

LE MÉTHANE ET LE DESTIN DE LA TERRE

Les hydrates de méthane :
rêve ou cauchemar ?

**Gérard LAMBERT, Jérôme CHAPPELLAZ,
Jean-Paul FOUCHER et Gilles RAMSTEIN**

Préface de Édouard BARD



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Illustration de couverture : Jérôme Lo Monaco.

Illustrations : Marion Solvit.

Imprimé en France

ISBN : 2-86883-829-4

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droits ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2006

Sommaire

Préface	5
1. Introduction	11
<i>Encart 1. Clathrates</i>	14
2. Les hydrates de méthane en milieu océanique	17
I. Histoire succincte d'une découverte	17
<i>Encart 2. Le projet européen HYDRATECH</i>	22
II. Chantier international de Blake Ridge	26
III. Hydrates de gaz d'origine thermique.....	30
IV. Inventaire des hydrates de méthane à la surface de la Terre	30
3. Les émissions de méthane en milieu marin	35
I. Étude d'un volcan de boue sous-marin.....	36
II. Dégazages d'hydrates : les évidences dans les sédiments marins	37
4. Les hydrates de méthane du permafrost	45
I. Description générale du champ Mallik 2L-38	48
II. Géochimie des hydrates de méthane du site de Mallik	49
III. Inventaire des hydrates de méthane du permafrost	49
5. Rappels sur l'effet de serre	51
I. Équilibre radiatif et effet de serre.....	51
II. Mécanisme de l'effet de serre.....	55
III. Gaz à effet de serre	56
IV. Nuages et aérosols.....	59
V. Autres planètes du système solaire	60
VI. Modifications de l'équilibre radiatif.....	62
VII. Actions humaines.....	63

6. Le cycle actuel du méthane	67
I. Évolution de la concentration atmosphérique du méthane.....	67
II. Modes d'élimination du méthane de l'atmosphère.....	70
<i>Encart 3. Principales réactions entre C, H, O et N</i>	71
III. Sources de méthane.....	73
<i>Encart 4. Le fractionnement isotopique</i>	83
IV. Bilan du méthane dans les années 1990.....	85
7. Le rôle des hydrates de méthane dans les cycles glaciaires-interglaciaires	89
I. Cycles glaciaires-interglaciaires.....	89
II. Variations du méthane atmosphérique au cours des dernières centaines de milliers d'années.....	92
<i>Encart 5. Processus de formation des bulles d'air dans la glace</i>	96
III. Différents mécanismes potentiellement responsables des variations glaciaires-interglaciaires du méthane.....	102
IV. Dégazages d'hydrates : ce qui est possible et impossible d'après les enregistrements dans la glace.....	108
V. Ce qui est nécessaire pour clore le débat.....	111
8. Le rôle du méthane dans l'histoire de la Terre : les climats avant le Quaternaire	115
I. Rôle du méthane durant les premiers milliards d'années de la Terre.....	115
<i>Encart 6. L'atmosphère de Titan</i>	119
II. Transition d'une atmosphère anoxique riche en méthane à une atmosphère oxydante.....	120
III. Des bouffées de méthane qui auraient pu affecter le climat à l'échelle globale ?.....	121
IV. Conclusion.....	130
9. Les hydrates de méthane, source potentielle d'énergie	131
I. Contexte.....	131
II. Estimation du réservoir d'hydrates.....	133
III. Perspectives d'exploitation.....	133
10. Conclusion	137
Bibliographie	143
Remerciements	153

Préface

Incolore et inodore, le méthane est néanmoins le pire et le meilleur des gaz ! Nous utilisons ce composé tous les jours sous sa forme bénéfique, le gaz naturel. Celui-ci fournit une bonne part de l'énergie pour nos industries, ainsi que pour le chauffage domestique, la cuisson de nos aliments et, dans certains cas, la propulsion de nos automobiles. Au plan mondial, plus de 20 % de l'électricité est issue de la combustion du gaz naturel, et cette part ne cesse d'augmenter. En comparaison avec le pétrole et le charbon, le méthane est beaucoup plus propre car, pour produire une quantité d'énergie donnée, sa combustion rejette moins de gaz carbonique et ne produit quasiment pas de polluants comme les poussières et les oxydes d'azote ou de soufre.

