique de formation des hydrates dans les matrices riches en argile. Enfin, les données de pression et température collectées au cours

des expériences serviront pour une analyse qualitative de la croissance des hydrates dans ces différentes matrices.

## II. Influence de la teneur en argile sur le temps d'induction

Le début de la formation des hydrates est caractérisé macroscopiquement par le temps d'induction, qui représente le temps partir duquel, la formation d'hydrates dans la cellule est si importante qu'elle se matérialise par une chute de pression et une augmentation de la température du système. Dans nos expériences, ce temps est déterminé grâce au suivi de l'évolution de ces deux paramètres pendant l'injection du gaz. Ainsi, le temps d'induction correspond au temps écoulé entre l'atteinte de la pression d'équilibre des hydrates de méthane à la température d'expérimentation, et la chute de pression associée au début de la formation des hydrates, tel qu'illustré par la figure 3.1.



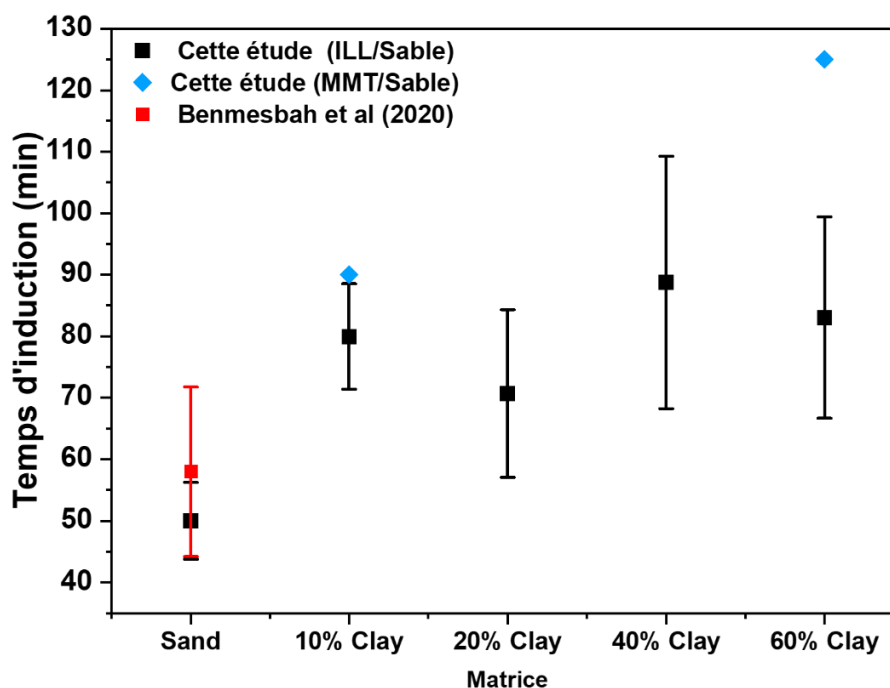
**Figure 3.1** : Exemple de profils de pression et de température typiques pendant la formation d'hydrates. ( $\leftarrow\rightarrow$ ) représente le temps d'induction. Les pressions amont et aval sont mesurées respectivement au bas et au sommet de la carotte. La pression d'équilibre de l'hydrate de méthane à 3,85°C est de 38 bar (ligne horizontale en pointillée).

Le tableau 3.1 et la Figure 3.2 résument les temps d'induction mesurés pour toutes les expériences réalisées dans le sable et dans les mélanges argile/sable pour une teneur en argile variant de 10% à 60% d'argile, et à volume d'eau injecté constant (Expériences 1\_1 à 5\_5, 9 et 10 ; Tableau 3.1). Le temps d'induction pour la formation des hydrates dans le sable, varie entre 43,3 et 55,8 min avec une valeur moyenne de  $50 \pm 6$  min ; ce qui est accord avec la valeur de  $58 \pm 14$  min obtenue par Benmesbah et al. (2020), dans une étude précédente à partir du même dispositif expérimental et en appliquant les mêmes conditions opératoires.

**Tableau 3.1:** Résumé des paramètres cinétiques mesurés pour une série d'expériences de formation d'hydrates dans différentes matrices à teneur en argile variable

Mélanges	Expériences	Teneur en argile*	Saturation en eau (%)	Temps d'induction (min)	Pression au début de la formation des hydrates (bar)	Amplitude du pic de température $\Delta T$ (°C)
Sable	1_1	0% argile	56,0	55,8	50,5	1,10
	1_2		56,7	50,6	47,8	0,81
	1_3		56,0	43,3	47,1	0,73
ILL/Sable	2_1	10% argile (17.9 % ILL)	52,0	83,3	52,2	1,66
	2_2		52,0	70,2	51,2	1,58
	2_3		52,0	86,3	57,1	1,66
	3_1	20% argile (35.7 % ILL)	49,0	81,3	55,0	0,61
	3_2		49,0	75,3	53,4	1,69
	3_3		49,0	55,3	48,2	1,42
	4_1	40% argile (71.4 % ILL)	45,0	72,5	44,7	0,44
	4_2		45,0	82,0	52,2	1,16
	4_3		45,0	111,8	56,3	1,27
	5_1	~60% argile (100% ILL)	41,3	99,7	54,5	0,63
	5_2		41,2	95,2	53,8	1,36
	5_3		41,0	65,0	48,7	1,25
	5_4		41,0	66,3	48,1	1,53
	5_5		41,0	88,4	52,0	1,13
	MMT/Sable	9	10% argile (~15% MMT)	52,0	90,0	58,7
10		60% argile (~91% MMT)	35,0	125,2	59,3	3,01

\* Rappel: les matrices ILL et MMT n'étant pas totalement composées d'argile, les valeurs indiquées sont les teneurs en argiles des mélanges binaires sable FB/matrices ILL ou MMT. Quant aux valeurs entre parenthèses, elles représentent les proportions de ILL ou MMT dans ces mélanges (Tableau 2.2, chapitre 2).



**Figure 3.2:** Valeurs moyennes du temps d'induction pour la formation d'hydrates de méthane dans des matrices à différentes teneurs en argile et à volume d'eau constant (et non à saturation en eau constante). Les barres représentent l'écart-type. Les expériences de Benmesbah et al. (2020) ont été réalisées dans les mêmes conditions que la présente étude (matrice sableuse, saturation en eau et débit d'injection de méthane).

Comme le montre la Figure 3.2, dès que l'on ajoute de l'argile (riche en illite ou en montmorillonite) au sable, même en petite quantité, la formation des hydrates est retardée avec des valeurs de temps d'induction plus élevées. L'ajout de 10% d'argile à la matrice sableuse fait passer le temps d'induction moyen de 50 min à  $80 \pm 8$  min et à 90 min, dans les mélanges ILL/sable et MMT/sable, respectivement ; soit une augmentation d'environ 60 à 80%. Nos expériences indiquent également que la variation du temps d'induction est relativement faible lorsque l'on fait varier la teneur en argile dans les matrices ILL/sable.

Malgré des valeurs plus ou moins dispersées (Tableau 4) probablement liées à la nature stochastique de la nucléation des hydrates mise en évidence dans des études antérieures (Bagherzadeh et al., 2011; Linga et al., 2009; Loh et al., 2012; Ruffine, 2015), le temps d'induction reste relativement constant pour les matrices contenant 20%, 40% et ~60% d'argile, avec des valeurs de  $71 \pm 13$  min,  $89 \pm 20$  min,  $83 \pm 16$  min, respectivement. Cette dispersion pourrait être également liée à la potentielle hétérogénéité de la distribution l'eau en particulier dans les matrices fortement argileuse (40% et ~60%). Les valeurs du temps d'induction restent

toutefois beaucoup plus élevées dans les matrices contenant de l'argile que dans le sable. Par conséquent, nos résultats suggèrent que l'argile dans le milieu agit comme un inhibiteur cinétique par rapport au sable, pour des matrices partiellement saturées en eau. Ceci est en accord avec les conclusions de Zhang et al., qui ont également montré que l'ajout de 10 % de bentonite au sable, à 55% de saturation en eau, augmente significativement le temps d'induction, qui reste ensuite presque inchangé même pour une teneur en argile allant jusqu'à 30 % (Zhang et al., 2017).

Le transport de gaz est un facteur clé contrôlant la formation d'hydrates dans les sédiments (Sloan Jr and Koh, 2007a; Xu and Ruppel, 1999; You et al., 2019). La présence de particules fines, c'est-à-dire ayant une taille inférieure ou égale à 74  $\mu\text{m}$ , même à très faible proportion est suffisante pour affecter significativement les propriétés d'écoulement des fluides dans une matrice sable/argile (Park and Santamarina, 2017a). Dans la présente étude, l'ajout d'argile ( $D_{99,7} \leq 74 \mu\text{m}$  pour l'ILL) remplit les vides entre les particules de sable, conduisant à la réduction de la perméabilité de la matrice, et donc entrave fortement la migration du gaz vers le front de formation des hydrates (interface eau/gaz). Ceci est confirmé par la conductivité hydraulique (K), proportionnelle à la perméabilité intrinsèque, des matrices utilisées dans cette étude (Tableau 2.1, chapitre 2). La valeur de K du sable est de  $2 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ , alors que les valeurs pour les mélanges ILL/sable avec 10%, 20%, 40% et ~60% d'argile sont respectivement de  $4,80 \times 10^{-9}$ ,  $4,36 \times 10^{-10}$ ,  $2,37 \times 10^{-10}$ ,  $2,23 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ . Ces dernières valeurs ont été obtenues par les essais œdométriques réalisés en laboratoire (Chapitre 2). On peut noter une différence de 5 ordres de grandeur entre les conductivités hydrauliques de la matrice sableuse et du mélange avec 10% d'argile (17,9% ILL). Compte tenu de notre procédure d'injection de gaz, cette grande différence pourrait être une explication plausible du temps plus long observé pour la formation des hydrates dans la matrice à 10% d'argile. Un tel comportement peut expliquer le fait que le temps d'induction reste presque constant pour les matrices ILL/sable, indépendamment de la teneur en argile, puisque les valeurs de leurs perméabilités sont très proches les unes des autres.

Ces résultats ne sont cependant pas en accord avec ceux obtenus par Saw et al. (2014), qui ont réalisés des expériences de formation d'hydrates dans des suspensions de sable siliceux et d'argile. Les auteurs ont conclu que la présence de 10% de bentonite dans un mélange sable/argile en suspension et agité réduit le temps d'induction, car sa grande surface spécifique offre davantage de sites pour la nucléation des hydrates. Plusieurs autres études de formation d'hydrates dans des suspensions argileuses ont également relevé cet effet promoteur de l'argile sur la nucléation des hydrates (Cha et al., 1988; Ren et al., 2022; Riestenberg et al., 2003).

Ainsi, la combinaison de nos résultats avec ceux des auteurs cités mettent clairement en évidence la nature complexe des processus impliqués dans la formation des hydrates en présence d'argile : utilisée comme matrice poreuse, elle augmente le temps d'induction en entravant la migration du gaz, alors qu'elle agit comme un promoteur cinétique lorsqu'elle est dispersée dans une phase aqueuse.

Alors que dans les mélanges ILL/sable le temps d'induction reste relativement inchangé pour des teneurs en argile de 10% à 60%, la figure 3.2 montre que ce temps augmente dans les matrices MMT/sable de 90 min à 125 min avec l'augmentation de la teneur en argile de 10% et 60%, respectivement. Pour cette dernière matrice, le temps d'induction est plus élevé de ~ 50% par rapport à celui obtenu pour la matrice ILL à ~60% d'argile. Ces observations indiquent clairement que la nature de l'argile utilisée a une influence sur la cinétique de formation des hydrates. Des expérimentations supplémentaires avec la montmorillonite (à différente teneur) sont néanmoins nécessaire pour compléter cette série, et confirmer la tendance de ces temps d'induction observés.

### **III. Influence de la nature de l'argile et de la saturation en eau sur la cinétique de formation**

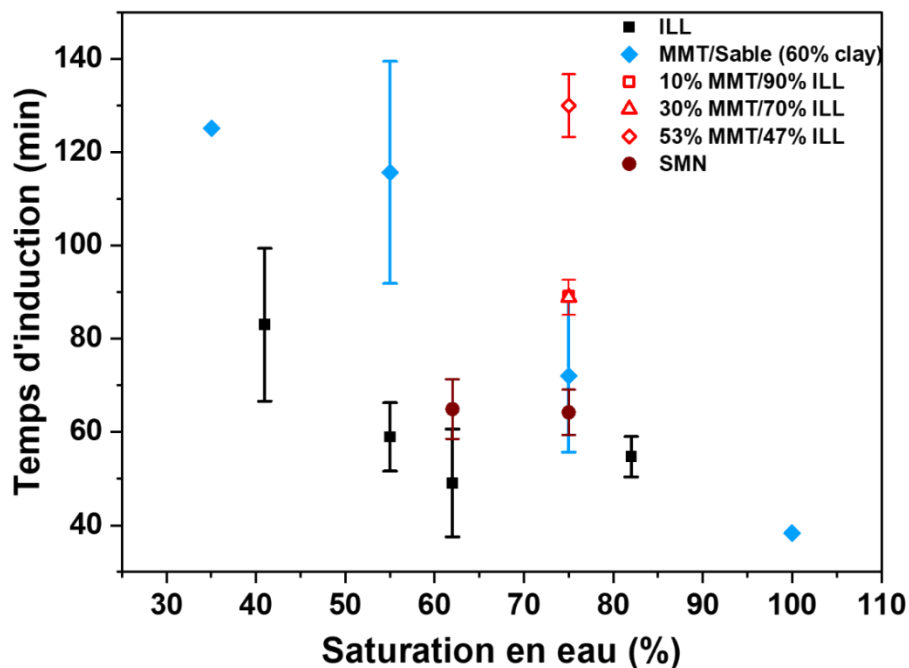
Au regard des observations faites dans la section précédente et des différentes propriétés de gonflement de l'illite et de la montmorillonite, des expériences ont ensuite été réalisées uniquement avec les matrices riches en argile (ILL et MMT) et dans le sédiment naturel de la mer Noire constitué de ~60% d'argile, afin d'étudier leur comportement cinétique à différente saturation en eau. L'ensemble des résultats, c'est-à-dire le temps d'induction, la pression de formation des hydrates et la variation de la température associée à la formation des hydrates, sont consignés dans le tableau 3.2 (Expériences 5\_1 à 8\_3 et 10 à 18\_3).

**Tableau 3.2:** Résumé des paramètres cinétiques mesurés lors de plusieurs expériences de formation d'hydrates dans les matrices ILL, MMT et SMN à 60% d'argile et à différentes saturations en eau .

Matrices	Experiences	Teneur en argile	Saturation en eau (%)	Temps d'induction (min)	Pression au début de la formation des hydrates (bar)	Amplitude du pic de température $\Delta T$ (°C)
ILL	5_1	60% argile (100% ILL)	41,3	99,7	5,45	0,63
	5_2		41,2	95,2	5,38	1,36
	5_3		41,0	65,0	4,87	1,25
	5_4		41,0	66,3	4,81	1,53
	5_5		41,0	88,4	5,20	1,13
	6_1	60% argile (100% ILL)	55,0	56,7	4,84	0,54
	6_2		55,0	53,0	4,82	0,48
	6_3		55,0	67,2	4,98	0,57
	7_1	60% argile (100% ILL)	62,0	44,0	4,57	0,40
	7_2		62,0	60,0	4,91	0,91
	7_3		62,0	39,0	4,51	0,46
	8_1	60% argile (100% ILL)	82,0	59,7	4,98	0,31
	8_2		82,0	52,2	4,91	0,30
	8_3		82,0	52,2	4,92	0,67
	MMT/Sable	10	60% argile (~91% MMT)	36,0	125,2	5,93
11_1		60% argile (~91% MMT)	55,0	132,5	6,22	4,11
11_2			55,0	100,0	5,67	3,75
12_1		60% argile (~91% MMT)	75,5	60,5	5,13	2,40
12_2			75,0	83,7	5,68	2,87
13		60% argile (~91% MMT)	100	38,7	4,95	0,35
MMT/ILL	14	10% MMT/90% ILL	75,0	89,2	5,83	0,20
	15_1	30% MMT/70% ILL	75,0	85,1	5,67	0,18
	15_2		75,0	92,7	5,76	0,16
	16_1	53% MMT/47% ILL	75,0	126,0	6,83	0,22
	16_2		75,0	135,0	6,73	0,35
SMN	17_1	60% argile (71% illite, 19% kaolinite, <5% smectite)	62,5	60,8	51,0	1,05
	17_2		63,0	67,7	53,3	1,80
	18_1		76,0	58,3	52,4	0,90
	18_2		75,0	71,2	54,1	0,86
	18_3		75,0	65,3	53,5	0,20

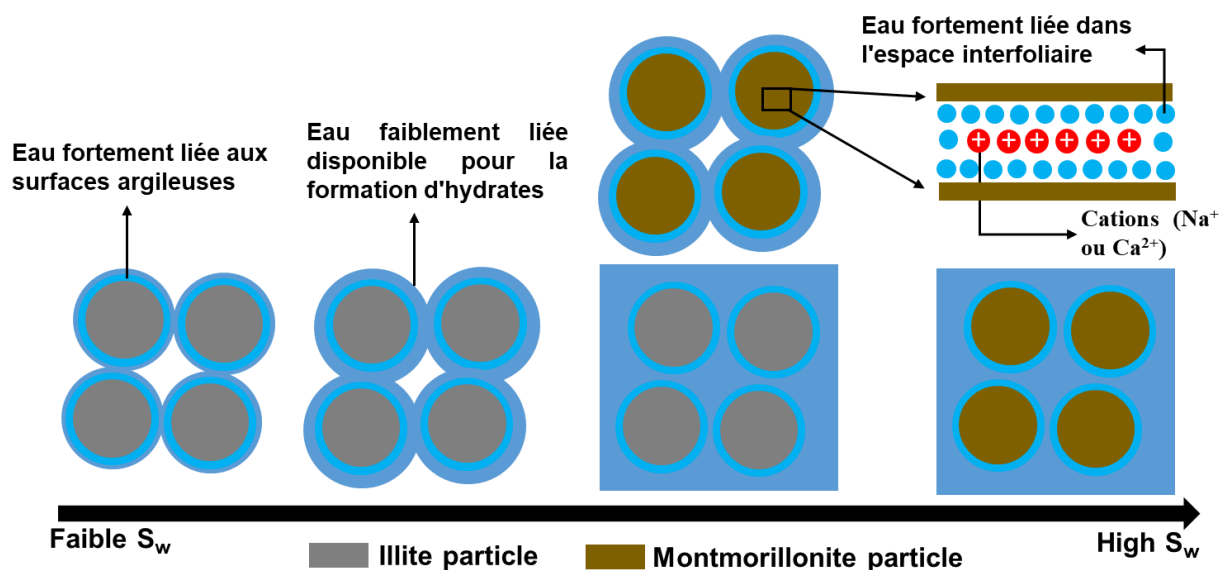


La figure 3.3 présente le temps d'induction mesuré lors de la formation d'hydrates dans les matrices riches en argile (ILL, MMT, SMN à ~60% d'argile) à différentes saturations en eau. Les expériences réalisées avec la matrice ILL montrent que le temps d'induction diminue significativement de  $83 \pm 16$  min à  $49 \pm 11$  min lorsque la saturation en eau passe de 40% à ~62 %, puis reste ensuite relativement stable avec l'augmentation de la saturation en eau ; alors qu'une diminution continue du temps d'induction est observée pour les expériences réalisées dans la matrice riche en MMT. Le temps d'induction est réduit d'un facteur  $\geq 3$  (de 125 min à 39 min) lorsque la saturation en eau passe de 35 % à 100 %. Les expériences dans le sédiment naturel de la mer Noire montrent un temps d'induction moyen constant de 64 min entre 62 et 75% de saturation en eau, dans la même plage de valeurs que celles obtenues pour l'ILL. Ce résultat apparaît logique dans la mesure où la matrice SMN a presque que la même composition minéralogique que son analogue synthétique ILL, avec des fractions argileuses constituées respectivement de 71% et 77% d'illite (voir Tableau 2.1, Chapitre 2).



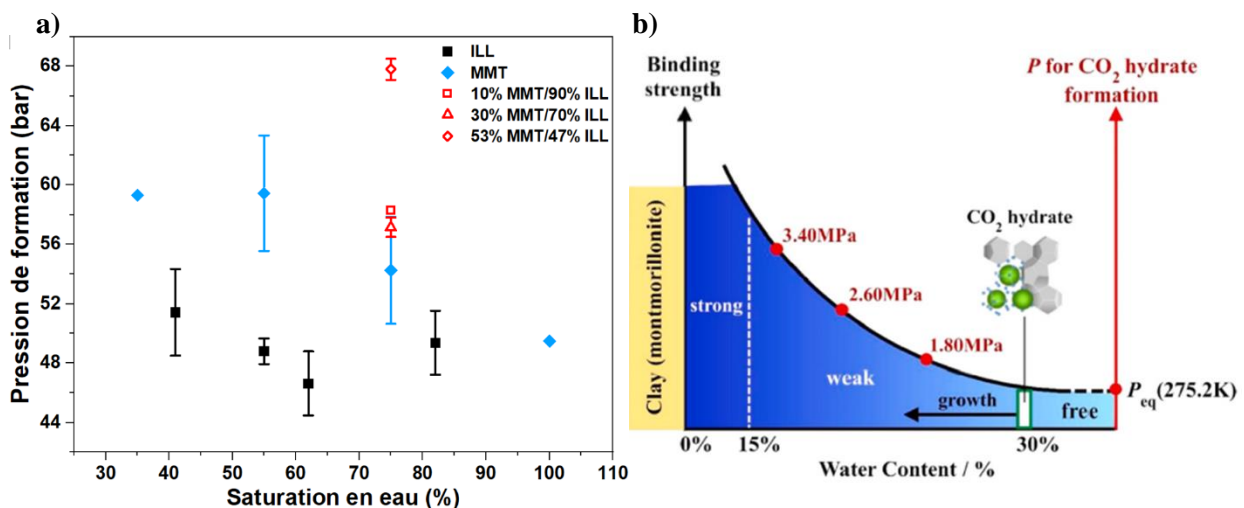
**Figure 3.3** : Temps d'induction en fonction de la saturation en eau ( $S_w$ ) pour la formation d'hydrates dans les matrices ILL, MMT et SMN à 60% d'argile. Il n'y a pas d'ajout de sable dans les mélanges MMT/ILL. Noter que les expériences à 35% et 41% de saturation en eau pour les matrices MTT/sable et l'ILL, respectivement, sont les mêmes que celles représentées sur la Figure 3.2 à 60% d'argile pour une quantité constante d'eau.

Les argiles ont une grande capacité d'adsorption de l'eau en raison de leur surface spécifique élevée (Kumari and Mohan, 2021; Martin, 1960). De plus, les minéraux argileux ont un fort régime d'adsorption à faible teneur en eau (Hatch et al., 2012; Schuttlefield et al., 2007), ce qui réduit par conséquent la quantité d'eau disponible pour le contact gaz/eau à faible saturation en eau. De plus, les tendances observées sur la figure 3.3 indiquent que la formation d'hydrates se produit plus rapidement dans l'ILL que dans la matrice MMT pour des saturations en eau  $S_w \leq 55\%$ . Ainsi, on obtient un temps d'induction moyen est presque deux fois plus élevé pour la formation des hydrates dans la montmorillonite que dans l'illite pour une saturation de 55%. Ceci pourrait être attribué à des capacités et des mécanismes d'absorption en eau différentes, dues aux différentes propriétés physico-chimiques de ces deux types d'argile. Tout d'abord, en accord avec sa plus grande surface spécifique ( $240,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la MMT a une capacité d'adsorption en eau plus élevée que l'ILL ( $66,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Grâce à son importante capacité de gonflement liée à sa structure minérale, l'absorption d'eau dans la montmorillonite se fait non seulement sur les surfaces externes des particules d'argile mais aussi et surtout dans les espaces interfoliaires avec l'hydratation des cations échangeables, alors que l'adsorption dans l'illite ne se produit que sur les surfaces externes des particules (Figure 3.4) (Cases et al., 1992; Dettmann, 1958; Wang et al., 2020). Ces sites supplémentaires pour l'eau liée dans la montmorillonite affectent fortement la disponibilité de l'eau pour participer à des réactions (Brooks, 2015; Chuvilin et al., 2008) et pourraient ainsi retarder la formation des hydrates, en particulier à de faibles saturation en eau.



**Figure 3.4:** Représentation schématique de la distribution de l'eau dans l'illite et la montmorillonite en fonction de la saturation en eau

Lorsque la quantité d'eau augmente, l'adsorption est suivie par le remplissage de l'eau dans les pores de la matrice, (Cases et al., 1992; Hatch et al., 2012) rendant l'eau libre de plus en plus disponible pour les contacts gaz/eau afin de promouvoir la formation des hydrates. Comme le montre la figure 3.4, ce processus de remplissage des pores par l'eau se produit à une saturation en eau plus faible pour l'illite par rapport à la montmorillonite, en raison de l'importance de l'eau adsorbée dans ses espaces interfoliaires (Hatch et al., 2012); cela pourrait expliquer les temps d'induction plus élevés dans la matrice riche en MMT que dans l'ILL à 55 % de saturation en eau, puis presque constantes dans l'ILL à partir de 55 % de saturation en eau, et plus courts obtenus à des saturations en eau plus élevées dans la matrice riche en MMT. Sun et al (2021), ont récemment rapporté des résultats similaires lors de la formation d'hydrates de CO<sub>2</sub> dans l'illite et la montmorillonite à des teneurs en eau variant de 0 à 30% (Sun et al., 2021). Ces auteurs ont remarqué que la formation des hydrates était initiée à partir d'une teneur en eau de 5% dans l'illite alors qu'elle ne produisait dans la montmorillonite qu'à partir d'une teneur en eau de 15% ; avec un taux de formation de plus en plus élevé avec l'augmentation de la teneur en eau jusqu'à 30%. Cette observation a été attribuée au niveau d'eau fortement adsorbée plus faible dans l'illite que la montmorillonite (Figures 3.4 et 3.5.b).



**Figure 3.5:** a) Pression de formation des hydrates en fonction de la saturation en eau ( $S_w$ ) pour la formation d'hydrates dans les matrices ILL, MMT et ILL/MMT. b) Illustration schématique de l'évolution de la pression de formation des hydrates de CO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en eau dans une montmorillonite (Sun et al., 2021). A noter que la saturation en eau est différente de la teneur en eau (masse d'eau/masse de sédiment).

Nos observations sont également corroborées par la variation des pressions de formation des hydrates dans ces argiles, lorsque l'on augmente la saturation en eau (Tableau 3.2, Figure 3.5). A  $S_w = 55\%$ , la pression requise pour initier la formation des hydrates dans l'ILL est de 48,1 à 49,8 bar (Exp 6\_1 à 6\_3) alors qu'elle se situe entre 56,7 à 62,2 bar (Exp 11\_1 et 11\_2) dans la matrice MMT. Ces pressions de formation plus élevées dans cette matrice sont dues à la faible activité de l'eau liée aux particules argileuses, comme mentionné dans plusieurs études précédentes (Clennell et al., 1999; Guggenheim and van Groos, 2003; Kim et al., 2015; Sun et al., 2021). Dans l'étude de Sun et al. (2021) présentée par la figure 3.5.b, on constate qu'avec l'augmentation de la teneur en eau, le type d'eau adjacente à la surface de l'argile évolue de l'eau fortement liée à l'eau faiblement liée, puis à l'eau libre avec une activité de plus en plus élevée et des pressions de formations des hydrates de plus en plus faibles. Dans notre étude, il est ainsi logique que des pressions plus élevées pour le début de la formation des hydrates dans la matrice MMT à  $S_w \leq 55\%$  conduisent à des temps d'induction plus longs. De même, la pression de formation des hydrates dans la matrice riche en MMT diminue lors de l'augmentation de la saturation en eau de 35% à 100%, en passant de 59,2 à 49,5 bar, ce qui entraîne la diminution du temps d'induction. Ces résultats sont en parfaite adéquation avec les études de Uchida et al. (2004), et de Yakushev (2019), qui ont montrés que l'effet thermodynamique inhibiteur (c'est-à-dire les pressions plus élevées ou les températures plus basses requises pour la formation des hydrates) de l'argile riche en smectite, associé à la faible réactivité de l'eau adsorbée, disparaît lorsque la saturation en eau atteint des degrés supérieures à 90 % (Uchida et al., 2004; Yakushev, 2019).

Il est important de rappeler que la MMT utilisée dans la présente étude a subi un traitement chimique, avant commercialisation, conduisant au lessivage d'une partie des cations interfoliaires, et que sa fraction argileuse n'est pas exclusivement composée de smectite (Tableau 2.1, Chapitre 2). Il en résulte une diminution de sa capacité de gonflement par rapport à une montmorillonite non traitée pour laquelle la surface spécifique est plus importante et peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 800 m<sup>2</sup>/g (Newman, 1983). Dans ce dernier cas, on pourrait supposer que la différence notée dans le temps d'induction par rapport à l'ILL, et en fonction de la saturation en eau aurait été beaucoup plus importante.

Des études antérieures réalisées dans des matrices sableuses n'ont pas mis en évidence de relation claire entre le temps d'induction et la saturation initiale en eau (Bagherzadeh et al., 2011; Benmesbah et al., 2020; Ge et al., 2019). De manière intéressante, les temps d'induction de 55% à 82% et à 100% de saturation en eau dans les matrices riches en ILL et MMT,

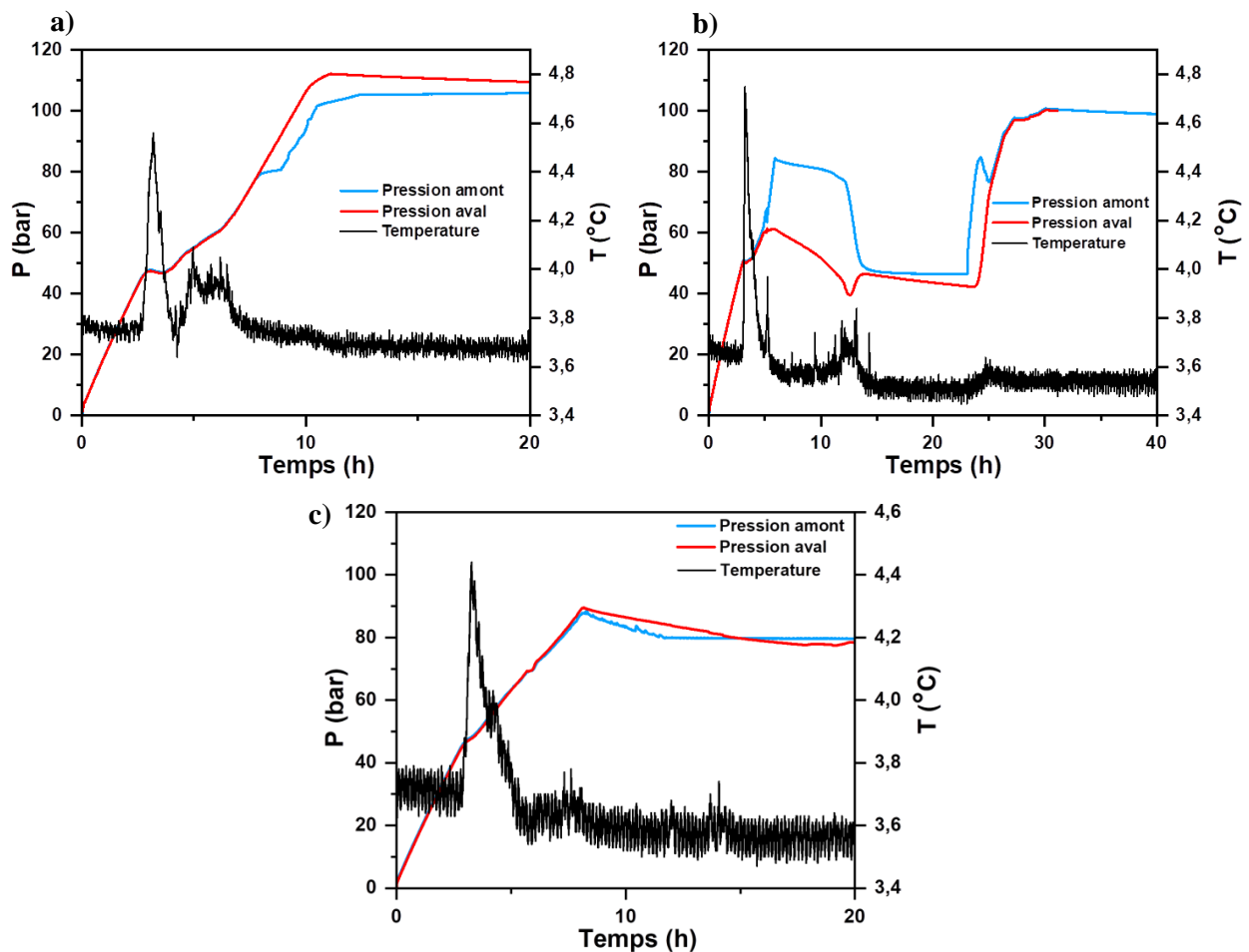
respectivement, sont dans la même gamme de valeurs ou inférieurs aux temps obtenus dans le sable à 55% de saturation en eau (Figures 3.2 et 3.3). Ceci peut être lié au fait que la matrice sableuse est directement sous un régime de remplissage des pores par l'eau à ce niveau de saturation en eau. Cependant, le temps d'induction pour la matrice MMT à  $S_w \leq 55\%$  (Figure 3.3, Tableau 3.2) est 2,5 plus élevé que celui obtenu pour le sable (Figure 3.2, Tableau 3.1). Ces différents comportements cinétiques de la formation des hydrates de méthane dans le sable et dans l'argile (dans la présente étude), à différentes saturations en eau, sont clairement liés aux fortes interactions eau/sédiments dans argiles, et aux propriétés intrinsèques de ces matrices (notamment la capacité d'adsorption de l'eau sur les surfaces des particules d'argile et dans leurs espaces interfoliaires).

À partir des résultats de cette série d'expériences, nous avons choisi une saturation en eau de 75 % comme valeur optimale pour synthétiser les hydrates dans différents mélanges MMT/ILL à 60% d'argile (Tableau 3.2, figure 3.3). Ces mélanges ont des teneurs en MMT de 10, 30 et 53% et des fractions argileuses ayant une proportion en smectite de 11, 26,7 et 45% respectivement. De manière inattendue, les valeurs du temps d'induction sont plus élevées que celles obtenues dans la matrice riche en MMT à 75 % de  $S_w$ . D'autre part, il est intéressant de constater que la formation des hydrates est retardée lorsque la proportion de MMT dans la matrice passe de 30 % de MMT à 53 % de MMT, le temps d'induction moyen passant de 89 à 130 min et la pression moyenne de formation des hydrates de 57,1 à 68,3 bar.

## IV. Analyse des profils de pression et de température

### a. Evolution de la pression et de la température lors de la formation des hydrates dans le sable

Pour toutes les expériences réalisées, la formation des hydrates est marquée par une chute de pression, ou d'un changement de la pente de la courbe exprimant son évolution en fonction du temps (Figure 3.1 et 3.6) : cela matérialise la consommation du méthane au cours du temps. Cette consommation est accompagnée par une importante augmentation de la température. Sur la figure 3.5 présentant les profils de pression et de température pour les expériences réalisées dans le sable partiellement saturé en eau ( $S_w \sim 56\%$ ), il peut être observé plusieurs pics de température à des temps différents. Cela traduit l'occurrence de plusieurs événements ou sites de nucléation et de croissance d'hydrates se produisant à différents moments, et montre également l'hétérogénéité spatiale de la formation des hydrates dans les carottes de sable.



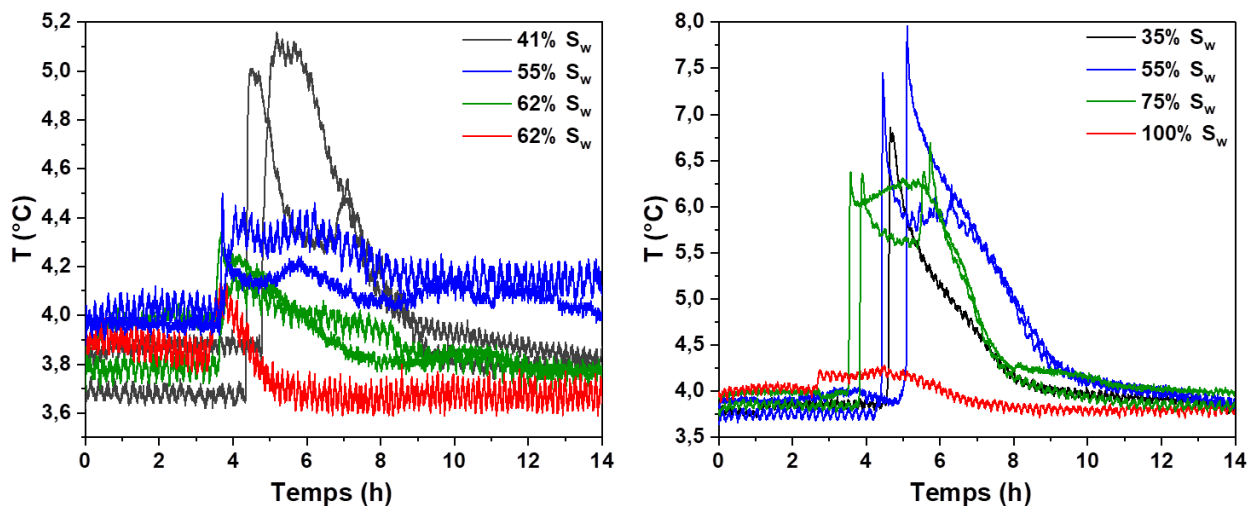
**Figure 3.6:** Profils de pression et de température des expériences de formation des hydrates dans le sable à  $S_w = 55\%$  (Exp 1\_1 à 1\_3, Tableau 3.1).

De telles observations ont été rapportées dans plusieurs études précédentes avec une matrice sableuse (Bagherzadeh et al., 2011; Benmesbah et al., 2020; Linga et al., 2009; Mekala et al., 2014). La taille des grains de sable de 80 à 450  $\mu\text{m}$ , ainsi que ses pores interconnectés du fait de sa perméabilité importante ( $2 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ) favorisent la migration du gaz à travers la matrice et les contacts eau/gaz, d'où une plus forte probabilité de formation d'hydrates à plusieurs endroits (Babu et al., 2013).

Les pressions en amont et en aval des carottes sont suivies dans le temps pendant l'injection en continue du méthane. Sur la figure 3.6.b, les deux pressions coïncident parfaitement jusqu'au premier épisode de formation d'hydrates après lequel elles commencent à suivre des trajectoires différentes. Cela témoigne d'une rupture de connectivité hydraulique entre le haut et le bas de la carotte probablement causée par la formation d'un front d'hydrates envahissant les pores de la matrice qui obstrue le passage du gaz vers le haut de la cellule. La croissance des hydrates et les multiples points de nucléation entraînent ensuite les baisses des pressions amont et aval entre 6 et 15h. La rupture du blocage vers 23h conduit à l'augmentation des pressions qui coïncident de nouveau jusqu'à l'atteinte de la pression d'injection de gaz (~ 100 à 110 bar). De même, Benmesbah et al (2020), avec le même dispositif expérimental, ont remarqué l'occurrence de bouchons d'hydrates dans le sable pour des saturations en eau supérieures à 33% (Benmesbah et al., 2020). Des phénomènes similaires ont été observés lors de différentes études de synthèse d'hydrates en milieux sableux (Jin et al., 2012; Ruffine, 2015)

#### **b. Comparaison des profils de pression et de température dans les matrices argileuses riches en illite et en montmorillonite**

L'augmentation de la température qui se produit à la formation des hydrates est liée à sa nature exothermique. Cependant, l'intensité des pics thermiques n'est pas la même pour toutes les expériences réalisées dans les matrices argileuses (Figure 3.7). Elle peut être en fait principalement liée à la proximité du point de nucléation et de croissance de l'hydrate par rapport au thermocouple : un point de croissance plus proche du thermocouple conduit à une intensité de pic plus élevée. Par ailleurs, l'intensité du pic pendant ce processus de formation dépend également des propriétés thermiques du milieu, de la vitesse de formation des hydrates (taux de croissance) et donc de la quantité d'hydrates formés (Lei and Santamarina, 2018; Linga et al., 2009; Saw et al., 2014). Le problème qui se pose est qu'il est difficile de déterminer le processus dominant qui affecte l'intensité des pics, car les effets sont imbriqués.



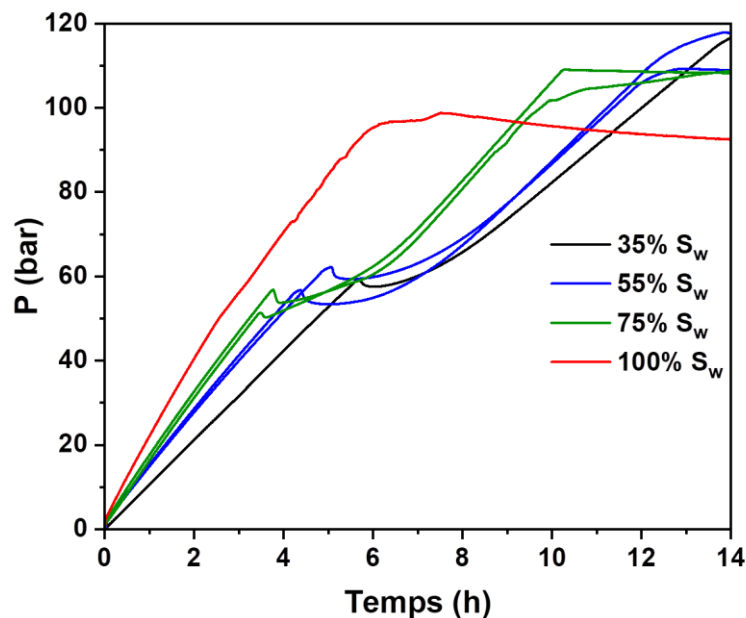
**Figure 3.7:** Pics de température associés à la formation des hydrates à différentes saturations en eau dans (a) l'argile-riche en illite (ILL) (Exp 6\_1 à 8\_3) et (b) l'argile riche en montmorillonite (MMT) (Exp 10 à 13).

Toutefois, sur la Figure 3.7, il apparaît systématiquement au cours de la formation des hydrates dans l'ILL que l'intensité des pics de température diminue avec l'augmentation de la saturation en eau. De façon plus marquée dans la MMT (Figure 3.7.b), l'intensité du pic de température est très faible ( $\Delta T < 0,4^{\circ}\text{C}$ ) à 100% de saturation en eau, alors que qu'elle est beaucoup plus élevée avec des valeurs allant de  $2,5^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $4^{\circ}\text{C}$ , de 35% à 75% de saturation en eau (Tableau 3.2). Cette baisse de l'amplitude de l'anomalie thermique pourrait être liée à la chaleur spécifique élevée de l'eau, qui est de  $4218 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $273 \text{ K}$  (Waite et al., 2009), qui absorberait la chaleur libérée par la formation des hydrates. De plus, l'eau a une conductivité thermique très faible de  $0,56 \text{ W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , comparée à l'illite et la montmorillonite ( $1,9 \text{ W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et au quartz ( $7,7 \text{ W m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ; ce qui réduit fortement la dissipation thermique dans l'ensemble du milieu (Brigaud and Vasseur, 1989).

Ma et al. (2022), ont récemment montré que l'augmentation de la teneur en eau de 19 à 28,5 % en présence de montmorillonite réduit le taux de consommation du gaz par les hydrates. Kumar et al (2015), ont également rapporté des taux de croissance d'hydrates, dans un mélange de sable et de bentonite à 100% de saturation en eau, sept fois plus faibles que les mélanges à 50% et 75%. Cela a été attribué au fait qu'un meilleur contact eau/gaz se produit dans un sédiment partiellement saturé en eau. Ceci est en accord avec les observations de la figure 3.7.b. Cependant, la procédure de formation des hydrates adoptée dans notre étude n'a pas permis de calculer les taux de croissance des hydrates afin de confirmer l'hypothèse de leur relation

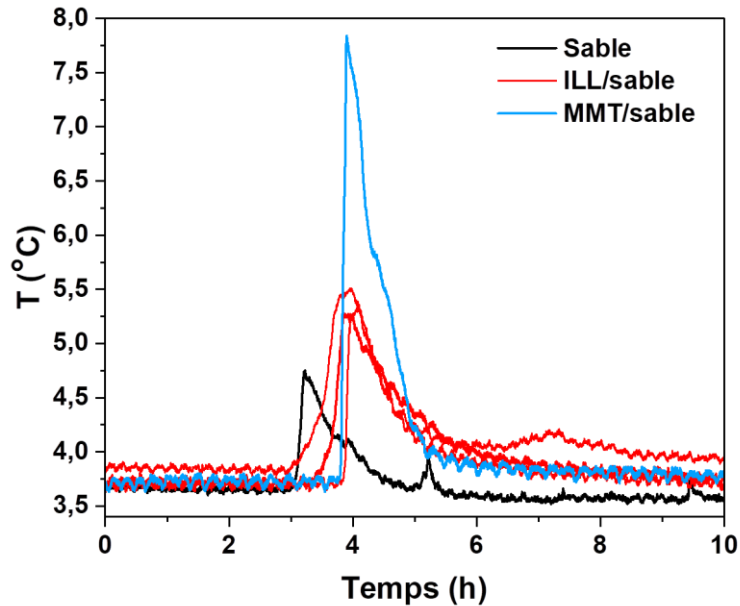


directe avec les intensités des pics de température. L'évolution de la pression lors de l'injection de méthane dans la matrice MMT en fonction de la saturation en eau (Figure 3.8), pourrait aider à renforcer cette hypothèse. La chute de pression causée à la formation des hydrates est bien prononcée pour des saturations en eau de 35 à 75% que pour celle à 100%. A ce dernier niveau de saturation plus élevé, il y a juste un léger changement de pente de la courbe de l'évolution de la pression avec le temps. Cette observation reflète une cinétique de consommation de gaz plus lente dans la matrice argileuse totalement saturée en eau, comme cela a été rapporté dans des études précédentes (Benmesbah et al., 2020; Zhang et al., 2017). A partir de cette analyse qualitative et de la littérature, on pourrait conclure que l'augmentation de la saturation en eau dans les matrices étudiées conduit à raccourcir le temps d'induction (section III) et à ralentir la cinétique de croissance des hydrates.



**Figure 3.8:** Profils de de l'évolution de la pression en fonction du temps pendant la formation des hydrates dans l'argile riche en montmorillonite à différentes saturations en eau (MMT, Exp. 10 à 13)

Un point encore plus important à relever est la grande différence entre les pics de température enregistrés pendant la formation des hydrates dans les matrices riches en illite et montmorillonite à différentes saturations en eau. Les pics sont beaucoup plus intenses pour la MMT que pour l'ILL (Tableau 3.2 et Figure 3.7) en dehors des saturations en eau les plus élevées, notamment 82% et 100% respectivement pour l'ILL et la MMT.



**Figure 3.9:** Pics de température associés à la formation des hydrates dans le sable (Exp 1\_1) et les mélanges sable/argile pour une teneur en argile de 10% et à volume d'eau constant (Exp 2\_1 à 2\_3 et 9). L'expérience 1\_1 est celle qui a enregistré l'anomalie thermique la plus élevée dans le sable. Les saturations en eau sont de 56% et 52% pour le sable et les mélanges argile/sable, respectivement (Tableau 3.1).

En prenant l'exemple des expériences réalisées à  $S_w = 55\%$ , on note des valeurs de  $\Delta T$  autour de  $0,5^\circ\text{C}$  dans la matrice ILL alors qu'elles atteignent  $4^\circ\text{C}$  dans la MMT, soit une différence d'un facteur 8. Cette tendance est également observée dans les mélanges argile/sable, pour une teneur en argile de 10% comme le montre la figure 3.9. Les intensités moyennes des pics de température sont de  $1,1^\circ\text{C}$  dans le sable,  $1,6^\circ\text{C}$  et  $4^\circ\text{C}$  dans les mélanges ILL/sable et MMT/sable, respectivement. Plusieurs hypothèses peuvent être explorées pour tenter d'expliquer cette variation de l'anomalie thermique avec la minéralogie de la matrice :

- La quantité d'hydrates formée dans la matrice peut être reliée à l'intensité du pic de température. Cependant, à 55% de saturation en eau, une importante partie de la quantité d'eau injectée dans la matrice riche en montmorillonite est adsorbée à la surface des grains ainsi que dans l'espace interfoliaire (section III), réduisant ainsi la quantité d'eau disponible pour la formation des hydrates. On peut donc supposer que la quantité d'hydrates formée dans la MMT serait moins importante que dans la matrice ILL. Les pics thermiques beaucoup plus intenses dans la MMT ne peuvent donc pas s'expliquer par la quantité d'hydrates dans les matrices.

