

La glace en flammes – Les émissions de méthane dans l'atmosphère

Une menace du fond des mers?

Les marins du temps jadis parlaient souvent d'icebergs en flammes. Longtemps qualifiés de superstition, leur existence a enfin été prouvée vers la fin du siècle dernier. Ces icebergs sont constitués d'hydrate de méthane, un mélange de glace et de méthane déposé dans les sédiments marins. De temps à autre, des blocs de grande taille se détachent et parviennent à la surface de la mer. Si par aventure, ils sont touchés par un éclair lors d'un orage, ils se mettent à brûler et ressemblent à s'y méprendre à de la glace en flammes. On considère que près de 10 000 milliards de tonnes de méthane sont immobilisées sous la forme d'hydrate de gaz dans les sédiments des mers du monde. Dans le cadre du projet européen CRIMEA, l'EAWAG étudie les réserves de méthane de la mer Noire.

L'hydrate de méthane ressemble à s'y méprendre à de la glace ordinaire. Il se décompose à l'air, ne laissant de lui-même qu'une simple flaque d'eau. Le mélange gelé d'eau et de méthane appartient à la famille des hydrates de gaz (voir encadré et Fig. 1) et se rencontre principalement dans les sédiments marins et dans les pergélisols polaires. On trouve des gisements particulièrement vastes d'hydrate de méthane sur les talus continentaux des océans, entre 500 et 2000 m de profondeur [1]. Suite à des séismes sous-marins, les hydrates de méthane enfermés dans les sédiments pourraient être libérés vers la surface ce qui entraînerait une libération massive de méthane dans l'atmosphère. Etant donné que le méthane est un gaz à effet de serre encore plus puissant que le dioxyde de carbone (voir encadré), un tel événement aurait des conséquences dramatiques sur le climat. Tout laisse à penser qu'une telle catastrophe se serait déjà produite il y a 55 millions d'années, entraînant effectivement un réchauffement du climat [2].

Les sources de méthane de la mer Noire

Mais même un changement assez faible des conditions environnementales, comme par exemple un léger réchauffement de l'eau de mer en profondeur ou une modification des conditions de pression suite à des variations du niveau de la mer, peut lui aussi provo-

quer une libération du méthane contenu dans l'hydrate de méthane. Ce processus ne saurait être négligé si on considère que la concentration atmosphérique en méthane a doublé au cours des 150 dernières années et qu'elle se situe actuellement à 1,7 ppm (ppm = parts par million; donc 1,7 parts de méthane pour un million de parts d'air). Mais il existe en dehors des gisements d'hydrate de méthane d'autres sources sous-marines qui contribuent à une augmentation de la concentration atmosphérique en méthane. Elles résultent des processus microbiens et

géochimiques qui génèrent du méthane dans les sédiments.

On recense jusqu'à ce jour dans la partie nord-ouest de la mer Noire plus de mille sources actives de méthane. Celles-ci sont identifiées en surface par des méthodes hydroacoustiques visualisant les bulles produites par la source. Rien qu'au cours des sorties en mer effectuées dans le cadre du projet CRIMEA, quelque 2800 sources supplémentaires ont été découvertes. Des mesures de flux de méthane effectuées dans la partie géorgienne du plateau continental de la mer Noire ont montré qu'entre 0,7 à 7,0 l de méthane étaient libérés par m² et par jour. Si on extrapole ces résultats à toute la surface de la mer Noire, on peut estimer à environ 70 000 tonnes la quantité de méthane libérée chaque année dans l'atmosphère. On ignore encore toutefois ce qu'il advient du méthane au cours de sa remontée de la colonne d'eau.

Le projet CRIMEA

C'est l'une des questions auxquelles les équipes de recherche de dix instituts et universités européens, dont l'EAWAG, tentent d'apporter une réponse dans le cadre du

Les hydrates de gaz

Définition, distribution, formation

Les hydrates de gaz sont des substances cristallines non stœchiométriques formées de gaz et d'eau. Les molécules d'eau forment des structures en forme de cage dans lesquelles sont enfermées les molécules de gaz (Fig. 1). C'est pour cela que les hydrates de gaz sont également appelés clathrates (du latin clatratus = cage). On recense cinq différentes formes de cages. Les hydrates de méthane représentent 90% des hydrates de gaz naturel. Les autres types connus sont des hydrates de dioxyde de carbone ou d'hydrogène sulfuré. L'hydrate de méthane se forme à basse température et à forte pression. Le méthane nécessaire à sa formation provient de la dégradation anaérobie de la matière organique par les microorganismes. A la longue, il ne peut y avoir formation de grandes quantités d'hydrates de méthane que si ces processus de biodégradation se produisent continuellement.

L'énergie du futur?

Les hydrates de gaz stockent à eux seuls nettement plus d'énergie que l'ensemble des réserves de gaz naturel, de charbon et de pétrole de la planète. Ils représentent donc à ce titre une source potentielle d'énergie pour l'avenir. Les problèmes techniques liés à la prospection du méthane des clathrates sont cependant loin d'être résolus et ces questions occuperont encore les technologues pendant un certain nombre d'années. Si on aboutissait un jour à une exploitation à l'échelle industrielle, il faudrait toutefois garder à l'esprit que la combustion du méthane s'accompagne d'une libération de dioxyde de carbone, le gaz à effet de serre numéro 1 (avec la vapeur d'eau).

projet CRIMEA («Contribution of high intensity gas seeps in the Black Sea to methane emission to the atmosphere»). Le projet CRIMEA a tout particulièrement pour objectif:

- de cartographier les sources de méthane dans la mer Noire,
- de quantifier les flux de fluides et de gaz émis,
- de caractériser les bactéries dégradant activement le méthane sur le fond marin et dans la colonne d'eau,
- de chiffrer la transformation du méthane et
- de caractériser les processus physiques, chimiques et biologiques susceptibles d'intervenir lors de la remontée du méthane vers la surface.