Mais le méthane est aussi un gaz qui fait peur. Produit naturellement lors de la décomposition de matière organique en absence d'oxygène dans les milieux humides, le méthane est responsable du phénomène de feu follet. Fréquente dans les zones marécageuses et les cimetières, il s'agit d'une combustion spontanée avec le phosphore, donnant des lueurs erratiques, parfois

jaunes, d'autres fois bleues ou rouges, qui voltigent dans l'air à peu de distance du sol. En 1776, des émanations gazeuses sur les berges du lac Majeur avaient déjà permis à Alessandro Volta (1745-1827) de séparer un peu de méthane et de montrer expérimentalement que ce « gaz des marais » qu'il découvrait, était particulièrement inflammable. Volta avait même alors conçu un pistolet fonctionnant au méthane !

Il n'y a malheureusement pas que les farfadets qui jouent des tours aux humains. Le méthane, c'est aussi le grisou responsable d'explosions meurtrières dans les galeries de mines de charbon. Le méthane présente un autre danger, moins violent sur le moment mais plus inquiétant et dangereux pour le futur de notre planète. Comme la vapeur d'eau et le gaz carbonique, le méthane absorbe les rayons infrarouges et participe donc à l'effet de serre naturel qui régule le climat de la Terre. Pourtant, la proportion de méthane dans l'atmosphère est seulement d'un millionième. Ce chiffre peut paraître insignifiant, mais il faut rappeler que la conformation tétraédrique de la molécule de méthane lui laisse plus de latitude pour vibrer que la molécule linéaire de gaz carbonique, dont la concentration atmosphérique est plus élevée de deux ordres de grandeur. Ainsi, à quantité égale, le méthane absorbe beaucoup plus de rayonnement infrarouge que le gaz carbonique.

Dans l'imaginaire du public et des média, l'action de l'homme sur l'effet de serre est synonyme d'augmentation de la teneur atmosphérique en gaz carbonique. Ce gaz a effectivement augmenté de près de 40 % depuis le XIX^e siècle. Il ne faudrait cependant pas oublier que le méthane a presque triplé au cours de la même période. Aujourd'hui, ses émissions d'origine anthropique sont même devenues plus importantes que les émissions naturelles. Parmi les sources liées à l'activité humaine, on peut souligner la combustion de carbones fossiles et de biomasse, les rizières, l'élevage, les fuites industrielles et les décharges d'ordures.

Suite à la révolution industrielle, le méthane a été à l'origine d'une perturbation radiative équivalant au tiers de celle du gaz carbonique. Mais des effets indirects s'ajoutent : le méthane est en effet oxydé dans l'atmosphère, ce qui entraîne une augmentation de la teneur en vapeur d'eau dans la haute atmosphère, et donc un accroissement de l'effet de serre. Dans la basse atmosphère, les réactions détruisant le méthane conduisent à une augmentation de la teneur en ozone. Si l'on inclut ces effets indirects, le méthane serait responsable d'un forçage radiatif moitié de celui du gaz carbonique. Certains spécialistes estiment donc que les stratégies de lutte contre l'émission des gaz à effet de serre devraient être davantage axées sur le méthane.