- Cette eau adsorbée dans la MMT peut également avoir un impact sur la cinétique de croissance des hydrates. Les travaux récents de Ma et al (2022), ont mis en évidence des taux de formation des hydrates plus élevés lors de la formation d'hydrates de méthane dans l'illite que dans la montmorillonite. Les auteurs ont relevé que le gonflement de la montmorillonite lors de l'adsorption de l'eau diminue la taille effective des pores et la porosité effective de la matrice ; ce qui entrave le transfert du gaz pour favoriser la croissance des hydrates. A côté de cela, Kumar et al (2015), ont constaté que l'ajout 25% de bentonite dans un mélange sable/argile réduit le taux de formation des hydrates d'un facteur 4 par rapport à une matrice composée exclusivement de sable. Ces conclusions permettent de suggérer que le taux de croissance des hydrates n'explique pas non plus les intensités de température plus élevées dans la MMT que dans l'ILL et le sable (Figures 3.7 et 3.9).
- La nature exothermique de la formation des hydrates est due à la libération de la chaleur de cristallisation lorsque les molécules d'eau et de méthane se réarrangent pour former les cristaux d'hydrate (Rydzy et al., 2007). Les interactions entre les molécules d'eau et les cations mobiles ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc) dans la montmorillonite pourraient engendrer une libération d'énergie plus importante pour former l'hydrate à partir d'une combinaison désordonnée de molécules d'eau, de méthane et de cations, par rapport à une combinaison plus simple d'eau et de méthane. Cette dernière hypothèse peut être une cause probable des valeurs de  $\Delta T$  beaucoup plus élevées dans la MMT que dans les matrices ILL et sable.
- Une dernière explication possible serait la différence de chaleur spécifique des milieux considérés. La forte adsorption de l'eau sur les surfaces et dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite diminue la chaleur spécifique du système et contribue donc à réduire l'absorption, par l'eau, de la chaleur émise par la formation des hydrates. Pour une même saturation en eau, la quantité d'eau libre plus importante dans l'illite et dans le sable par rapport à la montmorillonite, conduit à une chaleur spécifique plus élevée.

## V. Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats de séries d'expériences de formation d'hydrates réalisées dans différents mélanges de sable, et d'argiles riche en illite (ILL) et en montmorillonite (MMT), ainsi que dans du sédiment naturel de la Mer noire (SMN). Le but était d'étudier l'impact de la teneur en argile, de leur nature, et de la saturation en eau sur la cinétique de formation des hydrates.

La première série d'expériences a été réalisée avec des mélanges sable/argile à différentes teneurs en argile, partiellement saturés en eau. Elles ont montré que l'argile se comporte comme un inhibiteur cinétique (par rapport au sable), puisque l'ajout de seulement 10 % d'argile dans le mélange augmente le temps d'induction moyen de plus de 60 % par rapport à la matrice sableuse. Il a également été constaté que le temps d'induction dans les mélanges ILL/sable reste inchangé lorsque la teneur en argile passe de 10 % à 60 %, alors qu'il augmente en présence de MMT, indiquant ainsi une influence de la nature de l'argile sur la cinétique de formation. Cela a été confirmé suite aux expériences avec les matrices argileuses (~ 60% d'argile) à différents degrés de saturation en eau, qui ont mis en évidence une influence importante de la différence des capacités d'adsorption en eau des deux types d'argile sur le temps d'induction. Il a été constaté que, pour des saturations en eau  $S_w \leq 55\%$ , la formation des hydrates est initiée beaucoup plus rapidement et à des pressions moins élevées dans la matrice riche en illite que dans la montmorillonite. Ce résultat a été attribué à l'eau fortement liée dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, qui réduit significativement l'eau disponible pour la formation des hydrates. Cet effet de l'adsorption d'eau disparaît avec l'augmentation de la saturation en eau des matrices argileuses (61 à 82% pour l'ILL et 100% pour la MMT), entraînant ainsi une diminution du temps d'induction avec des valeurs presque similaires à celles obtenues dans le sable à  $S_w \sim 55\%$ . Si ces saturations en eau élevées favorisent l'initiation de la formation des hydrates, l'analyse qualitative des profils de pression et de température couplée aux résultats de la littérature suggèrent qu'elles pourraient réduire le taux de croissance des hydrates. Des calculs de taux de formation d'hydrates dans ces différentes matrices permettraient de confirmer cette hypothèse.

Cette étude apporte des éléments supplémentaires à la compréhension de l'influence des propriétés associées aux sédiments argileux sur la cinétique de formation des hydrates. L'étude de leur distribution au sein de ses matrices, objet du chapitre suivant, permettra ainsi de mieux apprécier leurs mécanismes de formation en milieu argileux.



**Chapitre 4 : Impact de la matrice sur  
la morphologie et la capacité de  
stockage des hydrates : Etude de  
l'échelle macroscopique à l'échelle  
microscopique**



## I. Introduction

L'amélioration de la fiabilité de l'estimation des quantités de méthane associées aux hydrates naturels est depuis quelques décennies un des enjeux majeurs. Cette estimation dépend, d'une part de facteurs inhérents aux réservoirs tels que l'épaisseur de la zone de stabilité thermodynamique, la porosité du milieu sédimentaire et la saturation en hydrates liée à leur distribution dans les sédiments, et d'autre part de leur capacité à stocker du gaz (Boswell and Collett, 2011; Chand and Minshull, 2004; Milkov, 2004). L'étude des deux derniers facteurs cités font l'objet de ce chapitre.

La saturation en hydrates est généralement évaluée grâce à des modèles géophysiques, brièvement évoqués dans le chapitre 1, qui utilisent les modifications des propriétés physiques induites par la présence des hydrates dans les sédiments (Chand et al., 2004; Priest et al., 2009; Waite et al., 2002; Waite et al., 2009). Ces modifications sont intimement liées à la morphologie des hydrates, qui à son tour dépend de la nature des sédiments hôtes. Pour rappel, deux grands types de morphologie ont été décrits dans les systèmes sédimentaires marins : les hydrates peuvent se former en remplissage des pores dans les sédiments à grains grossiers tels que les sables ; ou croissent en déplaçant les grains de la matrice, en formant des veines, des lentilles et des nodules, dans les sédiments à grains fins dominés par les argiles (Dai et al., 2012; Lei and Santamarina, 2018; Priest et al., 2008; Terzariol et al., 2020). Toutefois, ces morphologies coexistent fréquemment dans la nature (Holland et al., 2019; Qian et al., 2017), car les sédiments se présentent rarement sous la forme de particules grossières ou de particules fines pures. Une taille de particules de 74  $\mu\text{m}$  est généralement utilisée pour séparer ces deux catégories de sédiments (Park and Santamarina, 2017b). La transition de la morphologie de remplissage de pores au déplacement des grains est encore mal comprise et est pourtant essentielle pour mieux comprendre la distribution des hydrates en milieu poreux et améliorer l'estimation de leur concentration dans les systèmes naturels.

Par ailleurs, la capacité de stockage en gaz (CS) ou encore facteur d'expansion volumétrique des hydrates (FE), est intimement lié au taux d'occupation des cages ( $\theta$ ) cages de l'hydrate. Ce paramètre structural, largement étudié dans la littérature pour des systèmes chimiques en phase aqueuse, a très peu été discuté en milieu poreux. En conséquence, l'influence de la minéralogie de l'environnement sédimentaire en particulier pour les sédiments riches en argile sur cette capacité de stockage, est peu connue.



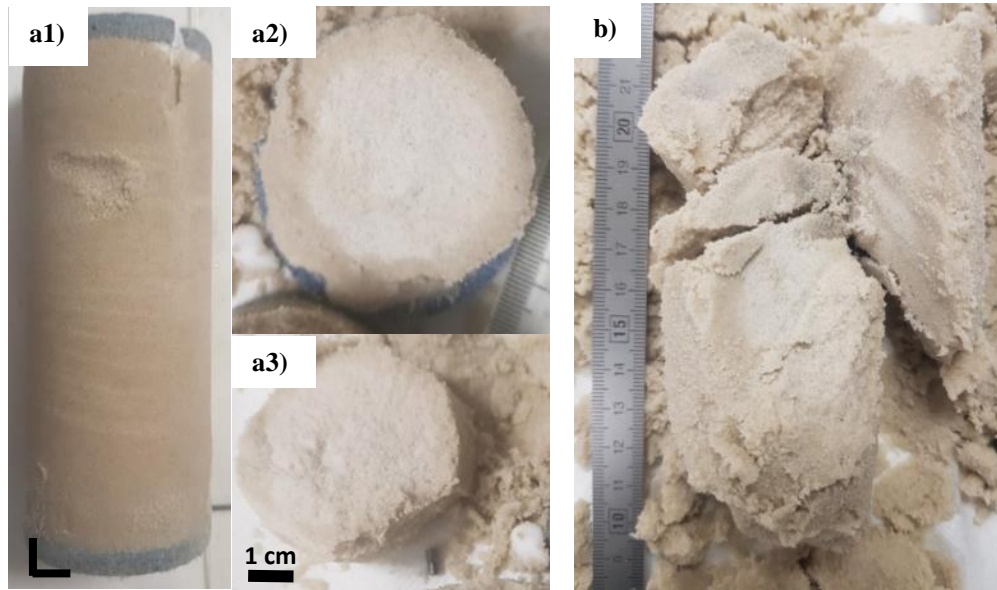
Dans une première partie, ce chapitre décrit et discute de l'évolution macroscopique et microscopique de la morphologie des hydrates de méthane synthétisés dans les mélanges sable/argile précédemment décrits, en fonction de la teneur en argile (ou de la teneur en particules fines). Dans une seconde partie, il présente l'étude par spectroscopie Raman de l'impact de la minéralogie des sédiments sur le taux d'occupation des cages d'hydrates et discute des implications relatives à l'estimation de la quantité de CH<sub>4</sub> piégé dans les accumulations d'hydrates naturels.

## **II. Impact de la matrice sur la morphologie des hydrates**

### **a. Description macroscopique de la morphologie des hydrates en fonction de la nature de la matrice**

Les carottes à hydrates obtenus suite aux séries d'expériences réalisées en laboratoire dans les différentes matrices composées de sable pur, de mélanges ILL/sable, MMT/sable, MMT/ILL à différentes teneurs en argile (10 à ~ 60%) et dans du sédiment naturel (GAS-CS14), ont fait l'objet d'échantillonnage en vue de décrire visuellement la morphologie des hydrates résultante. Des sections ont été effectuées juste après la récupération des carottes ou après leur stockage dans l'azote liquide.

La figure 4.1 présente la distribution des hydrates formés dans le sable dont la taille des particules est comprise entre 80 et 450 µm. Les hydrates, partie blanche dans la matrice, sont distribués de façon homogène le long des carottes. Les coupes transversales (Figure 4.1.a) et longitudinale (Figure 4.1.b) montrent que les hydrates sont concentrés dans la partie centrale des carottes. Ces zones des carottes manifestaient une résistance plus prononcée à la découpe qui témoigne d'un remplissage des pores et d'une cimentation des grains de la matrice sableuse par les hydrates. Cette distribution, avec des hydrates obturant une importante section des carottes, est en adéquation avec les ruptures de connectivité hydraulique entre le bas et le haut des carottes. Elles ont été remarquées grâce aux profils d'évolution de la pression en fonction du temps, enregistrés durant la formation des hydrates, et décrites dans le chapitre 3. Des observations expérimentales similaires, d'hydrates apparaissant comme ciment entre les grains de sable, ont été faites par Ruffine (2015), et Klapproth et al. (2006).



**Figure 4.1** : Morphologie des hydrates synthétisés dans le sable à 55% de saturation en eau.



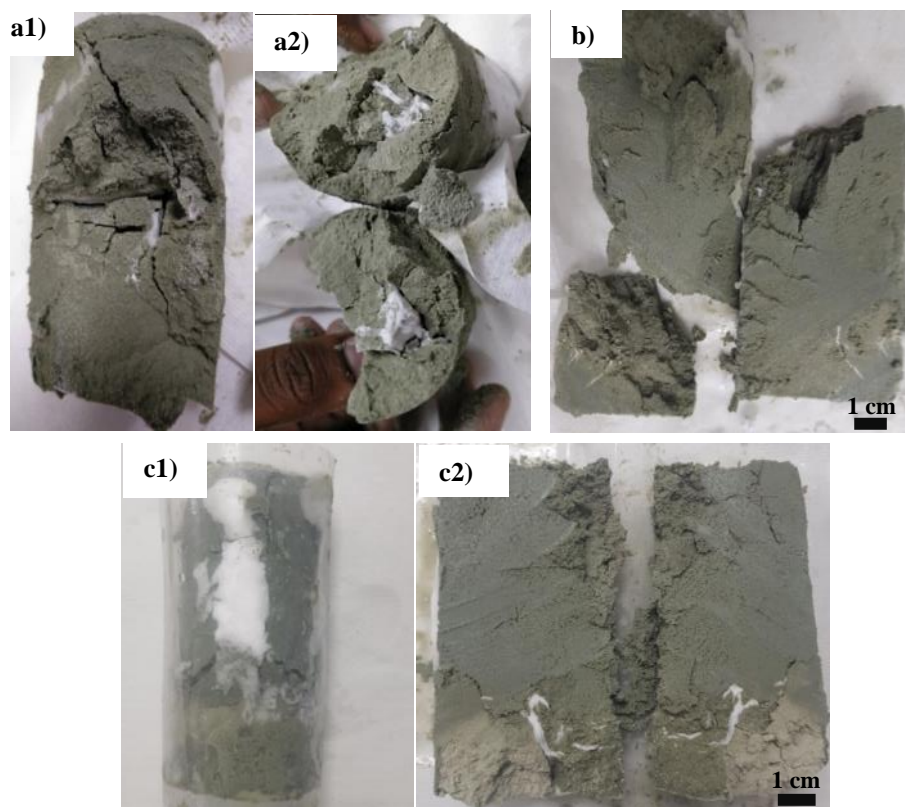
**Figure 4.2** : Hydrates synthétisés dans une matrice à 17.9 % ILL/82.1 % sable (équivalent à 10% d'argile) à ~52% de saturation en eau. Le changement de couleur de la matrice est clair, et atteste de l'ajout d'argile riche en illite.

Dans les matrices argile/sable avec une teneur en argile de 10% (Figures 4.2 et 4.3), les hydrates présentent la même morphologie que dans le sable, mais montrent une distribution plus hétérogène. Sur la figure 4.2, les hydrates formés dans le mélange 17,9% ILL/82,1% sable cimentent la matrice principalement dans la partie inférieure de la carotte, tandis que les zones à hydrates (parties blanches, Figure 4.3) sont distribuées plus largement le long de la carotte lorsque l'argile utilisée est la MMT. Ces observations sont en adéquation avec les travaux de

Chaouachi et al. (2015), qui ont observés grâce à la tomographie des rayons X, la croissance d'hydrates de xénon autour des grains dans une matrice 8% montmorillonite/92% sable.



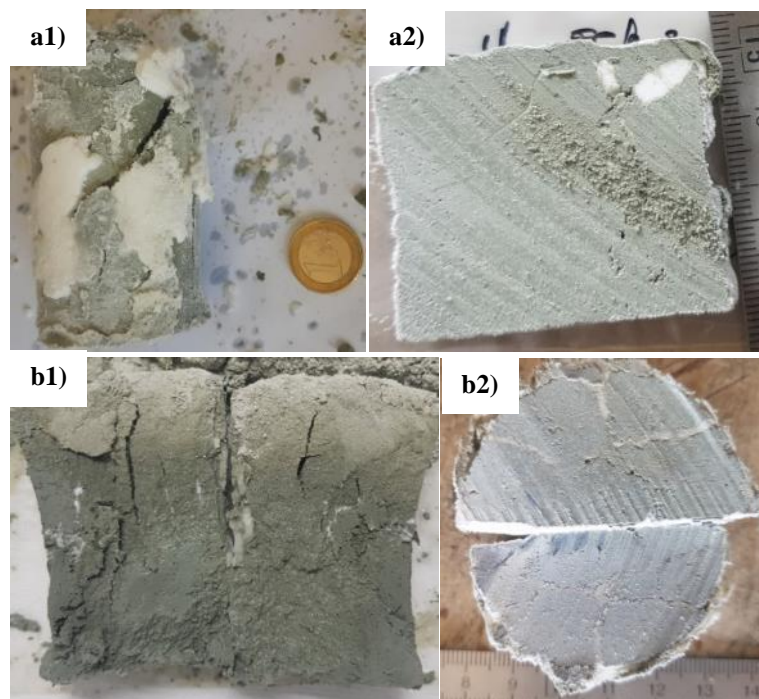
**Figure 4.3 :** Hydrates synthétisés dans une matrice à 15,2 % MMT/84,8 % sable (équivalent à 10% d'argile) à ~ 52 % de saturation eau



**Figure 4.4 :** Morphologie des hydrates formés dans des mélanges 35,7 % ILL/64 ,3% sable (équivalent à 20% d'argile) à ~49% de saturation en eau.

Une morphologie totalement différente des précédentes est observée dans les matrices 35.7% ILL/64,4% sable avec une teneur en argile de 20% (Figure 4.4). Les hydrates déplacent les grains de la matrice et sont très localisés dans les parties centrales et inférieures des carottes sur lesquelles des fractures sont observées. Ils ont une forme massive (Figure 4.a) et sont disposés sous la forme de veines subparallèles (Figure 4.4.b) d'épaisseur variant de 1 à 3 mm et (Figure 4.4.c2). Sur la figure 4.c.1, les hydrates se sont accumulés de façon significative entre la carotte et la paroi de la cellule. En effet, l'ajout de particules fines argileuses réduit la perméabilité du milieu poreux, faisant de l'interface carotte/ paroi de la cellule une zone préférentielle de migration des fluides (eau, gaz), et donc de la formation d'hydrates.

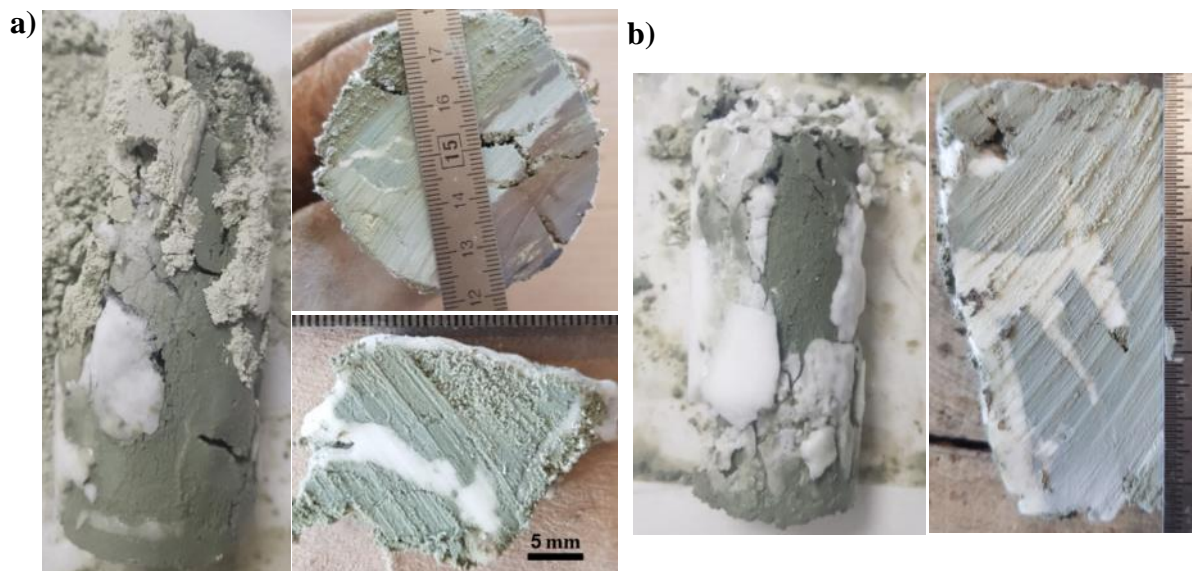
Dans les matrices avec une teneur en argile de 40% (71,4% ILL, Figure 4.5), les hydrates déplacent également les particules en formant des nodules dispersés (Figure 4.5.a) et un réseau de fines veines interconnectées d'épaisseur millimétrique (Figure 4.5.b). Des hydrates sont formés autour des carottes, qui présentent également des fractures et des parties très sèches. En raison de leur capacité d'absorption des argiles, la quantité d'eau ( $S_w \sim 45\%$ ) correspondant au même volume d'eau injecté dans les précédentes matrices, n'est pas suffisante pour mouiller de façon homogène la totalité de la matrice contenant 40% d'argile. La quantité d'eau disponible pour la formation des hydrates se retrouve ainsi réduite en comparaison aux précédents mélanges et au sable.



**Figure 4.5** : Morphologie des hydrates formés dans des matrices 71,4 % ILL/28,6 % sable (équivalent à 40% d'argile) à ~ 45% de saturation en eau.

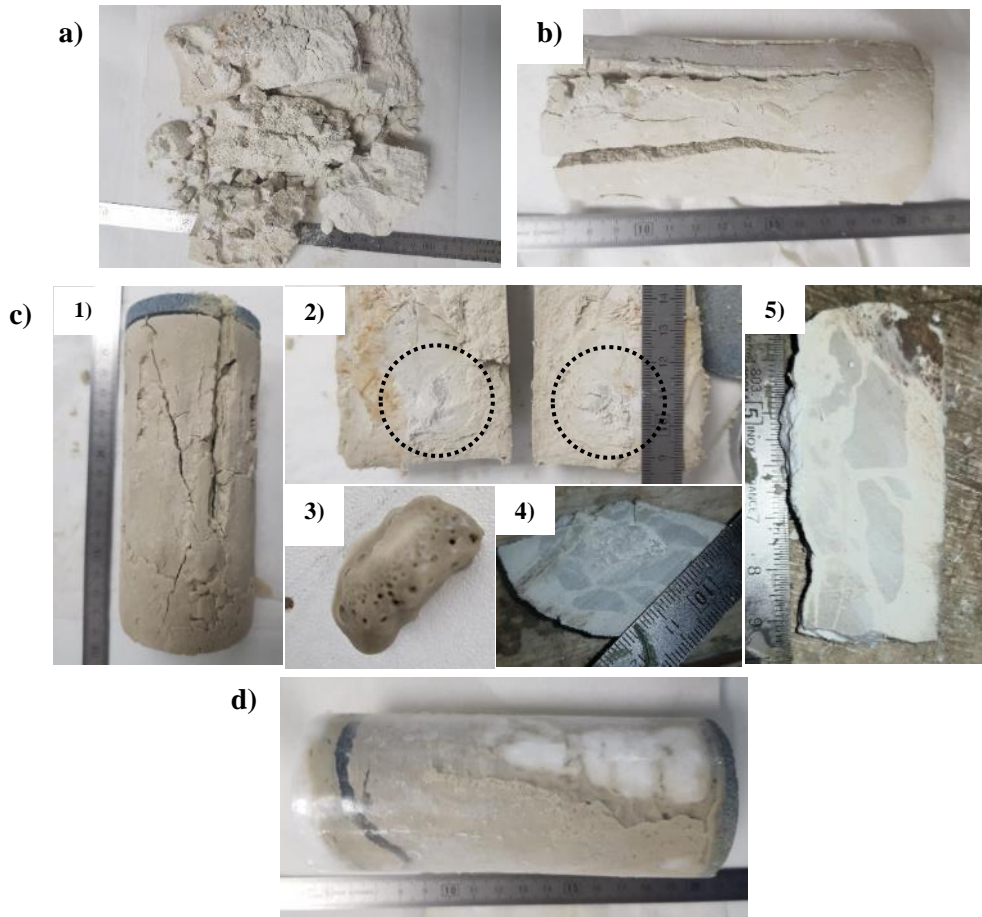


La morphologie résultant du déplacement de grains est de plus en plus marquée dans la matrice fortement argileuse (100% ILL, ~60% argile), les veines d'hydrates formées étant plus épaisses que dans les matrices précédentes. Par ailleurs, leur épaisseur passe de quelques millimètres au centimètre lorsque la saturation en eau de la matrice augmente de ~ 41% à ~ 62% (Figure 4.6.a et b). Cette augmentation conduit également à la formation d'une quantité d'hydrate beaucoup plus importante autour et à l'intérieur de la carotte tel que présenté sur la figure 4.6.b. De même que dans les matrices à 20% et 40% d'argile, les carottes sont fracturées et montrent des zones sèches (en particulier pour une saturation en eau de 41%) en raison de l'hétérogénéité de la distribution de l'eau et de son adsorption dans cette matrice avec la teneur en argile la plus élevée.



**Figure 4.6** : Morphologie des hydrates formés dans la matrice ILL (équivalent à ~60% d'argile) à : a) 41 % de saturation et b) ~ 62 % de saturation en eau.

Lorsque l'argile utilisée est riche en montmorillonite (MMT), les carottes présentent clairement des aspects différents en fonction de la saturation en eau de la matrice (Figure 4.7). Les hydrates formés semblent finement disséminés dans la matrice et la quasi-totalité de la carotte est très sèche pour des saturations en eau de 35% et 55% (Figures 4.7.a et b). Cela met en évidence l'adsorption d'une importante quantité de l'eau initialement injectée pour la formation des hydrates. En comparaison à la matrice riche en illite, la montmorillonite offre une plus grande surface spécifique et une capacité d'adsorption plus importante, en raison de ses propriétés gonflantes liées à l'insertion de l'eau dans les espaces interfoliaires.

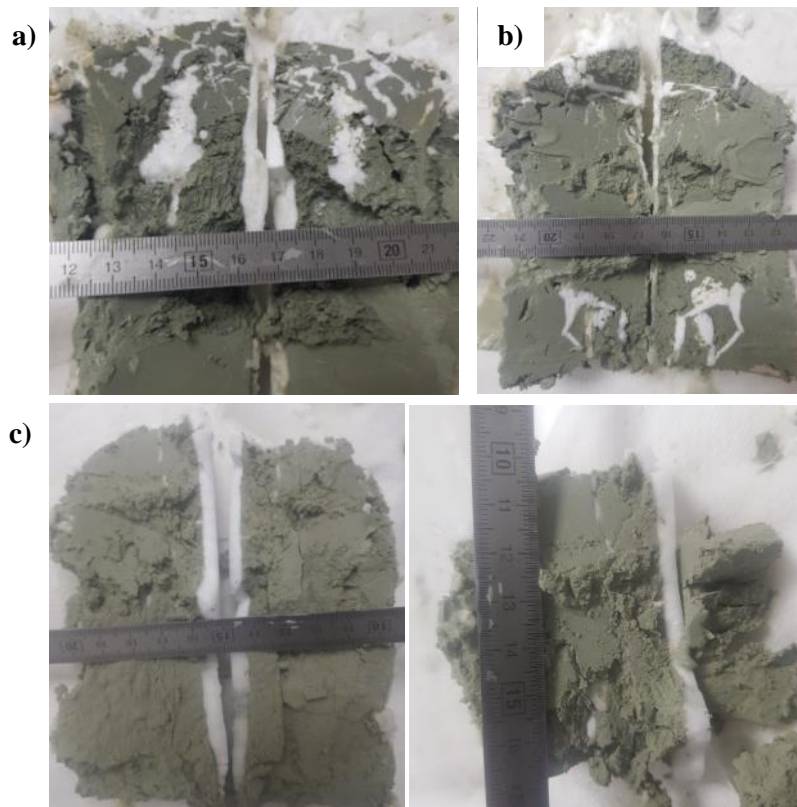


**Figure 4.7** : Distribution des hydrates formés dans les matrices 90.9 % MMT/8.9 % sable (équivalant à 60% d'argile) à différentes saturation en eau. a)  $S_w = 35\%$  ; b)  $S_w = 55\%$  ; c)  $S_w = 75\%$ ; d)  $S_w = 100\%$ .

Il en résulte un plus faible volume d'eau disponible et donc une faible quantité d'hydrates formés. A 75% de saturation en eau, la matrice est plus humide (Figure 4.7.c). Les zones à hydrates présentées sur la figure 4.7.c1, presque invisibles à l'œil nu après la récupération de la carotte, ont été détectées grâce à leur grande résistance à la découpe. Après le stockage de la carotte dans l'azote liquide, ces zones ont été clairement observées par leur couleur plus sombre (Figures 4.7.c3 et c4) rapport à la zone de la matrice dépourvue d'hydrates. Elles ont l'aspect d'une croûte et l'aspect mousseux de l'échantillon prélevé et laissé à température ambiante est le résultat de la dissociation des hydrates (Figure c3). Klapproth et al (2006) ont aussi observé au microscope électronique à balayage, un ciment composé d'un mélange d'hydrates et de particules argileuses lors de la formation des hydrates dans une matrice binaire quartz/montmorillonite.

Sur la figure 4.7.d, les hydrates sont visibles autour de la carotte humidifiée à 100% de  $S_w$ . Contrairement aux matrices riches en illite (ILL/sable) dans lesquelles la formation des hydrates se produit en déplaçant les grains, aucun hydrate massif ou sous forme de veine n'a pas été observé dans les mélanges MMT/sable. Cependant, Lei et Santamarina (2018) ont mis en évidence des lentilles et des blocs d'hydrates de THF et de  $CO_2$  dans une bentonite sursaturée en eau. Les teneurs en eau utilisées dans leurs expériences varient entre 300 et 2000%. Les molécules de THF ont une solubilité plus élevée que les molécules de méthane, ce qui induit une formation facilitée des hydrates. En outre, les hydrates de  $CO_2$  formés ont été obtenus après une longue période de diffusion du gaz de 10 à 20 jours dans la matrice, avant de placer le système dans les conditions de stabilité des hydrates. Ces différences de morphologie entre nos expériences et celles de Lei et Santamarina pourraient être liées à non seulement aux différentes molécules invitées, à la différence de la méthode et du temps de formation des hydrates, mais aussi et surtout aux importantes quantités d'eau qui permettent de s'affranchir de l'adsorption de l'eau par la bentonite. Dans notre cas, les expériences dans la MMT ont été réalisées avec des saturations en eau ( $S_w$ ) allant de 35% à 100% correspondant à des teneurs en eau ( $\omega$ ) de ~40% à ~120%.

La morphologie des hydrates a aussi été étudiée après les expériences réalisées dans les mélanges ILL/MMT à 60% d'argile et 75% de  $S_w$ . De même que dans la matrice ILL, une importante quantité d'hydrates est formée en réseaux de veines d'épaisseur variables pour les carottes 90% ILL/10% MMT et 70% ILL/30% MMT (Figure 4.8.a et b). Cependant, on note visuellement, avec l'augmentation de la teneur en MMT à 53%, une réduction de la quantité d'hydrates à l'intérieur de la matrice et des zones sèches par endroit. Cela montre l'effet de l'adsorption d'eau par la montmorillonite sur la formation des hydrates.

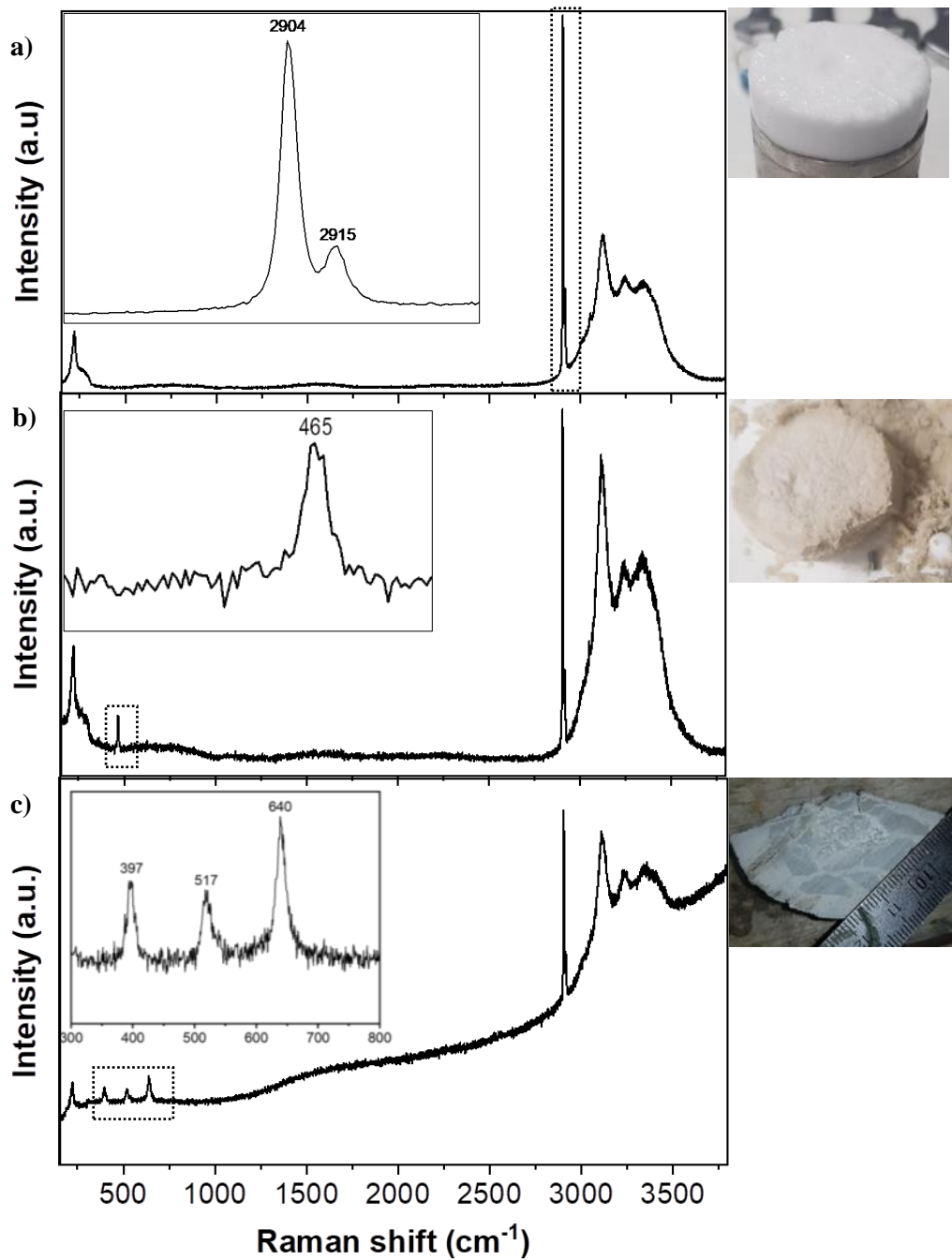


**Figure 4.8** : Distribution des hydrates formés les matrices ILL/MMT (~ 60% d'argile). a) 90% ILL/10% MMT ; b) 70% ILL/30% MMT; c) 47% ILL/53% MMT

### **b. Distribution des hydrates dans les sédiments argileux à l'échelle microscopique**

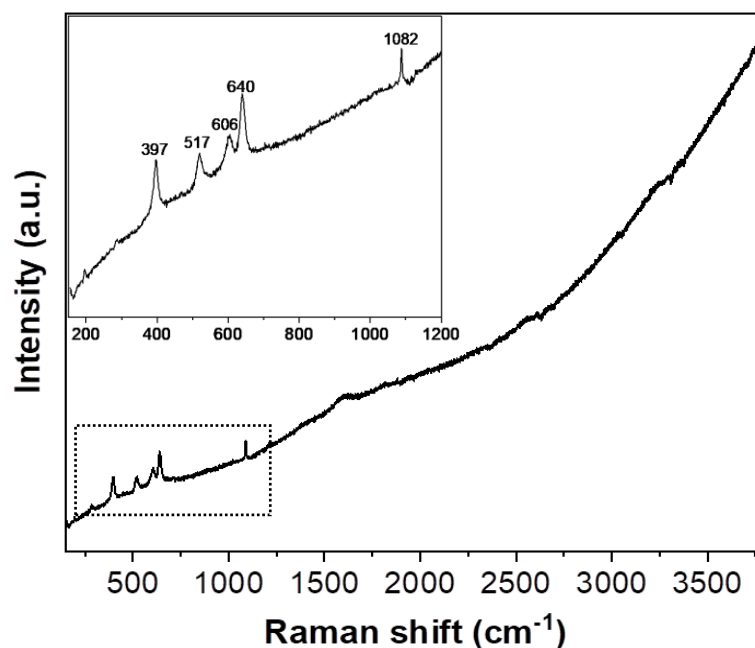
L'inspection visuelle des carottes sédimentaires synthétisées en laboratoire a permis de confirmer que les hydrates remplissent les pores et cimentent les grains de la matrice sableuse alors qu'ils apparaissent sous forme massive, de veines et remplissage de fractures à partir d'une teneur en argile de 20% dans nos mélanges argiles/sable. Des sous-échantillons spécifiques ont ensuite fait l'objet d'analyse par micro-spectroscopie Raman afin de mieux décrire les relations entre les hydrates et la matrice à l'échelle micrométrique. Il s'agit notamment de vérifier l'existence potentielle d'hydrates disséminés dans les matrices riches en argile (en illite en particulier) à partir de leur signature Raman et de décrire les phénomènes aux interfaces hydrate/sédiment.





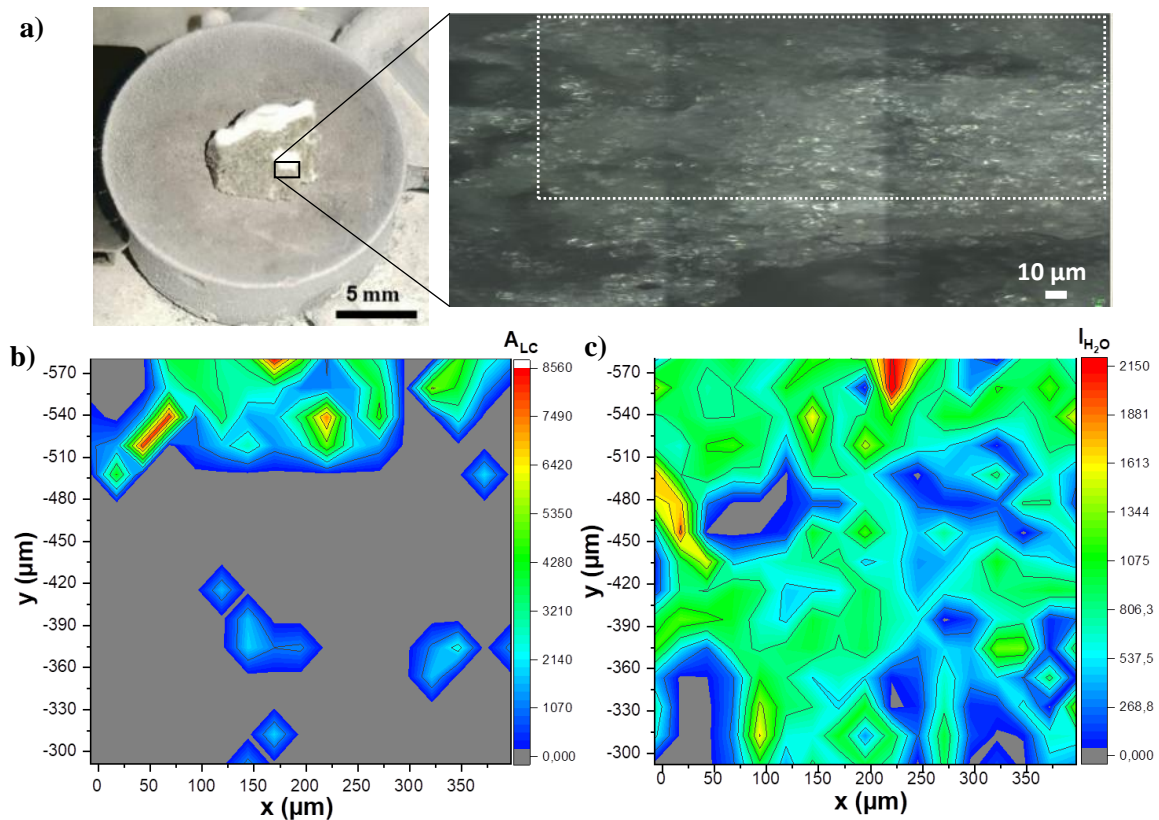
**Figure 4.9:** Spectres Raman ponctuels acquis sur des échantillons a) d'hydrates de méthane en phase aqueuse (*bulk*) ; b) d'hydrates formés dans la matrice sableuse ; c) d'hydrate formés dans la matrice 90.9 % MMT/8.9 % sable (à 60% d'argile)

La figure 4.9 présente des spectres Raman ponctuels acquis sur des échantillons broyés d'hydrates *bulk*, disséminés dans le sable et dans le mélange MMT/sable à 60% d'argile, collectés dans une gamme spectrale de 150  $\text{cm}^{-1}$  à 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois spectres montrent des bandes à  $\sim 2904 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$  attribuées à l'étirement des liaisons C-H (mode  $\nu_1$ ) du méthane piégé dans les grandes cages et dans les petites cages de l'hydrate, respectivement (Sum et al., 1997; Tulk et al., 2006). Les bandes observées entre 3000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  représentent le mode d'élongation symétrique des liaisons O-H de l'eau (Sloan Jr and Koh, 2007a; Tulk et al., 2006) et les signaux additionnels entre 300  $\text{cm}^{-1}$  et 800  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres des figures 4.9.b et c correspondent aux signatures spectrales de la matrice. La bande à  $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations des Si-O-Si dans le quartz (Buzgar et al., 2013a), constituant essentiel de la matrice sableuse. Quant aux bandes identifiées à  $\sim 517 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ , elles sont liées aux liaisons Si-O-Al dans les minéraux argileux (Kloprogge, 2017; Legodi and de Waal, 2007). Ces pics ont également été identifiés sur le spectre du mélange ILL/Sable avec un ratio 71,4/28,6 (40% d'argile) (Figure 4.10), en plus de ceux à 606  $\text{cm}^{-1}$  également caractéristiques des argiles et à 1082  $\text{cm}^{-1}$  attribué au quartz. Le signal de fond visible sur les spectres est le fait de la fluorescence causé par les argiles. Il convient de remarquer que la signature spectrale de l'hydrate, associé à celles de la matrice MMT/sable à 60% d'argile (Figure 4.9.c) sur le même spectre, confirme bien que les zones sombres décrites dans la section précédente (Figure 4.7, section I.a) correspondent aux zones d'accumulation d'hydrates dans la matrice.



**Figure 4.10:** Spectre Raman de la matrice 71,4 % ILL/28,6 % sable à 40% d'argile

Ces signatures spectrales des matrices (sable et argiles) identifiées ont par la suite permis d'étudier la potentielle occurrence d'hydrates disséminés invisibles à l'œil nu dans les matrices riches en argiles, en réalisant des cartographies aux interfaces hydrate/sédiment prélevés de certaines carottes synthétiques décrites dans la section précédente. Pour ce faire, deux matrices spécifiques ont été choisies : la matrice 35,7 % ILL/64,3% sable à 20% d'argile car elle marque le changement de la morphologie macroscopique (section I.a) et la matrice 100% ILL avec la plus importante teneur en argile (~ 60%).



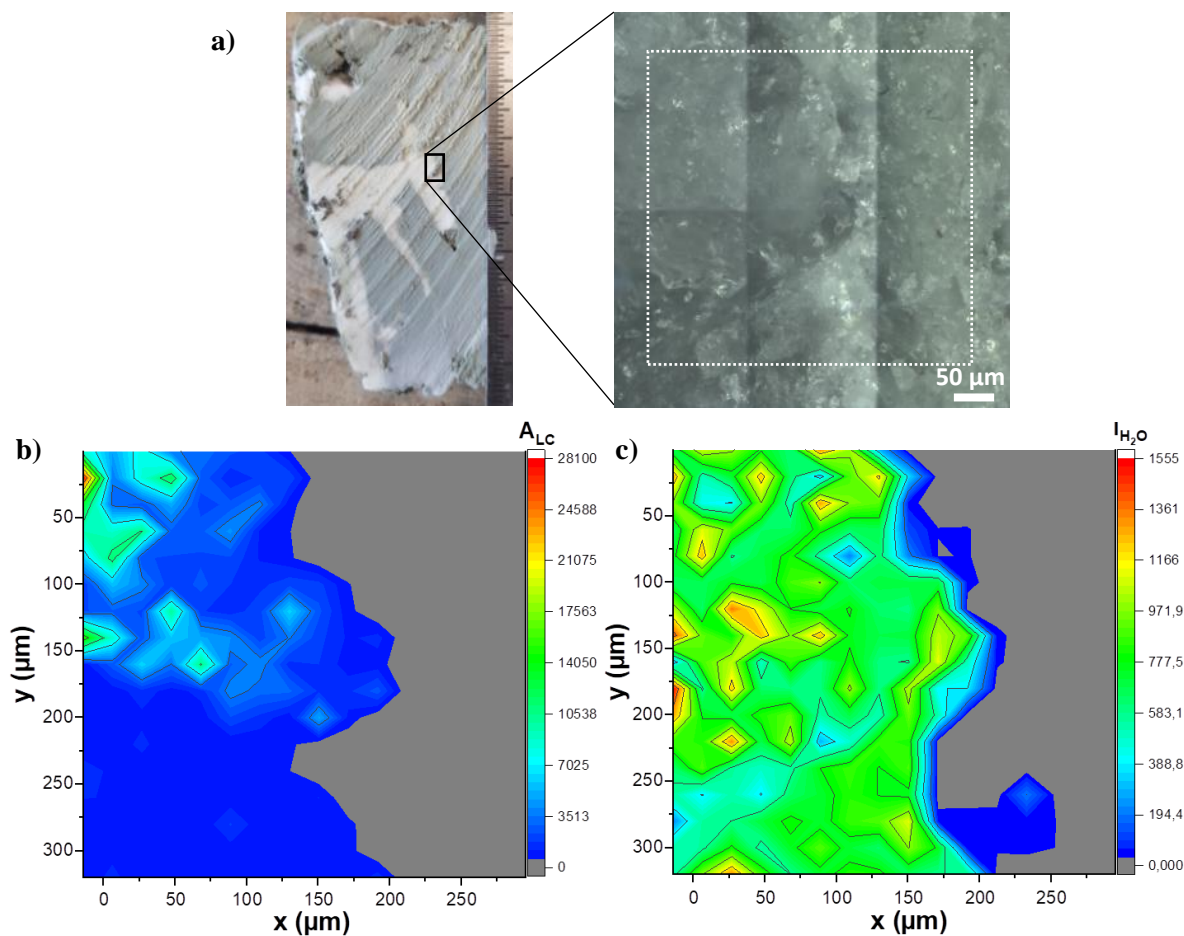
**Figure 4.11:** Cartographie Raman de l'interface nodule d'hydrate/matrice de l'échantillon 35,7 % ILL/64,3% sable (20% d'argile). a) Image au microscope optique (objectif  $\times 50$ ) de l'interface nodule/sédiment. Le rectangle en pointillé blanc représente la zone cartographiée ; b) cartes 2D ( $400 \times 290$ )  $\mu\text{m}^2$  de la distribution de l'aire de la bande  $\sim 2905$   $\text{cm}^{-1}$  (grandes cages de l'hydrate) (à gauche) ; c) Carte 2D de la distribution de l'intensité du signal de l'eau à  $\sim 3127$   $\text{cm}^{-1}$ . Les zones grises correspondent aux signatures de la matrice dépourvue d'hydrates. Les échelles des deux cartes ont les mêmes couleurs mais avec des valeurs différentes.

Les cartographies ont été effectuées en intégrant sur une surface micrométrique donnée, les signatures spectrales de la matrice entre  $150\text{ cm}^{-1}$  et  $1090\text{ cm}^{-1}$  et celle de l'hydrate de méthane entre  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Ceci permet de discriminer les zones exclusives à hydrates des zones de la matrice, et de connaître leur zone de coexistence.

La figure 4.11 présente les cartographies réalisées, à l'interface d'un petit nodule et de la matrice 35,7 % ILL/64,3% sable, sur une surface de  $400 \times 290\ \mu\text{m}^2$  avec un pas d'analyse de  $20\ \mu\text{m}$ . Sur la figure 4.11.b, la distribution de l'aire du pic à  $2905\text{ cm}^{-1}$ , signature des grandes cages (LC), montre la présence d'hydrates finement disséminés et invisibles à l'œil nu dans la matrice (zone grise) en plus des veines et nodules décrits à l'échelle macroscopique. Ces observations démontrent une coexistence des morphologies en remplissage de pores et en déplacement des grains.