Il reste néanmoins beaucoup d'incertitudes et de controverses au sujet du méthane. C'est d'ailleurs ce qui excite les scientifiques s'intéressant au sujet. Par exemple, on ne sait pas encore expliquer quantitativement la stagnation de la teneur en méthane observée depuis environ sept ans. Quelles sont les raisons naturelles ou anthropiques de ce brusque virage ? Un problème similaire se pose quant à l'évolution de la teneur en méthane au cours des dix derniers millénaires. L'optimum chaud et humide du début de cette période, appelée l'Holocène, a été suivi d'une baisse de la teneur atmosphérique en méthane jusqu'à environ 5 000 ans avant l'actuel, pour se poursuivre par une augmentation jusqu'à la même teneur maximale atteinte voici dix millénaires. Pour la plupart des spécialistes, il s'agit de fluctuations naturelles liées à l'histoire complexe des sources et des « puits » de méthane. Pour certains, il s'agirait de l'impact sur l'atmosphère des premières sociétés humaines fondées sur l'agriculture, notamment des premières rizières inondées dans le sud de la Chine. L'Anthropocène n'aurait donc pas attendu la révolution industrielle, mais aurait débuté dès la révolution néolithique !

D'autres incertitudes concernent l'estimation du stock et le devenir du méthane « congelé » sous la forme d'hydrates de gaz.

Dans ces fameux clathrates, qui se forment à haute pression et basse température, les molécules d'eau s'organisent en une sorte de cage où se loge le méthane produit principalement par des bactéries. Le calcul thermodynamique ainsi que les travaux expérimentaux indiquent que cet édifice cristallin se déstabilise facilement si la température s'élève ou si la pression diminue, libérant le méthane gazeux. Les compagnies pétrolières et minières s'intéressent donc de près à ces gisements d'hydrocarbures gelés dont l'exploitation pourrait devenir rentable avec la raréfaction du pétrole. Les pétroliers connaissent d'ailleurs bien les conditions de formation et de déstabilisation des clathrates, car ces composés peuvent obstruer les pipelines situés dans les régions froides comme en Alaska et en Sibérie.

Au cours de sa longue histoire géologique, la Terre a subi de nombreux refroidissements et réchauffements, quelquefois brutaux et éphémères. Certaines de ces variations n'auraient-elles pas été causées par la déstabilisation des énormes volumes d'hydrates de méthane stockés dans les sédiments marins ou les pergélisols ? Ces questions vont bien au-delà de leur intérêt purement académique. En effet, quel sera l'effet du réchauffement mondial, actuel et futur, sur les hydrates de méthane qui représentent environ mille fois la quantité présente dans l'atmosphère ? Il ne faut cependant pas verser dans un catastrophisme excessif car les hydrates ne sont pas tous proches des conditions thermodynamiques de déstabilisation. De plus, si elles étaient atteintes, on ignore encore quelle fraction de méthane rejoindrait vraiment l'atmosphère. Une partie serait en effet oxydée en gaz carbonique avant de se diluer dans l'atmosphère qui en contient déjà beaucoup.

Pour faire le point sur le rôle du méthane et de ses hydrates sur le climat de la Terre, il fallait réunir des compétences multiples et faire preuve de talent afin de mettre en lumière les grands principes sans se perdre dans les détails d'une littérature très abondante

sur le sujet. Gérard Lambert, spécialiste de la chimie de l'atmosphère et vulgarisateur reconnu, a réussi ce tour de force en s'alliant aux meilleurs chercheurs français, Jérôme Chappellaz, Jean-Paul Foucher et Gilles Ramstein, qui s'intéressent au méthane dans les glaces polaires, les sédiments et les modèles numériques de l'atmosphère. Sans céder à la démagogie de la simplicité et en ne masquant pas les incertitudes actuelles, ce livre permettra au lecteur de compléter son opinion sur deux des plus grands problèmes de notre temps : le devenir du climat de la Terre et l'approvisionnement en énergie de notre société mondialisée.