Par opposition, l'échantillon fortement argileux (100% ILL), pour lequel l'interface hydrate/matrice présente un aspect irrégulier et rugueux (Figure 4.12), ne présente aucune évidence spectroscopique de la présence d'hydrates à proximité de la veine (Figure 4.12.b). Plusieurs autres analyses Raman ont été effectuées sur d'autres échantillons de matrice prélevées au voisinage des interfaces veine d'hydrate/matrice sur cette même carotte. Cependant, aucun n'a révélé la présence d'hydrates disséminés à l'échelle micrométrique dans une telle zone.

A côté de cela, on remarque sur la figure 4.12.c une absence totale du signal de l'eau ( $\sim 3127\text{ cm}^{-1}$ ) dans la matrice (zone grise). Cela suggère que la formation des veines d'hydrate extrait l'eau de la matrice voisine par un processus de succion cryogénique. Deux autres cartographies à l'interface hydrate/sédiment, réalisées à partir d'échantillons prélevés des carottes 100% ILL, ont montré le même comportement. Ce phénomène a également été observé par tomographie des rayons X par Lei and Santamarina (2018), lors de la formation d'hydrates massifs et de lentilles d'hydrates de THF dans la kaolinite et la bentonite. Ces auteurs ont montré que le sédiment argileux environnant dépourvu d'eau se retrouve compacté et plus rigide que le sédiment initial saturé en eau, avec pour conséquence une modification de ses propriétés mécaniques, électriques et sismiques. Ce phénomène n'a pas été observé visuellement pour le mélange 35,7 % ILL/64,3% sable à 20% d'argile (Figure 4.11.c) et ne se retrouve pas non plus sur la carte de distribution de l'eau ; qui montre néanmoins une distribution hétérogène de l'eau et des zones sèches très localisées.



**Figure 4.12:** Cartographie Raman de l'interface veine d'hydrate/matrice de l'échantillon 100% ILL (~60% d'argile). a) Image au microscope optique (objectif  $\times 50$ ) de l'interface veine/sédiment. Le carré en pointillé blanc représente la zone cartographiée ; b) carte 2D ( $310 \times 320$ )  $\mu\text{m}^2$  de la distribution de l'aire de la bande  $\sim 2905 \text{ cm}^{-1}$  (grandes cages de l'hydrate) (à gauche) ; c) Carte 2D de la distribution de l'intensité du signal de l'eau à  $\sim 3127 \text{ cm}^{-1}$ . Les zones grises correspondent aux endroits de la matrice dépourvue d'hydrates. Les échelles des deux cartes ont les mêmes couleurs mais avec des valeurs différentes.

### c. Discussions sur l'évolution de la morphologie des hydrates en fonction de la nature de la matrice

Les observations macroscopiques et microscopiques faites sur les échantillons synthétisés en laboratoire ont montré une évolution claire de la morphologie des hydrates, de l'occupation des pores de la matrice au déplacement des grains, qui est en adéquation avec les morphologies décrites dans les systèmes sédimentaires naturels. La transition entre ces deux types de morphologie a été observée dans notre étude à partir de la matrice 35,7 % ILL/64,3% sable

contenant 20% d'argile. Les mélanges sable/argile riche en montmorillonite (MMT) n'ayant pas montré d'occurrence de veines et/ou de nodules aux saturations en eau utilisées dans cette étude, les discussions qui suivent concernent en particulier les matrices sable/ILL.

### **i. Migration du gaz dans les matrices**

Les hydrates synthétisés dans cette étude résultent de l'injection de gaz libre dans des colonnes sédimentaires moyennement saturés à totalement saturés en eau. Les morphologies obtenues avec l'augmentation de la teneur en argile peuvent être tributaires du mode de migration du méthane dans les sédiments à grains fins et à grains grossiers (Holland et al., 2008; Jain and Juanes, 2009; Tréhu et al., 2006; You et al., 2019). Dans les sédiments à grains grossiers qui ont une perméabilité élevée, le gaz migre en envahissant les pores interconnectés les uns aux autres sans modifier la structure sédimentaire. Inversement, le gaz dans les sédiments à grains fins à très faible perméabilité, se déplace en provoquant l'ouverture de fractures (Anderson et al., 1998; Sun and Santamarina, 2019). Le système unifié de classification des sols (*Revised Soil Classification System* ou *RSCS*) utilise une taille de particule de 74  $\mu\text{m}$  pour séparer ces deux types de sédiment (Park and Santamarina, 2017b); et les matrices ILL et sable de Fontainebleau utilisées dans ce présent travail sont totalement applicables car elles ont des tailles de particules respectivement comprises entre 80 et 450  $\mu\text{m}$  et entre 0,3 et 80  $\mu\text{m}$  (99,85% < 74  $\mu\text{m}$ ), respectivement en dessous et au-dessus de cette limite. Par exemple, le mélange 71,4 % ILL/28,6 % sable (40% d'argile) a une teneur en particules fines (TF) de 71,4 %.

Avec une série d'expériences de migration de  $\text{CO}_2$  dans plusieurs mélanges kaolinite/sable, Terzariol et al (2021), ont observé un mode d'invasion du gaz dans les pores pour TF < 20%, alors qu'il déplace les grains de la matrice lorsque TF > 40% (Terzariol et al., 2021). Une plage de coexistence de ces deux modes a été constatée entre 20% et 40% de particules fines. Ces résultats sont en total accord avec les morphologies des hydrates qui résultent de nos expériences, notamment le remplissage des pores dans les matrices sableuses (TF = 0%) et ILL/sable à TF = 17,9 % ; ainsi que les nodules /veines dans les mélanges avec une teneur en fines TF  $\geq$  35,7%. Il peut être émise l'hypothèse selon laquelle ces dernières morphologies sont dans certains cas, l'héritage de fractures créées par le transport du gaz, comme en témoignent les fractures remplies ou non d'hydrates observées sur les figures 4.4.b, 4.5.b, 4.6.a, 4.8. Par ailleurs, les analyses Raman ont permis de mettre en évidence l'existence d'hydrates finement disséminés dans les pores de la matrice ILL/ Sable avec 35,7% de fines, en plus des veines et nodules visibles à l'œil nu. La coexistence de ces morphologies a été

rapportée dans les sédiments argileux (avec une teneur en particules fines non précisée) dans le golf de Bengal au large de l'Inde et dans les accumulations du sud de la Chine par Holland et al. (2019). Similairement, dans le système à hydrates de gaz le long de la marge continentale Est de l'Inde dominé par les hydrates remplissant les fractures/veines, Collett et al (2019) ont observé des hydrates remplissant les pores de la matrice dans des intervalles sédimentaires où la perméabilité est relativement plus élevée en raison de l'augmentation locale de la teneur en sable (Collett et al., 2019).

## **ii. Compétition pression capillaire/contrainte effective et teneur critique en particules fines**

Les morphologies peuvent être aussi directement liées à la croissance de l'hydrate dans les sédiments. Les figures 4.4.a et 4.5.a (section I.a), montrant respectivement des hydrates massifs au centre de la carotte et des nodules, en sont des exemples. D'après les leçons tirées de nombreux forages océaniques et des modèles géotechniques, la morphologie des hydrates dans les sédiments dépend de la lithologie du sédiment (composition et taille des grains), et reflète la compétition entre la contrainte effective ( $\sigma'$ ), qui dépend de la densité des sédiments et de la profondeur, et la pression capillaire ( $\Delta u$ ) qui est la différence de pression développée par l'hydrate qui se forme et la pression de la phase liquide dans les pores (Dai et al., 2012; Terzariol et al., 2020) (Chapitre I). Les hydrates envahissent les pores de la matrice lorsque  $\sigma' > \Delta u$  mais déplacent ses grains en formant des veines et des nodules quand  $\sigma' < \Delta u$ . Ces modèles permettent de prédire la morphologie des hydrates dans les systèmes naturels en fonction de la lithologie des sédiments et de la profondeur. La pression capillaire dépend en effet de la taille des grains de la matrice et peut être approximée au premier ordre par :

$$\Delta u = \frac{4T_s}{d_p} \quad (4.1)$$

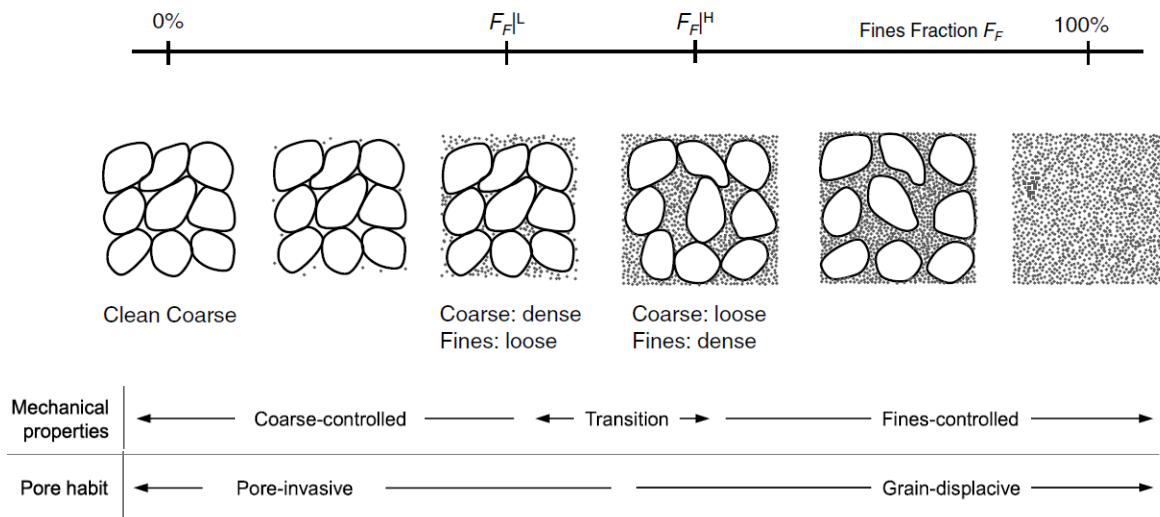
Avec la tension interfaciale hydrate/eau  $T_s = 0,032 - 0,039$  N/m et la taille des pores  $d_p$  qui peut être approximé par :  $(\sqrt{2} - 1)D_{10}$  (Jang and Santamarina, 2016),  $D_{10}$  étant la taille en dessous de laquelle se trouve 10% des particules du sédiment (Figure 2.1, chapitre 2). Cette formule de  $d_p$  n'est cependant valable que dans le cas d'un arrangement simple et cubique des particules. Elle n'a donc été utilisée que pour le sable FB. Dans le cas des particules fines argileuses, le diamètre  $d_p$  peut être estimé à partir de la surface spécifique  $S_s$ , de la densité minérale ( $\rho_m$ ) et l'indice des vides ( $e$ ) (Santamarina et al., 2001; Terzariol et al., 2020):

$$d_p = \frac{2e}{S_s \rho_m} \quad (4.2)$$

$e$  est l'indice des vides (volume des pores par rapport au volume de sédiments, chapitre 2),  $S_s$  ( $m^2/g$ ) est la surface spécifique du sol, et  $\rho_m$  ( $2650 \text{ kg/m}^3$ ) est la densité minérale.

Ainsi, une approximation au premier degré de la capillarité dans nos matrices, montre que  $\Delta u \sim 2,5 \text{ kPa}$  dans le sable de Fontainebleau, alors que dans la matrice ILL, cette pression capillaire atteint  $9 \text{ MPa}$ . On peut donc s'attendre à ce que le sable FB forme des hydrates remplissant les pores même en l'absence de contrainte effective. D'autre part, la matrice ILL favorisera la formation des hydrates par déplacement des grains, comme nous l'avons observé dans nos expériences.

Dans le cas d'un mélange argile/sable, il faut déterminer la teneur théorique critique en particules fines (FF) qui marque la transition entre les 2 types de morphologie. Le système révisé de classification des sols (RSCS) pour les mélanges grains grossiers/grains fins (G/F) nous a permis de déterminer cette fraction (Park and Santamarina, 2017b). Comme le montre la figure 4.13, une petite proportion de particules fines peut avoir un impact sur les propriétés mécaniques d'un échantillon mixte. Dans les cas extrêmes (particules grossières pures ou fines pures), les propriétés du sol sont clairement contrôlées par ces fractions.



**Figure 4.13:** Rôle des particules fines sur les propriétés mécaniques des sols et sur la morphologie des hydrates. Les images du haut représentent le comportement théorique avec l'augmentation de la teneur en particules fines (d'après (Park and Santamarina, 2017b))



Cependant, la fraction de particules fines dans un mélange G/F qui permet de passer d'un comportement contrôlé par les grains grossiers à un comportement à contrôlé par les grains fins n'est pas unique et dépend de l'arrangement et du tassement des particules (Figure 4.13) :

- La limite inférieure de FF correspond au cas où les grains grossiers fortement tassés sont remplis de grains fins faiblement tassés.
- La limite supérieure de FF quant à elle correspond au cas où les grains grossiers peu tassés remplis de grains fins fortement tassés.

Ces limites de la transition peuvent être calculées à partir de l'indice des vides de chaque fraction :

$$FF \cong \frac{e_G}{1+e_G+e_F} \quad (4.2)$$

$e_G$  est l'indice des vides de la fraction grossière dans le mélange, donc du sable FB dans notre cas. Ses limites inférieures  $e_G^{\min}$  et supérieure  $e_G^{\max}$  ont été estimées à partir de l'arrondissement (R) des particules, et du coefficient d'uniformité ( $C_u$ ) donné par la distribution granulométrique (Youd, 1972) .

$$e_G^{\min} = -0,012 + \frac{0,082}{R} + \frac{0,371}{C_u} \quad (4.3)$$

$$e_G^{\max} = 0,032 + \frac{0,154}{R} + \frac{0,522}{C_u} \quad (4.4)$$

$e_F$  est l'indice des vides de la fraction fine (matrice ILL) dans le mélange. Dans ce cas des de particules fines, les valeurs limites dépendent de la limite de liquidité (LL) du sédiment et de la contrainte effective. La classification RSCS suggère les valeurs limites supérieures  $e_F^{\max} = e^{10kPa}$  (dans le cas d'une faible contrainte effective, donc de particules faiblement tassée), et inférieure  $e_F^{\min} = e^{1MPa}$  (cas de grains fortement tassés) :

$$e_F^{\max} = e^{10kPa} = 0,026LL + 0,07 \quad (4.5)$$

$$e_F^{\min} = e^{1MPa} = 0,011LL + 0,21 \quad (4.6)$$

$$LL = \frac{S_s+34}{1,8} \quad (\text{Santamarina et al., 2002}) \quad (4.7)$$

Les explications détaillées des équations sont données par (Park and Santamarina, 2017b; Terzariol et al., 2020; Terzariol et al., 2021).

A partir de l'équation (4.2), la limite inférieure de la fraction critique FF est obtenue quand  $e_G = e_G^{\min}$  et  $e_F = e^{10kPa}$ , et sa limite supérieure est obtenue quand  $e_G = e_G^{\max}$  et  $e_F = e^{1MPa}$ . Les paramètres décrits dans les équations 4.2 à 4.7 sont fournis dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1:** Paramètres utilisés pour l'estimation des fractions de particules fines critiques pour le contrôle des propriétés mécaniques du mélanges ILL/sable FB

Paramètres	ILL	Sand FB
Coefficient d'uniformité $C_u = D_{60}/D_{10}$	4,53	1,55
Arrondissement (R)*	-	0,4
Limite de liquidité (LL )	55,8%	-
Surface Spécifique (Ss)	66,4 m <sup>2</sup> /g	0,03 m <sup>2</sup> /g
Indice des vides		
$e^{\max}$	$e^{10kPa} = 1,52$	$e_G^{\max} = 0,75$
$e^{\min}$	$e^{1MPa} = 0,82$	$e^{\min} = 0,43$
* Obtenu à partir d'images au MEB (Terzariol et al., 2021)		

La fraction critique en particule fine (FF) ainsi estimée est comprise entre 15% et 29% pour le mélange ILL/sable étudié. Cela signifie que le comportement mécanique d'un mélange avec une teneur TF > 29% est contrôlé par les particules fines, et donc qu'une morphologie des hydrates en déplacement des grains sera observée ; ce qui est en total adéquation avec les résultats de nos expériences. Il ressort également de cette analyse que la transition d'une morphologie à l'autre, dans nos matrices, peut se produire à une teneur TF qui n'a pas été testée dans nos expériences.

### III. Influence des sédiments argileux sur la capacité de stockage des hydrates

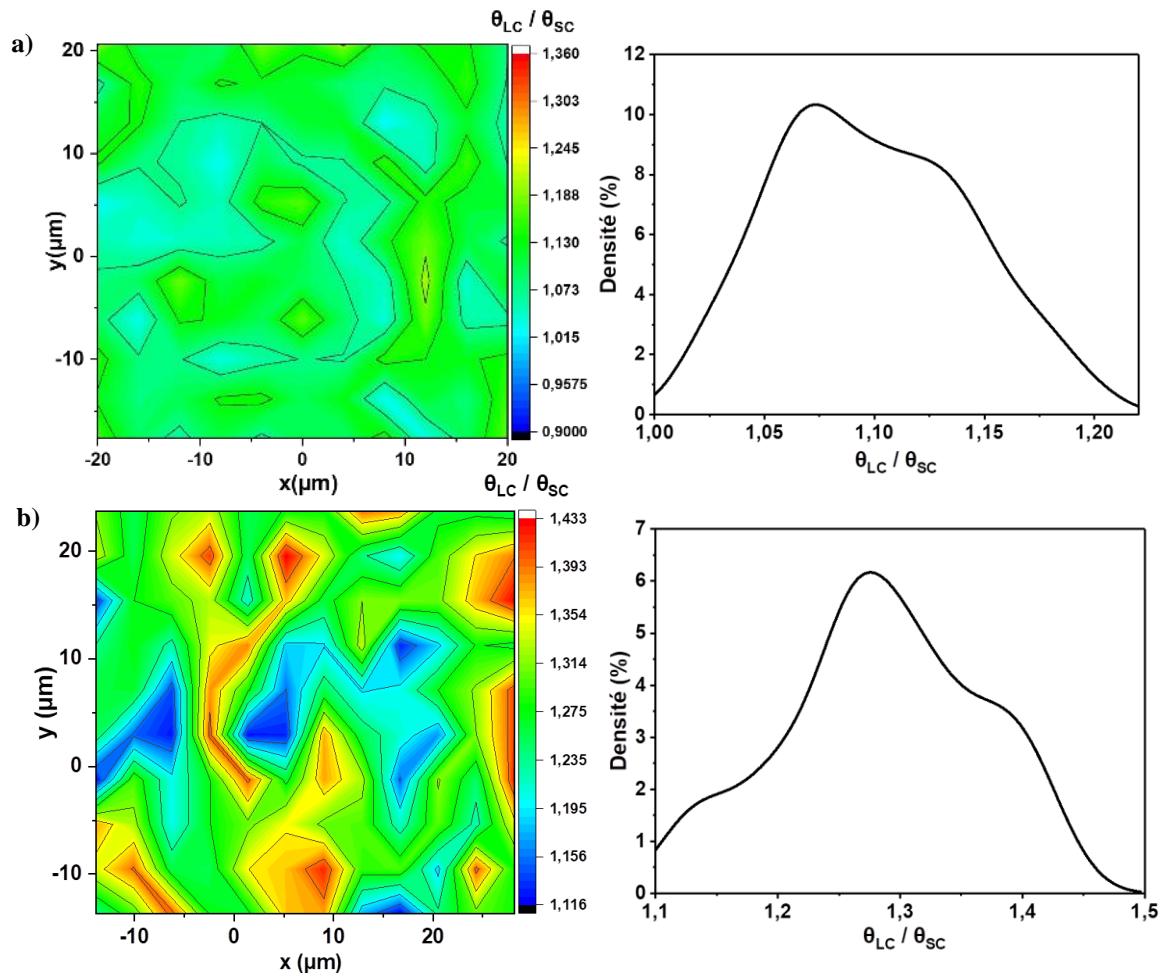
La connaissance précise de l'occupation des cages des hydrates par le méthane revêt d'une importance centrale pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques et pour l'estimation des quantités de gaz stockées dans les hydrates naturels. Complémentaire à l'étude de la morphologie des hydrates synthétisés dans les différentes matrices, cette deuxième partie présente les résultats obtenus suite aux analyses microscopiques par spectroscopie Raman effectuées sur ces échantillons afin d'étudier les relations entre minéralogie de la matrice et taux d'occupation des cages.

### **a. Influence de la minéralogie de la matrice sur le taux d'occupation des cages**

Plusieurs cartographies Raman, telles que détaillées dans le chapitre 2, ont été réalisées sur des échantillons d'hydrates synthétisés dans toutes les matrices précédemment décrites. Étant donné que les hydrates se sont formés par remplissage des pores dans le sable et sous forme de veines/lentilles ou de nodules dans les matrices riches en argile, les mesures ont été effectuées sur des poudres de sable/ hydrates pour les matrices sableuses, et à partir d'échantillonnage de veines pour les matrices riches en argile.

L'analyse des cartographies Raman 2D des signatures spectrales de l'hydrate de CH<sub>4</sub> a permis de dresser un tableau de la variation de l'occupation relative des cages ( $\theta_{LC}/\theta_{SC}$ ) et des occupations absolues des grandes et petites cages en fonction de la minéralogie de la matrice. Sachant qu'il existe 3 fois plus de grandes cages que de petites cages dans l'hydrate de structure I, ces occupations relatives ont été obtenues à partir des aires,  $A_{LC}$  et  $A_{SC}$  déduites de la déconvolution des pics caractéristiques des grandes et des petites cages de l'hydrate de méthane (chapitre 2).

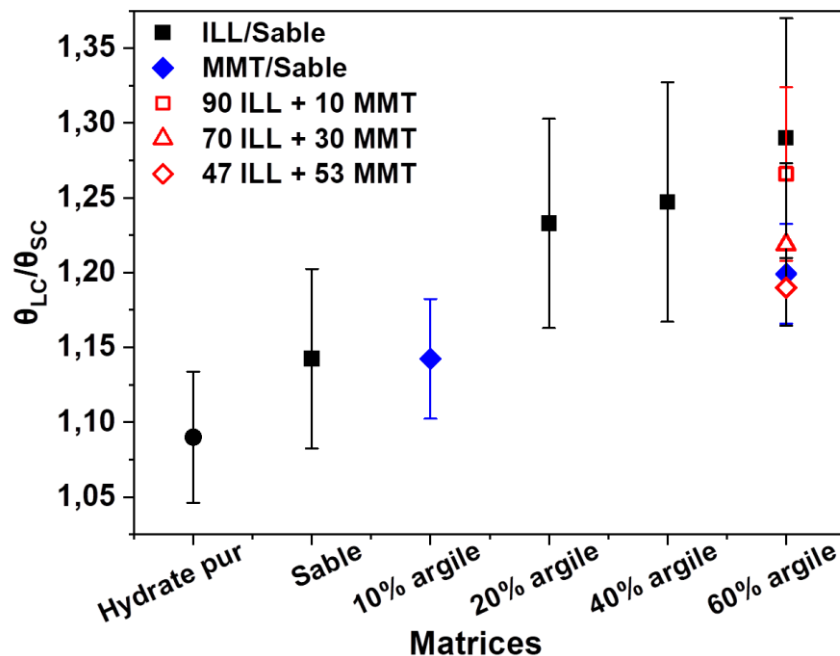
Ces intégrations, faites sur une gamme spectrale de 2850 cm<sup>-1</sup> à 2950 cm<sup>-1</sup> pour chaque spectre collecté, tous les 4 μm sur une surface de ~ 40 × 35 μm<sup>2</sup> (soit 121 spectres), permettent d'obtenir des cartes de distribution de l'occupation relative des cages. Les figures 4.14.a et b présentent deux exemples de distribution de l'occupation relative des cages de l'hydrate en phase aqueuse (système de référence) et d'un échantillon d'hydrate formé dans la matrice ILL à ~60% d'argile. La figure 4.14.a montre une distribution micrométrique de l'occupation relative des cages assez homogène dans l'hydrate en phase aqueuse. Les valeurs de  $\theta_{LC}/\theta_{SC}$  varient de 1,01 à 1,17, avec une moyenne de  $1,10 \pm 0,04$ , ce qui traduit que les grandes cages sont plus remplies que les petites. Ce résultat est en parfaite adéquation avec les valeurs obtenues pour l'hydrate de méthane synthétisé en phase aqueuse ( $\theta_{LC}/\theta_{SC}$  allant de 1,05 à 1,17) dans plusieurs études antérieures (Liu et al., 2013; Qin et al., 2014; Qin and Kuhs, 2013; Uchida et al., 1999b).



**Figure 4.14** : Cartes 2D ( $40 \times 35$ )  $\mu\text{m}^2$  de la distribution spatiale de l'occupation relative des cages (à gauche) et courbes des densités d'occurrence des valeurs d'occupation relative (à droite) pour : a) l'hydrate de méthane en phase aqueuse ; b) l'hydrate de méthane formé dans la matrice ILL à  $\sim 60\%$  d'argile.

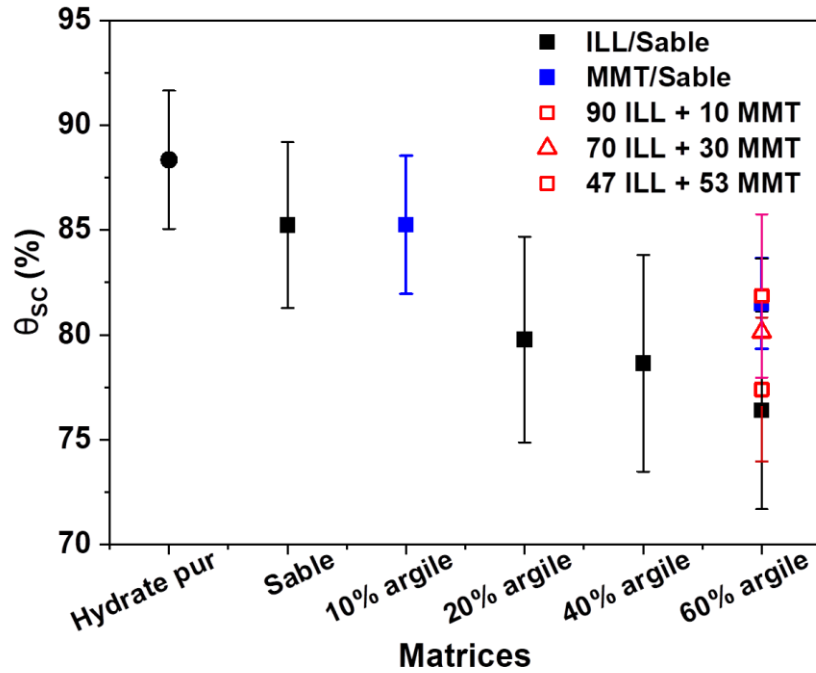
Les cartes de distribution présentées en figure 4.14 et effectuées pour tous les échantillons synthétisés, permettent d'étudier l'évolution de l'occupation relative des cages en fonction de la matrice utilisée (Figure 4.15, Tableau 4.2). L'hydrate formé dans le sable montre une occupation relative des cages de  $1,14 \pm 0,06$ , presque similaire à l'hydrate *bulk*. Des analyses par spectroscopie Raman, reportées par Liu et al. (2008), sur des hydrates *bulk* et synthétisés dans des matrices de sable naturel de différente granulométrie ont montré qu'il n'y a pas d'influence du sable et de la taille des grains sur l'occupation des cages ; en cohérence avec nos résultats. Contrairement au sable, on note sur la figure 4.15 une augmentation de l'occupation relative des cages avec l'augmentation de la teneur en argile, en particulier pour les matrices ILL/sable. Sa valeur passe de 1,10 pour l'hydrate *bulk* à  $1,29 \pm 0,06$  pour l'hydrate

formé dans la matrice ILL contenant ~60% d'argile, suggérant soit un remplissage de plus en plus important des grandes cages ou alors que les petites cages sont de moins occupées avec l'augmentation de la teneur en argile dans les matrices.



**Figure 4.15** : Evolution de l'occupation relative de l'hydrate en fonction de la minéralogie de la matrice

Les taux d'occupation absolue des grandes et des petites cages ont été déduits à partir des occupations relatives des cages et de la théorie de Van der Waals et Platteeuw (chapitre 2). Comme on peut le remarquer dans le tableau 4.2, les grandes cages sont presque totalement occupées avec  $\theta_{LC} \sim 98\%$  quelle que soit la minéralogie de la matrice. Cependant, les petites cages se retrouvent partiellement occupées par le méthane avec des taux de remplissage qui diminuent (augmentation de l'occupation relative des cages) avec l'augmentation de la teneur en argile surtout pour le mélange ILL/sable.



**Figure 4.16** : Evolution du taux d'occupation absolue des petites cages en fonction de la minéralogie de la matrice

L'occupation relative de l'hydrate en phase aqueuse ( $1,10 \pm 0,04$ ), correspond à des occupations absolues de  $97,1 \% \pm 0,29$  et de  $88,36 \% \pm 3,39$ , respectivement pour les grandes et les petites cages. Le taux d'occupation des petites cages de l'hydrate formé dans le sable est  $\theta_{SC} = 85,24 \% \pm 3,96$ , alors que la valeur moyenne est de  $76,39 \% \pm 4,71$  pour l'hydrate formé dans la matrice ILL/sable (à ~60 % d'argile), soit un écart moyen de ~12,5 % (un maximum de ~ 20% en considérant la valeur minimum de  $\theta_{SC}$  obtenue). Cette différence est moins significative lorsque l'argile utilisée est riche en montmorillonite puisque les petites cages sont remplies à  $85,25 \% \pm 3,39$  (similaire au sable), et à  $81,54 \% \pm 2,61$  pour les mélanges MMT/sable avec 10% et 60% d'argile, respectivement. Ces tendances suggèrent que l'argile a une influence sur l'occupation des cages surtout lorsque la matrice est riche en illite ; ce qui est confirmé par les valeurs obtenues pour les mélanges ILL/MMT (Tableau 4.2, Figures 4.15 et 4.16). Le taux de remplissage des petites cages augmente légèrement d'environ 5% avec l'augmentation de 0 à 53% de la proportion en MMT. Yeon et al. (2011) ont trouvé une occupation anormale des cages des hydrates naturels disséminés dans des sédiments riches en Na-montmorillonite avec des valeurs de  $\theta_{LC}/\theta_{SC}$  allant jusqu'à ~ 2,4 (soit  $\theta_{SC} \sim 40\%$ ), en argumentant que les cations  $Na^+$  interfoliaires mobiles s'insèrent dans les petites cages pendant la formation des hydrates et entrent en compétition avec le méthane, réduisant ainsi l'occupation absolue des petites cages.

Une analogie pourrait être faite avec les ions  $K^+$  présents dans l'espace interfoliaire de l'illite, mais cela est peu probable car les fortes interactions entre ces cations anhydres et non échangeables et les feuillets de l'illite leur confèrent une faible mobilité en présence d'eau (qui ne rentre donc pas dans l'espace interfoliaire) (Dettmann, 1958). Il est également important de rappeler que l'argile riche en montmorillonite (MMT) utilisée dans la présente étude, bien que gonflante, a subi un traitement chimique conduisant au lessivage d'une partie des cations interfoliaires ; et donc un potentiel d'échange plus faible avec la molécule d'eau. Ceci pourrait être une explication plausible de la différence entre nos résultats et ceux de Yeon et al.

Plusieurs autres facteurs susceptibles d'influencer le taux d'occupation des cages ont été étudiés dans la littérature :

- En augmentant la pression de 35 à 150 bar, un très léger changement de l'occupation relative des cages de 1,15 à 1,10, probablement lié à un changement de la taille relative des grandes et des petites cages en fonction de la pression, a été constaté par Qin and Kuhs (2013). Des études similaires ont rapporté une légère diminution du rapport d'occupation des cages de 1,17 à 1,07 avec l'augmentation de la pression de 29,3 bar à 76 bar dans des conditions isothermes ( $\sim 274$  K) (Hiraga et al., 2020). Cependant, Moryama et al (2015) n'ont souligné aucune variation du taux d'occupation des cages pour des pressions allant de 50 à 600 bar. Quoiqu'il en soit, cette hypothèse peut être écartée dans notre étude dans la mesure où nos échantillons d'hydrates ont été formés à des pressions comprises entre  $\sim 45$  et  $\sim 70$  bar à  $\sim 277$  K (chapitre 3).
- La présence de sel a un effet négligeable sur l'occupation des cages. L'utilisation de solutions salines (3,5 % en masse de NaCl) pour la synthèse d'hydrates de  $CH_4$  n'a entraîné aucune variation du remplissage des cages par rapport à une eau pure distillée (Moryama et al., 2015).
- L'impact de la composition du gaz sur le taux d'occupation des cages a été prouvée plusieurs fois aussi bien dans les hydrates naturels (Bourry et al., 2009; Chazallon et al., 2020; Kida et al., 2009; Klapp et al., 2010) que dans les hydrates artificiels (Moryama et al., 2015; Uchida et al., 2002b) . En exemple, Kida et al. (2009) ont étudié les hydrates de gaz mixtes  $CH_4/C_2H_6$  récupérées du lac Baïkal. Il a été remarqué que le taux d'occupation des grandes cages diminue, en passant de 97,5 % dans un échantillon avec un rapport  $CH_4/C_2H_6$  de 99,97/0,03 à 57,5% dans un hydrate avec une concentration en éthane de 14,69 %. Une telle concentration molaire en éthane change la structure de l'hydrate de SI à SII avec une occupation des grandes cages par le méthane et l'éthane.

De la même manière, Uchida et al. (2002) ont montré que les grandes cages sont de moins en moins occupées par le méthane avec l'augmentation de la fraction d'éthane dans le gaz, tandis que le remplissage des petites cages par le méthane reste pratiquement constant.

Dans le présent travail, des hydrates de méthane ont été synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales, le seul paramètre modifié au cours des expériences étant la minéralogie de la matrice utilisée. Cependant, une explication claire ne peut être donnée à ce stade sur le processus entraînant la diminution du taux occupation absolue des petites cages avec l'augmentation de la teneur en illite. Il convient néanmoins de s'interroger sur les implications d'une telle variation sur la capacité de stockage en gaz des hydrates.

**Tableau 4.2** : Occupations relatives des cages, taux d'occupations absolues des cages, nombres d'hydratation et capacités de stockage en gaz déterminés pour chaque matrice

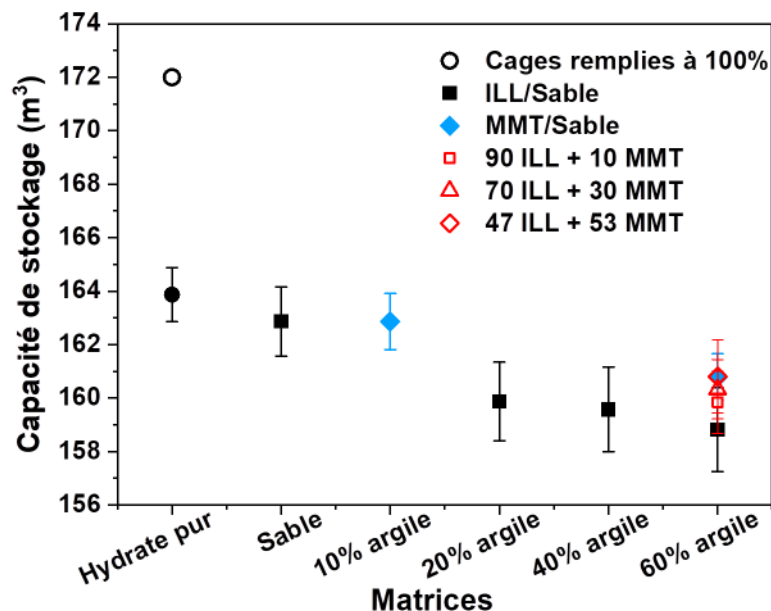
	<b>Matrice</b>	$\theta_{LC} / \theta_{SC}$	$\theta_{LC}$ (%)	$\theta_{SC}$ (%)	N	CS ou FE (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )
	Hydrate	1,10 ± 0,04	97,09 ± 0,29	88,48 ± 3,22	6,06 ± 0,04	163,87 ± 1,02
<b>Sand</b>	Sand	1,14 ± 0,06	97,44 ± 0,32	85,24 ± 3,96	6,09 ± 0,05	162,86 ± 1,38
<b>ILL/Sable</b>	20% argile	1,23 ± 0,07	97,44 ± 0,34	79,78 ± 4,33	6,17 ± 0,06	159,87 ± 1,47
	40% argile	1,24 ± 0,08	97,77 ± 0,29	78,64 ± 4,91	6,18 ± 0,07	159,57 ± 1,59
	60% argile	1,29 ± 0,08	97,78 ± 0,18	76,39 ± 4,71	6,22 ± 0,07	158,82 ± 1,57
<b>MMT/Sable</b>	10% argile	1,14 ± 0,04	97,83 ± 0,29	85,25 ± 3,39	6,09 ± 0,03	162,86 ± 1,05
	60% argile	1,18 ± 0,04	97,61 ± 0,14	81,54 ± 2,61	6,13 ± 0,03	160,79 ± 0,87
	90% ILL + 10% MMT	1,26 ± 0,05	97,74 ± 0,20	77,39 ± 3,67	6,18 ± 0,05	159,84 ± 1,16
<b>MMT/ILL</b>	70% ILL + 30% MMT	1,22 ± 0,05	97,68 ± 0,18	80,14 ± 3,49	6,16 ± 0,05	160,33 ± 1,11
	47% ILL + 53% MMT	1,19 ± 0,06	97,61 ± 0,30	81,68 ± 3,90	6,13 ± 0,05	160,80 ± 1,37

### **b. Implications sur la capacité de stockage des hydrates et dans l'estimation des quantités de méthane piégé dans les accumulations d'hydrates naturels**

Les taux d'occupation absolue des cages ont permis de calculer le nombre d'hydratation (N) des hydrates synthétisés et d'en déduire leur capacité de stockage (CS). L'ensemble des valeurs est récapitulé dans le tableau 4.2. La variation du taux de remplissage des petites cages constatée



avec l'augmentation de la teneur en argile induit une faible diminution de la capacité de stockage des hydrates, qui passe de  $163,87 \text{ m}^3 \pm 1,02$  pour l'hydrate *bulk* à  $158,82 \text{ m}^3 \pm 1,47$  pour l'hydrate formé dans le mélange ILL/sable avec 60% d'argile (Figure 4.17), soit une déviation de  $\sim 3\%$ . Si l'on ne considère que les valeurs minimales et maximales, on atteint un écart maximum de  $\sim 4,5 \%$ . Ces résultats pourraient affecter l'évaluation globale de la quantité de méthane stockée dans les dépôts naturels d'hydrates, étant donné les volumes très importants actuellement estimés (de l'ordre de  $10^{15} \text{ m}^3$ ). À titre de comparaison, lorsque les cages sont complètement remplies ( $\theta_{SC} = \theta_{LC} = 100\%$  et  $N = 5,75$ ), la capacité de stockage des hydrates est de  $172 \text{ m}^3$  (Figure 4.17), et les valeurs couramment utilisées dans les estimations des volumes de méthane en place dans les hydrates sont  $180 \text{ m}^3$  (Klauda and Sandler, 2005),  $170 \text{ m}^3$  (Gornitz and Fung, 1994) ou  $164 \text{ m}^3$  (Kvenvolden, 1998).



**Figure 4.17:** Evolution de la capacité de stockage des hydrates synthétisés en fonction de la minéralogie de la matrice

Le résumé fait dans le chapitre I sur les évaluations des quantités mondiales de méthane stocké sous forme d'hydrates, a permis de voir que les valeurs obtenues ont diminué au fil du temps et varient de plusieurs ordres de grandeur. La diminution des estimations est le résultat d'une meilleure connaissance de la distribution et de la concentration des hydrates de gaz dans les sédiments marins, conduisant à une réduction des incertitudes sur ces estimations. Le volume de méthane ( $V_m$ ) stocké dans les hydrates sédimentaires naturels est généralement calculé à partir de l'expression suivante (Boswell and Collett, 2011; Milkov, 2004) :

$$V_m = A \times z \times \Phi \times S_h \times CS$$

Avec  $A$  ( $m^2$ ) l'aire de la zone d'occurrence des hydrates,  $z$  (m) l'épaisseur de la zone à hydrate,  $\Phi$  (%) la porosité des sédiments,  $S_h$  (%) la saturation en hydrates (rapport du volume d'hydrate et du volume des pores) et  $CS$  la capacité de stockage en gaz. Bien que les connaissances sur ces éléments soient bien avancées à ce jour, avec tout de même de grandes incertitudes qui subsistent sur la saturation des hydrates qui reste le paramètre le plus critique, les estimations supposent un taux constant de remplissage des cages par les molécules de gaz.

A travers quelques exemples, on peut discuter de l'effet de la prise en compte de l'influence, des argiles qui avec les silts hébergent plus de 90% des hydrates de gaz naturels.

- Klauda et Sandler (2003) ont estimé qu'il existe un volume total de  $1,2 \times 10^{17} m^3$  de méthane (soit 74400 Gt de  $CH_4$ ) stockés dans les hydrates sur terre, dont  $4,4 \times 10^{16} m^3$  au niveau des marges continentales, en utilisant un facteur d'expansion (FE) de 180. En appliquant la capacité de stockage moyenne de l'hydrate formé dans la matrice ILL (~60 % d'argile) déterminée à partir de nos expériences, on obtient une diminution de ~11,77 % (soit  $1,41 \times 10^{16} m^3$ ) du volume total du gaz associé aux hydrates océaniques.
- La mer Noire, site naturel sélectionné pour notre étude et qui fera l'objet du chapitre 5, est une zone qui héberge d'importantes accumulations d'hydrates de gaz (Klaucke et al., 2006; Popescu et al., 2007; Riboulot et al., 2017). Plusieurs estimations du  $CH_4$  piégé dans les hydrates de la mer Noire ont été réalisées au cours des deux dernières décennies en utilisant des capacités de stockage différentes. Avec une valeur FE fixée à 180, Klauda et Sandler (Klauda and Sandler, 2003) ont déterminé que la quantité de méthane est de  $85 \times 10^{13} m^3$ . Par ailleurs, un volume de  $71,8 \times 10^{12} m^3$  a été estimé par Merey et Sinayuc en utilisant une valeur de  $FE = 165,6 m^3$  (correspondant à une occupation moyenne des grandes et petites cages de 97,12 %) (Merey and Sinayuc, 2016). La différence entre ces deux estimations est principalement liée aux méthodes utilisées pour déterminer la concentration des hydrates dans les sédiments. Cependant, les sédiments de la mer Noire se composent en moyenne de ~60% d'argile, l'illite étant le minéral argileux dominant (> 51%) (Huvaj and Huff, 2016; Stoffers and müller, 1972). L'application d'une capacité de stockage de 158,82 conduit également à des réductions de ~11,7% (c'est-à-dire  $10^{14} m^3$ ) et de ~ 4,67% ( $4,72 \times 10^{12} m^3$ ) par rapport aux estimations respectives de Klauda et Sandler, et de Merey et Sinayuc.

Au niveau de la marge roumaine de la mer Noire, les hydrates se sont accumulés dans des sédiments riches en argile (~60%) de différents types (illite, smectite et kaolinite) et de proportion variable en fonction de la profondeur (Ballas et al., 2018; Ruffine et al., 2021). Compte tenu des différences d'occupation des cages obtenues avec la variation de la minéralogie constatée suite aux expériences de synthèse en laboratoire, une caractérisation microstructurale approfondie des hydrates sédimentaires dans cette zone s'avère donc nécessaire.

#### IV. Conclusion

Ce chapitre a présenté l'étude de la morphologie et de la capacité de stockage des hydrates de méthane synthétisés dans des matrices sable/argile (ILL et MMT) de minéralogie différente, ces deux paramètres ayant un rôle central dans la compréhension des processus de distribution des hydrates dans les sédiments ainsi que dans l'évaluation des quantités de méthane associés.

L'examen macroscopique des échantillons a montré une évolution claire de la morphologie des hydrates contrôlée par la teneur en particules fines (74  $\mu\text{m}$ ), et qui est en adéquation avec les observations faites sur des échantillons naturels récupérés dans des sédiments marins : les hydrates envahissent les espaces interstitiels dans le sable pur, tandis qu'ils changent la structure de la matrice en formant des nodules et des veines et des fractures. Cette morphologie en déplacement des grains de la matrice s'est manifestée dans nos expériences à partir d'une teneur en particules fines de ~35% dans le mélange sable/ILL. Ces morphologies ont été soit héritées de la migration du gaz à travers les sédiments, soit de la croissance du grain d'hydrate après sa nucléation. A partir de l'analyse microscopique des échantillons, il a été observé une coexistence des deux types de morphologie dans la matrice 35,7 % ILL/64,3% sable.

Par la suite, les analyses par micro-spectroscopie Raman sur les hydrates synthétisés ont révélé que l'augmentation de la teneur en argile jusqu'à ~60%, en particulier dans le cas de l'illite, diminue l'occupation moyenne des petites cages de ~12,5 % ; mais le processus entraînant ce changement dans le remplissage du méthane dans les cages n'est pas encore totalement compris. Cette variation a un impact sur la capacité de l'hydrate à stocker le méthane, qui passe ~ 164  $\text{m}^3$  dans l'hydrate *bulk* à ~ 158  $\text{m}^3$  dans la matrice contenant ~60% d'argile. Cette valeur de la capacité de stockage, inférieure à celles généralement pour évaluer les volumes de méthane, a été utilisée pour réviser certaines de ces estimations. La majorité des

dépôts naturels d'hydrates étant hébergés par des sédiments riches en argile, ce résultat interpelle sur la nécessité d'une caractérisation microstructurale approfondie des hydrates de gaz, tout en prenant en compte la minéralogie des sédiments, pour l'estimation précise des quantités de méthane stockées dans les accumulations naturelles.

Les minéralogies utilisées pour nos expériences ayant été choisies pour reproduire les sédiments du secteur Roumain, l'étude d'échantillons naturels de cette zone dont les résultats seront détaillés dans le chapitre 5, permettra de vérifier la pertinence et le degré d'applicabilité de nos résultats sur les hydrates des systèmes naturels.



# **Chapitre 5 : Application à la zone à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire**



## Introduction

Les sédiments de la mer Noire sont très riches en gaz en raison d'un taux de sédimentation élevé, d'un fort apport en matière organique provenant des grands fleuves connectés (Overmann and Manske, 2006). Depuis les premières découvertes et récupérations d'échantillons d'hydrates de gaz rapportées par Yefremova et Zhizchenko (1974), les multiples campagnes d'exploration géophysiques et de carottage entreprises en mer Noire ont montré qu'elle représente une zone avec d'importantes accumulations d'hydrates de méthane (Merey and Sinayuc, 2016; Popescu et al., 2007; Vasilev and Dimitrov, 2003).

Les campagnes GHASS (2015) et GHASS2 (2021) menées par l'IFREMER ont eu pour but de caractériser la zone à hydrates située au niveau de la marge continentale Roumaine (Figure 5.1), à travers une étude multidisciplinaire combinant des méthodes géophysiques, géotechniques, sédimentologiques, géochimiques et physico-chimiques. Comme détaillé dans la section IV du chapitre I, la première campagne GHASS a eu pour objectif principal d'étudier les relations entre la dynamique du système à hydrates, les émissions de gaz libre et les déformations sédimentaires observées sur le fond marin (Ker et al., 2015a; Ker et al., 2019; Riboulot et al., 2017; Riboulot et al., 2018). Les résultats ont montré que les hydrates, principalement composés de méthane, sont stables à partir de 660 m de profondeur d'eau (Riboulot et al., 2017). Ces hydrates se sont formés dans des sédiments argileux constitués en majorité d'illite et de smectite dans des proportions variables en fonction de la profondeur (Ballas et al., 2018; Martinez-Lamas et al., 2020; Ruffine et al., 2021), ces derniers ayant une influence sur les mécanismes de formation des hydrates (chapitres 3 et 4). Par ailleurs, Riboulot *et al.* (2018) ont montré que les hydrates peu profonds seraient en cours de dissociation, en raison de l'infiltration d'eau salée dans les sédiments de la mer Noire survenue depuis sa reconnexion avec la mer Méditerranée, avec pour conséquence la libération de méthane dans la colonne d'eau. Les analyses géochimiques effectuées sur les eaux interstitielles des carottes ont par ailleurs permis d'observer une zone de transition sulfate-méthane (ZTSM), horizon où se déroule la dégradation d'une partie du méthane par oxydation anaérobie du méthane (AOM) dans les premiers mètres de sédiment (Jørgensen et al., 2001; Knab et al., 2009; Ruffine et al., 2021). Au vu de ces résultats, la campagne GHASS2 a été conduite afin d'étudier le cycle du méthane depuis sa formation (natures et sources) jusqu'à sa libération dans la colonne d'eau (et potentiellement dans l'atmosphère) en passant par sa migration, son accumulation sous forme d'hydrates de gaz et sa transformation par les processus biogéochimiques (Riboulot et al., 2021). Dans le cadre de ce projet doctoral, on s'intéresse aux questions suivantes:



- (1) La variation de la minéralogie des sédiments a-t-elle des effets sur les propriétés physico-chimiques des hydrates de méthane du secteur d'étude, notamment sur leur distribution et leur capacité de stockage de gaz ? Retrouve-t-on une cohérence entre les analyses sur les échantillons naturels et les résultats obtenus sur les hydrates synthétisés dans des matrices analogues étudiées dans les chapitres précédents ?
- (2) Quelle est la profondeur de la zone de dégradation du méthane à l'échelle régionale? Est-t-elle caractérisée par des évolutions spatiales et temporelles marquée ?
- (3) Quel est le volume de méthane qui s'est accumulé sous forme d'hydrates dans la zone ?

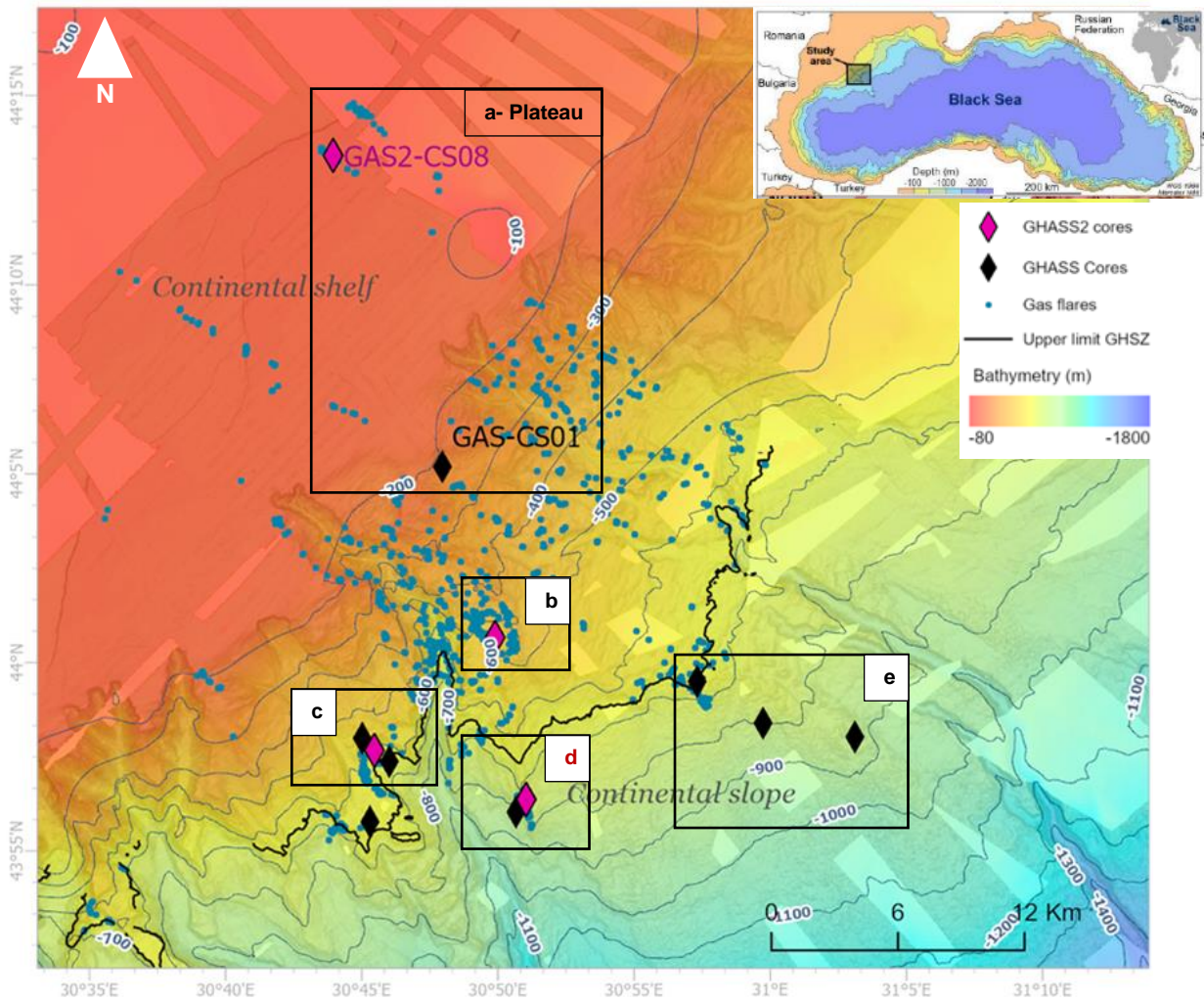
Ce chapitre se propose donc de répondre à ces questions en vue d'améliorer notre compréhension sur le fonctionnement du système à hydrates du secteur Roumain à partir des analyses géochimiques et physico-chimiques, décrites dans le chapitre 2, effectuées sur les sédiments, les hydrates de gaz et les eaux interstitielles prélevées sur les carottes. De façon concrète, les analyses par micro-spectroscopie Raman sur les échantillons d'hydrates permettront d'étudier les relations entre la minéralogie sédimentaire et la capacité de stockage des hydrates en fonction de la profondeur, et ces résultats seront confrontés à ceux obtenus sur les hydrates synthétisés dans les matrices analogues. L'origine du gaz piégé dans les hydrates sera contrainte par leur composition moléculaire et isotopique. Les données des concentrations en éléments dissous dans les eaux interstitielles, acquises suite aux campagnes GHASS (Ruffine et al., 2021) et GHASS2, permettront de cartographier la ZTSM afin d'identifier la profondeur régionale de la zone de dégradation du méthane, les potentiels changements géochimiques sur une période de 6 ans et leur interactions avec les hydrates de gaz. La synthèse de ces résultats, associée aux caractérisations sismiques donnant accès aux zones d'occurrence des hydrates ainsi qu'à leur concentration dans les sédiments, mèneront vers une meilleure appréhension de la dynamique de la zone à hydrates et à une estimation de la quantité de méthane stockée dans les hydrates du secteur Roumain de la mer Noire.

## **I. Zone d'étude et localisation des carottes étudiées**

La zone d'étude est située entre 100 et 1500 m de profondeur au niveau de la marge continentale Roumaine au Nord-ouest de la mer Noire et est présentée sur la figure 5.1. Elle est caractérisée par un nombre important (1409) d'émissions de gaz au niveau du fond ; ces dernières ont été détectées par des mesures acoustiques de la colonne d'eau au cours des campagnes GHASS et GHASS 2 (Chapitre 1). Riboulot et al. (2017) ont montré que ces émissions se distribuent en

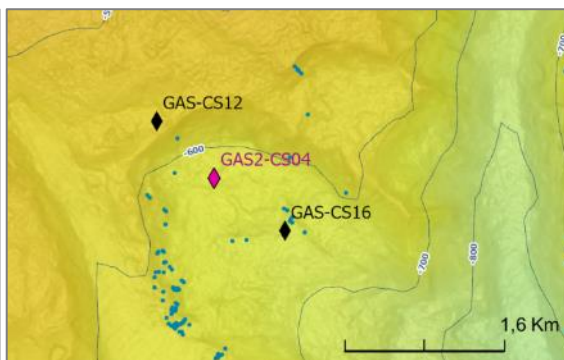
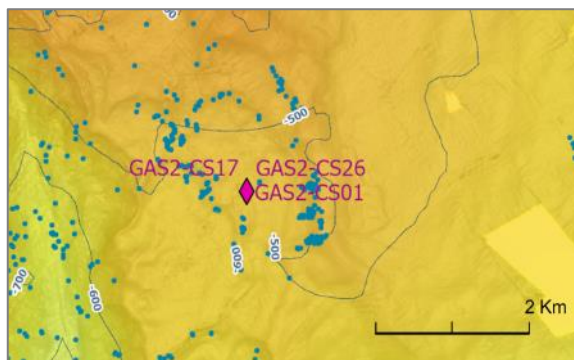
fonction de la géomorphologie du fond marin, et sont principalement localisées en dehors de la zone de stabilité des hydrates (Riboulot et al., 2017), et au niveau de sa limite supérieure (~ 660 m de profondeur d'eau ; ligne noire épaisse sur la figure 5.1).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27



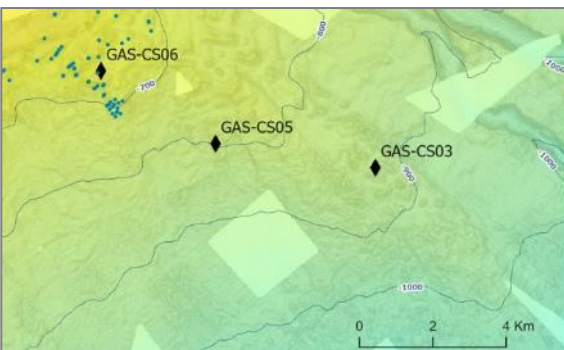
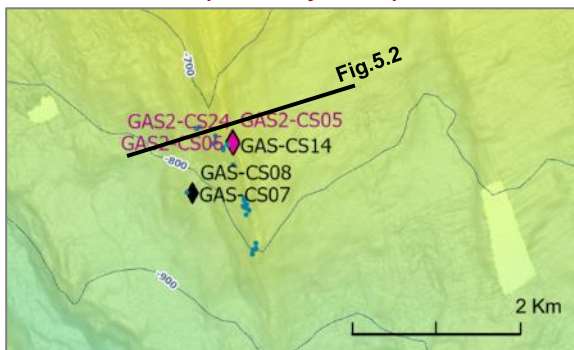
**b- Zone de référence «East canyon»**

**c- Zone de glissement**



**d- Zone de crête (zone à hydrates)**

**e- Zone de monticules**



1 **Figure 5.1:** Carte bathymétrique de la zone d'étude et localisation des carottes récupérées. La  
 2 carte en haut à droite montre les zones investiguées durant GHASS (en pointillé) et GHASS2  
 3 (trait plein). Les rectangles a, b, c, d, et e montrent les sites spécifiques étudiés avec la  
 4 localisation des carottes. Le tracé curviligne noir sur la carte principale représente la limite  
 5 supérieure de la zone de stabilité des hydrates de gaz à 660 m. Les points bleus représentent les  
 émissions de gaz dans la colonne d'eau détectées au cours de la campagne GHASS.

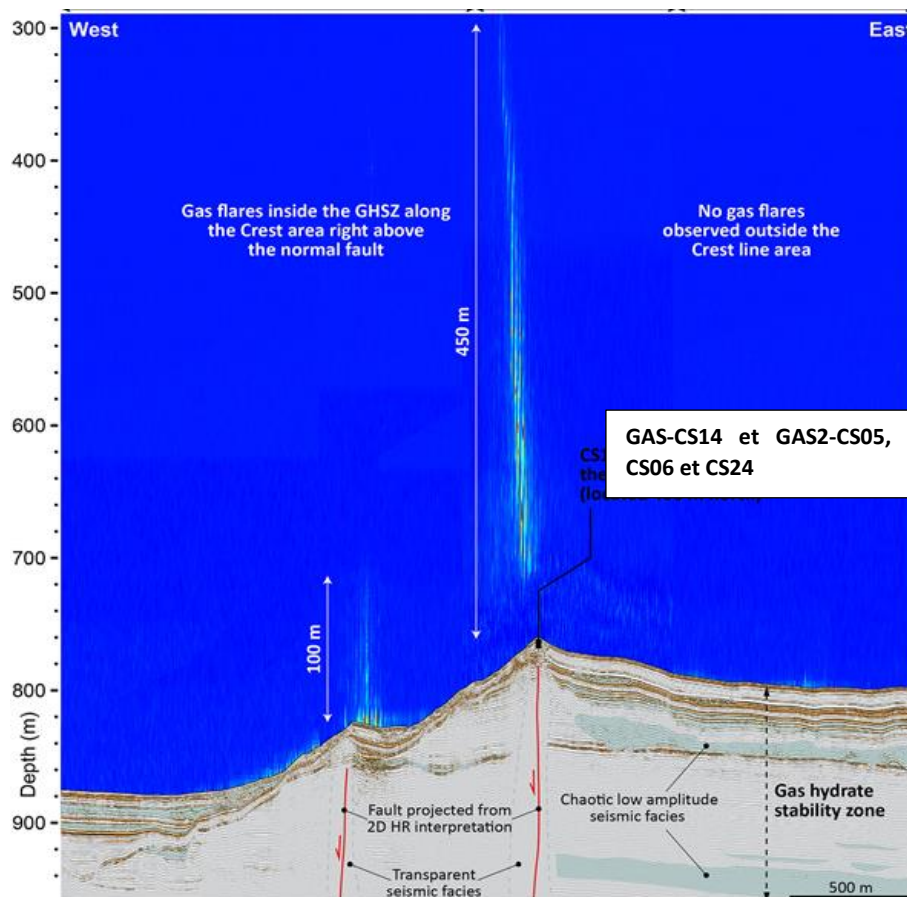
6 **Tableau 5.1:** Liste des carottes récupérées pour les analyses géochimiques durant les  
 7 campagnes GHASS ET GHASS2

Sites	Carotte	Longueur (m)	Profondeur d'eau (m)
Plateau	GAS-CS01	33,37	240
	GAS2-CS08	7,88	118
Zone de référence (East canyon)	GAS2-CS01	26,76	500
	GAS2-CS17	30,14	487
	GAS2-CS26	3,16	497
Zone de glissement	GAS-CS12	24,64	547
	GAS-CS16	25,64	685
	GAS2-CS04	28,03	646
Zone de crête (à hydrates)	GAS-CS07	12,34	822
	GAS-CS08	20,8	821
	GAS-CS14	5,42	738
	GAS2-CS05	5,8	734
	GAS2-CS06	2,03	739
	GAS2-CS24	2,06	739
Zone de monticules	GAS-CS03	22,46	842
	GAS-CS05	11,79	794
	GAS-CS06	19,7	650

8  
 9 Ce sont ces émissions de gaz qui ont servi de guides pour les opérations de carottage. Les  
 10 carottes ont été récupérées entre 118 et 842 m de profondeur et sont distribuées sur 5 sites  
 11 spécifiques en fonction de leurs caractéristiques géologiques (Tableau 5.1, Figure 5.1). Les  
 12 carottes GAS-C01 et GAS2-CS08 collectées respectivement à 118 et 240 m de profondeur sont  
 13 localisées au niveau du plateau continental. GAS2-CS01, GAS2-CS17 et GAS2-CS26 sont dans  
 14 la zone définie comme site de référence située en dehors de la ZSHG. Les carottes GAS-CS07,  
 15 CS08, GAS-CS14 et GAS2-CS05, GAS2-C06, GAS2-CS24 ont été récupérées entre 739 et 822  
 16 m au niveau de la zone de crête ou zone à hydrates (Figures 5.1.d et 5.2). Cette zone est

1 connectée à un système de failles permettant la migration du gaz à travers la zone de stabilité  
2 des hydrates vers le fond marin, entraînant ainsi la formation locale d'hydrates de gaz dans les  
3 sédiments superficiels et la libération de gaz dans la colonne d'eau. Des hydrates ont ainsi été  
4 observés et collectés dans les carottes GAS-CS14 (Chazallon et al., 2020; Riboulot et al., 2017)  
5 et GAS2-CS05, CS06 et CS24. Les autres carottes listées dans le tableau 5.1 sont localisées sur  
6 les zones de « glissement » et de « monticules » caractérisées par des déformations  
7 sédimentaires, des cicatrices de glissement du fond marin et de petites élévations  
8 topographiques.

9



**Figure 5.2:** Profil sismique transversal à la ligne de crête (Figure 5.1) montrant les failles traversant la ZSHG et signature acoustique des émissions de gaz dans la colonne d'eau de long de ces failles. La présence d'hydrates dans les sédiments superficiels (carottes GAS-CS14 et GAS2-CS05, CS06, CS24) montre la coexistence de gaz libre et d'hydrate dans cette zone (Ker et al., 2019).

10

1 Rappelons que les carottes de la campagne GHASS (notées avec le préfixe GAS) ont  
2 déjà fait l'objet d'analyses (Ballas et al., 2018; Martinez-Lamas et al., 2020; Ruffine et al.,  
3 2021). Les travaux de cette présente étude ont porté sur les carottes de GHASS2, puis une  
4 analyse conjointe des données a été réalisée, en particulier pour la géochimie des eaux  
5 interstitielles, en vue d'une meilleure compréhension de la dynamique spatiale et temporelle du  
6 système étudié.

## 7 **II. Analyse de la composition des sédiments, des eaux interstitielles et des** 8 **hydrates de gaz**

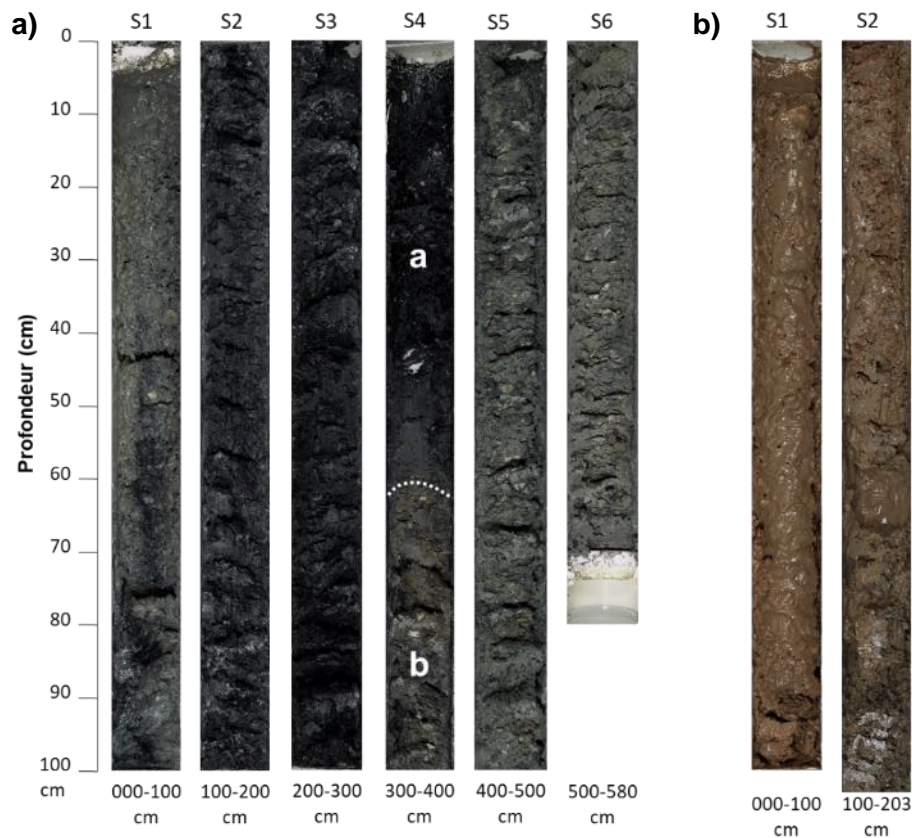
### 9 **a. Composition minéralogique des sédiments**

10 Un des objectifs de ce travail étant d'étudier les relations entre la minéralogie de la matrice et  
11 le taux d'occupation des cages des hydrates, seules les carottes à hydrates ont fait l'objet  
12 d'analyse minéralogique. Les figures 5.3 et 5.4 présentent respectivement la lithologie et la  
13 composition minéralogique des carottes GAS2-CS05 et CS06. La carotte GAS2-CS24 destinée  
14 à des analyses géotechniques a tout de même fait l'objet d'échantillonnage d'hydrates (section  
15 II.b.ii).

16 La carotte GAS-CS05, d'une longueur de 5,8 m, présente sur les 100 premiers cm (S1  
17 sur la figure 5.3) des argiles grises qui deviennent plus foncées en fin de section. Elles sont  
18 suivies par des argiles foncées riches en matière organique sur 2,6 m, puis par des argiles  
19 silteuses de couleur grise claire à grise dans les 2,2 derniers mètres. La carotte GAS-CS06 est  
20 caractérisée uniquement sur ces 2,03 m de longueur par des argiles rougeâtres appelées « *red*  
21 *layers* ». Ces faciès ont également été observés au cours de la campagne précédente (Ballas et  
22 al., 2018; Martinez-Lamas et al., 2020) et correspondent à l'unité sédimentaire régionale III  
23 décrite par Degens et Ross (1974) (voir section IV du chapitre I). L'ensemble des deux carottes  
24 sont perturbées et remaniées sur toute leur longueur en raison de la dissociation partielle des  
25 hydrates de gaz lors de leur remontée en surface. Les analyses par diffraction des rayons X  
26 montrent que la carotte GAS2-CS05 est composée en moyenne de ~ 60% d'argile, ~23% de  
27 quartz, ~8,5% de calcite et de 6% de feldspaths. On note une légère diminution de la proportion  
28 d'argile qui passe en moyenne de ~65% dans les 2,3 premiers mètres à 55% dans les sédiments  
29 sous-jacents, et une proportion de quartz qui passe de 19 à 27% (Figure 5.4.a). La caractéristique  
30 la plus marquée de cette carotte est le changement de la minéralogie des argiles avec la  
31 profondeur, avec les 2,3 m supérieurs dominés par l'illite ayant une teneur de ~ 62%, et la partie



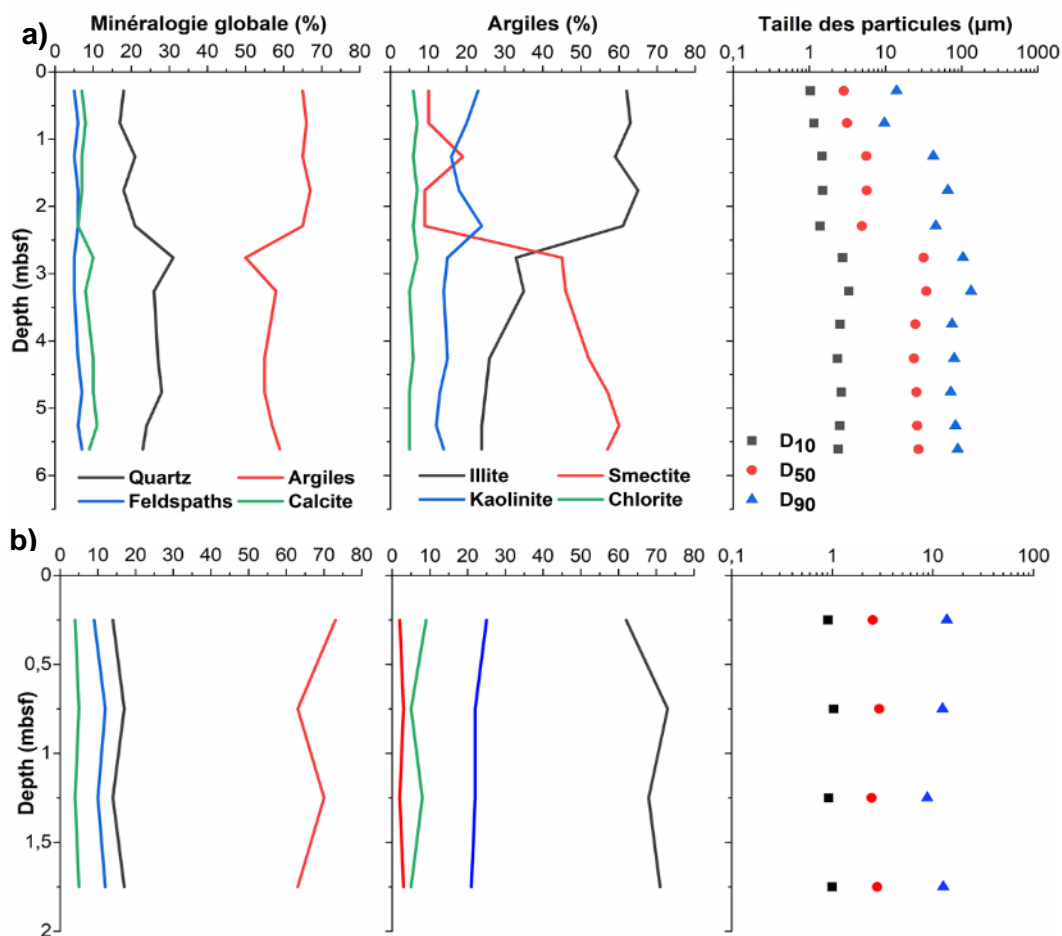
1 inférieure riche en smectite (53%). Les argiles représentent également une fraction de ~68%  
2 dans la carotte GAS2-CS06. Elles ont une forte proportion d'illite (~70%), ce qui est  
3 caractéristique des *red layers* (Constantinescu et al., 2015; Martinez-Lamas et al., 2020).



**Figure 5.3:** Photographies de sections des carottes GAS2-C05 (a) et GAS2-CS06 (b) contenant des hydrates. (a) : S1) Argiles silteuses grises ; S2 à S4b) Argiles foncée (noire) probablement riche en matière organique ; S4b à S6 : Argile silteuse de couleur gris claire à gris. (b) : Argiles silteuses brunes rougeâtres appelées « red layers ».

4 La figure 5.4.b montre que les sédiments sont très fins, avec une taille moyenne des  
5 grains ( $D_{50}$ ) uniforme de  $2,6 \mu\text{m}$  et 90% des particules ayant une taille inférieure à  $14 \mu\text{m}$  le  
6 long de la GAS2-CS06. La taille moyenne des particules de la matrice dans la carotte GAS2-  
7 CS05 varie de  $2,9-5,6 \mu\text{m}$  dans les 2,3 m supérieurs à  $24-34 \mu\text{m}$ . Cette tendance est  
8 probablement due aux augmentations et diminutions respectives de la proportion de quartz et  
9 d'argile constatées à partir de cette profondeur. Dans l'ensemble, la proportion de particules  
10 fines, c'est-à-dire de taille inférieure à  $74 \mu\text{m}$ , est supérieure à 80%.

11



**Figure 5.4:** Minéralogie et tailles des particules des sédiments des carottes à hydrates GAS2-CS05 (a) et GAS2-CS06 (b).

## 1 b. Caractérisation des hydrates de gaz

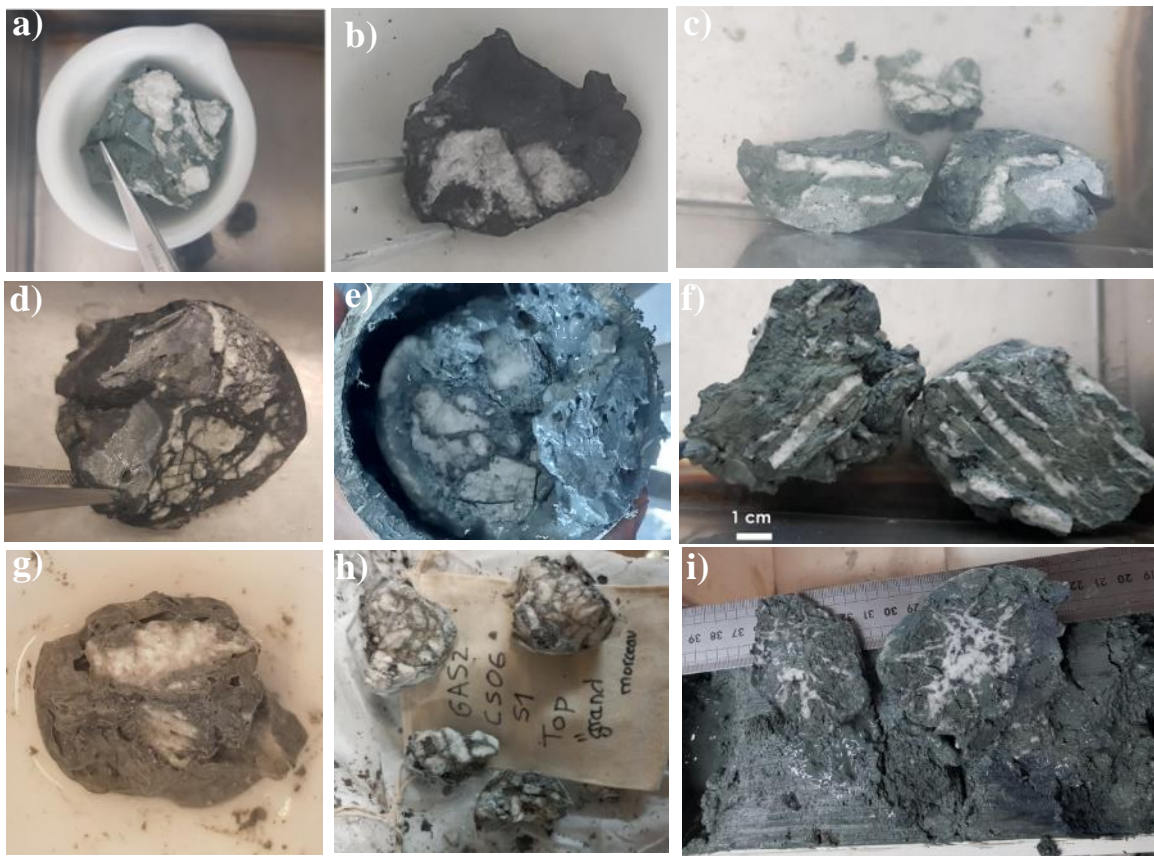
### 2 i. Description de la morphologie des hydrates de gaz

3 Les hydrates sédimentaires collectés le long des carottes ont été inspectés visuellement afin de  
 4 décrire leur morphologie. Comme présenté sur la figure 5.5, tous les hydrates déplacent les  
 5 grains de la matrice sédimentaire. Ils sont de taille variables (quelques millimètres à plusieurs  
 6 centimètres) et se forment en remplissant des fractures subparallèles (Figure 5.5.c, d et f), en  
 7 réseau de veines interconnectées (Figure 5.5.f), ou encore sous forme de nodules agglomérés  
 8 ou ségrévés sur les figures 5.5.a, g et f. Ces morphologies sont similaires à celle observées dans  
 9 nos échantillons synthétisés dans des matrices argileuses. Il a été vu dans les chapitres 1 et 3  
 10 que les propriétés des sédiments, notamment leur taille de grains contrôlent la morphologie des  
 11 hydrates. Dans le secteur étudié, ils ont été récupérés dans des sédiments de subsurface ayant



1 au moins 80% de particules fines (Figure 5.4). Dans ce cas, la force de cristallisation des  
 2 hydrates (pression capillaire) surpasse la pression lithostatique (contrainte effective) sus-  
 3 jacente, d'où l'occurrence d'hydrates qui déplacent les grains de la matrice sédimentaire  
 4 (Abegg et al., 2007; Dai et al., 2012; Terzariol et al., 2020; Tréhu et al., 2004; Tréhu et al.,  
 5 2006). Par ailleurs, les hydrates formés en subsurface au niveau de la zone de crête du secteur  
 6 d'étude résultent du transport de gaz libre à travers les failles (Figure 5.2, (Ker et al., 2019)).  
 7 Ces failles et fractures fournissent non seulement des chemins de migration de fluides depuis  
 8 les couches profondes, mais offrent aussi des espaces prédéfinis pour la formation d'hydrates  
 9 en forme de veines. De telles observations ont été rapportées sur plusieurs sites naturels tels que  
 10 la marge Nord-ouest de la Chine (Wei et al., 2019) et le site Hydrate Ridge (Abegg et al., 2007;  
 11 Tréhu et al., 2004).

12



**Figure 5.5:** Photographies présentant la morphologie de quelques échantillons d'hydrates récupérés à différentes profondeurs. Tous les échantillons montrent une morphologie en déplacement des grains de la matrice. a, b, c, d, f et g : pris dans la GAS2-CS05 à 0,39 m, 2,4 m, 3,2 m, 4m, 4,12 m et 5,30 en dessous du niveau marin. h) Carotte GAS2-CS06 à 0,1m. e et i) GAS2-CS24 à 0,1 m et 1,9 m.

## ii. Composition moléculaire et isotopique

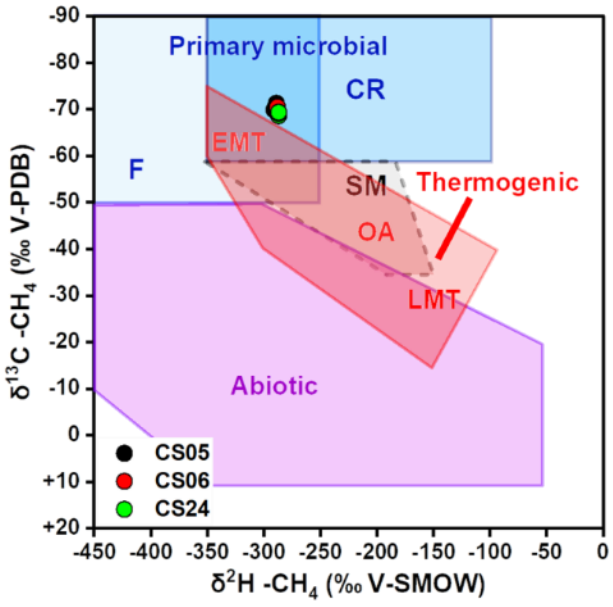
Les compositions moléculaires et isotopiques du gaz piégé dans les hydrates ont été obtenues à partir de plusieurs échantillons d'hydrates récupérés à différentes profondeurs dans les carottes GAS2-C05, CS06 et CS24, et dissociés dans des flacons *Headspace* (Chapitre 2). De fortes contaminations à l'air de nos échantillons n'ont pas permis de remonter à la composition moléculaire initiale de ces échantillons collectés (listés dans le tableau 5.2) à bord du bateau. Néanmoins, l'analyse de morceaux d'hydrates stockées dans l'azote liquide indique que le méthane est le composant majoritaire et représente 99,7% du gaz. Il est suivi par l'azote (0,21%), le CO<sub>2</sub> (0,046%) et le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,011%). Le tableau 5.2 ci-après donne les signatures isotopiques du carbone et de l'hydrogène du méthane. Il est significativement appauvri en <sup>13</sup>C et <sup>2</sup>H dans toutes les carottes avec des valeurs relativement constantes de δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> variant entre ~ -71‰ et ~ -69‰, et δD-CH<sub>4</sub> entre -291‰ et -287 ‰. Cette composition obtenue est similaire à celles déterminées lors d'études antérieures dans le secteur Roumain sur des échantillons d'hydrates (Chazallon et al., 2020; Haeckel et al., 2017), de gaz dissous dans les sédiments (Pape et al., 2020; Ruffine et al., 2021).

**Tableau 5.2:** Composition isotopique du gaz piégé dans les hydrates collectés des carottes GAS2-CS05, GAS2-CS06 et GAS2-CS24

Carotte	Profondeur (m)	δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> (‰ -vPDB)	δ <sup>2</sup> H-CH <sub>4</sub> (‰ -vSMOW)
GAS2-CS05	1	-71,3	-289
	1,8	-69,9	-291
	2,67	-69,7	-289
	4,2	-70,0	-289
	5,8	-71,0	-289
GAS2-CS06	1,5	-70,5	-288
GAS2-CS24	0,3	-70,5	
	0,36	-68,9	-287
	0,57	-69,3	
	0,67	-68,6	-287
	0,82	-71,0	
	0,94	-69,2	-287
	1,32	-70,6	
	1,41	-69,3	-287
	1,63	-69,4	
	1,81		
1,98	-69,5		

1 Ces compositions isotopiques et moléculaires sont fondamentales pour construire les  
 2 diagrammes géochimiques permettant de connaître l'origine du méthane (Bernard et al., 1978;  
 3 Claypool and Kaplan, 1974; Milkov and Etiope, 2018; Whiticar, 1999). En règle générale, on  
 4 considère que le gaz microbien a des valeurs  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  d'environ -85‰ et 60‰ et des rapports  
 5 de concentrations  $C_1/(C_2 + C_3)$  supérieures à 1000. Quant au gaz thermogénique, le  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$   
 6 est généralement supérieures à 55‰. Dans nos échantillons, La valeur de  $C_1/(C_2 + C_3)$  est de  
 7  $\sim 9300$ , en faveur d'une origine microbienne du méthane piégé dans les hydrates. De plus, le  
 8 diagramme  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  Vs  $\delta^2\text{H}-\text{CH}_4$  présenté par la figure 5.6 montrent que la réduction du  $\text{CO}_2$   
 9 est la voie métabolique prédominante de la production de ce méthane microbien.

10

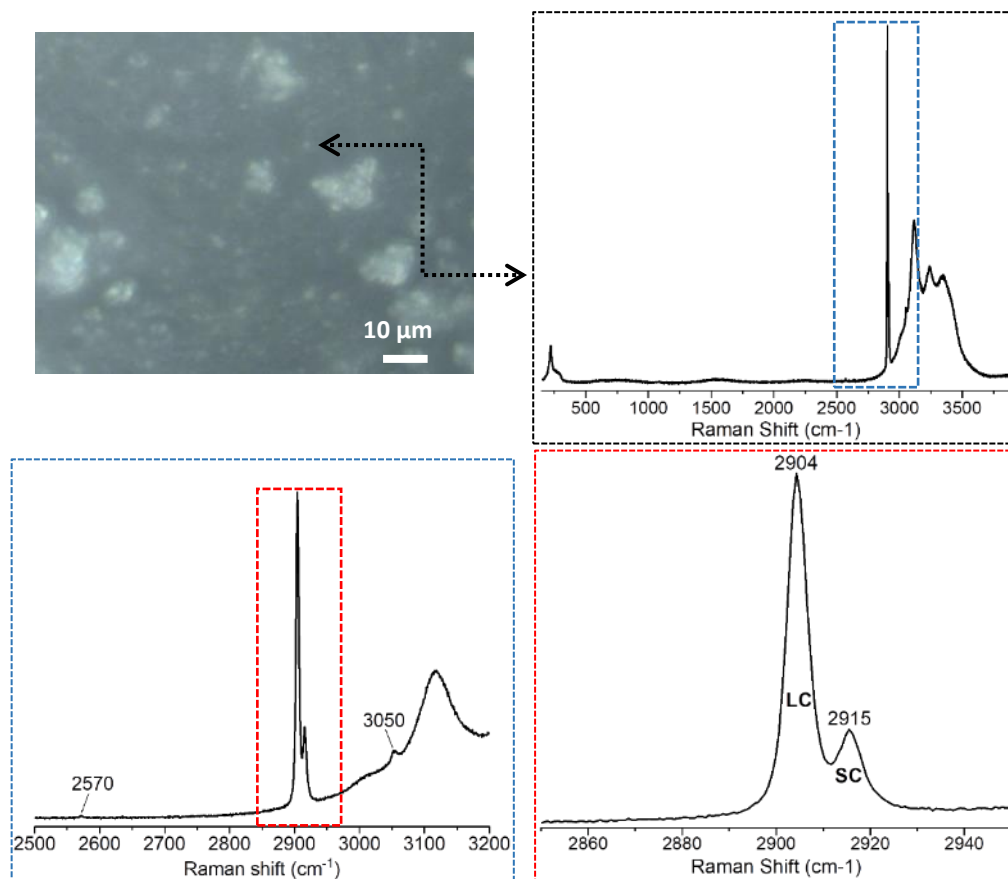


11 **Figure 5.6:** Sources du méthane dans les échantillons d'hydrates des carottes GAS2-CS05,  
 12 CS06 et CS24 (colonne de droite) selon le digramme de classifications proposé par Milkov et  
 13 Etiope (2018). CR : réduction du  $\text{CO}_2$ , F : fermentation de composés méthylés, EMT : gaz  
 14 thermogénique à maturité précoce, SM : microbien secondaire, OA : gaz thermogénique  
 15 associé au pétrole, LMT : gaz thermogénique à maturité tardive.

16  
 17  
 18  
 19

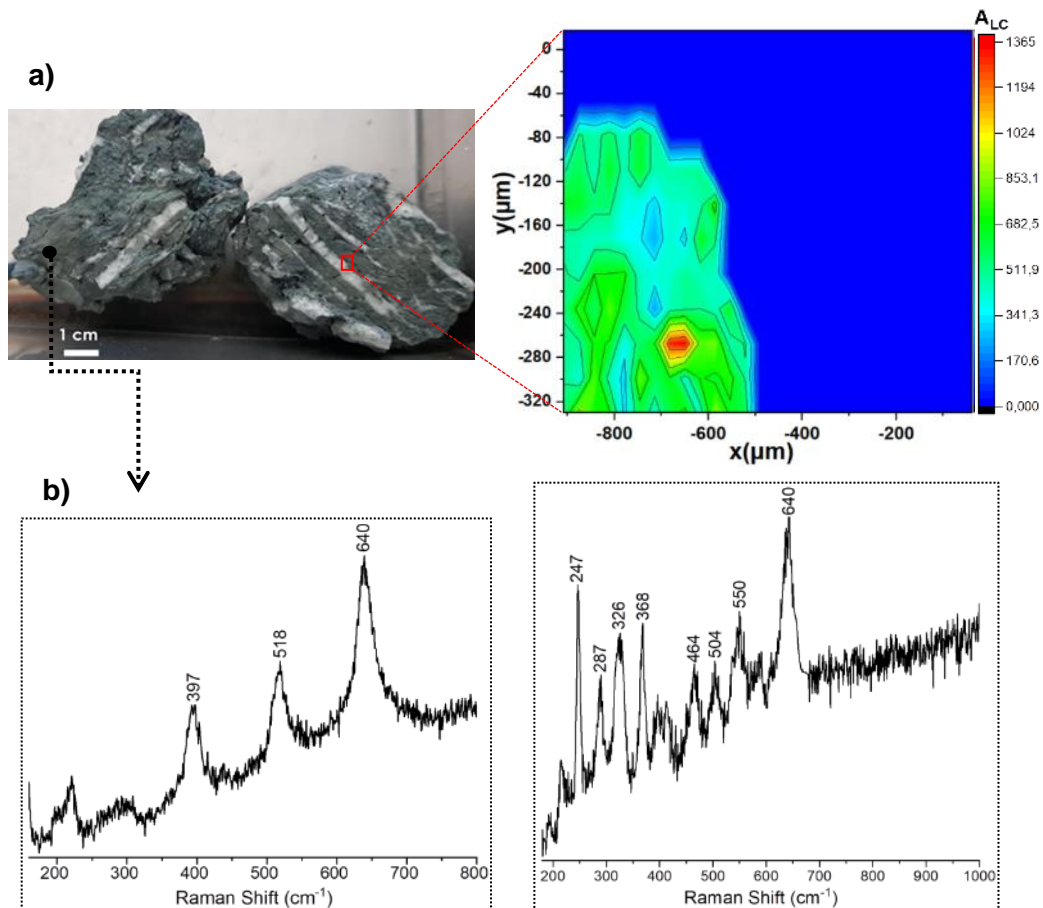
### iii. Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

L'ensemble des échantillons d'hydrates sédimentaires de la carotte GAS2-CS05, prélevés avec une grande résolution de 10 à 30 cm ont été analysés par micro-spectroscopie Raman. Cette carotte a été choisie pour réaliser une caractérisation microstructurale fine parce qu'elle est la plus longue (5,8 m) des carottes à hydrates récupérées, et permet pour la première fois, d'obtenir l'évolution des propriétés structurales des hydrates avec la profondeur dans cette zone.



**Figure 5.7:** Image au microscope confocal optique ( $\times 50$ ) d'un échantillon extrait d'une veine d'hydrate de la GAS2-CS05, et spectre Raman ponctuel acquis à  $-123^{\circ}\text{C}$  sur une gamme spectrale de  $150\text{ cm}^{-1}$  à  $3880\text{ cm}^{-1}$ . L'encadré rouge montrent les signatures du méthane piégé dans les grandes cages (LC à  $2904\text{ cm}^{-1}$ ) et les petites cages (SC à  $2915\text{ cm}^{-1}$ ) de l'hydrate de structure I. l'encadré bleu présentent les bandes à  $2570\text{ cm}^{-1}$  et  $3050\text{ cm}^{-1}$ , harmoniques de vibration C-H du méthane  $2\nu_4$  et  $2\nu_4$ , respectivement.

1 La figure 5.7 présente un spectre Raman, typique et représentatif des hydrates naturels  
 2 échantillonnés, acquis à la surface d'un échantillon à pression atmosphérique et à  $-140^{\circ}\text{C}$ . Il  
 3 montre la signature bien connue de l'hydrate de méthane SI, avec les pics à  $2904\text{ cm}^{-1}$  et  $2915$   
 4  $\text{cm}^{-1}$  (encadré rouge) correspondant aux fréquences vibrationnelles d'étirement symétrique C-  
 5 H du  $\text{CH}_4$  (mode  $\nu_1$ ) piégé dans les grandes (LC) et petites (SC) cages, respectivement  
 6 (Subramanian and Sloan, 2002; Sum et al., 1997; Tulk et al., 2006). La position et l'intensité  
 7 relative de ces pics est en adéquation avec la composition du gaz piégé dans les hydrates  
 8 présentée dans la section précédente. Les bandes très peu intenses présentes à  $2570\text{ cm}^{-1}$  et  $3050$   
 9  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées au mode harmonique de torsion asymétrique des liaisons  
 10 C-H ( $2\nu_4$ ) et à la première harmonique de torsion des liaisons C-H ( $2\nu_4$ ) du méthane dans les  
 11 cages de l'hydrate (Chazallon et al., 2007). Ces signatures ont aussi été relevées par Chazallon  
 12 *et al.* (2020), après l'analyse des hydrates de la carotte CS14 de la campagne GHASS.



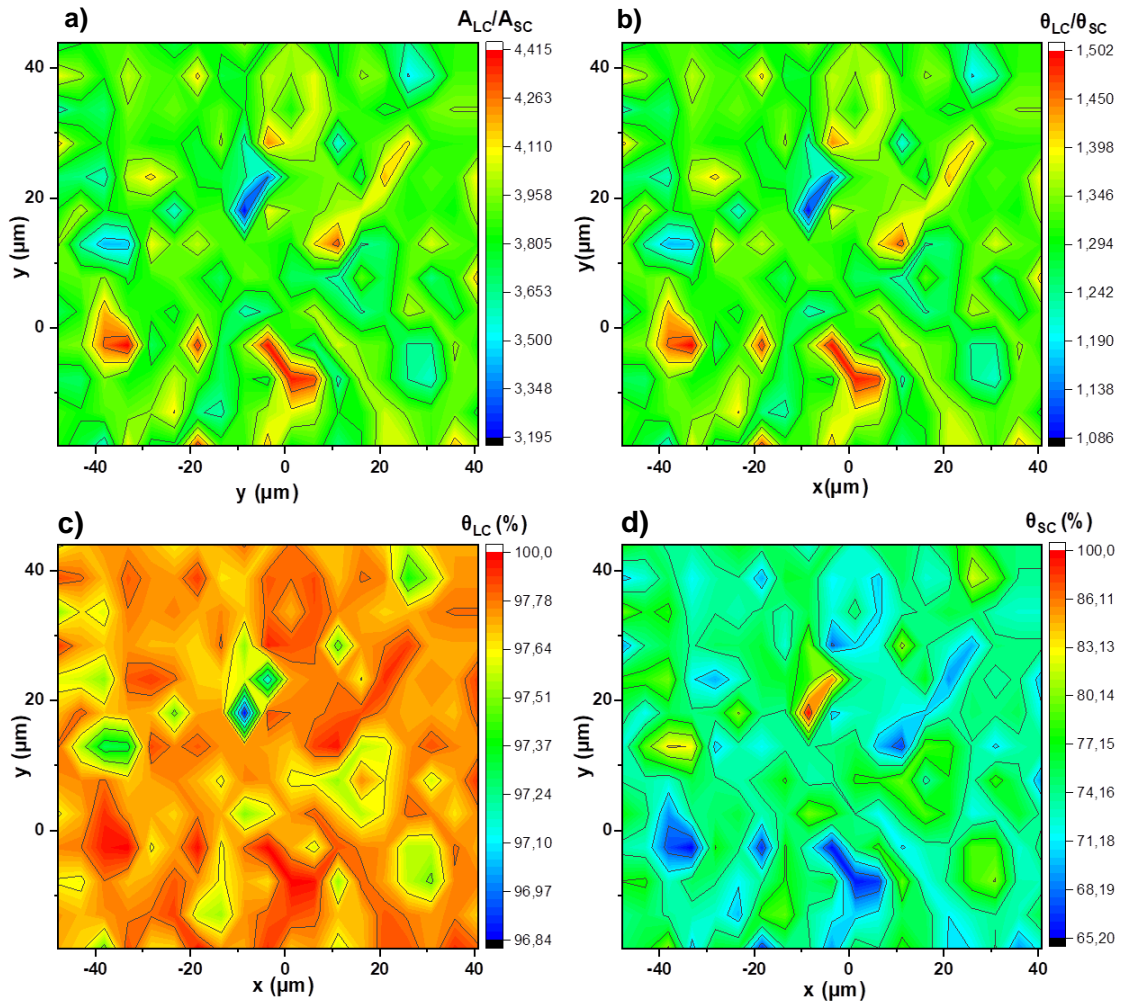
**Figure 5.8:** a) Cartographie  $320 \times 800\ \mu\text{m}^2$  de la signature des grandes cages ( $A_{LC}$ ) à l'interface veine d'hydrate/sédiment d'un échantillon collecté à 5,3 m de profondeur dans la GAS2-CS05. Le pas d'analyse est de  $35\ \mu\text{m}$ . b) Spectres Raman avec les signatures de la matrice sédimentaire hôte.