Édouard BARD,
professeur au Collège de France,
titulaire de la chaire de l'évolution
du climat et de l'océan

Introduction

Le méthane forme avec l'eau un composé du type « clathrates ». Ce terme, dérivé du grec κλειθρον (fermeture), vient du latin « clathratus » qui désigne un « réseau réticulé », en fait une espèce de cage. De fait, les molécules de méthane, CH_4 , sont englobées dans les interstices de cristaux analogues à la glace. L'hydrate de méthane se présente donc sous forme d'un solide cristallin blanc contenant environ 13 % de méthane, soit environ 164 fois son volume solide.

Les hydrates de méthane sont stables dans certaines conditions à basse température et forte pression : typiquement des dizaines ou des centaines de bars. Ces conditions se rencontrent dans le sous-sol des régions gelées en permanence (permafrost) et dans les sédiments du fond des océans. Tenu dans la main sur le pont du bateau qui a permis son prélèvement, le glaçon d'hydrate de méthane fond en perdant son eau. Il libère du gaz en quantité suffisante pour prendre feu à l'approche d'une allumette (cf. cahier central).

La quantité de méthane stockée sous forme d'hydrates de méthane est difficile à évaluer, mais de nombreuses études ont

conclu à l'existence de réservoirs de plusieurs dizaines de milliers de milliards de tonnes. En 1988 Kvenvolden a admis une valeur intermédiaire entre les estimations les plus hautes et les plus faibles de quelques 10×10^{12} tonnes. Milkov (2004) a corrigé cette valeur et proposé entre 0,5 et $2,5 \times 10^{12}$ tonnes pour le contenu des sédiments, et nettement moins pour le permafrost.

Ce fantastique réservoir de méthane pourrait éventuellement compenser la diminution progressive des réserves exploitables de pétrole et de gaz naturel qui sont d'un ordre de grandeur comparable. En revanche, la déstabilisation plus ou moins brutale du réservoir d'hydrates de méthane aboutirait à injecter dans l'atmosphère une quantité de méthane, capable de bouleverser le climat.

En effet, troisième des gaz à effet de serre, après la vapeur d'eau (H_2O) et le gaz carbonique (CO_2), le méthane (CH_4), dont la concentration atmosphérique est voisine de celle du krypton, est celui qui a vu cette dernière augmenter le plus vite à l'ère industrielle. Elle est récemment passée depuis le début du XIX^e siècle de 0,7 à 1,7 ppmv (parties par million en volume) quand le gaz carbonique augmentait de 280 à 380 ppmv. Cet accroissement résulte essentiellement de l'augmentation des sources de méthane dues aux activités humaines, qui représentent actuellement environ les deux tiers des 500 millions de tonnes émises chaque année. Ce sont principalement (mais non exclusivement) les rizières et les bovins qui en sont responsables. La masse du méthane présent dans l'atmosphère atteint donc désormais près de 5 milliards de tonnes (5×10^9 tonnes), ce qui n'est que le millième du réservoir de gaz stocké sous forme d'hydrates.

Un relargage dans l'atmosphère de tout ce méthane conduirait à des concentrations atmosphériques de quelque 0,1 %. On atteindrait probablement localement des concentrations des dizaines de fois plus grandes, donc proches de la valeur d'ignition de 6 %. (C'est d'ailleurs un phénomène que l'on observe localement de temps en temps.) L'oxydation de ce méthane consommerait 1 % de

l'oxygène de l'air, ce qui perturberait nombre de processus de respiration. L'eau produite serait équivalente à la quantité de vapeur actuellement présente dans l'atmosphère. Elle représenterait une hauteur de pluie de 20 mm à l'échelle de toute la Terre, mais évidemment beaucoup plus dans certaines régions. Enfin, l'oxydation de ce méthane triplerait la teneur actuelle du gaz carbonique. L'augmentation de l'effet de serre due au méthane émis ainsi qu'à la vapeur d'eau et au gaz carbonique produits secondairement serait si importante que ses effets climatiques seraient incalculables et immédiats, aboutissant probablement à de gigantesques incendies avec renforcement encore du gaz carbonique, mais aussi émission d'épaisses fumées capables de déclencher l'équivalent d'un « hiver nucléaire ».