1 Les signatures spectrales de la matrice sédimentaires hébergeant les hydrates ont été  
2 aussi identifiées. Sur la figure 5.8.b, les spectres ponctuels acquis dans la matrice permettent  
3 d’observer des pics entre 150 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des minéraux présents dans celle-  
4 ci. On note les signatures des liaisons Si-O-Si du quartz à 246, 368, 464  $\text{cm}^{-1}$  (Buzgar et al.,  
5 2013b), la fréquence à 504  $\text{cm}^{-1}$  des feldspaths et celles à 397, 518 et 640  $\text{cm}^{-1}$  associées au  
6 argiles (Kloprogge, 2017; Legodi and de Waal, 2007). Plusieurs cartographies de la signature  
7 de l’hydrate effectuées sur des échantillons de matrice ou à l’interface hydrate/sédiment, dont  
8 un exemple est présenté par la figure 5.8.a, n’ont pas révélé la présence d’hydrates finement  
9 disséminés dans les pores de la matrice invisibles à l’œil nu.

10 Tout comme pour les échantillons synthétiques (chapitre 4), les cartographies Raman  
11 2D ont été réalisées sur les échantillons prélevés des veines et nodules d’hydrates naturels  
12 collectés. Elles ont permis de déterminer les occupations relatives des cages ( $\theta_{LC}/\theta_{SC}$ ), les taux  
13 d’occupation absolue des grandes et des petites cages et le nombre d’hydratation des hydrates  
14 à partir de la procédure décrite dans la section III du chapitre 2. L’exemple d’un échantillon  
15 prélevé à 39 cm dans la carotte est présenté par la figure 5.9. La distribution micrométrique  
16 ( $60 \times 80 \text{ m}^2$ ) des rapports des aires des bandes du méthane dans les LC et les SC donne une  
17 valeur moyenne de  $3,87 \pm 0,18$  correspondant à une occupation relative  $\theta_{LC}/\theta_{SC} = 1,32 \pm 0,06$ .  
18 La valeur idéale de ce ratio pour l’hydrate de méthane de structure I étant de 1 (Liu et al., 2013;  
19 Liu et al., 2012; Sum et al., 1997; Tulk et al., 2006), les grandes cages de l’échantillon étudié  
20 sont donc plus remplies par le méthane que les petites cages ; ce qui est généralement le cas  
21 dans les hydrates sédimentaires naturels (Liu et al., 2012). Comme indiqué par les figures 5.9.c  
22 et d, l’occupation des grandes cages est homogène avec une valeur moyenne  $\theta_{LC} \sim 98\%$ , tandis  
23 que les petites cages affichent une relative hétérogénéité locale avec  $\theta_{LC} \sim 74,3 \% \pm 3,3$ . Cette  
24 analyse faite pour tous les échantillons collectés tout le long des 5,8 mètres de la carotte GAS2-  
25 CS05 a donc permis d’étudier l’évolution du taux d’occupation des cages des hydrates et du  
26 nombre d’hydratation en fonction de la profondeur (Figure 5.10). Les valeurs obtenues sont  
27 consignées dans le tableau fourni en Annexe 1 (Tableau A1.1).

28



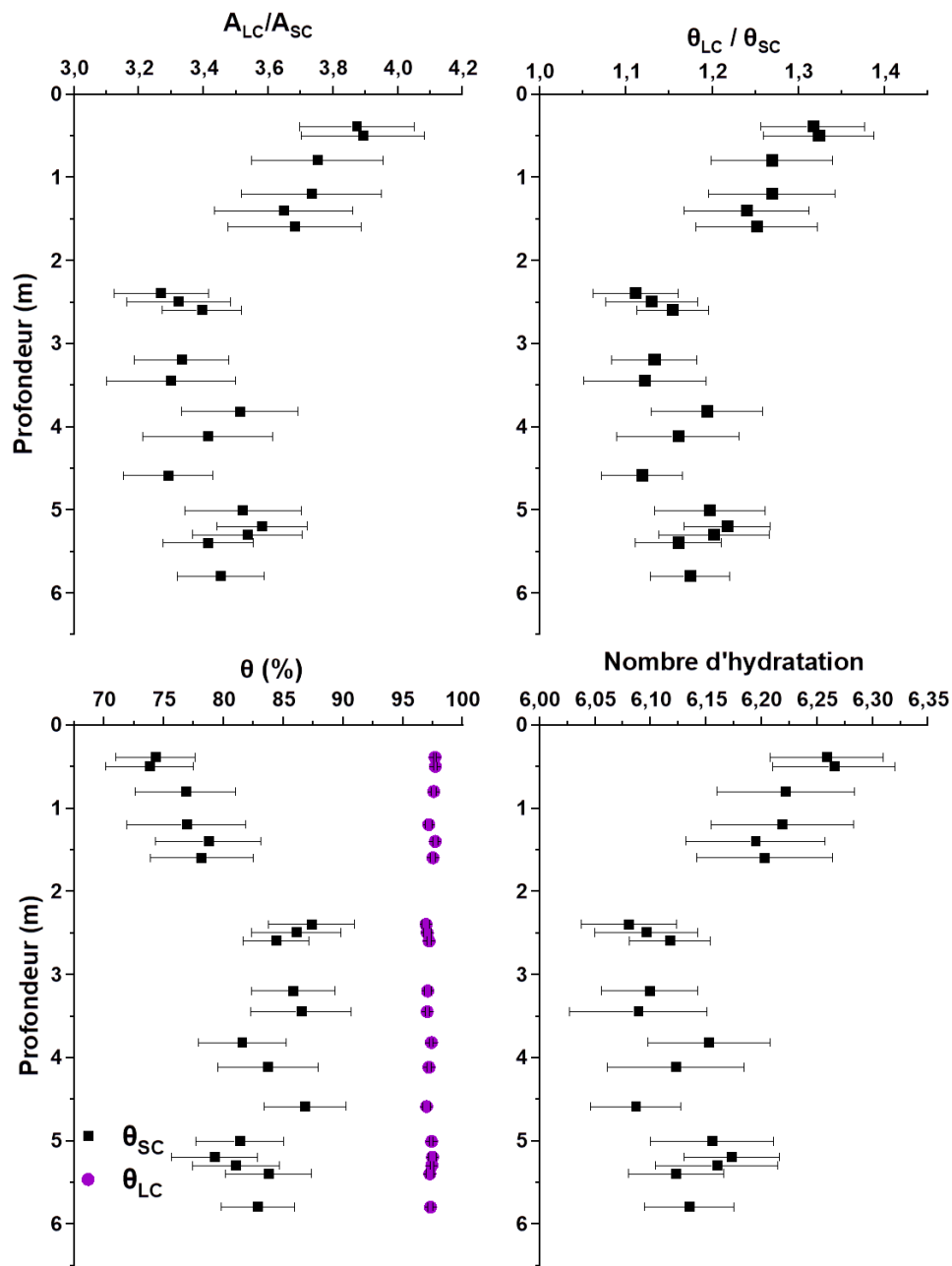


**Figure 5.9:** Cartes 2D ( $60 \times 80$ )  $\mu\text{m}^2$  réalisées sur un échantillon pris à 39 cm de profondeur de sédiment, montrant la distribution spatiale : a) du rapport des intensités Raman intégrées des bandes du méthane dans les LC et les SC, b) de l'occupation relative des grandes et des petites cages ( $\theta_{LC}/\theta_{SC}$ ), c) des taux d'occupation absolue du méthane dans les LC ( $\theta_{LC}$ ) et dans les SC ( $\theta_{SC}$ ). Les cartes résultent d'un pas d'analyse de  $5 \mu\text{m}$  soit 192 spectres.

1 Sur toute la longueur de la carotte, on observe que les grandes cages des hydrates sont  
 2 presque entièrement occupées par le méthane avec  $\theta_{LC} \sim 98\%$ . Cependant, les petites cages sont  
 3 moins remplies avec des taux d'occupation qui varie avec la profondeur, mettant en évidence  
 4 deux zones (Figure 5.10). La première zone est située entre 0 et 2,3 mètres de profondeur de  
 5 sédiment et se caractérise par des valeurs moyennes de  $\theta_{SC}$  variant entre  $\sim 73,8\% \pm 3,6$  et  $\sim 78,2$   
 6  $\% \pm 4,3$ , ce qui correspond à un nombre d'hydratation moyen compris entre  $6,20 \pm 0,06$  et  $6,27$   
 7  $\pm 0,05$ . Les échantillons d'hydrates collectés à partir de 2,4 m de sédiment présentent davantage  
 8 de petites cages remplies par du méthane. Ainsi, les hydrates ont un taux  $\theta_{SC}$  compris entre 79,3

1 %  $\pm$  3,6 et 87,4 %  $\pm$  4,19, et un nombre d'hydratation résultant de 6,08  $\pm$  0,04 et 6,17  $\pm$  0,05,  
 2 respectivement.

3  
 4  
 5  
 6  
 7  
 8  
 9  
 10  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27



**Figure 5.10:** Evolution en fonction de la profondeur du rapport des intensités Raman intégrées des bandes du méthane dans les LC et les SC, de l'occupation relative des LC et des SC, des taux d'occupation absolue des cages et du nombre d'hydratation.



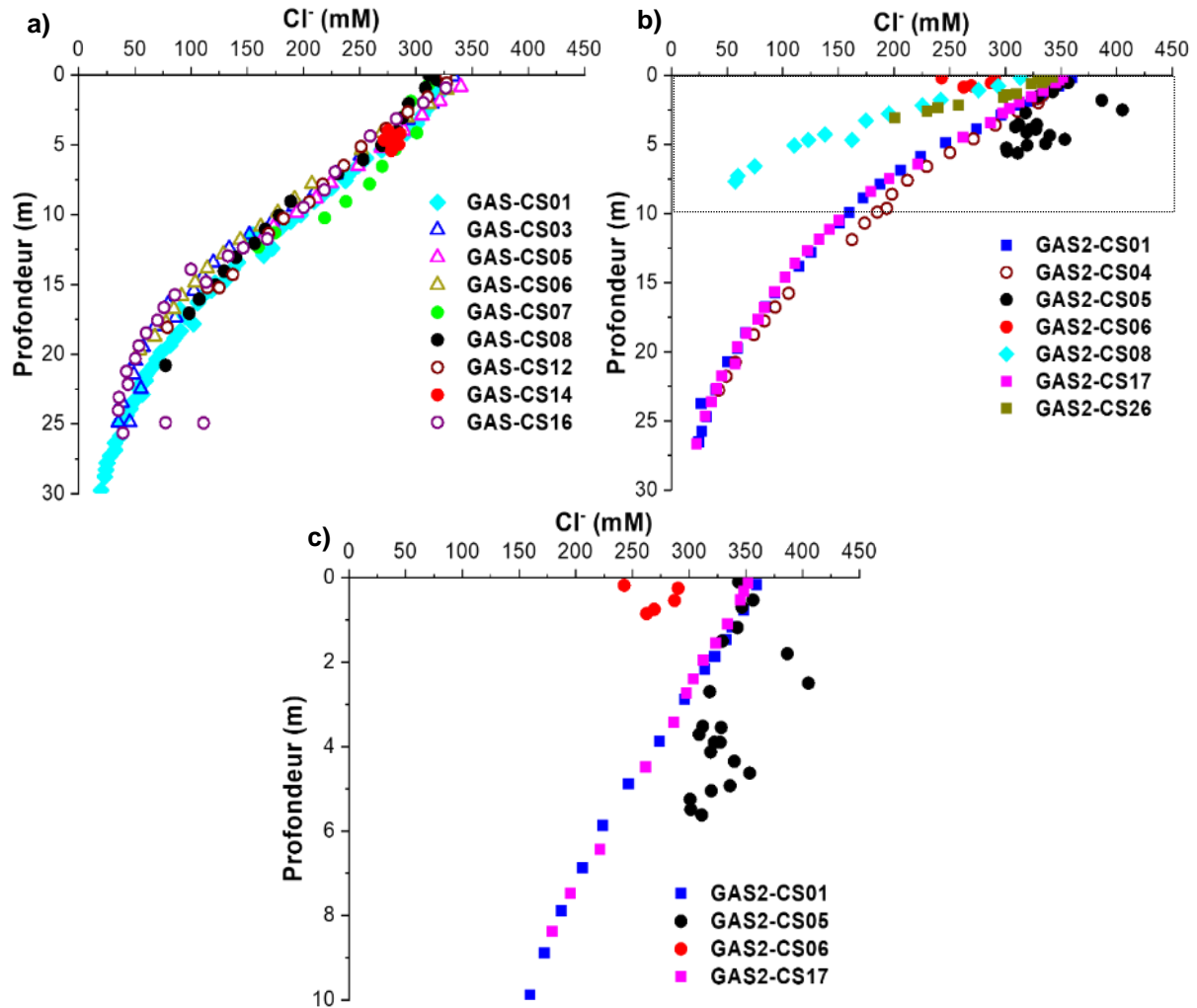
### 1 c. Géochimie des eaux interstitielles

2 Un des objectifs de ce travail est également d'étudier les processus géochimiques de  
3 transformation du méthane se produisant dans la colonne sédimentaire à l'échelle régionale.  
4 Ainsi, nous rapportons dans cette section les résultats d'analyses réalisées (cf. chapitre 2) sur  
5 les eaux interstitielles prélevées dans toutes les carottes récupérées, aussi bien sur les sites  
6 d'occurrence des hydrates de gaz (zone de crête), que sur les autres zones définies sur la figure  
7 5.1, notamment le plateau continental, les zones de référence (*East canyon*), de glissement et  
8 de monticules. Ces résultats concernent les concentrations en certaines espèces dissoutes, à  
9 savoir le méthane (CH<sub>4</sub>) et sa signature isotopique ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ ), le sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), les sulfures  
10 (H<sub>2</sub>S), le baryum (Ba<sup>2+</sup>) et les chlorures (Cl<sup>-</sup>), et l'alcalinité.

#### 11 i. Concentrations en ions chlorures

12 La figure 5.11 présente les profils de concentration en Cl<sup>-</sup> pour toutes les carottes récupérées  
13 pendant les campagnes GHASS (Ruffine et al., 2021) et GHASS2. Dans l'ensemble, les  
14 concentrations diminuent avec la profondeur, avec des valeurs qui passent de 310- 360 mM à  
15 l'interface eau/sédiment à moins de 50 mM vers 25 m de profondeur de sédiment. Cette  
16 décroissance continue traduit une diffusion progressive des ions Cl<sup>-</sup> dans les sédiments, qui est  
17 en effet liée à l'histoire de la mer Noire, un ancien lac d'eau douce (cf. section IV du chapitre  
18 I). Sa reconnexion avec la mer Méditerranée il y a 9000 ans a entraîné l'infiltration d'eau salée  
19 dans ses sédiments, donnant ainsi ces profils de concentrations en Cl<sup>-</sup> (Jørgensen et al., 2001;  
20 Ruffine et al., 2021; Soulet et al., 2011a).

21 Cependant, on observe des différences dans l'évolution des concentrations dans les  
22 carottes à hydrates de la zone de crête par rapport à la tendance régionale. Par comparaison avec  
23 les profils des carottes GAS2-CS01 et CS17 de la zone de référence, les carottes GAS2-CS05  
24 et GAS2-CS06 présentent respectivement des anomalies négatives et positives (Figure 5.11.c).  
25 Les concentrations varient en effet entre 242 et 290 mM dans la carotte GAS2-CS06 contenant  
26 des hydrates et sont inférieures aux références. En effet, les hydrates excluent le sel de l'eau de  
27 mer lors de leur formation. Ces anomalies négatives pourraient être causées par la dilution des  
28 eaux interstitielles par l'eau douce libérée par la dissociation des hydrates de gaz pendant la  
29 récupération de la carotte (Hesse, 2003; Hesse and Harrison, 1981; Torres et al., 2004a).



**Figure 5.11:** Profils de concentrations en ions chlorures des eaux interstitielles. a) campagne GHASS (Ruffine et al., 2021) ; b) campagne GHASS 2; c) vue agrandie des 10 mètres supérieurs du profil b, présentant l'évolution des concentrations dans les carottes à hydrates de la zone de crête GAS2-CS05 et CS06, et dans celles de la zone de référence GAS2-CS01 et CS17. Les symboles de forme identique (carré, rond, etc.) représentent les carottes de la même zone. mM : millimolaire.

- 1 Par ailleurs, il a été observée plus haut que la carotte GAS2-CS06 est constituée majoritairement
- 2 par les argiles rougeâtres (« *red layers* ») (Figure 5.3.b). Dans la succession sédimentaire à
- 3 l'échelle régionale, ces couches apparaissent normalement en dessous des argiles silteuses
- 4 grises observées dans la partie supérieure de la carotte GAS2-CS05 (Constantinescu et al.,
- 5 2015; Degens and Ross, 1974; Martinez-Lamas et al., 2020). On pourrait en déduire que la
- 6 carotte GAS2-CS06 a été récupérée au niveau d'une zone ayant subi une érosion entraînant la
- 7 perte des sédiments superficiels. Ainsi, les anomalies négatives constatées pourraient être le

1 résultat de cette érosion déplaçant la concentration des éléments dissous vers des valeurs plus  
2 faibles. En revanche, la carotte GAS2-CS05 montrent des anomalies positives à partir de 1,8 m  
3 avec des concentrations atteignant ~405 mM à 2,5 m de profondeur (Figure 5.11.c). Torres *et*  
4 *al.* (2011), ont observé de telles anomalies positives en Cl<sup>-</sup> dans les secteurs de Cascadia Margin  
5 (Canada), du bassin de Krishna-Godavari Basin (Inde) et ont indiqué qu'elles sont associées à  
6 une formation rapide d'hydrates de gaz. Cette formation rapide entraîne un enrichissement en  
7 chlorure dans l'eau interstitielle environnante en raison du phénomène d'exclusion d'ions  
8 (Torres et al., 2011; Torres et al., 2004b; Wei et al., 2019; Wei et al., 2015). Cependant, cet  
9 enrichissement sera rééquilibré après un certain temps par la diffusion des ions entraînant un  
10 retour des concentrations aux valeurs normales (valeur de fond ou de référence). Des études  
11 précédentes ont montré qu'il faudrait des mois pour que l'enrichissement en chlorure revienne  
12 à la valeur de fond par diffusion ionique. Par conséquent, on peut spéculer dans notre cas présent  
13 que les anomalies positives en Cl<sup>-</sup> dans la carotte GAS2-CS05 indiquent une formation rapide  
14 et récente des hydrates de gaz.

15 **ii. Alcalinité, concentrations en sulfates, méthane, sulfures et en**  
16 **baryum et  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$**

17 Les profils de concentration en éléments dissous (CH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S, Ba<sup>2+</sup>), d'alcalinité et du  
18  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  en fonction de la profondeur, pour tous les sites étudiés, sont présentés sur les figures  
19 5.12 à 5.16. Ces éléments spécifiques permettent d'étudier l'oxydation anaérobie du méthane  
20 (AOM) dans la colonne sédimentaire. Les concentrations en méthane dissous, en sulfures et la  
21 signature  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  sont reportées seulement pour les carottes de la campagne GHASS2.

22 **• Site du plateau**

23 La figure 5.12 présente les concentrations mesurées sur les carottes GAS-CS01 et GAS2-CS08  
24 collectés à ~15 km de distance à des profondeurs d'eau de 118 m et 240 m, respectivement. Les  
25 concentrations en sulfates décroissent linéairement avec la profondeur, en passant de ~15 mM  
26 à l'interface eau/sédiment, à presque 0 mM à des profondeurs de mètres ~1,77 et ~5 m pour les  
27 carottes GAS-CS01 et GAS2-CS08, respectivement. A l'inverse, les concentrations en  
28 CH<sub>4</sub> dissous augmentent fortement de façon linéaire avec la profondeur jusqu'à des  
29 concentrations de ~ 7,5 mM dans la carotte GAS2-CS08. L'augmentation des concentrations  
30 débute dans la zone à sulfates à environ 0,3 m de profondeur. Cette profondeur marque la limite  
31 supérieure de la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM), qui sera discutée dans la section

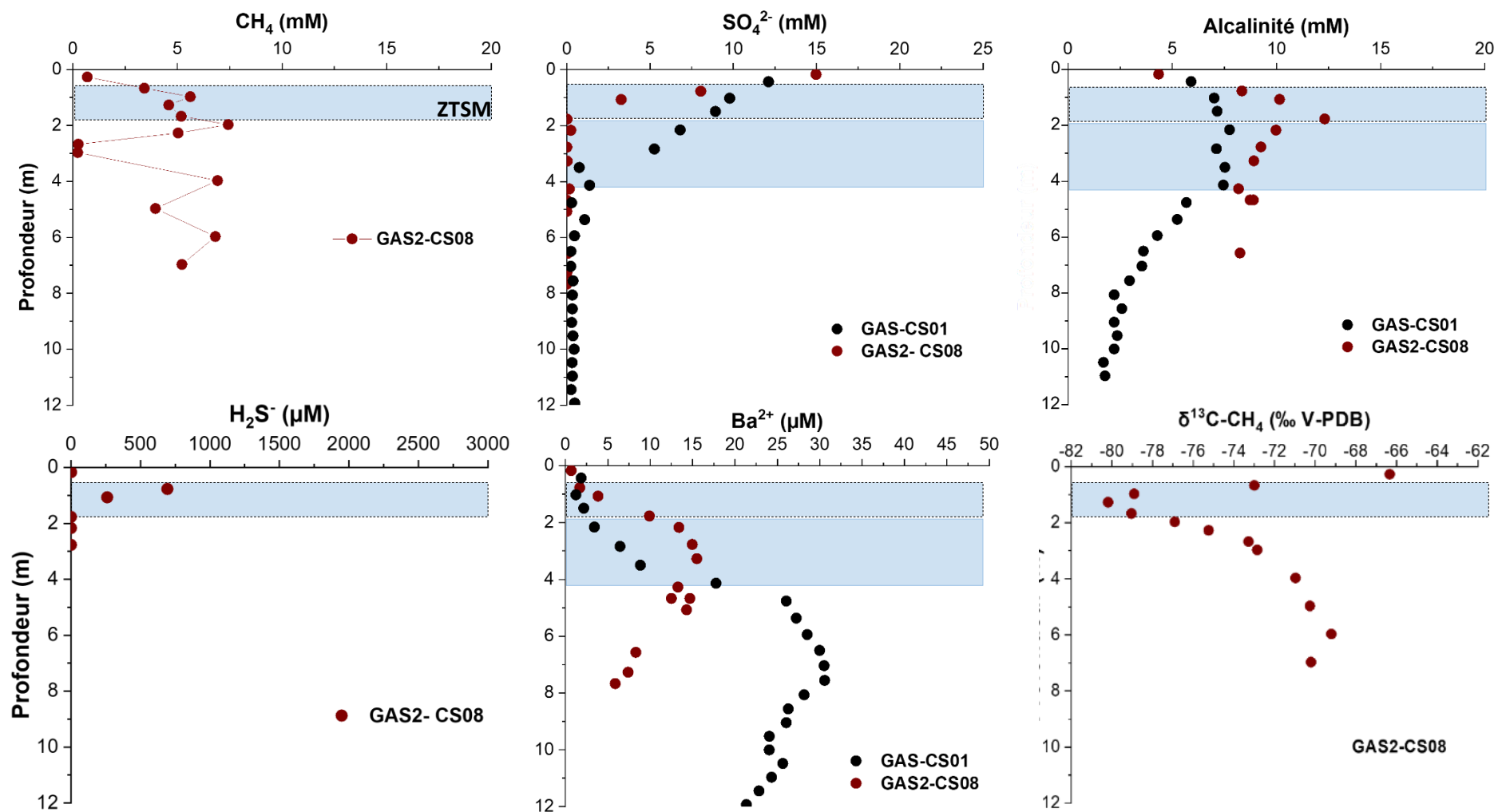
1 III.b. L'augmentation des concentrations en CH<sub>4</sub> se poursuit ensuite jusqu'à ~ 2m. En deçà de  
2 cette profondeur, les valeurs des concentrations sont dispersées, suggérant un dégazage du  
3 méthane lors de la récupération des carottes et avant l'échantillonnage (Egger et al., 2016;  
4 Jørgensen et al., 2001; Knab et al., 2009).

5 Les profils d'alcalinité et de concentration en sulfures (H<sub>2</sub>S) présentent également une  
6 augmentation des concentrations à partir du haut des carottes vers un maximum, suivie par une  
7 diminution avec l'augmentation de la profondeur. Les maximums de l'alcalinité sont atteints à  
8 la même profondeur que l'épuisement du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour les deux carottes du site. Les  
9 concentrations en sulfures, seulement reportées pour la carotte GAS2-CS08, affichent des  
10 valeurs maximums à ~750 µM dans la partie supérieure de de la ZTSM, puis décroissent très  
11 rapidement pour atteindre des valeurs nulles en dessous de ~1,80 m. De même, les  
12 concentrations en baryum dans les eaux interstitielles montrent une tendance inverse par rapport  
13 à celles des sulfates. Elles augmentent avec la profondeur pour atteindre un maximum situé à  
14 2,77 (GAS2-CS08) et ~7,42 m (GAS-CS01), en dessous de la profondeur d'épuisement des  
15 sulfates. On note par ailleurs que les concentrations maximales en Ba<sup>2+</sup> sont bien plus élevées  
16 pour la carotte GAS-CS01 avec des valeurs d'environ 30 µM, alors qu'elles sont de ~15 mM  
17 dans la carotte GAS2-CS08.

18 En ce qui concerne l'évolution de la signature isotopique du méthane avec la profondeur,  
19 la carotte GAS2-CS08 montre une décroissance bien prononcée de δ<sup>13</sup>C, allant de ~ -66‰ à  
20 l'interface eau/sédiment, vers un minimum de -80‰ à ~1,3 m de profondeur dans la ZTSM  
21 (Figure 2.12). Les valeurs augmentent ensuite graduellement avec la profondeur.

#### 22 • Sites de référence et du glissement

23 Les profils des concentrations du CH<sub>4</sub> dissous, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S, Ba<sup>2+</sup>, et de l'alcalinité, des carottes  
24 des sites de référence et du glissement présentent les mêmes tendances générales que celles du  
25 site du plateau. Les concentrations en sulfates diminuent vers des valeurs nulles avec des  
26 profondeurs d'appauvrissement différentes à l'échelle régionale (d'un site à une autre) mais  
27 également au sein d'un même site. Pour les 3 carottes GAS-CS01, GAS2-CS17 et GAS2-CS26  
28 de la zone de référence récupérées quasiment au même endroit (entre 487 et 500 m de  
29 profondeur d'eau), l'épuisement en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est observé à environ 6,5 m pour les 2 premières  
30 citées et à 3,06 m pour la GAS2-CS26 (Figure 5.13). Dans la zone de glissement, cette  
31 profondeur est à ~ 4,50 m et pour les carottes GAS2-CS04 et GAS-CS16 et à ~7 m pour la  
32 GAS-CS12 (Figure 5.14).

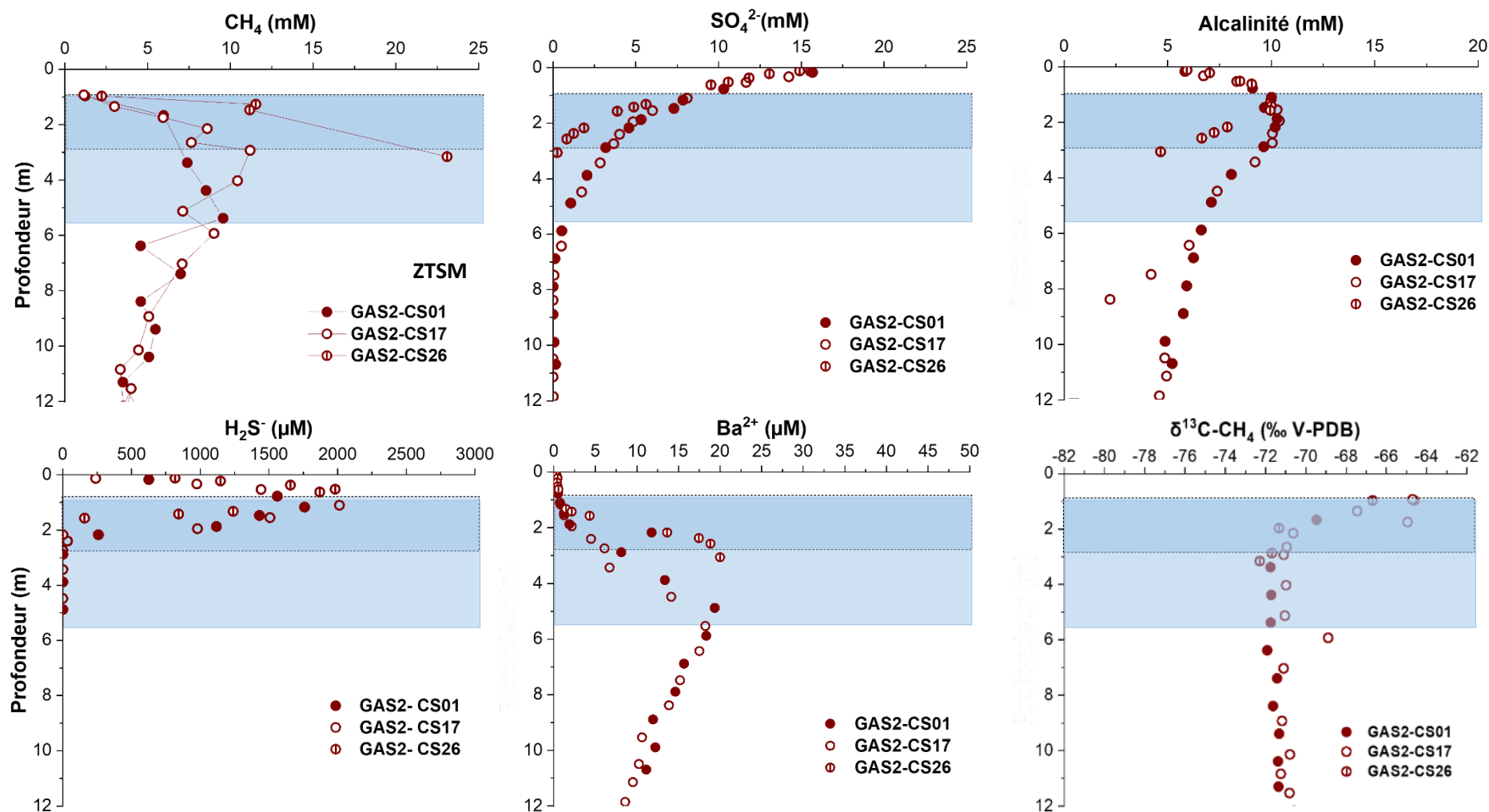


**Figure 5.12:** Profils de concentration des éléments dissous et  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  en fonction de la profondeur pour les carottes du site plateau. Les symboles noirs et marrons représentent les carottes de GHASS et GHASS2, respectivement. Les horizons délimités en bleu représentent les ZTSM. Les bordures en pointillés délimite la ZTSM pour la carotte GAS2-CS08

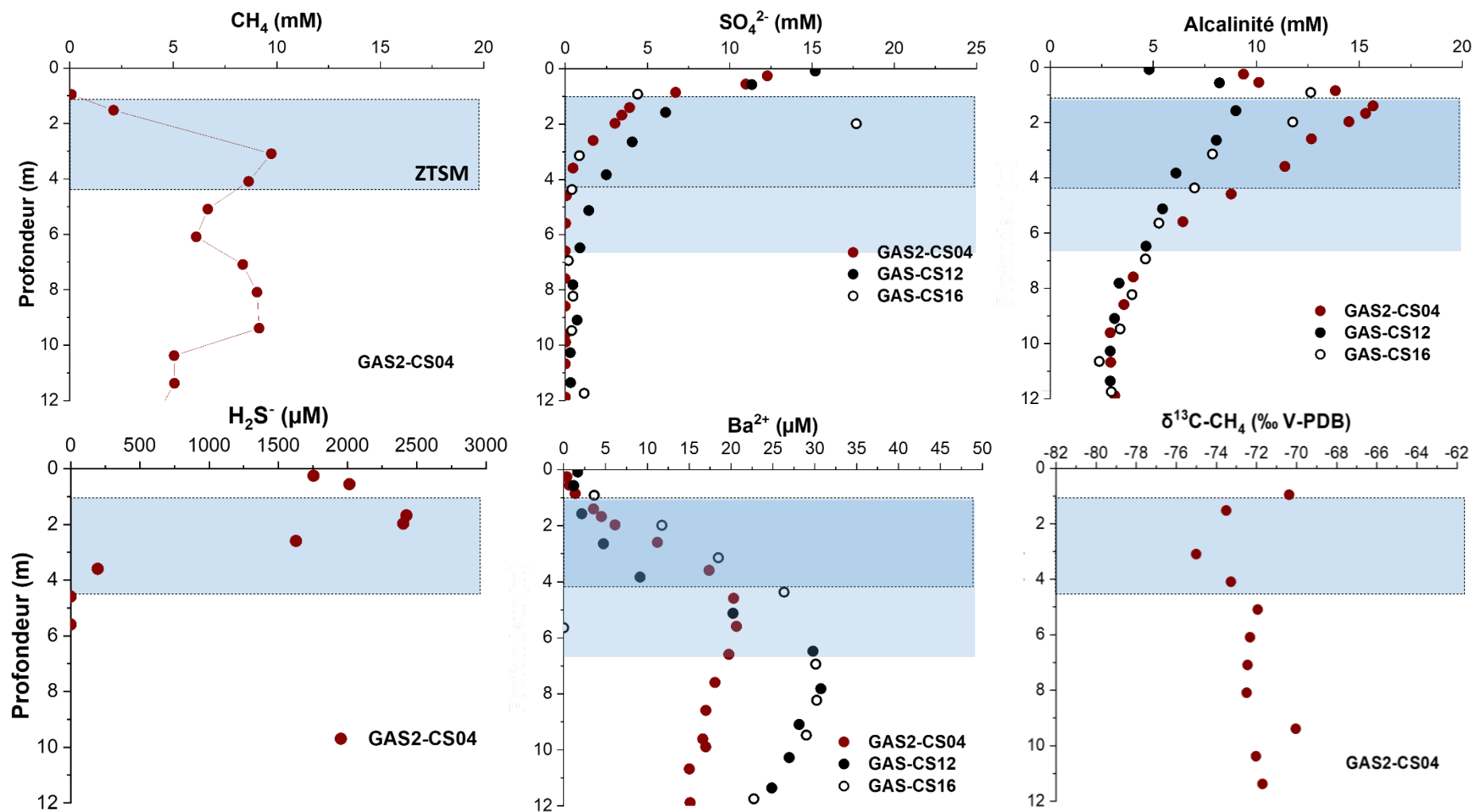
Une différence notable par rapport au site du plateau est la forme des profils de concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$ . Une décroissance quasi-linéaire est observée pour les carottes du plateau, alors qu'une forme concave vers le bas est constatée pour les profils très similaires des zones de référence et de glissement, pour lesquelles les profondeurs les plus importantes de pénétration du  $\text{SO}_4^{2-}$  ont été enregistrées (Figures 5.13 et 5.14). Sur ces deux sites, les concentrations en méthane dissous augmentent avec la profondeur jusqu'à des valeurs de ~10 mM. Au sein de la zone de référence, on note des différences des concentrations maximums qui atteignent les 25 mM dans la carotte GAS2-CS26 de la zone référence (Figure 5.13). Cette carotte présente également un gradient de concentration beaucoup plus prononcé que les carottes GAS2-CS01 et GAS2-CS17 pourtant localisées pratiquement au même endroit.

Les maximums de l'alcalinité sont atteints à des profondeurs variables mais relativement proches d'une carotte à une autre. Ils se situent globalement entre ~1 et 1,7 m pour le site de glissement, et entre 1,5 et ~2 m pour le site de référence, dans la partie supérieure de la zone à sulfates. De même, les pics des concentrations en sulfures se produisent à des profondeurs différentes sur l'ensemble des carottes entre 0,52 (GAS2-CS26) et ~ 2 m (GAS2-CS04), avec des variations locales au sein de la zone de référence (Figures 5.13). Des valeurs élevées allant jusqu'à 2000–2500  $\mu\text{M}$  sont enregistrées dans ces zones de référence et de glissement, bien plus élevées que celles mesurées que dans la carotte GAS2-CS08 du plateau (~750  $\mu\text{M}$ ). Les valeurs décroissent ensuite très rapidement jusqu'à des valeurs nulles en dessous de ~2 m (site de référence) et de ~4 m (GAS2-CS04). Tout comme pour les carottes du site du plateau, les concentrations en baryum augmentent vers un maximum en dessous de la zone à sulfates, avant de diminuer avec l'augmentation de la profondeur. Ainsi, des variations locales au sein des sites sont remarquées pour les profondeurs auxquelles s'observent les concentrations maximums en  $\text{Ba}^{2+}$  (Figures 5.13 et 5.14).

Des similitudes sont encore visibles pour ces des sites de référence et de glissement pour la signature isotopique du méthane. Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  diminuent progressivement avec la profondeur, avant de stabiliser autour de ~ -71‰ à -72‰ à partir de ~3 m de profondeur dans le ZTSM.

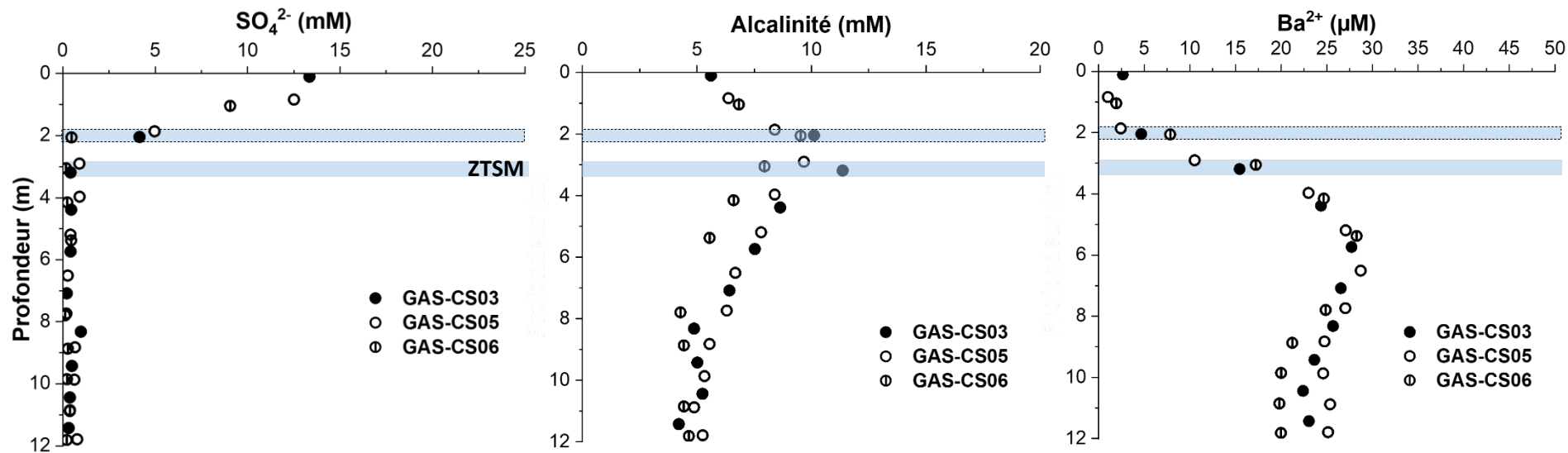


**Figure 5.13:** Profils de concentration des éléments dissous et  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  en fonction de la profondeur pour les carottes du site de référence. Les symboles noirs et marrons représentent les carottes de GHASS et GHASS2, respectivement. Les horizons délimités en bleu représentent les ZTSM. Les bordures en pointillés délimite la ZTSM pour la carotte GAS2-CS26

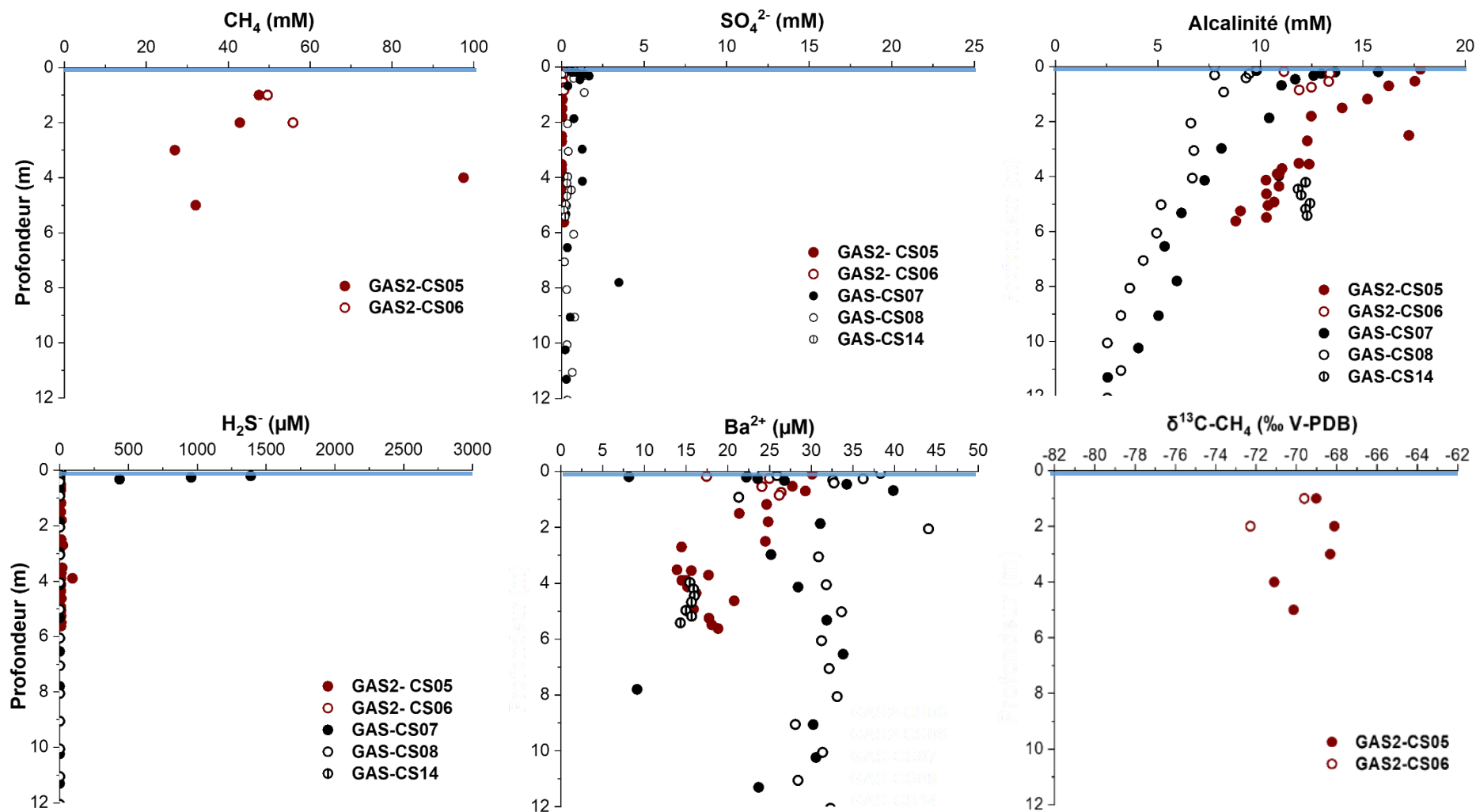


**Figure 5.14:** Profils de concentration des éléments dissous et  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  en fonction de la profondeur pour les carottes du site de glissement. Les symboles noirs et marrons représentent les carottes de GHASS et GHASS2, respectivement. Les horizons délimités en bleu représentent les ZTSM. Les bordures en pointillés délimitent la ZTSM pour la carotte GAS2-CS04





**Figure 5.15:** Profils de concentration des éléments dissous en fonction de la profondeur pour les carottes du site de monticules. Les horizons délimités en bleu représentent les ZTSM. Les bordures en pointillés délimite la ZTSM pour la carotte GAS2-CS06



**Figure 5.16:** Profils de concentration des éléments dissous et  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  en fonction de la profondeur pour les carottes du site de crête. Les symboles noirs et marrons représentent les carottes de GHASS et GHASS2, respectivement. L'horizon délimité en bleu représente les ZTSM.

- **Site de monticules**

Le site de monticules présente des profils de décroissance linéaire de  $\text{SO}_4^{2-}$ , à l'instar du site du plateau (Figure 5.15). Il est caractérisé par des zones d'appauvrissement en sulfates d'une profondeur de ~3,20 m pour les carottes GAS-CS03 et GAS-CS05 (situées à 842 m et 794 m de profondeur), et 2,05 m pour la carotte GAS-CS06 localisée à 650 m de profondeur. Ces intervalles d'appauvrissement coïncident également avec les profondeurs auxquelles sont enregistrées les maximums des valeurs d'alcalinité. De façon similaire aux sites décrits précédemment, les concentrations en baryum augmentent clairement pour atteindre des maximums à ~27-28  $\mu\text{M}$ , dans les zones appauvries en sulfates.

- **Site de crête (à hydrates)**

La figure 5.16 montre que les carottes de la zone à hydrates de gaz (zone de crête) sont caractérisées par des concentrations en  $\text{CH}_4$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  totalement différentes des autres sites. Elles sont complètement appauvries en  $\text{SO}_4^{2-}$  avec des concentrations presque nulles sur toute leur longueur. Inversement, les concentrations en  $\text{CH}_4$  sont très élevées par rapport aux autres sites, avec des valeurs entre ~25 et ~100 mM. Ces fortes valeurs sont très certainement associées à la présence de gaz libre, des hydrates de gaz et à leur dissociation avec la remontée des carottes, entraînant la libération de gaz dans les sédiments. La zone de crête se distingue également des autres pour les profils d'alcalinité et de sulfures. Les valeurs d'alcalinité sont plus élevées au niveau de l'interface eau/sédiment pour toutes les carottes et décroissent progressivement avec la profondeur. Les carottes sont totalement appauvries en sulfures, à l'exception de GAS-CS07 qui montre des concentrations de ~ 3400  $\mu\text{M}$  en haut de carotte, puis des valeurs qui diminuent très rapidement dans les 45 premiers centimètres. Les profils de  $\text{Ba}^{2+}$  montre des concentrations sont plutôt dispersées avec les valeurs les plus élevées observées en haut de carotte.

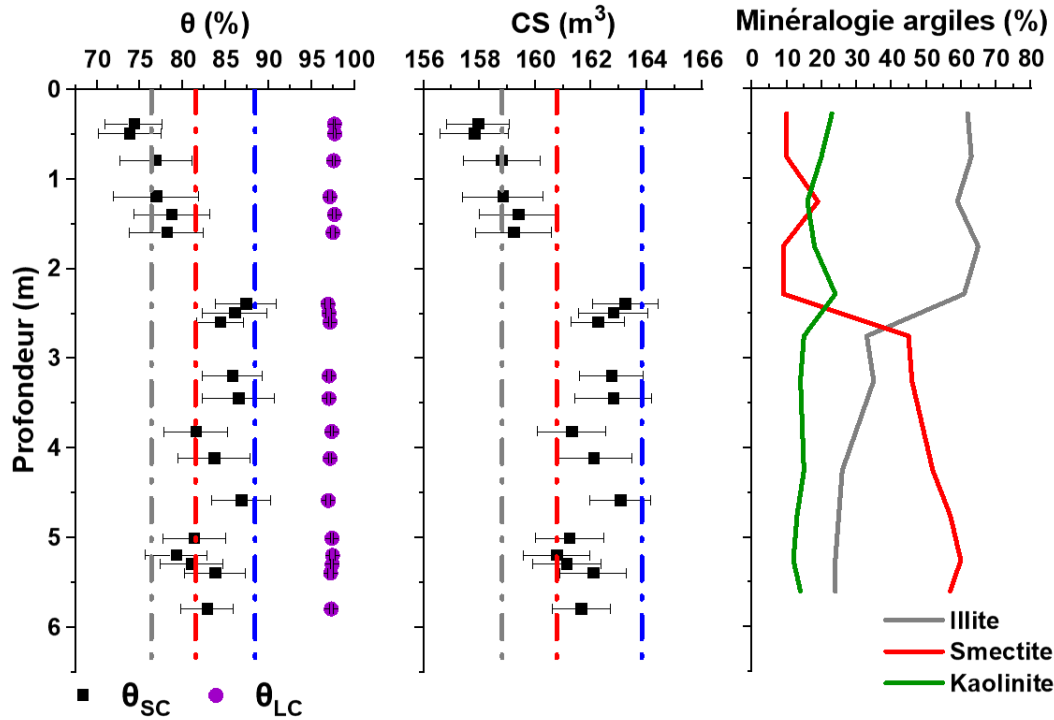
Par ailleurs, les carottes à hydrates GAS2-CS05 et GAS2-CS06 affichent une valeur moyenne du  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  autour de -71‰ sur toute leur longueur

La zone de transition sulfate-méthane (ZTSM) marquée en bleu sur tous les profils de concentration, est discutée dans la section III.

### III. Discussions

#### a. Relations entre la minéralogie des sédiments et la capacité de stockage des hydrates de gaz

Les taux d'occupation absolues des cages ont permis de déduire la capacité de stockage (CS ou FE) des hydrates en fonction de la profondeur (Figure 5.10 et Annexe A3.1). Les hydrates de l'horizon sédimentaire situé au-dessus de 2,3 m, avec des taux d'occupation moyens des petites cages de  $\sim 73,8\%$  à  $\sim 78,2\%$ , ont ainsi une capacité de stockage comprise entre  $157,8 \text{ m}^3 \pm 1,2$  et  $159,4 \text{ m}^3 \pm 1,41$ . A partir de 2,4 m de profondeur de sédiment, la capacité de stockage des hydrates est plus élevée avec des valeurs de  $160,8 \pm 1,2$  -  $163,2 \text{ m}^3 \pm 1,2$ . Il est intéressant que constater que cette profondeur de 2,4 m marque le changement dans la minéralogie des argiles (Figure 5.10.c), avec un intervalle supérieur riche en illite ( $\sim 62\%$ ) et une zone inférieure dominée par la présence de smectite ( $\sim 53\%$ ). Ces résultats mettent en évidence un lien clair entre le taux d'occupation des cages des hydrates, donc leur capacité de stockage, et la minéralogie des sédiments : les petites cages des hydrates sont moins occupées par le méthane dans les couches riches en illite par rapport à aux couches riches en smectite. L'écart maximum de  $\theta_{SC}$  est de  $\sim 18\%$  le long de la carotte, conduisant à un écart de  $\sim 5\%$  sur la capacité de stockage. Ces résultats sont également en adéquation avec les conclusions de nos investigations à partir des carottes synthétiques discutées dans le chapitre 4, comme le montrent les figures 5.17.a et b. Ces figures présentent les valeurs moyennes du taux d'occupation des petites cages et des capacités de stockage obtenues sur les hydrates synthétisés en phase aqueuse (« *bulk* ») et dans les matrices ILL et 53% MMT/47% ILL contenant respectivement 77% d'illite et de 45% de smectite. Les couples ( $\theta_{SC}$ , CS) dans ces matrices sont ( $76,4\%$ ,  $158,7 \text{ m}^3$ ) et ( $81,7\%$ ,  $160,8 \text{ m}^3$ ), respectivement et sont en cohérence avec ceux obtenus dans les couches riches en illite et en smectite de la carotte GAS2-CS05. Cependant et comme discuté dans le chapitre précédent, les processus moléculaires pouvant expliquer l'effet des argiles riches en illite sur le taux d'occupation des cages restent à élucider.



**Figure 5.17:** Taux d'occupation absolue des cages (à gauche), capacité de stockage en gaz (au milieu) et minéralogie des argiles (à droite) en fonction de la profondeur. Les lignes pointillées en tirets dans les figures de gauche et du milieu représentent l'occupation moyenne des petites cages et la capacité de stockage obtenues à partir des hydrates synthétiques dans la matrice ILL avec 77% d'illite (gris), la matrice 53% MMT/47% ILL avec ~45% de smectite (gris) et l'hydrate synthétique en phase aqueuse (bleu).

Des variations locales des taux d'occupations des cages ont également été mis en évidence sur plusieurs autres systèmes à hydrates naturels tels que les sites Mallik 5L-38 et de la marge Cascadienne du Canada (Lu et al., 2005; Ripmeester et al., 2005; Tulk et al., 1999), du lac Baïkal (Kida et al., 2009), de la Mer de Marmara (Bourry et al., 2009; Chazallon et al., 2007). Pour la plupart, les variations rapportées sont liées à un changement dans la composition du gaz piégé puisque la présence d'autres molécules invitées telles que l'éthane et le propane, même en faible quantité, peuvent remplacer le méthane dans une partie des cages ou même engendrer la formation de l'hydrate de structure II (cf. Chapitres 1 et 4); modifiant ainsi les rapports d'occupation étudiés par spectroscopie Raman. Suite à la campagne GHASS (2015), des hydrates collectés dans la carotte GAS-CS14 ont été analysés par Chazallon *et al.* (2020). Les auteurs ont observé une variabilité du taux de remplissage des cages par le méthane, due à un enrichissement local en N<sub>2</sub> dans l'hydrate, conduisant ainsi à une occupation presque complète des petites cages, et à des grandes cages moins occupées avec des valeurs de  $\theta_{LC}$

atteignant ~84%. Dans la présente étude, aucune autre molécule de gaz encapsulée dans les hydrates, en dehors du méthane, n'a été révélée sur l'ensemble des spectres Raman acquis sur tous les échantillons de la carotte GAS2-CS05 prélevée sur le même site.

En outre, les analyses géochimiques décrites plus haut ont montré des fluctuations de la chlorinité des eaux porales de la carotte GAS2-CS05 avec la profondeur (Figure 5.11). La salinité ( $S=1.807 \times [Cl^-]$ ; (Cox et al., 1967)) varie ainsi entre 2,2 wt% à 1,9 wt% de 0 à 5,8 m de sédiment, avec une valeur maximum de 2,5 wt% observée à 2,5 m probablement à la formation des hydrates. Les études de l'influence de solutions salines à 3,5 wt% NaCl (Moryama et al., 2015) et à 4 wt% NaCl (Shin et al., 2017) sur la formation des hydrates de méthane synthétiques en phase aqueuse n'ont pas montré d'effets sur le taux d'occupation des cages. Ces résultats suggèrent que les évolutions des taux de remplissage observées avec la profondeur ne sont pas liées à cette variation de salinité. Cependant, en présence de sédiments marins dominés par les argiles, ces changements de salinité engendrent une variation des interactions fluides-matrices sédimentaires, et cela peut avoir un impact sur les mécanismes de formation des hydrates en raison de la variation des échanges ioniques entre eau et sédiment (Ruffine et al., 2021). Il apparaît nécessaire d'investiguer les potentiels impacts de ces interactions sur l'occupation des cages de hydrates.

Les enrichissements en  $Cl^-$  dans la carotte à hydrate étudiée sont attribués à une formation rapide des hydrates (section II.c.i). On sait que la zone de crête, où a été récupérée la carotte, est associée à des failles permettant la migration d'un flux important de gaz libre (Ker et al., 2019), qui peut avoir un important contrôle sur la cinétique de formation des hydrates (Benmesbah et al., 2020; Meyer et al., 2018a; Meyer et al., 2018b; Ruffine, 2015; Wang et al., 2017). Une telle formation pourrait potentiellement avoir des répercussions sur la capacité de stockage. Les panaches de gaz détectés dans la colonne d'eau sur ce site attestent de cette migration sédimentaire suivie de transfert dans la masse d'eau. Ainsi, les hydrates de ce site se forment récemment, et la plus forte salinité de l'eau environnante indiquerait un système qui ne s'est pas encore équilibré.

En somme, les analyses conjointes de nos échantillons d'hydrates synthétiques et naturels (Figure 5.13) permettent de conclure à ce stade que la variation de la capacité de stockage avec la profondeur est liée à la minéralogie des sédiments.

## **b. Processus de transformation du méthane: synthèse à partir des données des campagnes GHASS et GHASS2**

### **i. Evidences de l'oxydation anaérobie du méthane**

L'analyse des profils de concentrations en éléments dissous (section II.c), notamment la diminution concomitante des concentrations en sulfates et en méthane, combinées à l'augmentation de l'alcalinité, des concentrations en sulfures et en baryum dissous, indique que le processus d'oxydation anaérobie du méthane (AOM) couplée à la réduction des sulfates (SR) se produit dans les sédiments superficiels à l'échelle régionale de la zone d'étude (Jørgensen et al., 2001; Reeburgh et al., 1991; Ruffine et al., 2021). Ces deux réactions sont responsables de la consommation des sulfates dans les sédiments des marges continentales (Boetius et al., 2000; Hinrichs and Boetius, 2003; Reeburgh, 2007).

Comme expliqué dans le chapitre 1, les sulfates de l'eau mer qui s'infiltrent dans les sédiments, sont réduits lors de la dégradation de la matière organique selon l'équation :



En parallèle, le méthane qui migre vers le plancher océanique, réagit dans les sédiments anoxiques avec les sulfates et est dégradé par le processus d'AOM :



Ce dernier processus entraîne ainsi la consommation simultanée du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{SO}_4^{2-}$ , et libère dans les eaux interstitielles des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HS}^-$  expliquant les pics d'alcalinité et de sulfures sur les profils des figures 5.13 et 5.14. Ces deux derniers ions réagissent respectivement avec le calcium et le fer, et conduisent à la précipitation de carbonates de calcium et la formation de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Ceci est en adéquation avec les analyses des sédiments des carottes de la campagne GHASS, qui ont montrées la présence de pyrite (Ballas et al., 2018), et de concrétions carbonatées (Ballas et al., 2018; Chazallon et al., 2020; Martinez-Lamas et al., 2020) dans les sédiments superficiels. La formation de pyrite se traduit par l'appauvrissement en  $\text{H}_2\text{S}$  observé sur les profils de concentration (Figure 5.12 à 5.16) et dans des précédentes études (Henkel et al., 2012; Jørgensen et al., 2004; Neretin et al., 2004)

Par ailleurs, il a été observé pour toutes les carottes, que la concentration en  $\text{Ba}^{2+}$  augmente lorsque celle en  $\text{SO}_4^{2-}$  diminue. En effet, le baryum existe principalement dans les sédiments marins de la mer sous la forme de barytine ( $\text{BaSO}_4$ ), et le baryum dissous dans les eaux interstitielles provient principalement de la dissolution de cette barytine dès lors que les

sulfates sont épuisées (Aloisi et al., 2004; Henkel et al., 2012; Snyder et al., 2007), d'où les maximums observés sur tous les profils de concentrations de Ba<sup>2+</sup>. Ce baryum libéré diffuse vers les couches superficielles ayant des concentrations plus élevées en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, et précipite sous forme de barytine, expliquant les très faibles concentrations en Ba<sup>2+</sup> proches de l'interface eau/sédiment (Figure 5.15).

## ii. Variabilité de la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM)

L'AOM se produit au niveau de la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM), matérialisée en bleu sur les profils des figures 5.12 à 5.16. Afin d'étudier sa variabilité à l'échelle régionale, la profondeur de cet horizon a été identifiée sur la base des profils de concentration et de la signature δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> décrits plus haut, pour toutes les carottes des différents sites d'étude (Tableau 5.3). De façon générale, Cette profondeur dans les sédiments est principalement contrôlée par le flux de méthane ascendant (Borowski et al., 1999).

Les flux diffusifs de méthane (J<sub>CH<sub>4</sub></sub>) dans la ZTSM pour chaque carotte ont été calculés à partir des profils de concentration, en utilisant la première loi de Fick et en supposant des conditions d'état stationnaire (Bernier, 1980; Schulz, 2006) :

$$J_{CH_4} = \Phi D_s \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.3)$$

Où J (mM.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>), Φ est la porosité des sédiments, C (mM) est la concentration de méthane, x (m) est la profondeur, ∂C/∂x est le gradient de concentration linéaire du méthane dans la ZTSM et D<sub>s</sub> (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) est le coefficient de diffusion du méthane à travers les sédiments. Ce dernier est calculé à partir de la porosité (Iversen and Jørgensen, 1993) :

$$D_s = \frac{D_0}{1+3(1-\phi)} \quad (5.4)$$

D<sub>0</sub> est le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau de mer et varie avec la température. Sa valeur pour le méthane à la température du fond marin en mer Noire (8,9°C) est de 1.03×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Jørgensen et al., 2001). La porosité des sédiments a été déterminée à partir de la teneur en eau des échantillons comme expliqué dans le chapitre 2. Les résultats de calcul pour les carottes de GHASS2 (concentrations en CH<sub>4</sub> connues) sont récapitulés dans le Tableau 5.3 et en annexe 1 (Tableau A1.2).



**Tableau 5.3** : Profondeur de la ZTSM et flux de méthane pour les carottes des différents étudiés

Sites	Carotte	Localisation de la ZTSM (m)*	Flux de méthane à la ZTSM (mM.m <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup> )
Plateau	GAS-CS01	~2,1 à 4,1	
	GAS2-CS08	~0,3 à 1,77	0,077
Zone de référence (East canyon)	GAS2-CS01	~0,8 à 4	0,092
	GAS2-CS17	~0,8 à 4	0,091
	GAS2-CS26	~0,8 à 3,1	0,108
Zone de glissement	GAS-CS12	~ 0,95 à 7	-
	GAS-CS16	~ 0,95 à 4,5	-
	GAS2-CS04	~ 0,95 à 4,5	0.087
Zone de crête ( à hydrates)	GAS-CS07		
	GAS-CS08		
	GAS-CS14	<0,2	-
	GAS2-CS05		
	GAS2-CS24		
Zone de monticules	GAS-CS03	~ 3,2	-
	GAS-CS05	~ 3,2	-
	GAS-CS06	~2,05	-

\* les intervalles de profondeur représentent les zones marquées en bleu sur les profils des figures 5.12 à 5.16  
- Flux de méthane non déterminé pour les carottes de GHASS pour lesquelles les concentrations en méthane ne sont pas rapportées.

Dans le tableau 5.3, la colonne 3 indique que la ZTSM varie d'un site à l'autre et couvre une épaisseur de sédiment allant de 0,2 m dans la zone de crête à ~6 m dans la zone de glissement. Les résultats ne montrent pas de relation systématique entre la profondeur de la zone de sulfates et les profondeurs de colonne d'eau auxquelles ont été collectées les carottes ; contrairement aux résultats de Jorgensen *et al.* (2001) qui ont observés dans la partie occidentale de la Mer Noire, que la profondeur de la zone d'appauvrissement du sulfate augmente avec la profondeur d'eau, passant de 2 m à plus de 5 m, pour des sites investigués situés entre 100 et 1176 m d'eau.

A la différence de la plupart des sédiments des marges continentales pour lesquels les profils de sulfate et de méthane se chevauchent pour former une ZTSM étroite et bien distincte (Borowski *et al.*, 1996; Niewöhner *et al.*, 1998), les profils de notre zone d'étude, surtout pour les sites de référence et de glissement, montrent que le méthane pénètre fortement dans la zone

à sulfate et vice-versa (Figure 5.12), créant ainsi une ZTSM étendue. Cette vaste zone de coexistence du sulfate et du méthane, observée dans plusieurs études antérieures au niveau de la marge Nord-Ouest de la mer Noire (Jørgensen et al., 2001; Knab et al., 2009; Reeburgh et al., 1991), a été attribuée à un processus d'AOM incomplet ou lent, qui ne dégrade pas tout le méthane. Selon Ivanov *et al.* (1998), un tel phénomène ne se produit que dans les zones caractérisées par d'importants suintements de gaz, comme c'est le cas du secteur Roumain (Figure 5.1, section I).

*Les sites de référence et de glissement* présentent de nombreuses similitudes. Elles présentent les zones les plus étendues de coexistence de méthane et de sulfates, ces derniers pénétrant dans le sédiment jusqu'à ~7 m de profondeur notamment pour les carottes GAS-CS12, GAS2-CS01 et GAS2-CS17. De plus les profils de  $\text{SO}_4^{2-}$  présentent concavité vers le bas, reflétant classiquement la consommation du sulfate par la dégradation de la matière organique (SR, équation 5.1) (Bernier, 1980; Borowski et al., 1999). Cette concavité peut être également due à d'autres facteurs tels que l'érosion, un glissement récent, ou encore une remontée importante de fluides par advection (Nöthen and Kasten, 2011). Au niveau du site de glissement, on peut spéculer que la tranche sédimentaire superficielle contenant l'horizon SMTZ aurait été supprimée par le glissement. Suite à cette suppression, l'infiltration d'eau de mer conduirait à nouveau à l'établissement d'une nouvelle ZTSM.

Localement dans la zone de référence, la carotte GAS2-CS26 a montré une profondeur de pénétration des  $\text{SO}_4^{2-}$  de ~3,1 m contre ~7 m pour les carottes GAS2-CS01 et CS17, qui pourrait être en partie liée à la variabilité des flux de méthane ascendants plus importants dans la première carotte citée, qui est de  $0,108 \text{ mM}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  par rapport à celui des 2 autres carottes qui est de  $\sim 0,091 \text{ mM}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  (Tableau 5.3, Figure 5.13). Il en résulte une ZTSM peu profonde et moins épaisse pour la carotte GAS2-CS26. Il en est de même pour le site de glissement dans lequel les carottes GAS2-CS04 et GAS-CS16 ont des ZTSM moins épaisses (~ 3.5 m) que la carotte GAS-CS12. On peut supposer des flux de méthane différents, bien qu'ils n'aient pas été déterminés pour les carottes de GHASS. Cette hétérogénéité des flux de méthane et les profils concaves de sulfates traduisent en somme un système qui n'est pas encore à l'équilibre.

La signature isotopique du méthane dans ces zones a montré un enrichissement progressif en  $^{13}\text{C}$  de la ZTSM vers le fond marin (Figure 5.16), conséquence d'une consommation préférentielle des isotopes légers  $^{12}\text{C}$  du méthane au cours de l'AOM (Martens et al., 1999; Whiticar, 1999).

Contrairement aux sites de référence et de glissement, *les sites du plateau et de monticules* semblent être caractérisés par des flux de méthane à l'état d'équilibre comme indiqué par les profils linéaires des concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  (Borowski et al., 1996) (Figure 5.12 et 5.15). Les ZTSM sont beaucoup plus distinctes (Tableau 5.3, Figures 5.12) à l'instar de la plupart des environnements marins. La coïncidence des profondeurs des pics d'alcalinité et d'appauvrissement de  $\text{SO}_4^{2-}$  associé aux profils linéaires de sulfates, suggère que la consommation des sulfates pour ces sites est principalement contrôlée par l'AOM, tel que relevé par *Niewöhner et al.* (1998) au large de la Namibie. Ceci est également corroboré par *Egger et al.* (2015), qui après l'étude de carottes avec des profils similaires, ont estimé que l'AOM est responsable d'environ 97% de la réduction des sulfates au niveau de la ZTSM dans les sédiments du secteur Nord-ouest de la Mer Noire. Le flux de méthane calculé pour la carotte GAS2-CS08 du plateau, de  $0,077 \text{ mM}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ , est cependant comparable à ceux des zones de référence (GAS2-CS01 et GAS2-CS17) et de glissement (GAS2-CS04), dans lesquelles les sulfates pénètrent fortement dans les sédiments. Il en ressort que la consommation du  $\text{SO}_4^{2-}$  dans ces deux dernières zones citées n'est pas entièrement contrôlée par les flux diffusifs de méthane. Il serait donc opportun d'étudier les contributions relatives de l'AOM (Eq.5.2) et de la SR (Eq.5.1) dans la consommation des sulfates dans ces 2 zones.

Au niveau de la carotte GAS2-CS08 récupérée à 118 m de profondeur d'eau, le  $\text{CH}_4$  diffusant vers le haut a montré un appauvrissement progressif en  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  de  $\sim -71\text{‰}$  en profondeur à  $-80 \text{‰}$  dans la ZTSM, suivi d'un enrichissement progressif en  $^{13}\text{C}$  en allant vers la surface des sédiments ( $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 \sim -71\text{‰}$ ) (Figure 5.12). Une tendance similaire avec la valeur  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  la plus négative trouvée directement au niveau de la ZTSM, a été observée dans des études antérieures dans le secteur Roumain (*Egger et al.*, 2016; *Henkel et al.*, 2012). Cette valeur minimum du  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  dans la SMTZ est due à l'équilibre isotopique du carbone entre le méthane microbien et le  $\text{CO}_2$  suite aux répétées d'AOM et de méthanogenèse (*Ruffine et al.*, 2015; *Yoshinaga et al.*, 2014). En effet et comme mentionné plus haut, les micro-organismes impliqués dans l'AOM consomment préférentiellement l'isotope léger du carbone du  $\text{CH}_4$ . Ainsi, la signature  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  évolue vers des valeurs plus élevées pour le réservoir de méthane restant. Parallèlement, le  $\text{CO}_2$  dissous appauvri en  $^{13}\text{C}$  nouvellement généré par l'AOM (Eq.5.2) se diffuse dans la zone de méthanogenèse située en dessous de la ZTSM. Le  $\text{CO}_2$  est alors réduit en méthane appauvri en  $^{13}\text{C}$  via un processus de réduction du  $\text{CO}_2$  à médiation microbienne (*Chuang et al.*, 2019; *Pohlman et al.*, 2013). Globalement, la combinaison des deux processus conduit à une diminution du  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  avec un minimum au niveau la SMTZ (*Whiticar*, 1999).

Enfin, *la zone de crête* se distingue totalement avec la ZTSM la plus superficielle (<0,2 m) qui traduit un flux méthane ascendant beaucoup plus important au niveau de ce site que partout ailleurs sur l'ensemble du secteur d'étude (Borowski et al., 1996; Ruffine et al., 2021; Zander et al., 2020). La dispersion des concentrations de CH<sub>4</sub> et l'absence de prélèvements au niveau la ZTSM n'ont pas permis de déterminer les valeurs de flux. Néanmoins la présence des hydrates de gaz collectés dans les carottes GAS2-CS05 et CS06 à faibles profondeurs, les très fortes valeurs de concentrations en CH<sub>4</sub>, ainsi les intenses sorties de gaz dans la colonne d'eau (Figure 5.2) témoignent de flux élevées de méthane.

En outre, les analyses isotopiques du gaz stocké dans les hydrates des carottes GAS-CS14, GAS2-CS05, GAS2-CS06 et GAS2-CS24, ont mis en évidence une origine microbienne avec des valeurs de  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  entre  $\sim -69\text{‰}$  et  $\sim -71\text{‰}$  (Figure 5.6). Des signatures identiques ont été mesurées pour le CH<sub>4</sub> dissous (Figure 5.16), suggérant ainsi qu'il n'y a pas de fractionnement isotopique appréciable au cours de la cristallisation des hydrates de méthane, en cohérence avec les nombreux résultats obtenus sur plusieurs sites naturels à hydrates (Milkov, 2005; Sassen et al., 2001a; Sassen et al., 2001b). De plus, on note que valeurs de  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  dans les carottes à hydrates de la zone de crête sont similaires à celles observées en dessous de la ZTSM sur les autres sites d'études.

En définitive, l'analyse et l'interprétation des données géochimiques acquises sur les carottes des campagnes GHASS (2015) et GHASS2 (2021), n'ont pas permis de relever des changements temporels majeurs de la dynamique de dégradation du méthane sur un intervalle de six ans. Néanmoins, elles ont davantage mis en relief une variabilité spatiale de la ZTSM tant à l'échelle régionale qu'à l'échelle locale du site.

#### **IV. Estimation de la quantité de méthane stockée dans les hydrates du secteur Roumain**

La dernière étape de la caractérisation du système étudié est la quantification du méthane piégé dans les sédiments sous forme d'hydrates. Cette évaluation nécessite la connaissance de l'aire de la zone de stabilité des hydrates ( $A_{ZSHG}$ ), l'épaisseur de la zone d'occurrence effective ( $H_{ZOHG}$ ), la porosité des sédiments hôtes ( $\emptyset$ ), la concentration en hydrate ( $C_H$ ) dans le volume sédimentaire, et la capacité de stockage des hydrates ou encore facteur d'expansion volumétrique (SC ou FE). Pour rappel, le volume de méthane ( $V_{MH}$ ) stocké dans les hydrates

sédimentaires d'une zone géologique donnée est défini par (Merey and Sinayuc, 2016; Milkov, 2004) :

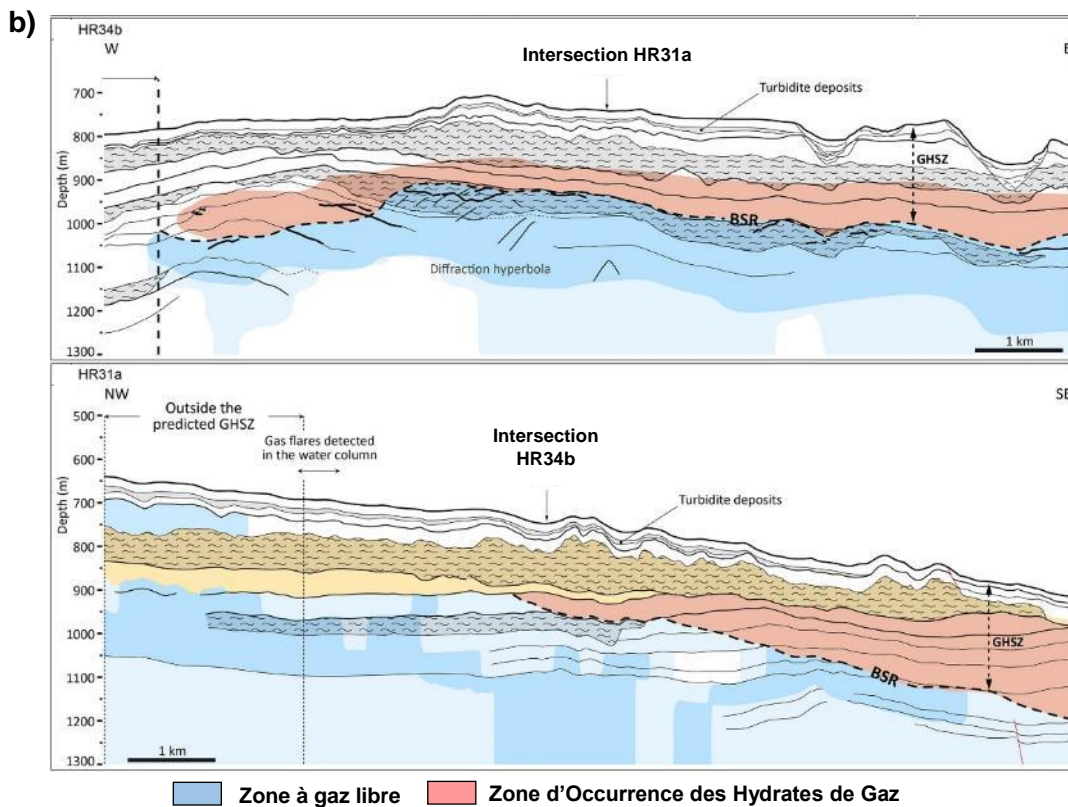
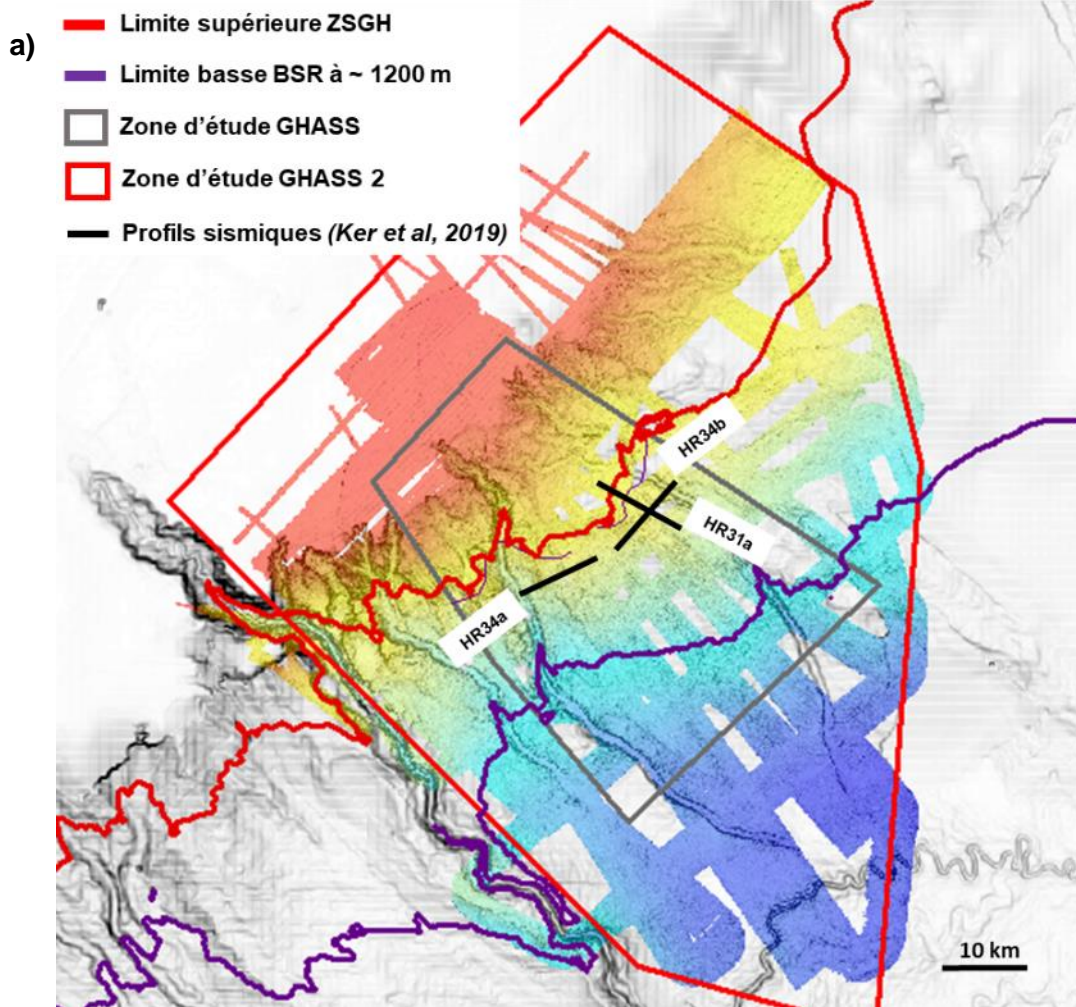
$$V_{MH} = A_{ZSHG} \times H_{ZOGH} \times \emptyset \times S_H \times CS \quad (5.5)$$

Avec  $C_H = \emptyset \times S_H \quad (5.6)$

Où  $\emptyset$  et  $S_H$  représentent respectivement la porosité des sédiments hôtes et la saturation en hydrates.

**Zones de stabilité et d'occurrence des hydrates :** Riboulot *et al.* (2017), ont délimité la zone de stabilité thermodynamique des hydrates dans le secteur d'étude, avec un gradient géothermique de 24,5°C/km, un gradient de pression de 0,1 bar/m et un gradient de salinité déduit des profils des chlorures (voir section IV du chapitre I). La limite supérieure de cette ZSHG se situe à ~ 660 m de profondeur d'eau (Figure 5.18.b). Par ailleurs, les explorations sismiques à l'échelle régionale (Colin *et al.*, 2020; Ker *et al.*, 2019) n'ont pas montré l'existence de BSR en dessous de ~1200 m de profondeur d'eau. Les données publiées jusqu'à présent ayant été acquises sur la zone GHASS, nous avons choisi d'évaluer le volume  $V_{MH}$  à partir de la surface définie par la limite supérieure de la ZSHG, la limite basse du BSR et les limites de la zone investiguée au cours de la campagnes GHASS (Figure 5.18.a). Cette zone d'étude à une surface d'environ 660 km<sup>2</sup>.

A l'intérieur de cette ZSHG, l'épaisseur de la zone effective d'accumulation des hydrates a été déterminée sur le base de l'interprétation de la vitesse de propagation des ondes à travers les sédiments. Après l'étude des profils sismiques (Figure 5.18.b et Annexe 1), il a été déduit que ces dépôts d'hydrates sont localisés dans la partie inférieure de la ZSHG, sur une épaisseur variant entre 50 m et 200 m (Colin *et al.*, 2020; Ker *et al.*, 2019). Les profils HR31a et HR34b (Figure 5.18) traversant le site des monticules illustrent bien ces résultats. L'exemple du profil HR34b (Figure 5.18.b) montre l'absence d'hydrates dans les ~100-150 premiers mètres de la colonne sédimentaire.



**Figure 5.18:** (a) Carte bathymétrique de la zone d'étude montrant l'aire de la zone de stabilité des hydrates de gaz et les zones investiguées lors des campagnes GHASS et GHASS2. Les profils sismiques HR31a et HR34b traversent le site de monticules, et HR34a traverse la zone de crête (Figure 1.25, chapitre 1). (b) Interprétation des profils HR31a et HR34b, représentant le BSR, la ZSGH, la ZOHG et la zone à gaz libre (D'après (Ker et al., 2019)).

De plus, les carottes GAS-CS03 et GAS-CS05 avec des longueurs atteignant ~23 m, récupérées dans la zone de monticules (située dans la ZSGH), et dépourvues d'hydrates corroborent ces conclusions géophysiques. Aucune anomalie de concentration en  $\text{Cl}^-$ , témoin d'une probable décomposition d'hydrates de gaz préexistants, n'a été observée dans ces carottes (Figure 5.11). Ces résultats sont également confirmés par les forages profonds (jusqu'à ~147 m en dessous du fond marin) dans le même secteur, qui n'ont montrés aucune évidence de la présence d'hydrates (Riedel et al., 2020). Cependant, la formation des hydrates prélevés sur le site de crête (GAS2-CS05 et GAS2-CS06, GAS-CS14), a été rendue possible grâce au système de faille, traversant la ZSHG et alimentant les couches superficielles en méthane en concentration suffisante. Partout ailleurs, les couches à hydrates en profondeur constituent une barrière limitant considérablement la migration du gaz vers le fond marin (Ker et al., 2019). Cette occurrence d'hydrates en surface très localisée au niveau du site de crête n'a donc pas été pris en compte dans l'estimation des quantités de méthane piégé à l'échelle régionale.

**Concentration des hydrates dans le volume sédimentaire :** Ker et al. (2019) ont estimé que les hydrates représentent 5% à 10% du volume sédimentaire. Ces deux valeurs ont été obtenues respectivement en considérant une distribution des hydrates dans les sédiments en support de charge («*load-bearing*») ou en remplissage des pores («*pore-filling*») (chapitre I, Sections II.d et III.b, IV.a).

**Capacité de stockage des hydrates :** Grâce aux analyses par micro-spectroscopie Raman réalisées sur les hydrates de la carotte GAS2-CS05, nous avons déduit des capacités de stockage qui varient avec la minéralogie des sédiments argileux. Des valeurs moyennes minimum de 157,82 et maximum de 163,24 ont été obtenues (section III.a). Bien que ces données aient été acquises sur les 6 premiers mètres de sédiment, on peut faire l'hypothèse qu'elles sont représentatives des hydrates de la zone d'étude. Les données de carottage et forage dans le secteur Roumain ont en effet montré que les sédiments sont riches en argiles et dominés par l'illite et la smectite (Ballas et al., 2018; Huvaj and Huff, 2016; Martinez-Lamas et al., 2020; Riedel et al., 2020; Ruffine et al., 2021; Stoffers and müller, 1972).

L'ensemble des paramètres de l'équation (5.5) décrits et récapitulés dans le tableau 5.4, permettent d'estimer un volume de méthane stocké dans les hydrates pour la zone étudiée d'environ  $2,6 \times 10^{11}$  -  $2,15 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup>.

**Tableau 5.4:** Paramètres utilisés pour le calcul de la quantité de méthane piégée sous forme d'hydrates

	Minimum	Moyenne	Maximum
<b>A<sub>ZSHG</sub> (m<sup>2</sup>)</b>	$6,60 \times 10^8$	$6,60 \times 10^8$	$6,60 \times 10^8$
<b>H<sub>ZOHG</sub> (m)</b>	50	125	200
<b>C<sub>H</sub> (%)</b>	5	7,5	10
<b>FE ou CS</b>	157,82	160,9	163,24
<b>V<sub>MH</sub> (m<sup>3</sup>)</b>	<b><math>2,60 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>9,96 \times 10^{11}</math></b>	<b><math>2,15 \times 10^{12}</math></b>

Cette gamme d'estimation présente certaines limites:

- Elle repose sur des profils sismiques n'ayant permis de caractériser que de façon partielle le système, et considère que les hydrates sont distribués de façon continue sur une épaisseur de 50 à 200 m et ceci sur l'ensemble de la zone. Or, les hydrates de la marge Nord-Ouest affichent une distribution hétérogène et les données sismiques ont mis en évidence des BSR discontinus et limités à quelques zones (Bialas et al., 2020; Bialas and Haeckel, 2022; Colin et al., 2020; Ker et al., 2019; Zander et al., 2017). De plus, les études menées en mer Noire et sur d'autres marges continentales montrent qu'environ 10 % de la ZSHG peut effectivement contenir des hydrates (Soloviev and Ginsburg, 1994; Vasilev and Dimitrov, 2002). Les nouvelles acquisitions sismiques de la campagne GHASS2 (Riboulot et al., 2021) permettront d'obtenir une vision plus précise du système, d'affiner le volume sédimentaire à hydrates et de l'étendre à l'échelle du périmètre GHASS 2 investigué en 2021 (Figure 5.18).
- Par ailleurs, les hydrates ont été observés sous la forme de veines et de nodules dans les sédiments argileux alors que leurs concentrations (C<sub>H</sub>) ont été déterminées par Ker et al. (2019) en supposant que les hydrates sont contenus dans les pores de la matrice (Chapitre I, section IV.a). Les sédiments sont constitués à majorité de particules fines et permettent donc d'anticiper une morphologie des hydrates en déplacement des grains



même à des profondeurs élevées (Terzariol et al., 2020). De ce fait, l'amélioration de ces estimations devra prendre en compte une telle morphologie.

Riboulot *et al.* (2018) ayant montré que la diffusion actuelle et future du sel dans les sédiments déstabilisera les hydrates de gaz en réduisant l'extension et l'épaisseur de leur zone de stabilité thermodynamique, notre estimation donne un aperçu de la quantité de gaz qui s'est accumulée sous forme d'hydrates dans le secteur Roumain, dont une partie pourrait être libérée dans la colonne sédimentaire, puis dans la colonne d'eau.

## Conclusion

Ce travail a eu pour objectif de caractériser le système à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire et d'étudier sa dynamique à travers une étude multi-échelle et l'analyse intégrée de données physico-chimiques, géochimiques et géophysiques acquises au cours des campagnes GHASS et GHASS2.

Les analyses géochimiques ont été réalisées sur des eaux interstitielles prélevées sur les carottes collectées sur différents sites couvrant la zone d'étude afin de cartographier la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM), horizon sédimentaire de la dégradation du méthane. Les résultats ont montré que :

L'oxydation anaérobie du méthane (AOM) couplée à la réduction du sulfate, se produit entre à l'échelle régionale dans 7 premiers mètres de sédiments, avec des variations notables d'une zone à une autre :

- Les ZTSM épaisses et plus profondes ont été observées surtout pour les sites de glissement et référence, marqués par des variabilités locales des apports diffusifs de méthane. Une ZTSM à l'inverse distincte et un système à l'état d'équilibre a été mis en évidence sur les sites du plateau mis en évidence.
- La ZTSM la plus superficielle (<0,2 m) a été identifiée au niveau de la zone de crête où ont été récupérées les hydrates de gaz, et caractérisée par un flux de méthane plus important que sur les autres sites.

Une investigation focalisée sur les carottes à hydrates de cette zone de crête a été réalisée :

- Ces hydrates sont observés à l'échelle macroscopique sous forme de veines et de nodules déplaçant les grains des sédiments argileux constitués d'au moins 80% particules fines.

- Par ailleurs, la composition moléculaire et isotopique du méthane piégé dans les hydrates montre qu'il est d'origine microbienne et produit par réduction du CO<sub>2</sub>. Ce méthane provient d'horizons sous-jacentes à la zone de stabilité des hydrates de gaz et atteint les couches sédimentaires superficielles grâce aux failles servant de chemins de migration (Ker et al., 2019)
- Les analyses microscopiques par spectroscopie Raman des échantillons d'hydrates naturels, couplée à l'analyse minéralogique des sédiments indiquent que le taux d'occupation des petites cages est influencé par la minéralogie des argiles. Dans la carotte de 6 mètres étudiée, La capacité de stockage moyenne des hydrates ainsi comprise entre 157,82 (dans les sédiments riches en illite) et 163,24 (couches riches en smectite).

Dans une dernière étape, la capacité de stockage précise des hydrates, déduite des analyses microscopiques, a été combinée aux données sismiques permettant de mieux comprendre la distribution des hydrates à l'échelle régionale. La quantité de méthane stockée dans les accumulations d'hydrates a été estimée entre  $2,6 \times 10^{11}$  et  $2,15 \times 10^{12}$  m<sup>3</sup> à l'échelle de la zone d'étude GHASS. Les données géophysiques à venir donneront lieu à une amélioration de cette évaluation.

Ce travail multidisciplinaire permet de faire avancer nos connaissances sur la compréhension de la dynamique du système à hydrates de la marge continentale roumaine de la mer Noire et des processus géochimiques qui gouvernent son fonctionnement. Il constitue d'une part une étape pour l'étude quantitative du bilan du méthane dans la zone étudiée, à savoir le méthane piégé dans les hydrates et le méthane dégradé par l'AOM dans les sédiments; et d'autre part un prérequis pour prédire les conséquences d'une décomposition des hydrates de gaz à la suite de changements environnementaux en mer Noire.



# **Conclusion générale et perspectives**



Ce projet doctoral a porté sur l'étude du système naturel à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire. Il est caractérisé par (1) des sédiments argileux (~60% d'argile de nature diverse) qui affectent les mécanismes de formation des hydrates, et (2) par la décomposition actuelle des hydrates de gaz, qui entraîne une importante décharge de méthane dans la colonne d'eau, en complément du gaz microbien généré *in situ*. Pour mieux prédire l'impact de la déstabilisation des hydrates et de ces émissions de gaz associées, il est impératif de comprendre le fonctionnement du système et de connaître la quantité de méthane qui est piégée sous forme d'hydrates. Dans ce contexte, ce projet doctoral s'est proposé d'améliorer notre compréhension sur les processus de formation et de distribution des hydrates dans ces sédiments argileux, et d'évaluer leur capacité de stockage. Pour y arriver, la méthodologie adoptée a consisté en une étude approfondie des hydrates sédimentaires, allant de l'échelle microscopique à l'échelle géologique de la zone d'intérêt. Elle a impliqué la réalisation d'expérimentations macroscopiques de synthèse d'hydrates de méthane, imitant les conditions minéralogiques du milieu naturel, couplée à l'analyse microstructurale fine par spectroscopie Raman d'échantillons d'hydrates naturels et synthétiques, pour montrer comment la minéralogie des sédiments peut affecter la cinétique de formation des hydrates, leur distribution, ainsi que leur capacité de stockage.

Les données générées ont ensuite été associées à des analyses géochimiques réalisées sur les échantillons d'hydrates, de sédiments et d'eaux interstitielles collectés en mer Noire (campagnes GHASS et GHASS2), puis aux études géophysiques qui cartographient la distribution régionale des hydrates de gaz. La combinaison de toutes ces données ont permis de caractériser l'ensemble du système et d'estimer le volume total de méthane piégé dans les hydrates du secteur Roumain.

La première problématique abordée dans ce travail est la cinétique de formation des hydrates de méthane dans les sédiments argileux. Des hydrates de méthane ont ainsi été formés en laboratoire dans du sédiment naturel de la mer Noire (SMN), et en présence de matrices synthétiques constitués de sable et d'argiles riche en illite (ILL), et en montmorillonite (MMT), et dans leur mélange dans des proportions variables. Plusieurs séries d'expériences ont consisté en la synthèse de petites carottes sédimentaires à hydrates (13-16 cm de longueur) en utilisant un dispositif permettant de simuler les processus de transport vertical des fluides tels qu'ils se produisent dans les environnements naturels. Les résultats ont d'abord montré qu'une teneur en argile de 10% dans un mélange sable/argile partiellement saturé en eau augmente le temps d'induction de ~60 %, quelle que soit la nature de l'argile utilisée ; mettant ainsi en évidence

l'effet d'inhibiteur cinétique de l'argile par rapport au sable. Cet effet sur le temps d'induction devient plus significatif avec l'augmentation de la teneur en argile de 10 à ~60 % dans les mélanges MMT/sable, alors qu'il reste pratiquement constant en présence de l'argile riche en illite. Par la suite, les expériences réalisées avec les matrices constituées de ~60 % d'argile (ILL, MMT et SMN), à différentes saturations en eau ( $S_w$ ), ont confirmées cette influence de la nature de l'argile sur la cinétique de formation des hydrates de méthane. Elles ont révélé que la matrice riche en illite permet une formation beaucoup plus rapide des hydrates par rapport à la matrice MMT, pour des saturations en eau  $S_w \leq 55$  %. L'augmentation de la saturation en eau dans les deux matrices favorise la vitesse de formation des hydrates. De plus, un comportement similaire de la cinétique des hydrates a été observé dans les matrices naturelles SMN et les analogues ILL, toutes deux constituées majoritairement d'illite. La petite taille des particules argileuses, les interactions eau/sédiment plus importantes dans les argiles que dans le sable, et les différences de capacités et de mécanismes d'adsorption en eau - liées aux différentes structures minérales de l'illite et de la montmorillonite - ont été identifiées comme responsables de ces différents comportements cinétiques. En raison des importantes réactions physico-chimiques qui se produisent dans les argiles en présence d'eau, il ressort de cette étude la nécessité de considérer plusieurs saturations en eau, lorsqu'il s'agit de comparer la cinétique de formation des hydrates dans les sédiments sableux et argileux.

La deuxième partie du travail a adressé les questions de l'influence de la matrice sédimentaire sur la morphologie et de la distribution des hydrates, et sur leur capacité de stockage de gaz. La morphologie des hydrates dans les sédiments est contrôlée par la taille des grains. L'inspection visuelle des carottes synthétisées a permis de décrire la morphologie macroscopique des hydrates, dans les différentes matrices sable/argile utilisées. Dans la matrice sableuse dont la taille des grains se situe entre 80 et 450  $\mu\text{m}$ , les hydrates remplissent les pores entre les grains, alors qu'ils forment des nodules et des veines dans les matrices argileuses (taille des grains comprise entre 0,3 et 80  $\mu\text{m}$ ). Ces résultats sont en parfait accord avec les observations faites dans les sédiments naturels. La description macroscopique, associée à l'imagerie micro-Raman fournissant des informations sur la distribution des hydrates à l'échelle micrométrique, a mis en évidence une coexistence d'hydrates déplaçant les grains du sédiment (veine et nodules) et d'hydrates finement disséminés dans la matrice argile/sable ayant une teneur en particules fines ( $<74\mu\text{m}$ ) TF ~ 35%. Seule la morphologie en déplacement des grains a été observée pour des fractions supérieures à 35%. En complément, l'utilisation de la théorie géomécanique qui décrit le comportement des mélanges des sédiments à grains fins et grossiers

(Park and Santamarina, 2017b; Santamarina et al., 2001), a conduit à l'identification d'une teneur critique en particules fines où l'on peut s'attendre à l'une ou l'autre des morphologies. Pour nos matrices, cette fraction critique s'étend de ~15% à ~29% et suggère que la transition d'une morphologie à l'autre peut se produire à une teneur TF qui n'a pas été testée expérimentalement dans notre étude.