La question qui se pose alors est de savoir dans quelle mesure le réchauffement climatique actuel pourrait entraîner la déstabilisation d'une partie (même infime) du réservoir d'hydrates de méthane, et quelles en pourraient être les conséquences.

Bien entendu on peut raisonnablement douter de catastrophes de cette ampleur, mais il faut admettre qu'un dégagement très partiel du réservoir d'hydrates de méthane pourrait déjà avoir des conséquences significatives. C'est notamment ce qui a été considéré par Kennett *et al.* qui y voient une explication de la succession des derniers épisodes glaciaires et interglaciaires. D'autres auteurs ont supposé qu'un processus de ce type pourrait rendre compte des extinctions du Permien, qui ont fait disparaître 95 % des espèces vivantes il y a 245 millions d'années. Ces hypothèses, qui donnent un éclairage bien différent à l'histoire de la Terre, méritent évidemment d'être discutées.

En définitive, que faut-il conclure de l'existence sous nos pieds d'un formidable réservoir de méthane, proche de l'instabilité ? S'agit-il du rêve d'une source de combustible qui éloignerait d'un siècle le spectre de la pénurie ? Ou devons-nous redouter le cauchemar d'une catastrophe climatique cataclysmale ?

L'ambition de cette monographie est de nous apporter quelques éléments de réponse.

Encart 1

Clathrates (d'après José Teixeira)

Les clathrates sont des substances solides formées par des cages de molécules d'eau (« *host* ») qui contiennent une ou plusieurs molécules hydrophobes (« *guest* »). Ces substances font partie de la vaste classe des composés d'inclusion.

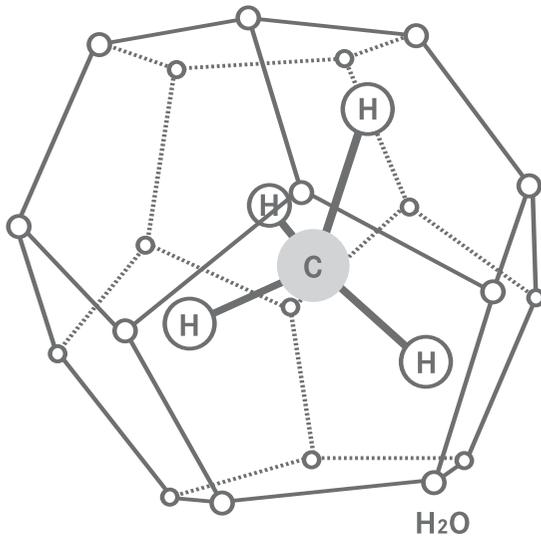
Les clathrates se forment facilement dès que certains atomes ou molécules hydrophobes (gaz rares, alcanes, molécules organiques) sont présents en grande concentration et au contact avec l'eau. Parmi eux, les hydrates se forment naturellement et en grande quantité, en particulier avec le méthane (CH_4). Le point de fusion des clathrates est souvent supérieur à 0°C .

Les structures clathrates sont stables uniquement grâce à la présence des molécules qui remplissent les cavités, malgré l'interaction faible entre les molécules d'eau et les molécules hydrophobes et qui reste l'objet d'études fondamentales. Les molécules d'eau qui forment les cages sont fortement liées par des liaisons hydrogène qui constituent un réseau de cages polyédriques qui remplissent totalement l'espace en une structure compacte (fig. 1.1)

La structure du réseau de molécules d'eau est imposée par la taille de la molécule qui occupe les cavités. À quelques exceptions près (composés de brome, amines, composés stœchiométriques), les clathrates se classent, en ce qui concerne la structure cristalline, en deux groupes, dénommés I et II :

- les *clathrates de type I* hébergent des molécules M dont le diamètre ne dépasse pas $5,3 \text{ \AA}$. Il y a alors six à huit molécules d'eau pour une molécule M. Les hydrates de méthane appartiennent à cette catégorie ;
- les *clathrates de type II* hébergent des molécules de diamètre compris entre $5,3$ et $6,6 \text{ \AA}$. Le nombre de molécules d'eau par molécule M est alors égal à 17.