Dans une deuxième étape, des échantillons spécifiques d'hydrates ont été prélevés sur différentes carottes sédimentaires synthétisées pour être analysés par micro-spectroscopie Raman. Pour chaque échantillon, des cartographies 2D des signatures spectroscopiques spécifiques du méthane encapsulé dans les grandes et petites cages des hydrates ont été réalisées. L'objectif était d'étudier la variation du taux d'occupation des cages en fonction de la minéralogie de la matrice sédimentaire. Les analyses ont montré que le taux d'occupation des petites cages diminue en passant en moyenne de  $\theta_{SC} \sim 88,5\%$  dans l'hydrate en phase aqueuse (sans sédiment), à  $\sim 76\%$  dans la matrice riche en illite composée de  $\sim 60\%$  d'argile (ILL), tandis que les grandes cages restent presque totalement remplies. Cet effet de l'argile sur le taux d'occupation des cages s'est révélé moins significatif en présence de montmorillonite. Ces résultats sont inattendus au vu de travaux antérieurs, qui ont montrés que les cations mobiles  $Na^+$  présents dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, entrent dans les petites cages et diminuent leur taux de remplissage par le méthane (Park et al., 2013; Yeon et al., 2011). Le déroulement d'un tel processus étant peu probable dans le cas de l'illite, les mécanismes conduisant à la réduction du taux d'occupation des cages constatée dans nos expériences n'ont pas clairement été identifiés. Par ailleurs, cette variation de  $\theta_{SC}$  induit une diminution de la capacité de stockage des hydrates qui passe de  $\sim 164 \text{ m}^3$  pour l'hydrate en phase aqueuse à  $158,8 \text{ m}^3$  dans la matrice ILL. Les capacités de stockage utilisées dans les estimations des volumes de méthane stockés dans les hydrates à l'échelle mondiale étant comprises entre  $164 \text{ m}^3$  (Boswell and Collett, 2011) et  $180 \text{ m}^3$  (Klauda and Sandler, 2003), nos résultats expérimentaux mettent en relief la nécessité d'intégrer la variabilité du taux d'occupation des cages aux autres facteurs géologiques inhérents aux réservoirs, afin de réduire les incertitudes associées à ces évaluations.

La dernière partie du projet a été dédiée à la caractérisation approfondie du système à hydrates de la marge continentale roumaine ainsi qu'à l'évaluation de la quantité de méthane emmagasinée dans les accumulations de ce secteur. Cette étude a été conduite en s'appuyant sur les données de la campagne GHASS (2015), auxquelles se sont ajoutées celles générées à partir d'analyses géochimiques et physico-chimiques des sédiments, des eaux interstitielles et des hydrates de gaz collectés lors de la campagne GHASS2 (Septembre 2021). Tout d'abord,



la composition chimique des eaux interstitielles a été déterminée par les techniques de chromatographie ionique et gazeuse. Ainsi, les profils de concentration en fonction de la profondeur, du méthane dissous et des espèces ioniques ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et de l'alcalinité ont été établis. Ils ont permis de comprendre la migration des fluides et de cartographier la zone de transition sulfate-méthane (ZTSM), horizon sédimentaire où se produit l'oxydation anaérobie du méthane, limitant l'émission du méthane dans la colonne d'eau. L'analyse des profils a mis en évidence une ZTSM qui se situe à l'échelle régionale dans les 7 premiers mètres de sédiments et un système caractérisé par une hétérogénéité des flux de méthane.

Ensuite, les hydrates de gaz récupérés dans les sédiments superficiels sur un site spécifique (zone de crête), ont été caractérisés. Leurs compositions moléculaires et isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta\text{D-CH}_4$ ) a montré que le gaz piégé est majoritairement constitué de méthane (99,7% mol.) d'origine microbienne et généré par la réduction du  $\text{CO}_2$ ; en accord avec les études précédentes (Chazallon et al., 2020; Pape et al., 2020). Par ailleurs, des cartographies 2D Raman ont été effectuées sur un ensemble de 19 échantillons collectés sur les 6 premiers mètres de sédiments. Cela a permis, pour la première fois, d'étudier la variation du taux d'occupation des cages avec la profondeur. Le résultat majeur obtenu concerne le lien existant entre minéralogie et occupation des cages : les petites cages de l'hydrate sont moins occupées par le méthane dans les sédiments riches en illite avec des valeurs de  $\theta_{\text{SC}}$  moyennes descendant à  $\sim 73,85\%$ , par rapport aux couches riches en smectite pour lesquelles  $\theta_{\text{SC}}$  atteint  $86,84\%$ . La capacité de stockage des hydrates qui en découle est ainsi comprise en  $157,8 \text{ m}^3$  et  $163,2 \text{ m}^3$ . Ces résultats se sont avérés cohérents avec ceux obtenus sur les hydrates de méthane synthétisés en laboratoire.

Enfin, le volume de méthane stocké dans les dépôts d'hydrates a été estimé sur la base des données sismiques de la campagne GHASS. Ces données ont fourni non seulement une évaluation régionale de la distribution des hydrates dans le secteur roumain de la mer Noire en délimitant la zone d'occurrence des hydrates de gaz (ZOHG), mais aussi la saturation en hydrates dans les sédiments. L'intégration des capacités de stockage des hydrates à ces évaluations géophysiques ont permis d'estimer un volume de  $2,6 \times 10^{11}$  et  $2,15 \times 10^{12} \text{ m}^3$  de méthane piégé dans les hydrates à l'échelle de la zone étudiée lors de la campagne GHASS.

Dans l'ensemble, les résultats issus de cette thèse permettent de faire avancer les connaissances sur l'impact des sédiments sur les mécanismes de formation et d'accumulation des hydrates de gaz dans les systèmes naturels. Par ailleurs, ils soulignent l'importance d'une analyse multi-échelle des propriétés des hydrates (de l'échelle microscopique à l'échelle

géologique) pour évaluer avec une meilleure précision la quantité totale de méthane présent dans les dépôts d'hydrates naturels. Cela permettra non seulement de mieux apprécier leur potentiel en tant que ressource énergétique, mais surtout de mieux contraindre et prédire l'impact des changements globaux sur leur décomposition, et les conséquences engendrées sur les écosystèmes marins et la stabilité des fonds.

Par ailleurs, ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives concernant les problématiques abordées, tant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle du site naturel.

Pour obtenir une connaissance approfondie de la cinétique de formation et de la distribution des hydrates dans les matrices poreuses, il est important découpler les processus en étudiant séparément l'influence d'un nombre réduit de paramètres physico-chimiques associés à la dynamique des hydrates. Dans notre projet, les effets de la teneur en argile, de sa nature de l'argile, ainsi que la saturation en eau sur la cinétique de formation des hydrates de méthane ont été étudiés. Dans les zones de suintements froids, la coexistence de gaz libre et des hydrates résulte de processus de formation d'hydrates très rapide lorsqu'un flux de gaz élevé migre à travers des failles, comme c'est le cas dans le secteur roumain (chapitre 5). De telles phénomènes peuvent avoir un fort contrôle cinétique (Benmesbah et al., 2020; Meyer et al., 2018b). Il serait ainsi intéressant d'étudier en laboratoire l'influence du débit d'injection de méthane à travers les matrices argileuses sur la cinétique de formation des hydrates, et déterminer l'impact potentiel sur le taux d'occupation des cages et la distribution des hydrates dans la matrice poreuse. Le dispositif expérimental utilisé pendant ce doctorat est adapté pour de telles expériences.

Dans nos expériences en laboratoire, les hydrates ont été majoritairement synthétisés dans des matrices commerciales analogues des systèmes naturels et dans une moindre proportion dans le sédiment naturel riche en illite. La suite de ces travaux pourrait être focalisée sur d'autres échantillons de sédiment naturel de la mer Noire. Compte tenu de la variation de la minéralogie des argiles observée avec la profondeur, il s'agira de sélectionner plusieurs échantillons ayant des proportions illite/smectite variables pour réaliser la synthèse des hydrates. Ces travaux permettraient de consolider les résultats obtenus avec les matrices synthétiques et/ou de mettre en évidence des mécanismes non identifiés.

Par ailleurs, les hydrates sédimentaires ont été synthétisés à partir d'une eau interstitielle déminéralisée, alors que les sédiments de la mer Noire sont caractérisés par un gradient de salinité. Comme mentionné dans le chapitre 5, ce gradient engendre une variation des interactions fluides-sédiments argileux (Ruffine et al., 2021). Il serait donc opportun d'étudier

l'influence de la salinité des fluides interstitiels sur la formation et la croissance des hydrates dans les matrices argileuses.

Une autre problématique à explorer de manière plus approfondie est la distribution des hydrates dans les sédiments argileux. La spectroscopie Raman utilisée donne accès à la distribution microscopique des hydrates mais ne permet de sonder que de petites surfaces d'échantillons. L'utilisation de la tomographie des rayons X permettrait d'accéder à la distribution micrométrique 3D des hydrates dans les échantillons de plus grande taille, de mieux visualiser les interactions eau/hydrate/particule argileuse et de caractériser de façon plus complète des petites carottes à hydrates synthétisées. De plus, le retrait des carottes de la cellule après dépressurisation peut entraîner de la perte d'informations, notamment par la dissociation d'hydrates finement disséminés et en faible quantité dans les pores de la matrice. Dans le but de suivre la formation et la distribution des hydrates *in situ*, une cellule haute pression de synthèse de carottes à hydrates et utilisant les ondes acoustiques est actuellement en cours de développement au laboratoire CYBER de l'Ifremer. Un tel dispositif a pour objectif de réaliser la cartographie en temps réel de la distribution des hydrates au sein des sédiments, ainsi que leur quantification.

Dans les expériences réalisées dans cette étude, les échantillons ont été préparés sans appliquer de contrainte effective et sont donc « compactés » sous l'effet de leur propre poids. Ils sont ainsi représentatifs des hydrates sédimentaires naturels superficiels. Toutefois, des expériences similaires de formation d'hydrates, en appliquant différentes valeurs de contrainte effective à la colonne sédimentaire, permettrait de mieux reproduire les systèmes naturels et ainsi fournir d'avantages d'informations utiles aux modèles de prédiction de la morphologie et de concentration des hydrates dans les sédiments marins.

Au niveau de la marge continentale roumaine, des travaux sont envisageables pour approfondir la compréhension de la migration des fluides et de l'oxydation anaérobie du méthane en particulier. Pour cela, un modèle numérique de transport-réaction (Berner, 1980; Boudreau, 1996) pourrait être appliqué aux données géochimiques acquises, pour mieux décrire l'évolution de l'AOM en fonction du temps, mieux la quantifier, et ainsi déterminer la quantité de méthane oxydé dans les sédiments à l'échelle régionale.

Les interprétations de nouvelles données sismiques acquises au cours de la campagne GHASS2 permettront de mieux contraindre les zones d'occurrence des hydrates, d'affiner le stock de méthane des dépôts d'hydrates évalué dans le cadre de cette étude, et de l'étendre à une plus large échelle.

Un dernier point à souligner concerne les concentrations en hydrates qui sont estimées en terme de saturation, et qui entrent également dans les estimations des quantités de méthane piégées. Ces saturations sont estimées en considérant des hydrates en remplissage de pore qui cimentent ou non les sédiments. Ces estimations apparaissent donc non adaptées lorsque les hydrates remplissant les fractures/veines et les hydrates massifs sont les morphologies dominantes.



# Annexes



## Annexe 1

### Contenu

- Détail des capacités de stockage des hydrates prélevés dans la carotte GAS2-CS05
- Valeurs utilisées pour le calcul des flux de méthane à la ZTSM
- Zone d'occurrence des hydrates de gaz sur un profil sismique de la zone des monticules (Colin et al., 2020)

### Détail des capacités de stockage des hydrates prélevés dans la carotte GAS2-CS05

**Tableau A1.1:** Récapitulatif des valeurs de l'occupation relative des cages, des taux d'occupations absolues des cages, du nombre d'hydratation et de la capacité de stockage des hydrates prélevés dans la carotte GAS2-CS05

Echantillons	Prof (m)	$A_{LC}/A_{SC}$	$\theta_{LC} / \theta_{SC}$	$\theta_{LC}$ (%)	$\theta_{SC}$ (%)	N	FE ou CS
CS05-S1-39	0,39	$3,87 \pm 0,18$	$1,31 \pm 0,06$	$97,71 \pm 0,12$	$74,35 \pm 3,32$	$6,26 \pm 0,05$	$157,97 \pm 1,13$
CS05-S1-50	0,5	$3,89 \pm 0,19$	$1,32 \pm 0,06$	$97,75 \pm 0,14$	$73,85 \pm 3,66$	$6,27 \pm 0,05$	$157,82 \pm 1,22$
CS05-S1-80	0,8	$3,75 \pm 0,20$	$1,26 \pm 0,07$	$97,61 \pm 0,18$	$76,87 \pm 4,19$	$6,22 \pm 0,06$	$158,81 \pm 1,37$
CS05-S2-20	1,2	$3,73 \pm 0,22$	$1,26 \pm 0,07$	$97,19 \pm 0,27$	$76,92 \pm 4,96$	$6,22 \pm 0,06$	$158,86 \pm 1,43$
CS05-S2-40	1,4	$3,65 \pm 0,21$	$1,24 \pm 0,07$	$97,72 \pm 0,22$	$78,75 \pm 4,41$	$6,19 \pm 0,06$	$159,42 \pm 1,41$
CS05-S2-60	1,6	$3,68 \pm 0,20$	$1,25 \pm 0,07$	$97,55 \pm 0,22$	$78,17 \pm 4,30$	$6,20 \pm 0,06$	$159,23 \pm 1,37$
CS05-S3-40	2,4	$3,27 \pm 0,15$	$1,11 \pm 0,05$	$96,96 \pm 0,31$	$87,39 \pm 3,58$	$6,08 \pm 0,04$	$163,24 \pm 1,18$
CS05-S3-50	2,5	$3,32 \pm 0,16$	$1,13 \pm 0,05$	$97,07 \pm 0,30$	$86,09 \pm 3,75$	$6,10 \pm 0,05$	$162,82 \pm 1,23$
CS05-S3-60	2,6	$3,39 \pm 0,12$	$1,15 \pm 0,04$	$97,22 \pm 0,18$	$84,41 \pm 2,76$	$6,12 \pm 0,03$	$162,25 \pm 0,96$
CS05-S4-20	3,2	$3,33 \pm 0,15$	$1,13 \pm 0,04$	$97,09 \pm 0,28$	$85,84 \pm 3,50$	$6,10 \pm 0,04$	$162,74 \pm 1,15$
CS05-S4-45	3,45	$3,30 \pm 0,20$	$1,12 \pm 0,07$	$97,07 \pm 0,18$	$86,52 \pm 4,19$	$6,09 \pm 0,06$	$162,81 \pm 1,37$
CS05-S4-82	3,82	$3,51 \pm 0,18$	$1,19 \pm 0,06$	$97,42 \pm 0,14$	$81,57 \pm 3,66$	$6,15 \pm 0,05$	$161,32 \pm 1,22$
CS05-S5-12	4,12	$3,41 \pm 0,20$	$1,16 \pm 0,07$	$97,2 \pm 0,18$	$83,71 \pm 4,19$	$6,12 \pm 0,06$	$162,10 \pm 1,37$
CS05-S5-59	4,59	$3,29 \pm 0,14$	$1,12 \pm 0,05$	$97,01 \pm 0,30$	$86,84 \pm 3,43$	$6,09 \pm 0,04$	$163,07 \pm 1,09$
CS05-S5-01	5,01	$3,52 \pm 0,18$	$1,19 \pm 0,06$	$97,43 \pm 0,14$	$81,36 \pm 3,66$	$6,16 \pm 0,05$	$161,25 \pm 1,22$
CS05-S6-20	5,2	$3,58 \pm 0,14$	$1,21 \pm 0,05$	$97,50 \pm 0,31$	$79,26 \pm 3,58$	$6,17 \pm 0,04$	$160,78 \pm 1,18$
CS05-S6-30	5,3	$3,53 \pm 0,17$	$1,20 \pm 0,06$	$97,45 \pm 0,14$	$81,05 \pm 3,64$	$6,16 \pm 0,05$	$161,13 \pm 1,22$
CS05-S6-40	5,4	$3,41 \pm 0,14$	$1,16 \pm 0,04$	$97,27 \pm 0,31$	$83,80 \pm 3,59$	$6,12 \pm 0,04$	$162,10 \pm 1,18$
CS05-S6-80	5,8	$3,45 \pm 0,13$	$1,17 \pm 0,04$	$97,33 \pm 0,20$	$82,89 \pm 3,05$	$6,14 \pm 0,04$	$161,66 \pm 1,03$

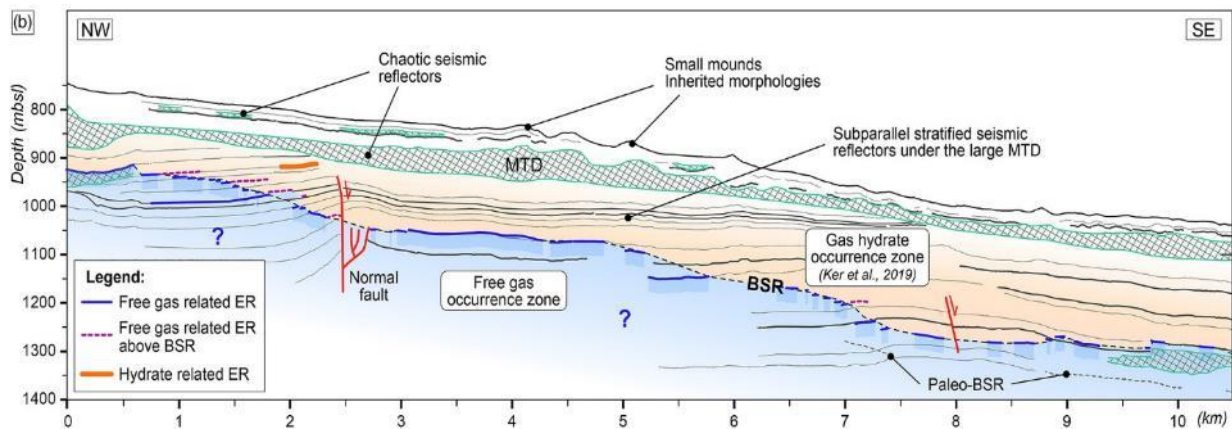


## Valeurs utilisées pour le calcul des flux de méthane à la ZTSM

**Tableau A1.2 :** Valeurs calculées des coefficients de diffusion moléculaires du méthane dans les sédiments, porosité moyenne des sédiments à la ZTSM, et gradients de concentration du méthane dans la ZTSM utilisées pour la détermination du flux de méthane

Sites	Carotte	$D_s$ du méthane ( $m^2.s^{-1}$ )	Porosité $\Phi$	Gradient de concentration $\partial C/\partial x$ dans la ZTSM ( $mM.m^{-1}$ )
Plateau	GAS2-CS08	$5,31 \times 10^{-10}$	0,66	7,02
Zone de référence (East canyon)	GAS2-CS01	$5,85 \times 10^{-10}$	0,73	6,77
	GAS2-CS17	$5,69 \times 10^{-10}$	0,72	7,01
	GAS2-CS26	$4,29 \times 10^{-10}$	0,54	14,89
Zone de glissement	GAS2-CS04	$7,2 \times 10^{-10}$	0,84	4,58

## Zone d'occurrence des hydrates de gaz sur un profil sismique de la zone des monticules



**Figure A1.1:** Interprétation d'un profil sismique traversant la zone de monticules, montrant la colonne sédimentaire marquée par la présence d'un BSR délimitant la zone à gaz libre en dessous, et la zone d'occurrence des hydrates de gaz (Colin et al., 2020).





# Références bibliographiques



- Abegg, F., Bohrmann, G., Freitag, J., Kuhs, W., 2007. Fabric of gas hydrate in sediments from Hydrate Ridge—results from ODP Leg 204 samples. *Geo-Marine Letters* 27, 269-277.
- Aloisi, G., Drews, M., Wallmann, K., Bohrmann, G., 2004. 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., Pierre, C., Rouchy, J.-M., Foucher, J.-P., 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.
- Amann, H.-J., 1996. ODP Leg 164 Shipboard Scientific Party, Explanatory Notes, in Proc. Ocean Drilling Programme. Initial Reports, 164, 13.
- Anderson, A.L., Abegg, F., Hawkins, J.A., Duncan, M.E., Lyons, A.P., 1998. Bubble populations and acoustic interaction with the gassy floor of Eckernförde Bay. *Continental Shelf Research* 18, 1807.
- Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi, B., Burgass, R., 2003. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporous silica. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 3507-3514.
- ASTM, 2007. Standard Test Method for Measurement of Hydraulic Conductivity of Porous Material Using a Rigid-Wall, Compaction-Mold Permeameter ASTM D5856-15. ASTM international, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, p. 9.
- Babu, P., Yee, D., Linga, P., Palmer, A., Khoo, B.C., Tan, T.S., Rangsunvigit, P., 2013. Morphology of Methane Hydrate Formation in Porous Media. *Energy & Fuels* 27, 3364-3372.
- Bagherzadeh, S.A., Moudrakovski, I.L., Ripmeester, J.A., Englezos, P., 2011. Magnetic Resonance Imaging of Gas Hydrate Formation in a Bed of Silica Sand Particles. *Energy & Fuels* 25, 3083-3092.
- Ballas, G., Garziglia, S., Sultan, N., Pelleter, E., Toucanne, S., Marsset, T., Riboulot, V., Ker, S., 2018. Influence of early diagenesis on geotechnical properties of clay sediments (Romania, Black Sea). *Engineering Geology* 240.
- Beaudoin, Y., Waite, W., R, B., Dallimore, S., 2015. *Frozen Heat: A UNEP Global Outlook on Methane Gas Hydrates*. Volume 1.
- Benet, J.-C., Ramirez-Martinez, A., Ouedraogo, F., Cherblanc, F., 2012. Measurement of the chemical potential of a liquid in porous media. *Journal of Porous Media* 15, 1019-1029.
- Benmesbah, F.D., Ruffine, L., Clain, P., Osswald, V., Fandino, O., Fournaison, L., Delahaye, A., 2020. Methane Hydrate Formation and Dissociation in Sand Media: Effect of Water Saturation, Gas Flowrate and Particle Size. *Energies* 13, 5200.
- Berge, L.I., Jacobsen, K.A., Solstad, A., 1999. Measured acoustic wave velocities of R11 (CCl<sub>3</sub>F) hydrate samples with and without sand as a function of hydrate concentration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104, 15415-15424.

- Bernard, B.B., Brooks, J.M., Sackett, W.M., 1976. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters* 31, 48-54.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M., Sackett, W.M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 83, 4053-4061.
- Berner, R.A., 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press.
- Bialas, J., Bohlen, T., Dannowski, A., Eisenberg-Klein, G., Gassner, L., Gehrman, R., Heeschen, K., Hölz, S., Jegen, M., Klaucke, I., Krieger, M., Mann, J., Müller, C., Prüßmann, J., Schicks, J., Schünemann, E., Schwalenberg, K., Sommer, M., Smilde, P.L., Spangenberg, E., Trappe, H., Zander, T., 2020. Joint interpretation of geophysical field experiments in the danube deep-sea fan, Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 121, 104551.
- Bialas, J., Haeckel, M., 2022. Gas Hydrate Accumulations in the Black Sea, in: Mienert, J., Berndt, C., Tréhu, A.M., Camerlenghi, A., Liu, C.-S. (Eds.), *World Atlas of Submarine Gas Hydrates in Continental Margins*. Springer International Publishing, Cham, pp. 451-461.
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B.B., Witte, U., Pfannkuche, O., 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature* 407, 623-626.
- Bohrmann, G., Greinert, J., Suess, E., Torres, M., 1998. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology* 26, 647-650.
- Bohrmann, G., Torres, M., 2006. *Gas Hydrates in Marine Sediments*, pp. 481-512.
- Borowski, W.S., Paull, C.K., Ussler, W., 1996. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology* 24, 655-658.
- Borowski, W.S., Paull, C.K., Ussler, W., 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.
- Boswell, R., Collett, T., 2006. *The Gas Hydrates Resource Pyramid*. *Fire in the Ice* 6.
- Boswell, R., Collett, T., 2011. Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy Environ. Sci.* 4, 1206-1215.
- Boswell, R., Hancock, S., Yamamoto, K., Collett, T., Pratap, M., Lee, S.-R., 2020. 6 - Natural Gas Hydrates: Status of Potential as an Energy Resource, in: Letcher, T.M. (Ed.), *Future Energy (Third Edition)*. Elsevier, pp. 111-131.
- Boswell, R., Shelander, D., Lee, M., Latham, T., Collett, T., Guerin, G., Moridis, G., Reagan, M., Goldberg, D., 2009. Occurrence of gas hydrate in Oligocene Frio sand: Alaminos Canyon Block 818: Northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1499-1512.
- Boudreau, B., 1996. *Diagenetic Models and Their Implementation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments*.
- Bourry, C., Chazallon, B., Charlou, J.L., Pierre Donval, J., Ruffine, L., Henry, P., Geli, L., Çagatay, M.N., İnan, S., Moreau, M., 2009. Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara, Turkey: Chemical and structural characterization. *Chemical Geology* 264, 197-206.

- Brandily, C., LeCuff, N., Donval, J.-P., Guyader, V., De Prunele, A., Cathalot, C., Croguennec, C., Caprais, J.-C., Ruffine, L., 2021. A GC-SSIM-CRDS system: Coupling a gas chromatograph with a Cavity Ring-Down Spectrometer for onboard Twofold analysis of molecular and isotopic compositions of natural gases during ocean-going research expeditions. *Analytica Chimica Acta* 1184, 339040.
- Brigaud, F., Vasseur, G., 1989. Mineralogy, porosity and fluid control on thermal conductivity of sedimentary rocks. *Geophysical Journal International* 98, 525-542.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- Brooks, J.R., 2015. Water, bound and mobile. *Science* 349, 138-139.
- Buffett, B., Archer, D., 2004. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 185-199.
- Burwicz, E.B., Rüpke, L.H., Wallmann, K., 2011. Estimation of the global amount of submarine gas hydrates formed via microbial methane formation based on numerical reaction-transport modeling and a novel parameterization of Holocene sedimentation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4562-4576.
- Buzgar, N., Apopei, A., Buzatu, A., 2013a. Characterization and source of Cucuteni black pigment (Romania): Vibrational spectrometry and XRD study. *Journal of Archaeological Science* 40, 2128-2135.
- Buzgar, N., Apopei, A., Diaconu, V., Buzatu, A., 2013b. The composition and source of the raw material of two stone axes of Late Bronze Age from Neamț County (Romania) - A Raman study. *Analele științifice ale Universității "Al. I. Cuza" din Iași, Seria Geologie* 59, 5-22.
- Cai, W., Huang, X., Lu, H., 2022. Instrumental Methods for Cage Occupancy Estimation of Gas Hydrate. *Energies* 15, 485.
- Caner, L., 2011. *Phyllosilicates des sols : De l'identification a la quantification*. Université de Poitiers.
- Carroll, J., 2002. *Natural Gas Hydrates*. Elsevier Science & Technology Books.
- Cases, J.M., Berend, I., Besson, G., Francois, M., Uriot, J.P., Thomas, F., Poirier, J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730-2739.
- Cha, S.B., Ouar, H., Wildeman, T.R., Sloan, E.D., 1988. A third-surface effect on hydrate formation. *The Journal of Physical Chemistry* 92, 6492-6494.
- Chamley, H., 2013. *Clay Sedimentology*. Springer Berlin, Heidelberg.
- Chand, S., Minshull, T., Gei, D., Carcione, J., 2004. Elastic velocity models for gas-hydrate bearing sediments – A comparison. *Geophysical Journal International* 159, 573-590.
- Chand, S., Minshull, T.A., 2004. The effect of hydrate content on seismic attenuation: A case study for Mallik 2L-38 well data, Mackenzie delta, Canada. *Geophysical Research Letters* 31.



- Chand, S., Minshull, T.A., Priest, J.A., Best, A.I., Clayton, C.R.I., Waite, W.F., 2006. An effective medium inversion algorithm for gas hydrate quantification and its application to laboratory and borehole measurements of gas hydrate-bearing sediments. *Geophysical Journal International* 166, 543-552.
- Chaouachi, M., Falenty, A., Sell, K., Enzmann, F., Kersten, M., Haberthür, D., Kuhs, W.F., 2015. Microstructural evolution of gas hydrates in sedimentary matrices observed with synchrotron X-ray computed tomographic microscopy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 1711-1722.
- 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. *Chemical Geology* 244, 175-185.
- Chazallon, B., Rodriguez, C.T., Ruffine, L., Carpentier, Y., Donval, J.P., Ker, S., Riboulot, V., 2020. Characterizing the variability of natural gas hydrate composition from a selected site of the Western Black Sea, off Romania. *Marine and Petroleum Geology* 124, 104785.
- Chong, Z.R., Yang, M., Khoo, B.C., Linga, P., 2016a. Size effect of porous media on methane hydrate formation and dissociation in an excess gas environment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55, 7981-7991.
- Chong, Z.R., Yang, S.H.B., Babu, P., Linga, P., Li, X.-S., 2016b. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. *Applied Energy* 162, 1633-1652.
- Chou, I.-M., Sharma, A., Burruss, R.C., Shu, J., Mao, H.-k., Hemley, R.J., Goncharov, A.F., Stern, L.A., Kirby, S.H., 2000. Transformations in methane hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97, 13484-13487.
- Chuang, P.-C., Yang, T.F., Wallmann, K., Matsumoto, R., Hu, C.-Y., Chen, H.-W., Lin, S., Sun, C.-H., Li, H.-C., Wang, Y., Dale, A.W., 2019. Carbon isotope exchange during anaerobic oxidation of methane (AOM) in sediments of the northeastern South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 246, 138-155.
- Chuvilin, E., E.V, K., N.A, M., Yakushev, V., D.V, D., 2002. Peculiarities of methane hydrate formation/dissociation P/T conditions in sediments of different composition.
- Chuvilin, E., Guryeva, O., Istomin, V., Safonov, S., 2008. Experimental method for determination of the residual equilibrium water content in hydrate-saturated natural sediments, *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*, Vancouver, British Columbia, Canada.
- Cialla-May, D., Schmitt, M., Popp, J., 2019. Theoretical principles of Raman spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* 4.
- Clark, P.U., Dyke, A.S., Shakun, J.D., Carlson, A.E., Clark, J., Wohlfarth, B., Mitrovica, J.X., Hostetler, S.W., McCabe, A.M., 2009. The Last Glacial Maximum. *Science* 325, 710-714.
- Claypool, G.E., Kaplan, I.R., 1974. The Origin and Distribution of Methane in Marine Sediments, in: Kaplan, I.R. (Ed.), *Natural Gases in Marine Sediments*. Springer US, Boston, MA, pp. 99-139.

- Claypool, G.E., Kvenvolden, K.A., 1983. Methane and Other Hydrocarbon Gases in Marine Sediment. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 11, 299.
- Clayton, C.J., 1992. Source volumetrics of biogenic gas generation.
- Clennell, M.B., Hovland, M., Booth, J.S., Henry, P., Winters, W.J., 1999. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104, 22985-23003.
- Colin, F., Ker, S., Riboulot, V., Sultan, N., 2020. Irregular BSR: Evidence of an Ongoing Reequilibrium of a Gas Hydrate System. *Geophysical Research Letters* 47, e2020GL089906.
- Collett, T., Johnson, A.H., Knapp, C., Boswell, R., 2009. Natural gas hydrates - a review. *AAPG Memoir* 89, 146-219.
- Collett, T.S., Boswell, R., Waite, W.F., Kumar, P., Roy, S.K., Chopra, K., Singh, S.K., Yamada, Y., Tenma, N., Pohlman, J., Zyrianova, M., 2019. India National Gas Hydrate Program Expedition 02 Summary of Scientific Results: Gas hydrate systems along the eastern continental margin of India. *Marine and Petroleum Geology* 108, 39-142.
- Constantinescu, A.M., Toucanne, S., Dennielou, B., Jorry, S.J., Mulder, T., Lericolais, G., 2015. Evolution of the Danube Deep-Sea Fan since the Last Glacial Maximum: new insights into Black Sea water-level fluctuations. *Marine Geology* 367, 50-68.
- Cox, R.A., Culkin, F., Riley, J.P., 1967. The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* 14, 203-220.
- Cranganu, C., 2009. In-situ thermal stimulation of gas hydrates. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 65, 76–80.
- Crosson, E.R., 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Applied Physics B* 92, 403-408.
- Dai, S., Santamarina, J.C., Waite, W.F., Kneafsey, T.J., 2012. Hydrate morphology: Physical properties of sands with patchy hydrate saturation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 117.
- Das, B.M., 2008. *Advanced soil mechanics*. Taylor & Francis, London; New York.
- Davidson, D.W., 1971. The Motion of Guest Molecules in Clathrate Hydrates. *Canadian Journal of Chemistry* 49, 1224-1242.
- Davidson, D.W., Desando, M.A., Gough, S.R., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., Tse, J.S., 1987. Some physical and thermophysical properties of clathrate hydrates. *Journal of inclusion phenomena* 5, 219-223.
- Davidson, D.W., Garg, S.K., Gough, S.R., Handa, Y.P., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Lawson, W.F., 1986a. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 619-623.
- Davidson, D.W., Handa, Y.P., Ripmeester, J.A., 1986b. Xenon-129 NMR and the thermodynamic parameters of xenon hydrate. *The Journal of Physical Chemistry* 90, 6549-6552.

- Davy, H., 1811. I. The Bakerian Lecture. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 101, 1-35.
- Dean, W.E., Arthur, M.A., 2011. Geochemical characteristics of Holocene laminated sapropel (Unit II) and underlying lacustrine Unit III in the Black Sea. US Department of the Interior, Geological Survey.
- Deaton, W.M., Frost, J., E M, 1946. Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines, United States, p. Medium: X; Size: Pages: 105.
- Degens, E.T., Ross, D.A., 1972. Chronology of the Black Sea over the last 25,000 years. *Chemical Geology* 10, 1-16.
- Degens, E.T., Ross, D.A., 1974. The Black Sea—Geology, Chemistry, and Biology. American Association of Petroleum Geologists.
- Desmedt, A., 2010. Les clathrates hydrates. *EDP Sciences* 10, 545-562.
- Desmedt, A., Bedouret, L., Pefoute, E., Pouvreau, M., Say-Liang-Fat, S., Alvarez, M., 2012. Energy landscape of clathrate hydrates. *The European Physical Journal Special Topics* 213, 103-127.
- Dettmann, M.G., 1958. Water uptake by pure clays and soil crumbs. *Journal of Soil Science* 9, 306-315.
- Dickens, G.R., 2001. The potential volume of oceanic methane hydrates with variable external conditions. *Organic Geochemistry* 32, 1179-1193.
- Dickens, G.R., Castillo, M.M., Walker, J.C.G., 1997a. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology* 25, 259-262.
- Dickens, G.R., Paull, C.K., Wallace, P., 1997b. Direct measurement of in situ methane quantities in a large gas-hydrate reservoir. *Nature* 385, 426-428.
- Dickens, G.R., Quinby-Hunt, M.S., 1994. Methane hydrate stability in seawater. *Geophysical Research Letters* 21, 2115-2118.
- Donval, J.P., Charlou, J.L., Lucas, L., 2008. Analysis of light hydrocarbons in marine sediments by headspace technique: Optimization using design of experiments. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 94, 89-94.
- Donval, J.P., Guyader, V., Boissy, E., 2020. A simple method for the preparation and injection of gas mixtures into a gas chromatograph using a two-component device. *Journal of Chromatography A* 1631, 461579.
- Ecker, C., Dvorkin, J., Nur, A.M., 2000. Estimating the amount of gas hydrate and free gas from marine seismic data. *Geophysics* 65, 565-573.
- Egger, M., Kraal, P., Jilbert, T., Sulu-Gambari, F., Sapart, C.J., Röckmann, T., Slomp, C.P., 2016. Anaerobic oxidation of methane alters sediment records of sulfur, iron and phosphorus in the Black Sea. *Biogeosciences* 13, 5333-5355.

- Egorov, A.V., Crane, K., Vogt, P.R., Rozhkov, A.N., Shirshov, P.P., 1999. Gas hydrates that outcrop on the sea floor: stability models. *Geo-Marine Letters* 19, 68-75.
- Englezos, P., Bishnoi, P.R., 1988. Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *AIChE Journal* 34, 1718-1721.
- Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P.D., Bishnoi, P.R., 1987. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science* 42, 2647-2658.
- Fandiño, O., Ruffine, L., 2014. Methane hydrate nucleation and growth from the bulk phase: Further insights into their mechanisms. *Fuel* 117, 442-449.
- Faraday, M., Davy, H., 1823. XIV. On fluid chlorine. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 113, 160-165.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- Fütterer, D.K., 2006. The Solid Phase of Marine Sediments, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1-25.
- Ge, B.-B., Zhong, D., Lu, Y.-Y., 2019. Influence of water saturation and particle size on methane hydrate formation and dissociation in a fixed bed of silica sand. *Energy Procedia* 158, 5402-5407.
- Ginsburg, G.D., 1998. Gas hydrate accumulation in deep-water marine sediments. *Geological Society, London, Special Publications* 137, 51-62.
- Goldberg, D., 1997. The role of downhole measurements in marine geology and geophysics. *Reviews of Geophysics* 35, 315-342.
- Goldberg, D., Guerin, G., Janik, A., Collett, T., 2004. *Heterogeneity and Strength of Natural Gas Hydrate-Bearing Sediments*.
- Gornitz, V.M., Fung, I.Y., 1994. Potential distribution of methane hydrates in the world's oceans. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 335-347.
- Grim, R.E., 1962. *Applied clay mineralogy*. New York (N.Y.).
- Guggenheim, S., van Groos, A.F.K., 2003. New gas-hydrate phase: Synthesis and stability of clay-methane hydrate intercalate. *Geology* 31, 653-656.
- Haeckel, M., Reitz, A., Klaucke, I., 2008. Methane budget of a large gas hydrate province offshore georgia, black sea.
- Haeckel, M., Zander, T., Burwicz, E., Bialas, J., Berndt, C., Dannowski, A., Hensen, C., Hölz, S., Jegen, M., Klaucke, I., 2017. The gas hydrate system of the Danube deep-sea fan in the Black Sea, 9th international conference on gas hydrates, Denver, CO.
- Haflidason, H., Lien, R., Sejrup, H., Forsberg, C., Bryn, P., 2005. The dating and morphometry of the Storegga Slide. *Marine and Petroleum Geology* 22, 123-136.

- Hammerschmidt, E.G., 1934. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial & Engineering Chemistry* 26, 851-855.
- Hancock, S., Dallimore, S., Collett, T., Carle, D., Weatherill, B., Satoh, T., 2005. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well. *Bull-Geol Survey Canada* 585.
- Handa, Y.P., Stupin, D.Y., 1992. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-Å-radius silica gel pores. *The Journal of Physical Chemistry* 96, 8599-8603.
- Harvey, L.D.D., Huang, Z., 1995. Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100, 2905-2926.
- Hassanpouryouzband, A., Joonaki, E., Vasheghani Farahani, M., Takeya, S., Ruppel, C., Yang, J., English, N.J., Schicks, J.M., Edlmann, K., Mehrabian, H., Aman, Z.M., Tohidi, B., 2020. Gas hydrates in sustainable chemistry. *Chemical Society Reviews* 49, 5225-5309.
- Hatch, C.D., Wiese, J.S., Crane, C.C., Harris, K.J., Kloss, H.G., Baltrusaitis, J., 2012. Water Adsorption on Clay Minerals As a Function of Relative Humidity: Application of BET and Freundlich Adsorption Models. *Langmuir* 28, 1790-1803.
- Heeschen, K.U., Schicks, J.M., Oeltzschner, G., 2016. The promoting effect of natural sand on methane hydrate formation: Grain sizes and mineral composition. *Fuel* 181, 139-147.
- Hein, J.R., SCHOLL, D.W., BARRON, J.A., JONES, M.G., MILLER, J., 1978. Diagenesis of late Cenozoic diatomaceous deposits and formation of the bottom simulating reflector in the southern Bering Sea\*. *Sedimentology* 25, 155-181.
- Helgerud, M.B., Dvorkin, J., Nur, A.M., Sakai, A., Collett, T.S., 1999. Elastic wave velocity in marine sediments with gas hydrates: Effective medium modeling. *Geophysical Research Letters* 26, 2021-2024.
- Henkel, S., Mogollón, J.M., Nöthen, K., Franke, C., Bogus, K., Robin, E., Bahr, A., Blumenberg, M., Pape, T., Seifert, R., März, C., de Lange, G.J., Kasten, S., 2012. Diagenetic barium cycling in Black Sea sediments – A case study for anoxic marine environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 88, 88-105.
- Henriet, J.P., Mienert, J., 1998. Gas hydrates: relevance to world margin stability and climate change.
- Henry, P., Thomas, M., Clennell, M., 1999. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 2. Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *Journal of Geophysical Research* 104, 23005-23022.
- Hesse, R., 2003. Pore water anomalies of submarine gas-hydrate zones as tool to assess hydrate abundance and distribution in the subsurface: What have we learned in the past decade? *Earth-Science Reviews* 61, 149-179.
- Hesse, R., Frøpe, S., Egeberg, P.K., Matsumoto, R., 2000. Stable isotope studies (Cl, O, and H) of interstitial waters from Site 997, Blake Ridge gas hydrate field, West Atlantic. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results* 164, 129-137.

- Hesse, R., 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.
- Hesse, R., Lebel, J., Gieskes, J., 1985. Interstitial Water Chemistry of Gas-Hydrate-Bearing Sections on the Middle America Trench Slope, Deep Sea Drilling Project Leg 84. Initial reports DSDP, Leg 84, Balboa to Manzanillo.
- Hinrichs, K.-U., Boetius, A., 2003. The Anaerobic Oxidation of Methane: New Insights in Microbial Ecology and Biogeochemistry, in: Wefer, G., Billett, D., Hebbeln, D., Jørgensen, B.B., Schlüter, M., van Weering, T.C.E. (Eds.), *Ocean Margin Systems*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 457-477.
- Hiraga, Y., Sasagawa, T., Yamamoto, S., Komatsu, H., Ota, M., Tsukada, T., Smith, R.L., 2020. A precise deconvolution method to derive methane hydrate cage occupancy ratios using Raman spectroscopy. *Chemical Engineering Science* 214, 115361.
- Holbrook, W.S., Hoskins, H., Wood, W.T., Stephen, R.A., Lizarralde, D., 1996. Methane Hydrate and Free Gas on the Blake Ridge from Vertical Seismic Profiling. *Science* 273, 1840-1843.
- Holland, M., Schultheiss, P., Roberts, J., Druce, M., 2008. Observed gas hydrate morphologies in marine sediments.
- Holland, M.E., Schultheiss, P.J., Roberts, J.A., 2019. Gas hydrate saturation and morphology from analysis of pressure cores acquired in the Bay of Bengal during expedition NGHP-02, offshore India. *Marine and Petroleum Geology* 108, 407-423.
- Holtz, R.D., Kovacs, W.D., Sheahan, T.C., 2011. An introduction to geotechnical engineering, Second Edition ed. Pearson, Upper Saddle River (NJ).
- Huvaj, Y.N., Huff, W., 2016. Clay mineralogy and geochemistry of three offshore wells in the southwestern Black Sea, northern Turkey: the effect of burial diagenesis on the conversion of smectite to illite. *Turkish Journal of Earth Sciences* 25, 592-610.
- Hyndman, R.D., Spence, G.D., 1992. A seismic study of methane hydrate marine bottom simulating reflectors. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 97, 6683-6698.
- Iversen, N., Jørgensen, B.B., 1993. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 571-578.
- Jacobson, L.C., Hujo, W., Molinero, V., 2010. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates. *Journal of the American Chemical Society* 132, 11806-11811.
- Jager, M.D., Sloan, E.D., 2001. The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions. *Fluid Phase Equilibria* 185, 89-99.
- Jain, A.K., Juanes, R., 2009. Preferential Mode of gas invasion in sediments: Grain-scale mechanistic model of coupled multiphase fluid flow and sediment mechanics. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 114.

- Jakobsen, M., Hudson, J.A., Minshull, T.A., Singh, S.C., 2000. Elastic properties of hydrate-bearing sediments using effective medium theory. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 105, 561-577.
- Jang, J., Santamarina, J., 2016. Hydrate bearing clayey sediments: Formation and gas production concepts. *Marine and Petroleum Geology* 77, 235-246.
- Janicki, G., Schlüter, S., Hennig, T., Deerberg, G., 2014. Simulation of Subsea Gas Hydrate Exploitation. *Energy Procedia* 59, 82-89.
- Janik, A., Goldberg, D., Collett, T., 2003. Azimuthal Variability in Gas Hydrate Concentration using LWD Resistivity and Density Images, pp. OS51C-0875.
- Jin, D., 2018. Thermodynamics and kinetics of methane hydrate formation in nanoporous media : theory and molecular simulation  
Thermodynamique et cinétique de la formation de l'hydrate de méthane confiné dans un milieu nanoporeux : théorie et simulation moléculaire. Université Grenoble Alpes.
- Jin, Y., Konno, Y., Nagao, J., 2012. Growth of Methane Clathrate Hydrates in Porous Media. *Energy & Fuels* 26, 2242-2247.
- Johnson, A.H., 2011. GLOBAL RESOURCE POTENTIAL OF GAS HYDRATE - A NEW CALCULATION.
- Jørgensen, B.B., Böttcher, M.E., Lüschen, H., Neretin, L.N., Volkov, I.I., 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments 1 Associate editor: D. E. Canfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2095-2118.
- Jørgensen, B.B., Weber, A., Zopfi, J., 2001. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 48, 2097-2120.
- Joye, S.B., Boetius, A., Orcutt, B.N., Montoya, J.P., Schulz, H.N., Erickson, M.J., Lugo, S.K., 2004. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chemical Geology* 205, 219-238.
- Judd, A., Hovland, M., 2007. *Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*.
- Jung, J.W., Jang, J., Santamarina, J.C., Tsouris, C., Phelps, T.J., Rawn, C.J., 2012. Gas Production from Hydrate-Bearing Sediments: The Role of Fine Particles. *Energy & Fuels* 26, 480-487.
- Ke, W., Svartaas, T.M., Chen, D., 2019. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 61, 169-196.
- Kennett, J.P., Cannariato, K.G., Hendy, I.L., Behl, R.J., 2003. *Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis*, Special Publications Series, American Geophysical Union, Washington, DC. Wiley Online Library.
- Ker, S., 2018. Hydrate Seismic Detection, *Gas Hydrates* 2, pp. 31-35.

- Ker, S., Riboulot, V., Team, G.C., 2015a. GHASS cruise report.
- Ker, S., Riboulot, V., Team, G.C., 2015b. GHASS cruise report.
- Ker, S., Thomas, Y., Riboulot, V., Sultan, N., Bernard, C., Scalabrin, C., Marsset, B., 2019. Anomalously deep BSR related to a transient state of the gas hydrate system in the western Black Sea. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 20.
- Khlystov, O., Batist, M.D., Shoji, H., Hachikubo, A., Nishio, S., Naudts, L., Poort, J., Khabuev, A., Belousov, O., Manakov, A., Kalmychkov, G., 2013. Gas hydrate of Lake Baikal: Discovery and varieties. *Journal of Asian Earth Sciences* 62, 162-166.
- Khurana, M., Yin, Z., Linga, P., 2017. A Review of Clathrate Hydrate Nucleation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5, 11176-11203.
- Kida, M., Hachikubo, A., Sakagami, H., Minami, H., Krylov, A., Yamashita, S., Takahashi, N., Shoji, H., Khlystov, O., Poort, J., Narita, H., 2009. Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 10.
- Kim, D., Ahn, Y.-H., Kim, S.-J., Lee, J., Lee, J., Seo, Y.-j., Lee, H., 2015. Gas Hydrate in Crystalline-Swelled Clay: The Effect of Pore Dimension on Hydrate Formation and Phase Equilibria. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 22148-22153.
- Klapp, S.A., Murshed, M.M., Pape, T., Klein, H., Bohrmann, G., Brewer, P.G., Kuhs, W.F., 2010. Mixed gas hydrate structures at the Chapopote Knoll, southern Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters* 299, 207-217.
- Klapproth, A., Techmer, K., Klapp, S., Murshed, M., Kuhs, W., 2006. Microstructure of gas hydrates in porous media, 11th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2006), p. 206.
- Klaucke, I., Sahling, H., Weinrebe, W., Blinova, V., Bürk, D., Lursmanashvili, N., Bohrmann, G., 2006. Acoustic investigation of cold seeps offshore Georgia, eastern Black Sea. *Marine Geology* 231, 51-67.
- Klauda, J.B., Sandler, S., 2005. Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment. *Energy & Fuels* 19, 459-470.
- Klauda, J.B., Sandler, S.I., 2003. Predictions of gas hydrate phase equilibria and amounts in natural sediment porous media. *Marine and Petroleum Geology* 20, 459-470.
- Klein, K.A., Santamarina, J.C., 2003. Electrical Conductivity in Soils: Underlying Phenomena. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics* 8, 263-273.
- Kleinberg, R., Dai, J., 2005. Estimation Of The Mechanical Properties Of Natural Gas Hydrate Deposits From Petrophysical Measurements.
- Kloprogge, J.T., 2017. Chapter 6 - Raman Spectroscopy of Clay Minerals, in: Gates, W.P., Kloprogge, J.T., Madejová, J., Bergaya, F. (Eds.), *Developments in Clay Science*. Elsevier, pp. 150-199.



- Knab, N.J., Cragg, B.A., Hornibrook, E.R.C., Holmkvist, L., Pancost, R.D., Borowski, C., Parkes, R.J., Jørgensen, B.B., 2009. Regulation of anaerobic methane oxidation in sediments of the Black Sea. *Biogeosciences* 6, 1505-1518.
- Koh, C., Sloan, E., Sum, A., Wu, D., 2011a. Fundamentals and Applications of Gas Hydrates. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* 2, 237-257.
- Koh, C., Sloan, E.D., Sum, A., Wu, D., 2011b. Unconventional energy sources: Gas hydrates, pp. 137-146.
- Koh, C.A., Sum, A.K., Sloan, E.D., 2012. State of the art: Natural gas hydrates as a natural resource. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 8, 132-138.
- Kretschmer, K., Biastoch, A., Rüpke, L., Burwicz, E., 2015. Modeling the fate of methane hydrates under global warming. *Global Biogeochemical Cycles* 29, 610-625.
- Kuhs, W.F., Bauer, F.C., Hausmann, R., Ahsbahs, H., Dorwarth, R., Hölzer, K., 1996. Single crystal diffraction with X-rays and neutrons: High quality at high pressure? *High Pressure Research* 14, 341-352.
- Kumar, A., Sakpal, T., Roy, S., Kumar, R., 2015. Methane hydrate formation in a test sediment of sand and clay at various level of water saturation. *Canadian Journal of Chemistry* 93, 1-8.
- Kumari, N., Mohan, C.N., 2021. Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. *Clay and Clay Minerals* [Working Title].
- Kvenvolden, K., McMennamin, M., 1980. Hydrates of Natural Gas: A Review of Their Geologic Occurrence.
- Kvenvolden, K.A., 1988. Methane hydrate — A major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology* 71, 41-51.
- Kvenvolden, K.A., 1993. Gas hydrates—geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics* 31, 173-187.
- Kvenvolden, K.A., 1995. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Organic Geochemistry* 23, 997-1008.
- Kvenvolden, K.A., 1998. A primer on the geological occurrence of gas hydrate. *Geological Society, London, Special Publications* 137, 9-30.
- Kvenvolden, K.A., 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, 3420-3426.
- Kvenvolden, K.A., Claypool, G.E., 1988. Gas hydrates in oceanic sediment, Open-File Report, - ed.
- Kvenvolden, K.A., Kastner, M., 1990. 32. GAS HYDRATES OF THE PERUVIAN OUTER CONTINENTAL MARGIN1.
- Kvenvolden, K.A., Lorenson, T.D., 2001. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate, *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, pp. 3-18.

- Lash, G., Blood, R., 2013. Vigorous Anaerobic Methane Oxidation in the Upper Devonian Succession, Western New York; Possible Evidence for Devonian Gas Hydrates, AAPG Annual Convention and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania.
- Lee, J.Y., Francisca, F.M., Santamarina, J.C., Ruppel, C., 2010. Parametric study of the physical properties of hydrate-bearing sand, silt, and clay sediments: 2. Small-strain mechanical properties. *Journal of Geophysical Research* 115.
- Legodi, M.A., de Waal, D., 2007. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66, 135-142.
- Lei, L., Santamarina, J., 2018. Laboratory Strategies for Hydrate Formation in Fine-Grained Sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 123.
- Lei, L., Santamarina, J.C., 2019. Physical properties of fine-grained sediments with segregated hydrate lenses. *Marine and Petroleum Geology* 109, 899-911.
- Levin, L.A., 2005. Ecology of cold seep sediments: Interactions of fauna with flow, chemistry and microbes. *Oceanography and Marine Biology* 43, 11-56.
- Li, G., Li, X.-S., Wang, Y., 2014. Gas Production from Methane Hydrate in Cubic Hydrate Simulator Using Depressurization Method by Experimental and Numerical Studies. *Energy Procedia* 61, 803-807.
- Linga, P., Haligva, C., Nam, S., Ripmeester, J., Englezos, P., 2009. Gas Hydrate Formation in a Variable Volume Bed of Silica Sand Particles. *Energy & Fuels* 23, 5496-5507.
- Liu, C., Lu, H., Ye, Y., Ripmeester, J.A., Zhang, X., 2008. Raman Spectroscopic Observations on the Structural Characteristics and Dissociation Behavior of Methane Hydrate Synthesized in Silica Sands with Various Sizes. *Energy & Fuels* 22, 3986-3988.
- Liu, C., Meng, Q., Ye, Y., 2013. Measurement of Gas Hydrate by Laser Raman Spectrometry, in: Ye, Y., Liu, C. (Eds.), *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 327-365.
- Liu, C., Ye, Y., Meng, Q., He, X., Lu, H., Zhang, J., Liu, J., Yang, S., 2012. The Characteristics of Gas Hydrates Recovered from Shenhu Area in the South China Sea. *Marine Geology* 307-310, 22-27.
- Liu, X., Flemings, P.B., 2007. Dynamic multiphase flow model of hydrate formation in marine sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 112.
- Liu, X., Flemings, P.B., 2011. Capillary effects on hydrate stability in marine sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 116.
- Loh, M., Falser, S., Babu, P., Linga, P., Palmer, A., Tan, T.-S., 2012. Dissociation of Fresh-And Seawater Hydrates along the Phase Boundaries between 2.3 and 17 MPa. *Energy & Fuels* 26, 6240-6246.

- Lu, H., Moudrakovski, I., Riedel, M., Spence, G., Dutrisac, R., Ripmeester, J., Wright, F., Dallimore, S., 2005. Occurrence and structural characterization of gas hydrates associated with a cold vent field, offshore Vancouver Island. *J. Geophys. Res.* 110.
- Lu, H., Seo, Y.-t., Lee, J.-w., Moudrakovski, I., Ripmeester, J.A., Chapman, N.R., Coffin, R.B., Gardner, G., Pohlman, J., 2007. Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature* 445, 303-306.
- Ma, X., Jiang, D., Lu, J., Fang, X., Yang, P., Xia, D., 2022. Hydrate formation and dissociation characteristics in clayey silt sediment. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 100, 104475.
- MacDonald, G.J., 1990a. The Future of Methane as an Energy Resource. *Annual Review of Energy* 15, 53-83.
- MacDonald, G.J., 1990b. Role of methane clathrates in past and future climates. *Climatic Change* 16, 247-281.
- MacDonald, I.R., Sager, W.W., Peccini, M.B., 2003. Gas hydrate and chemosynthetic biota in mounded bathymetry at mid-slope hydrocarbon seeps: Northern Gulf of Mexico. *Marine Geology* 198, 133-158.
- Majumdar, U., Cook, A.E., Shedd, W., Frye, M., 2016. The connection between natural gas hydrate and bottom-simulating reflectors. *Geophysical Research Letters* 43, 7044-7051.
- Malagar, B.R.C., Lijith, K.P., Singh, D.N., 2019. Formation & dissociation of methane gas hydrates in sediments: A critical review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 65, 168-184.
- Malinverno, A., Kastner, M., Torres, M.E., Wortmann, U.G., 2008. Gas hydrate occurrence from pore water chlorinity and downhole logs in a transect across the northern Cascadia margin (Integrated Ocean Drilling Program Expedition 311). *Journal of Geophysical Research* 113.
- Martens, C.S., Albert, D.B., Alperin, M.J., 1999. Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernfoerde Bay, German Baltic Sea. *American Journal of Science* 299, 589-610.
- Martin, R.T., 1960. Adsorbed Water on Clay: A Review. *Clays and Clay Minerals* 9, 28-70.
- Martinez-Lamas, R., Toucanne, S., Debret, M., Riboulot, V., Deloffre, J., Boissier, A., Cheron, S., Pitel, M., Bayon, G., Giosan, L., Soulet, G., 2020. Linking Danube River activity to Alpine Ice-Sheet fluctuations during the last glacial (ca. 33–17 ka BP): Insights into the continental signature of Heinrich Stadials. *Quaternary Science Reviews* 229, 106136.
- Maslin, M., Owen, M., Day, S., Long, D., 2004. Linking continental-slope failures and climate change: Testing the clathrate gun hypothesis. *Geology* 32, 53.
- Mathews, M., 1986. Logging Characteristics Of Methane Hydrate. *The Log Analyst* 27.
- Matsumoto, R., Borowski, W.S., 2000. Gas hydrate estimates from newly determined oxygen isotopic fractionation ( $\alpha(\text{GH-IW})$ ) and  $\delta^{18}\text{O}$  anomalies of the interstitial waters: Leg 164, Blake Ridge. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results* 164, 59-66.

- Max, M.D., Johnson, A.H., 2016. Potential High-Quality Reservoir Sediments in the Gas Hydrate Stability Zone, Exploration and Production of Oceanic Natural Gas Hydrate: Critical Factors for Commercialization. Springer International Publishing, Cham, pp. 137-155.
- Max, M.D., Johnson, A.H., Dillon, W.P., 2013. Elements of the NGH Petroleum System, Natural Gas Hydrate - Arctic Ocean Deepwater Resource Potential. Springer International Publishing, Cham, pp. 33-46.
- Mekala, P., Babu, P., Sangwai, J.S., Linga, P., 2014. Formation and Dissociation Kinetics of Methane Hydrates in Seawater and Silica Sand. *Energy & Fuels* 28, 2708-2716.
- Merey, Ş., Longinos, S.N., 2018. Numerical simulations of gas production from Class 1 hydrate and Class 3 hydrate in the Nile Delta of the Mediterranean Sea. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 52, 248-266.
- Merey, Ş., Sinayuc, C., 2016. Investigation of Gas Hydrate Potential of the Black Sea and Modelling of Gas Production from a Hypothetical Class 1 Methane Hydrate Reservoir in the Black Sea Conditions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* Volume 29, 66–79.
- Meyer, D.W., Flemings, P.B., DiCarlo, D., 2018a. Effect of Gas Flow Rate on Hydrate Formation Within the Hydrate Stability Zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 123, 6263-6276.
- Meyer, D.W., Flemings, P.B., DiCarlo, D., You, K., Phillips, S.C., Kneafsey, T.J., 2018b. Experimental Investigation of Gas Flow and Hydrate Formation Within the Hydrate Stability Zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 123, 5350-5371.
- Mienert, J., Vanneste, M., Bünz, S., Andreassen, K., Haflidason, H., Sejrup, H.P., 2005. Ocean warming and gas hydrate stability on the mid-Norwegian margin at the Storegga Slide. *Marine and Petroleum Geology* 22, 233-244.
- Milkov, A., 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., Xu, W., Dickens, G.R., Borowski, W.S., Party, O.L.S., 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., Etiope, G., 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Organic Geochemistry* 125, 109-120.
- Mitchell, J.K., Soga, K., 2005. Fundamentals of soil behavior, 3rd ed ed. Wiley, New York.
- Moridis, G.J., Collett, T.S., Boswell, R., Hancock, S., Rutqvist, J., Santamarina, C., Kneafsey, T., Reagan, M.T., Pooladi-Darvish, M., Kowalsky, M., Sloan, E.D., Coh, C., 2013. Gas Hydrates as a Potential Energy Source: State of Knowledge and Challenges, in: Lee, J.W. (Ed.), *Advanced Biofuels and Bioproducts*. Springer New York, New York, NY, pp. 977-1033.

- Moryama, C.T., Sugahara, T., Yatabe Franco, D.Y., Mimachi, H., 2015. In Situ Raman Spectroscopic Studies on Small-Cage Occupancy of Methane in the Simple Methane and Methane + Deuterated Tetrahydrofuran Mixed Hydrates. *Journal of Chemical & Engineering Data* 60, 3581-3587.
- Moudrakovski, I.L., McLaurin, G.E., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 2004. Methane and Carbon Dioxide Hydrate Formation in Water Droplets: Spatially Resolved Measurements from Magnetic Resonance Microimaging. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 17591-17595.
- Naehr, T.H., Stakes, D.S., Moore, W.S., 2000. Mass wasting, ephemeral fluid flow, and barite deposition on the California continental margin. *Geology* 28, 315-318.
- Naudts, L., Batist, M.D., Greinert, J., Artemov, Y., 2009. Geo- and hydro-acoustic manifestations of shallow gas and gas seeps in the Dnepr paleodelta, northwestern Black Sea. *The Leading Edge* 28, 1030-1040.
- Neretin, L.N., Böttcher, M.E., Jørgensen, B.B., Volkov, I.I., Lüschen, H., Hilgenfeldt, K., 2004. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the upper Pleistocene sediments of the Black Sea 1 Associate editor: D. Canfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2081-2093.
- Newman, A.C.D., 1983. The specific surface of soils determined by water sorption. *European Journal of Soil Science* 34, 23-32.
- Niewöhner, C., Hensen, C., Kasten, S., Zabel, M., Schulz, H.D., 1998. Deep Sulfate Reduction Completely Mediated by Anaerobic Methane Oxidation in Sediments of the Upwelling Area off Namibia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 455-464.
- Nöthen, K., Kasten, S., 2011. Reconstructing changes in seep activity by means of pore water and solid phase Sr/Ca and Mg/Ca ratios in pockmark sediments of the Northern Congo Fan. *Marine Geology* 287, 1-13.
- Odom, J.W., Low, P.F., 1978. Relation Between Swelling, Surface Area and b Dimension of Na-Montmorillonites. *Clays and Clay Minerals* 26, 345-351.
- Østergaard, K.K., Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi, B., 2002. Hydrate phase equilibria in porous media: effect of pore size and salinity. *Terra Nova* 14, 307-312.
- Overmann, J., Manske, A.K., 2006. Anoxygenic phototrophic bacteria in the black sea chemocline. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 523-541.
- Pan, H., Li, H., Chen, J., Riedel, M., Holland, M., Zhang, Y., Cai, S., 2020. Quantification of gas hydrate saturation and morphology based on a generalized effective medium model. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104166.
- Pang, X.-Q., Chen, Z.-H., Jia, C.-Z., Wang, E.-Z., Shi, H.-S., Wu, Z.-Y., Hu, T., Liu, K.-Y., Zhao, Z.-F., Pang, B., Wang, T., 2021. Evaluation and re-understanding of the global natural gas hydrate resources. *Petroleum Science* 18, 323-338.
- Pape, T., Haeckel, M., Riedel, M., Koelling, M., Schmidt, M., Wallmann, K., Bohrmann, G., 2020. Formation pathways of light hydrocarbons in deep sediments of the Danube deep-sea fan, Western Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 122, 104627.

- Park, J., Santamarina, J., 2017a. Revised Soil Classification System for Coarse-Fine Mixtures. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 143, 04017039.
- Park, J., Santamarina, J.C., 2017b. Revised Soil Classification System for Coarse-Fine Mixtures. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 143, 04017039.
- Park, J., Yeon, S.-H., Seol, J., Koh, D.-Y., Seo, Y.-j., Park, K.-P., Huh, D.-G., Lee, J., Lee, H., 2013. Influence of Cation for Cage Occupancy from Small Cage Competition with Methane at Natural Gas Hydrates in Real sediments, Tenth ISOPE Ocean Mining and Gas Hydrates Symposium.
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 11, 26-35.
- Pasteris, J.D., Wopenka, B., Seitz, J.C., 1988. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 979-988.
- Paull, C.K., Lorenson, T.D., Dickens, G., Borowski, W.S., Ussler III, W., Kvenvolden, K., 2000. 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.
- Pecher, I., Kukowski, N., R. Ranero, C., Huene, R., 2001. Gas hydrates along the Peru and Middle America trench systems. *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection* 124, 257-271.
- Phrampus, B.J., Hornbach, M.J., 2012. Recent changes to the Gulf Stream causing widespread gas hydrate destabilization. *Nature* 490, 527-530.
- Piñero, E., Marquardt, M., Hensen, C., Haeckel, M., Wallmann, K., 2013. Estimation of the global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions. *Biogeosciences* 10, 959-975.
- Pohlman, J.W., Riedel, M., Bauer, J.E., Canuel, E.A., Paull, C.K., Lapham, L., Grabowski, K.S., Coffin, R.B., Spence, G.D., 2013. Anaerobic methane oxidation in low-organic content methane seep sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 108, 184-201.
- Popescu, I., Lericolais, G., Panin, N., De Batist, M., Gillet, H., 2007. Seismic expression of gas and gas hydrates across the western Black Sea. *Geo-Marine Letters* 27, 173-183.
- Priest, J., Kingston, E., Clayton, C., Schultheiss, P., Druce, M., Ltd, G., 2008. The structure of hydrate bearing fine grained marine sediments. *Proceedings 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, B.C.*
- Priest, J., Rees, E., Clayton, C., 2009. Influence of gas hydrate morphology on the seismic velocities of sands. *J. Geophys. Res* 114.
- Qian, J., Wang, X., Collett, T.S., Dong, D., Guo, Y., Su, P., Liang, J., 2017. Gas hydrate accumulation and saturations estimated from effective medium theory in the eastern Pearl River Mouth Basin, South China Sea. *Interpretation* 5, SM33-SM48.

- Qin, J., Hartmann, C., Kuhs, W.F., 2014. Cage occupancies of methane hydrates: Results from synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy. arXiv: Chemical Physics.
- Qin, J., Kuhs, W.F., 2013. Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy. *AIChE Journal* 59, 2155-2167.
- Radhakrishnan, R., Trout, B.L., 2002. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO<sub>2</sub> hydrate clathrates. *The Journal of Chemical Physics* 117, 1786-1796.
- Reeburgh, W.S., 2007. Oceanic Methane Biogeochemistry. *Chemical Reviews* 107, 486-513.
- Reeburgh, W.S., Ward, B.B., Whalen, S.C., Sandbeck, K.A., Kilpatrick, K.A., Kerkhof, L.J., 1991. Black Sea methane geochemistry. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 38, S1189-S1210.
- Rehder, G., Kirby, S.H., Durham, W.B., Stern, L.A., Peltzer, E.T., Pinkston, J., Brewer, P.G., 2004. Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrate in undersaturated seawater at 1000-m depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 285-292.
- Ren, J., Liu, X., Niu, M., Yin, Z., 2022. Effect of sodium montmorillonite clay on the kinetics of CH<sub>4</sub> hydrate - implication for energy recovery. *Chemical Engineering Journal* 437, 135368.
- Riboulot, V., Cattaneo, A., Scalabrin, C., Gaillot, A., Jouet, G., Ballas, G., Marsset, T., Garziglia, S., Ker, S., 2017. Control of the geomorphology and gas hydrate extent on widespread gas emissions offshore Romania. *Bull. Soc. géol. Fr.* 188, 26.
- Riboulot, V., Dupre, S., Ker, S., Sultan, N., 2021. GHASS2 cruise, RV Pourquoi pas ?
- Riboulot, V., Ker, S., Sultan, N., Thomas, Y., Marsset, B., Scalabrin, C., Ruffine, L., Boulart, C., Ion, G., 2018. Freshwater lake to salt-water sea causing widespread hydrate dissociation in the Black Sea. *Nature Communications* 9, 117.
- Rice, D.D., 1993. Biogenic gas: Controls, habitats, and resource potential. United States Geological Survey, Professional Paper; (United States) 1570, Medium: X; Size: Pages: 583-606 2009-2012-2017.
- Riedel, M., Collett, T.S., 2017. Observed correlation between the depth to base and top of gas hydrate occurrence from review of global drilling data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18, 2543-2561.
- Riedel, M., Freudenthal, T., Bergenthal, M., Haeckel, M., Wallmann, K., Spangenberg, E., Bialas, J., Bohrmann, G., 2020. Physical properties and core-log seismic integration from drilling at the Danube deep-sea fan, Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 114, 104192.
- Riestenberg, D., West, O., Lee, S., McCallum, S., Phelps, T.J., 2003. Sediment surface effects on methane hydrate formation and dissociation. *Marine Geology* 198, 181-190.
- Ripmeester, J., Lu, H., Moudrakovski, I., Dutrisac, R., Wilson, L., Wright, F., Dallimore, S., 2005. Structure and composition of hydrate in sediment recovered from Mallik 5L-38, Mackenzie Delta, NWT, Canada: X-ray diffraction, Raman and Solid-state NMR spectroscopy. *Bull. Geol. Surv. Can.* 585.

- Ripmeester, J.A., Tse, J.S., Ratcliffe, C.I., Powell, B.M., 1987. A new clathrate hydrate structure. *Nature* 325, 135-136.
- Robinson, A.G., Rudat, J.H., Banks, C.J., Wiles, R.L.F., 1996. Petroleum geology of the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 13, 195-223.
- Ruffine, Broseta, D., Desmedt, A., 2018. *Gas Hydrates 2: Geoscience Issues and Potential Industrial Applications*. Wiley, Hoboken, NJ, USA.
- Ruffine, Deusner, C., Haeckel, M., Kossel, E., Toucanne, S., Chéron, S., Boissier, A., Schmidt, M., Donval, J.-P., Scholz, F., Guyader, V., Ker, S., Riboulot, V., 2021. Effects of postglacial seawater intrusion on sediment geochemical characteristics in the Romanian sector of the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 123, 104746.
- Ruffine, L., 2015. Exploring methane-hydrate formation and dissociation in geologic materials through laboratory experiments: Kinetic behavior and morphology. *Fuel* 141, 173-184.
- Ruffine, L., Deusner, C., Haeckel, M., Kossel, E., Chéron, S., Boissier, A., Schmidt, M., Donval, J.-P., Scholz, F., Guyader, V., Riboulot, V., Ker, S., 2020. Effects of postglacial seawater intrusion on sediment geochemical characteristics in the Romanian sector of the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology*.
- Ruffine, L., Germain, Y., Polonia, A., de Prunelé, A., Croguennec, C., Donval, J.-P., Pitel-Roudaut, M., Ponzevera, E., Caprais, J.-C., Brandily, C., Grall, C., Bollinger, C., Géli, L., Gasperini, L., 2015. Pore water geochemistry at two seismogenic areas in the Sea of Marmara. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 2038-2057.
- Ruppel, C.D., Kessler, J.D., 2017. The interaction of climate change and methane hydrates. *Reviews of Geophysics* 55, 126-168.
- Ruppel, C.D., Waite, W.F., 2020. Timescales and Processes of Methane Hydrate Formation and Breakdown, With Application to Geologic Systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 125, e2018JB016459.
- Ryan, W.B.F., Pitman, W.C., Major, C.O., Shimkus, K., Moskalenko, V., Jones, G.A., Dimitrov, P., Gorür, N., Sakinç, M., Yüce, H., 1997. An abrupt drowning of the Black Sea shelf. *Marine Geology* 138, 119-126.
- Rydzy, M.B., Schicks, J.M., Naumann, R., Erzinger, J., 2007. Dissociation Enthalpies of Synthesized Multicomponent Gas Hydrates with Respect to the Guest Composition and Cage Occupancy. *The Journal of Physical Chemistry B* 111, 9539-9545.
- Santamarina, J.C., Klein, A., Fam, M.A., 2001. Soils and waves: Particulate materials behavior, characterization and process monitoring. *Journal of Soils and Sediments* 1, 130.
- Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E., 2002. Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal* 39, 233-241.
- Sarradin, P.-M., Caprais, J.-C., 1996. Analysis of dissolved gases by headspace sampling gas chromatography with column and detector switching. Preliminary results. *Analytical Communications* 33, 371-373.



- Sassen, R., Losh, S.L., Cathles, L., Roberts, H.H., Whelan, J.K., Milkov, A.V., Sweet, S.T., DeFreitas, D.A., 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., Sweet, S.T., Milkov, A.V., DeFreitas, D.A., Kennicutt, M.C., II, 2001b. Thermogenic vent gas and gas hydrate in the Gulf of Mexico slope: Is gas hydrate decomposition significant? *Geology* 29, 107-110.
- Saw, V., Udayabhanu, G., Mandal, A., Laik, S., 2014. Methane Hydrate Formation and Dissociation in the Presence of Silica Sand and Bentonite Clay. *Oil & Gas Science and Technology* 70.
- Saw, V., Udayabhanu, G.N., Mandal, A., Laik, S., 2013. Methane Hydrate Formation and Dissociation in the presence of Bentonite Clay Suspension. *Chemical Engineering & Technology* 36, 810-818.
- Schicks, J., Spangenberg, E., Ronny, G., Bernd, S., Klump, J., Manja, L., 2011. New Approaches for the Production of Hydrocarbons from Hydrate Bearing Sediments. *Energies* 4.
- Schoell, M., 1988. Multiple origins of methane in the Earth. *Chemical Geology* 71, 1-10.
- Schulz, H.D., 2006. Quantification of Early Diagenesis: Dissolved Constituents in Pore Water and Signals in the Solid Phase, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 73-124.
- Schuttlefield, J.D., Cox, D., Grassian, V.H., 2007. An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112.
- Seo, Y., Lee, H., Uchida, T., 2002. Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling. *Langmuir* 18.
- Seol, J., Lee, J.-W., Kim, D.-Y., Takeya, S., Ripmeester, J.A., Lee, H., 2010. Molecular Cage Occupancy of Clathrate Hydrates at Infinite Dilution: Experimental Determination and Thermodynamic Significance. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, 804-808.
- Seol, J., Shin, W., Koh, D.-Y., Kang, H., Sung, B., Lee, H., 2012. Spectroscopic Observation of Na Cations Entrapped in Small Cages of sII Propane Hydrate. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 1439-1444.
- Shin, D., Cha, M., Yang, Y., Choi, S., Woo, Y., Lee, J.-W., Ahn, D., Im, J., Lee, Y., Han, O.H., Yoon, J.-H., 2017. Temperature- and pressure-dependent structural transformation of methane hydrates in salt environments. *Geophysical Research Letters* 44, 2129-2137.
- Shipley, T.H., Houston, M.H., Buffler, R.T., Shaub, F.J., McMillen, K.J., Ladd, J.W., Worzel, J.L., 1979. Seismic evidence for widespread possible gas hydrate horizons on continental slopes and rises. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.; (United States)* 63:12, Medium: X; Size: Pages: 2204-2213 2009-2212-2216.
- Sira, J.H., Patil, S.L., Kamath, V.A., 1990. Study of Hydrate Dissociation by Methanol and Glycol Injection, SPE Annual Technical Conference and Exhibition.

- Sloan, D., Koh, C., 2007. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Boca Raton.
- Sloan, E.D., 1998. Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change. *Geological Society, London, Special Publications 137*, 31-50.
- Sloan, E.D., Fleyfel, F., 1991. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. *Aiche Journal 37*, 1281-1292.
- Sloan Jr, E.D., Koh, C.A., 2007a. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, Boca Raton.
- Sloan Jr, E.D., Koh, C.A., 2007b. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, Boca Raton.
- Snyder, G.T., Dickens, G.R., Castellini, D.G., 2007. Labile barite contents and dissolved barium concentrations on Blake Ridge: New perspectives on barium cycling above gas hydrate systems. *Journal of Geochemical Exploration 95*, 48-65.
- Solomon, E.A., Kastner, M., Jannasch, H., Robertson, G., Weinstein, Y., 2008. Dynamic fluid flow and chemical fluxes associated with a seafloor gas hydrate deposit on the northern Gulf of Mexico slope. *Earth and Planetary Science Letters 270*, 95-105.
- Soloviev, V., 2002. Global estimation of gas content in submarine gas hydrate accumulations., *43(47):648–661*.
- Soloviev, V., Ginsburg, G., 1994. Formation of submarine gas hydrates. *Bulletin of the of the Geological Society of Denmark 41*, 86-94.
- Soulet, G., Delaygue, G., Vallet-Coulomb, C., Böttcher, M.E., Sonzogni, C., Lericolais, G., Bard, E., 2010. Glacial hydrologic conditions in the Black Sea reconstructed using geochemical pore water profiles. *Earth and Planetary Science Letters 296*, 57-66.
- Soulet, G., Ménot, G., Garreta, V., Rostek, F., Zaragosi, S., Lericolais, G., Bard, E., 2011a. Black Sea “Lake” reservoir age evolution since the Last Glacial — Hydrologic and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters 308*, 245-258.
- Soulet, G., Ménot, G., Lericolais, G., Bard, E., 2011b. A revised calendar age for the last reconnection of the Black Sea to the global ocean. *Quaternary Science Reviews 30*, 1019-1026.
- Spence, G.D., Minshull, T., Fink, C., 1995. *Seismic Studies of Methane Gas Hydrate, offshore Vancouver Island*. 146, 163-174.
- Stackelberg, M.v., 1949. Feste Gashydrate. *Naturwissenschaften 36*, 327-333.
- Stern, L.A., Kirby, S.H., Circone, S., Durham, W.B., 2004. Scanning Electron Microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates. *American Mineralogist 89*, 1162-1175.
- Stoffers, P., Degens, E., 1978. Stratigraphy and Suggested Ages of Black Sea Sediments Cored during Leg 42B, in: Ross, D.A., Neprochnov, Y.P., et al. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*. Government Printing Office, Washington, p. 483e488.
- Stoffers, P., müller, p., 1972. Clay mineralogy of black sea sediments. *Sedimentology 18*, 113-121.

- Subramanian, S., Sloan, E.D., 2002. Trends in Vibrational Frequencies of Guests Trapped in Clathrate Hydrate Cages. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 4348-4355.
- Sultan, N., Cochonat, P., Foucher, J.P., Mienert, J., 2004. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability. *Marine Geology* 213, 379-401.
- Sum, A.K., Burruss, R.C., Sloan, E.D., 1997. Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 7371-7377.
- Sun, Y., Jiang, S., Li, S., Wang, X., Peng, S., 2021. Hydrate formation from clay bound water for CO<sub>2</sub> storage. *Chemical Engineering Journal* 406, 126872.
- Sun, Z., Santamarina, J.C., 2019. Grain-Displacive Gas Migration in Fine-Grained Sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 124, 2274-2285.
- Takeya, S., Hori, A., Hondoh, T., Uchida, T., 2000. Freezing-Memory Effect of Water on Nucleation of CO<sub>2</sub> Hydrate Crystals. *The Journal of Physical Chemistry B* 104, 4164-4168.
- Takeya, S., Udachin, K.A., Moudrakovski, I.L., Susilo, R., Ripmeester, J.A., 2010. Direct Space Methods for Powder X-ray Diffraction for Guest-Host Materials: Applications to Cage Occupancies and Guest Distributions in Clathrate Hydrates. *Journal of the American Chemical Society* 132, 524-531.
- Taleb, F., Garziglia, S., Sultan, N., 2018. Hydromechanical Properties of Gas Hydrate-Bearing Fine Sediments From In Situ Testing. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 123, 9615-9634.
- Terzariol, M., Park, J., Castro, G.M., Santamarina, J.C., 2020. Methane hydrate-bearing sediments: Pore habit and implications. *Marine and Petroleum Geology* 116, 104302.
- Terzariol, M., Sultan, N., Apprioual, R., Garziglia, S., 2021. Pore Habit of Gas in Gassy Sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 126.
- Tinivella, U., 1999. A method for estimating gas hydrate and free gas concentration in marine sediments. *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata* 40, 19-30.
- Torres, M., Kim, J.-H., Choi, J., Ryu, B.-J., Bahk, J.-J., Riedel, M., Collett, T., Hong, W.-L., Kastner, M., 2011. Occurrence of high salinity fluids asociated with massive near-seafloor gas hydrate deposits.
- Torres, M.E., Teichert, B.M.A., Tréhu, A.M., Borowski, W., Tomaru, H., 2004a. Relationship of pore water freshening to accretionary processes in the Cascadia margin: Fluid sources and gas hydrate abundance. *Geophysical Research Letters* 31.
- Torres, M.E., Wallmann, K., Tréhu, A.M., Bohrmann, G., Borowski, W.S., Tomaru, H., 2004b. Gas hydrate growth, methane transport, and chloride enrichment at the southern summit of Hydrate Ridge, Cascadia margin off Oregon. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 225-241.
- Tréhu, A.M., Long, P.E., Torres, M.E., Bohrmann, G., Rack, F.R., Collett, T.S., Goldberg, D.S., Milkov, A.V., Riedel, M., Schultheiss, P., Bangs, N.L., Barr, S.R., Borowski, W.S., Claypool, G.E., Delwiche, M.E., Dickens, G.R., Gracia, E., Guerin, G., Holland, M., Johnson, J.E., Lee, Y.J., Liu, C.S., Su, X., Teichert, B., Tomaru, H., Vanneste, M., Watanabe, M., Weinberger,

- J.L., 2004. Three-dimensional distribution of gas hydrate beneath southern Hydrate Ridge: constraints from ODP Leg 204. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 845-862.
- Tréhu, A.M., Ruppel, C.D., Holland, M., Dickens, G.R., Torres, M.E., Collett, T.S., Goldberg, D., Riedel, M., Schultheiss, P., 2006. Gas Hydrates in Marine Sediments: Lessons from Scientific Ocean Drilling. *Oceanography* 19, 124-142.
- Trofimuk, A., Cherskiy, N.V., Tsarev, V.P., 1975. the biogenic methane resources in the oceans. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 225.
- Tulk, C.A., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., 1999. Chemical and physical analysis of natural gas hydrate from the JAPRX/JNOC/GSC Mallik 2L-38 gas hydrate research well. *Bull. Geol. Surv. Can.* 544, 251-262.
- Tulk, C.A., Ripmeester, J.A., Klug, D.D., 2006. The Application of Raman Spectroscopy to the Study of Gas Hydrates. *Annals of the New York Academy of Sciences* 912, 859-872.
- Uchida, T., Ebinuma, T., Ishizaki, T., 1999a. Dissociation Condition Measurements of Methane Hydrate in Confined Small Pores of Porous Glass. *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 3659-3662.
- Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J., Narita, H., 2002a. Effects of Pore Sizes on Dissociation Temperatures and Pressures of Methane, Carbon Dioxide, and Propane Hydrates in Porous Media. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 820-826.
- Uchida, T., Hirano, T., Ebinuma, T., Narita, H., Gohara, K., Mae, S., Matsumoto, R., 1999b. Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates. *AIChE Journal* 45, 2641-2645.
- Uchida, T., Takeya, S., Chuvilin, E.M., Ohmura, R., Nagao, J., Yakushev, V.S., Istomin, V.A., Minagawa, H., Ebinuma, T., Narita, H., 2004. Decomposition of methane hydrates in sand, sandstone, clays, and glass beads. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 109.
- Uchida, T., Takeya, S., Kamata, Y., Ikeda, I.Y., Nagao, J., Ebinuma, T., Narita, H., Zatsepina, O., Buffett, B.A., 2002b. Spectroscopic Observations and Thermodynamic Calculations on Clathrate Hydrates of Mixed Gas Containing Methane and Ethane: Determination of Structure, Composition and Cage Occupancy. *The Journal of Physical Chemistry B* 106, 12426-12431.
- Ussler, W., Paull, C.K., 1995. Effects of ion exclusion and isotopic fractionation on pore water geochemistry during gas hydrate formation and decomposition. *Geo-Marine Letters* 15, 37-44.
- Ussler, W., Paull, C.K., 2001. Ion Exclusion Associated with Marine Gas Hydrate Deposits, *Natural Gas Hydrates: Occurrence, Distribution, and Detection*, pp. 41-51.
- Valentine, D.L., Blanton, D.C., Reeburgh, W.S., Kastner, M., 2001. Water column methane oxidation adjacent to an area of active hydrate dissociation, Eel river Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2633-2640.
- Vasilev, A., Dimitrov, L., 2002. Spatial and quantitative evaluation of the Black Sea gas hydrates. *Geologiya i Geofizika* 43, 672-684.

- Vasilev, A., Dimitrov, L., 2003. Model Evaluation of the Black Sea Gas Hydrates. *Comptes Rendus de l'Academie Bulgare des Sciences* 56, 15.
- Waals, J.H.v.d., Platteeuw, J.C., 1958. Clathrate Solutions, in: Prigogine, I. (Ed.), *Advances in Chemical Physics*, pp. 1-57.
- Waite, W., deMartin, B., Kirby, S., Pinkston, J., Ruppel, C., 2002. Thermal Conductivity Measurements in Porous Mixtures of Methane Hydrate and Quartz Sand. *Geophysical Research Letters - GEOPHYS RES LETT* 29.
- Waite, W.F., Ruppel, C.D., Boze, L.-G., Lorenson, T.D., Buczkowski, B.J., McMullen, K.Y., Kvenvolden, K.A., 2020. Preliminary global database of known and inferred gas hydrate locations: U.S. Geological Survey data release.
- Waite, W.F., Santamarina, J.C., Cortes, D.D., Dugan, B., Espinoza, D.N., Germaine, J., Jang, J., Jung, J.W., Kneafsey, T.J., Shin, H., Soga, K., Winters, W.J., Yun, T.-S., 2009. Physical properties of hydrate-bearing sediments. *Reviews of Geophysics* 47.
- Wallmann, K., Piñero, E., Burwicz, E., Haeckel, M., Hensen, C., Dale, A., Ruppel, L., 2012. The Global Inventory of Methane Hydrate in Marine Sediments: A Theoretical Approach. *Energies* 5.
- Wang, H., Qian, H., Gao, Y., Li, Y., 2020. Classification and physical characteristics of bound water in loess and its main clay minerals. *Engineering Geology* 265, 105394.
- Wang, P., Wang, S., Song, Y., Yang, M., 2017. Methane Hydrate Formation and Decomposition Properties During Gas Migration in Porous Medium. *Energy Procedia* 105, 4668-4673.
- Wang, S., Yang, M., Liu, W., Zhao, J., Song, Y., 2016. Investigation on the induction time of methane hydrate formation in porous media under quiescent conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 145.
- Wang, X.-H., Wang, Y.-F., Xie, Y., Sun, C.-Y., Chen, G.-J., 2019. Study on the decomposition conditions of gas hydrate in quartz sand-brine mixture systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 131, 247-253.
- Warrier, P., Khan, M.N., Srivastava, V., Maupin, C.M., Koh, C.A., 2016. Overview: Nucleation of clathrate hydrates. *The Journal of Chemical Physics* 145, 211705.
- Weaver, C.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. Ralph E. Grim. McGraw-Hill, New York, 1962. viii + 422 pp. Illus. \$12.50. *Science* 136, 870-871.
- Wei, J., Liang, J., Lu, J.a., Zhang, W., He, Y., 2019. Characteristics and dynamics of gas hydrate systems in the northwestern South China Sea - Results of the fifth gas hydrate drilling expedition. *Marine and Petroleum Geology* 110, 287-298.
- Wei, J., Pape, T., Sultan, N., Colliat, J.-L., Himmler, T., Ruffine, L., de Prunelé, A., Dennielou, B., Garziglia, S., Marsset, T., Peters, C.A., Rabiou, A., Bohrmann, G., 2015. Gas hydrate distributions in sediments of pockmarks from the Nigerian margin – Results and interpretation from shallow drilling. *Marine and Petroleum Geology* 59, 359-370.

- Weil, R., Brady, N., 2017. *The Nature and Properties of Soils*. 15th edition.
- Wellsbury, P., Goodman, K., Cragg, B.A., Parkes, R.J., 2000. The geomicrobiology of deep marine sediments from Blake Ridge containing methane hydrate (Sites 994, 995, and 997).
- Wentworth, C.K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology* 30, 377-392.
- Whiticar, M., Hovland, M., Kastner, M., Sample, J., 1995. Organic Geochemistry of Gases, Fluids, and Hydrates at the Cascadia Accretionary Margin. *Proc Integr Ocean Drill Program* 146.
- 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., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 693-709.
- Wopenka, B., Pasteris, J.D., 1987. Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. *Analytical Chemistry* 59, 2165-2170.
- Xu, W., 2004. Modeling dynamic marine gas hydrate systems. *American Mineralogist* 89, 1271-1279.
- Xu, W., Ruppel, C., 1999. Predicting the occurrence, distribution, and evolution of methane gas hydrate in porous marine sediments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104, 5081-5095.
- Yakushev, V.S., 2019. Experimental Modeling of Methane Hydrate Formation and Decomposition in Wet Heavy Clays in Arctic Regions. *Geosciences* 9, 13.
- Yamamoto, K., Wang, X.X., Tamaki, M., Suzuki, K., 2019. The second offshore production of methane hydrate in the Nankai Trough and gas production behavior from a heterogeneous methane hydrate reservoir. *RSC Advances* 9, 25987-26013.
- Ye, Y.-g., Liu, C., 2013. *Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications*. Springer Berlin, Heidelberg.
- Yefremova, A.G., Zhizhchenko, B.P., 1974. Gas hydrate occurrences in offshore deposit. *DAN SSSR* 481 (Proceedings of the USSR Academy of Sciences) 214, 1179-1181.
- Yeon, S.-H., Seol, J., Koh, D.-Y., Seo, Y.-j., Park, K.-P., Huh, D.-G., Lee, J., Lee, H., 2011. Abnormal methane occupancy of natural gas hydrates in deep sea floor sediments. *Energy & Environmental Science* 4, 421-424.
- Yin, Z., Khurana, M., Tan, H.K., Linga, P., 2018. A review of gas hydrate growth kinetic models. *Chemical Engineering Journal* 342, 9-29.
- Yoshinaga, M.Y., Holler, T., Goldhammer, T., Wegener, G., Pohlman, J.W., Brunner, B., Kuypers, M.M.M., Hinrichs, K.-U., Elvert, M., 2014. Carbon isotope equilibration during sulphate-limited anaerobic oxidation of methane. *Nature Geoscience* 7, 190-194.

- You, K., Flemings, P.B., Malinverno, A., Collett, T.S., Darnell, K., 2019. Mechanisms of Methane Hydrate Formation in Geological Systems. *Reviews of Geophysics* 57, 1146-1196.
- Youd, T., 1972. Factors Controlling Maximum and Minimum Densities of Sands. *ASTM Special Technical Publication* 523, 98-112.
- Yuan, T., Spence, G.D., Hyndman, R.D., Minshull, T.A., Singh, S.C., 1999. Seismic velocity studies of a gas hydrate bottom-simulating reflector on the northern Cascadia continental margin: Amplitude modeling and full waveform inversion. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104, 1179-1191.
- Yun, T.S., Francisca, F.M., Santamarina, J.C., Ruppel, C., 2005. Compressional and shear wave velocities in uncemented sediment containing gas hydrate. *Geophysical Research Letters* 32.
- Zander, T., Haeckel, M., Berndt, C., Chi, W.-C., Klaucke, I., Bialas, J., Klaeschen, D., Koch, S., Atgin, O., 2017. On the origin of multiple BSRs in the Danube deep-sea fan, Black Sea. *Earth and Planetary Science Letters* 462, 15-25.
- Zander, T., Haeckel, M., Klaucke, I., Bialas, J., Klaeschen, D., Papenberg, C., Pape, T., Berndt, C., Bohrmann, G., 2020. New insights into geology and geochemistry of the Kerch seep area in the Black Sea. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104162.
- Zatsepina, O.Y., Buffett, B.A., 1998. Thermodynamic conditions for the stability of gas hydrate in the seafloor. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 103, 24127-24139.
- Zeng, H., Zhang, Y., Zhang, L., Chen, Z., Li, X., 2022. Effects of the NaCl Concentration and Montmorillonite Content on Formation Kinetics of Methane Hydrate. *Journal of Marine Science and Engineering* 10, 548.
- Zhang, L., Xu, S., Li, X., Zhang, Y., Yang, R., Ouyang, Q., Ren, S., 2017. Reaction Kinetic Characteristics and Model of Methane Hydrate Formation in Porous Media. *Energy & Fuels* 31, 8548-8559.

## Etude géochimique d'hydrates de gaz sédimentaires : impact de la matrice sur les mécanismes de formation et la capacité de stockage en gaz, et application au système à hydrates du secteur Roumain de la mer Noire

**Résumé :** Les hydrates de gaz naturels se trouvent dans le pergélisol des régions polaires et dans les sédiments marins le long des marges continentales. Ils représentent le plus important réservoir de méthane sur terre en raison de leur grande capacité de stockage en gaz. Les préoccupations environnementales concernant ces composés naturels ont trait à la quantité de méthane qu'ils peuvent libérer et à son devenir. Une connaissance approfondie des processus de formation des hydrates dans leurs environnements sédimentaires naturels, est essentielle pour apporter des réponses fiables à cet enjeu. A l'instar de la majorité des systèmes naturels, les hydrates de la marge continentale Roumaine de la mer Noire sont hébergés par des sédiments argileux. Cependant, les mécanismes de formation des hydrates dans ces matrices complexes restent encore mal compris. Par ailleurs, les récentes études dans ce secteur que la décomposition actuelle des hydrates entraîne l'émission de méthane dans la colonne d'eau. Ce projet doctoral propose d'améliorer notre compréhension sur les processus de distribution des hydrates de gaz dans les sédiments argileux du secteur Roumain, et d'évaluer la quantité de méthane stocké dans ces accumulations. Pour cela, Il se base sur une approche pluridisciplinaire et multi-échelles. La formation d'hydrates de méthane a été réalisée en laboratoire en reproduisant au mieux les conditions naturelles de la Mer Noire. Les résultats ont montré que la teneur en argile et sa nature affectent de manière significative la cinétique de formation des hydrates ainsi que leur morphologie. Des analyses fines par spectroscopie Raman, d'échantillons d'hydrates synthétiques et naturels collectés en mer Noire, ont mis en évidence l'influence de la minéralogie des sédiments sur le taux de remplissage du méthane dans les cages des hydrates, et donc sur la capacité de ces derniers à stocker du gaz. De plus, des analyses géochimiques réalisées sur les eaux interstitielles prélevées sur des carottes de la zone d'étude, ont permis d'étudier les processus géochimiques impliquant le méthane et leurs relations avec la distribution des hydrates de gaz. La synthèse de tous ces résultats ont conduit à une meilleure compréhension de la dynamique du système étudié et à l'estimation du volume de gaz piégé dans les hydrates du secteur Roumain.

**Mots clés :** Hydrates de méthane, sédiment/argiles, expérimentations haute-pression, spectroscopie Raman, capacité de stockage, analyses géochimiques, mer Noire

Geochemical study of hydrate-bearing sediments: Impacts of the sediment on the formation mechanisms and the gas storage capacity, and application to the hydrate system of the Romanian sector of the Black Sea.

**Abstract:** Natural gas hydrates are widely distributed in both the permafrost regions and marine sediments along the continental margins. They represent the largest methane reservoir on earth because of their high gas storage capacity. Societal and environmental concerns surrounding these natural compounds pertain to the amount of methane they may release and its fate. In-depth knowledge of hydrate formation processes in their natural sedimentary environment are essential to provide reliable answers to these questions. Like most of natural systems, hydrates deposits of the Romanian margin of the Black Sea are hosted by clayey sediments. However, the mechanisms of hydrate formation in such complex matrices are still poorly understood. Moreover, recent studies in this area showed that a progressive influx of salt water into the sediments, triggered the destabilization of shallow gas hydrates, releasing methane in the water column. This PhD project proposes to improve our understanding of the distribution processes of gas hydrates in the clayey sediments of the Romanian sector, and to assess the amount of methane stored in these accumulations. It is based on a multidisciplinary and multiscale approach. Methane hydrates formation was carried out in laboratory by reproducing as well as possible natural conditions of the Black Sea (sediment mineralogy and water saturation). The results showed that clay content and clay mineralogy significantly affect the kinetics of hydrate formation as well as the hydrate morphology. Fine analyses by Raman spectroscopy, of both synthetic and natural hydrate samples collected in the Black Sea, highlighted the influence of sediment mineralogy on the cage occupancy of hydrates, and thus on their gas storage capacity. In addition, geochemical analyses of pore waters collected from cores in the study area have allowed the study of geochemical processes involving methane and their interplays with the distribution of gas hydrates. The synthesis of all these results led to a better understanding of the dynamics of the studied system and to the estimation of the volume of gas trapped in hydrates deposit of the Romanian sector.

**Keywords:** Methane hydrates, sediment/clays, high pressure experiments, Raman spectroscopy, storage capacity, geochemical analyses, Black Sea