Dans la structure du type I, la maille élémentaire est formée par 6 grandes cellules de forme ellipsoïdale et 2 cellules sphériques plus petites, chacune occupée par une molécule CH_4 . Le paramètre de maille est $a = 11,83 \text{ \AA}$ (voir ci-après).



1.1 Structure d'un hydrate de méthane. La molécule de CH_4 est emprisonnée à l'intérieur d'une cage de clathrate de type I formée de molécules d'eau H_2O .

Pourtant, certaines propriétés structurales des clathrates ont des points en commun avec les verres :

- maille élémentaire de grande dimension (dans un verre, elle serait infinie), avec jusqu'à 34 fois plus de molécules d'eau qu'il n'y en a dans la maille élémentaire de la glace hexagonale ;
- absence d'ordre à grande distance en ce qui concerne l'orientation des molécules d'eau ;
- absence d'ordre à longue distance en ce qui concerne les molécules se trouvant à l'intérieur des cavités.

Presque toutes les propriétés thermodynamiques des clathrates sont identiques à celles de l'eau, sauf la conductivité thermique qui est anormalement basse et a une dépendance de la température analogue à celle des verres. Pour cette propriété, c'est donc le désordre de position du CH_4 qui prime sur la cristallinité de la structure des seules molécules d'eau. En fait, la valeur anormalement basse de la conductivité thermique peut s'expliquer par la diffusion résonante des phonons acoustiques due aux vibrations des molécules de CH_4 dans les cages.

Structure des clathrates de type I : groupe d'espace : $Pm\bar{3}n$

La maille élémentaire est formée de deux dodécaèdres de faces pentagonales et de six cages tétraédriques. Les molécules d'eau se trouvent en 3 positions :

I : 6 oxygènes en positions de symétrie $\bar{4}2m$ liés à quatre oxygènes de type III.

II : 16 oxygènes en positions de symétrie ternaire (3) liés à trois oxygènes de type III et un de type II.

III : 24 oxygènes (symétrie m) liés à deux oxygènes de type II, un de type I et un de type III.

Il y a quatre différentes distances entre atomes d'oxygène : 2,766 ; 2,776 ; 2,811 et 2,844 Å, et 8 angles O-O-O compris entre 105,5° et 124,3°. Il en résulte que la densité du réseau formé par les molécules d'eau est égale à 0,7905 g.cm⁻³.

Dans chacune des deux formes I et II de clathrates, chaque molécule d'eau forme trois liaisons hydrogène avec trois autres molécules d'eau de la même cage et une quatrième liaison hydrogène avec une molécule à l'extérieur de la cage. Cette liaison a l'orientation d'une ligne reliant la molécule au centre de la cage.

Les hydrates de méthane en milieu océanique

I | Histoire succincte d'une découverte

1. Premiers travaux

On admet que ce sont les géologues russes Yefremova et Zhizhchznko qui ont observé les premiers des hydrates de gaz océaniques, ou du moins en ont rapporté l'observation. Dans un rapport publié en 1974, ces auteurs décrivent des « cristaux microscopiques » d'hydrate de méthane sous-marin présents dans les interstices d'une carotte sédimentaire prélevée en mer Noire, au pied de la pente continentale de la Crimée, à une profondeur de 1 950 m (campagne du Moskovsky Universitet de 1972). Les hydrates n'y sont observés que très ponctuellement le long d'une carotte, à environ 6 m sous le fond de la mer.

Le site de la découverte, le bassin de Sorokin, a fait l'objet de plusieurs campagnes de prélèvements dans les années 1980, avant