La première expédition «Mer Noire»

En juin 2003, nous nous sommes lancés dans la première expédition «Mer Noire» à bord d'un bateau ukrainien, le «Prof. Vodyanitsky». Nous avons pour objectif deux sources de méthane différentes, l'une à 90 m, l'autre à 1980 m de profondeur. L'existence de ces sources a pu être confirmée grâce à un procédé particulier de visualisation des bulles de gaz. A titre de comparaison, nous avons également étudié deux sites de référence sans émission de méthane situés à respectivement 80 et 1660 m de profondeur dans la mer Noire.

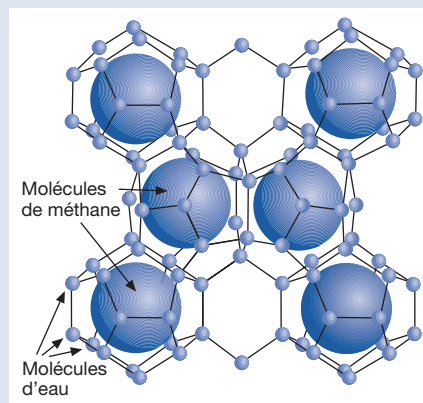


Fig. 1: Structure de l'hydrate de méthane.

Le parcours du méthane dans la colonne d'eau

Nous nous sommes tout d'abord concentrés sur deux questions [3]: Quelles sont les concentrations de méthane au point d'émergence de la source? Et comment le méthane se comporte-t-il lors de sa remontée dans des colonnes d'eau de hauteurs différentes? Pour tenter d'y répondre, nous nous sommes servis d'une rosette pour prélever des échantillons d'eau au-dessus des deux sources de méthane et sur les sites de référence. La rosette est pourvue de 12 bouteilles de 10 l chacune qui peuvent être refermées à différentes profondeurs à partir du bateau.

Les premiers résultats montrent que les concentrations en méthane sont maximales juste à l'aplomb des points d'émergence des deux sources (Fig. 2A + B). Ces concentrations varient peu sur les premiers 40 m au-dessus de la source superficielle et sur les premiers 1500 m au-dessus de la source profonde. Dans le cas de la source profonde, on n'observe une réduction notable de la concentration de méthane que dans les 500 m restant avant d'arriver à la surface de l'eau.

Nous nous attendions par contre à des concentrations de méthane nettement plus faibles sur les sites de référence. Et c'est effectivement ce que nous avons observé dans la zone peu profonde: la concentration de méthane du site de référence y était en moyenne dix fois plus faible qu'au-dessus de la source correspondante (Fig. 2A). A l'inverse, aucune différence n'était mesurable entre la concentration de méthane au-dessus de la source profonde et celle au-dessus du site de référence correspondant. Au vu de ce résultat très surprenant, nous nous



Pour remonter les échantillons d'eau à la surface, on se sert d'un appareil pourvu de 12 bouteilles pouvant être refermées à différentes profondeurs depuis le bateau.

Les gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre absorbent le rayonnement infra-rouge renvoyé par la terre vers l'atmosphère et contribuent de la sorte à un réchauffement de l'atmosphère et donc du climat. Ce processus est également connu sous le terme d'effet de serre. Les principaux gaz à effet de serre, en plus du méthane, sont la vapeur d'eau, le gaz carbonique, les oxydes d'azote et l'ozone. L'effet de ces gaz est très variable et dépend principalement de leur potentiel spécifique de réchauffement global. Bien que le méthane ne soit présent dans l'atmosphère qu'à des concentrations très faibles, son rôle ne saurait être négligé puisqu'il est près de 20 fois plus puissant que le gaz carbonique. Notons cependant que sans les gaz à effet de serre, la terre ne serait pas habitable, sa température moyenne étant de -18°C au lieu des 15°C que nous connaissons actuellement.

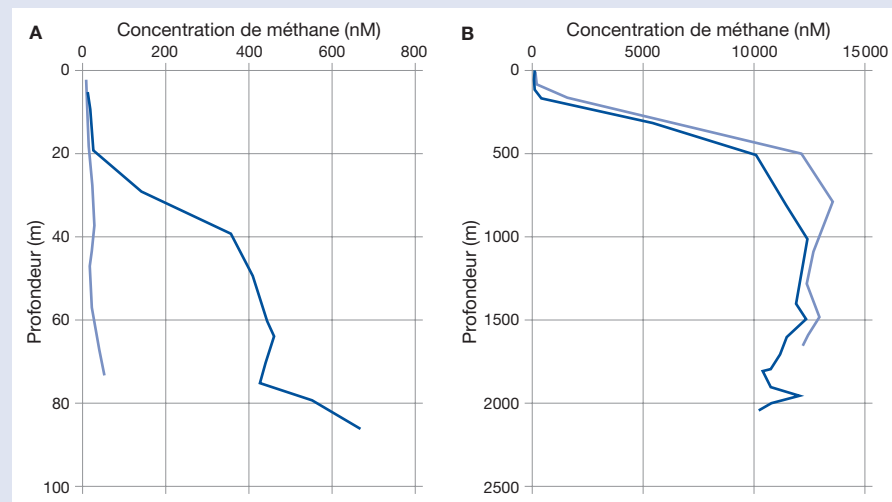


Fig. 2: Concentrations de méthane dans la colonne d'eau à l'aplomb de deux sources de méthane (en bleu foncé) et de deux sites de référence sans dégagement de méthane (en bleu clair) situés (A) en eaux peu profondes ou (B) en eaux profondes.

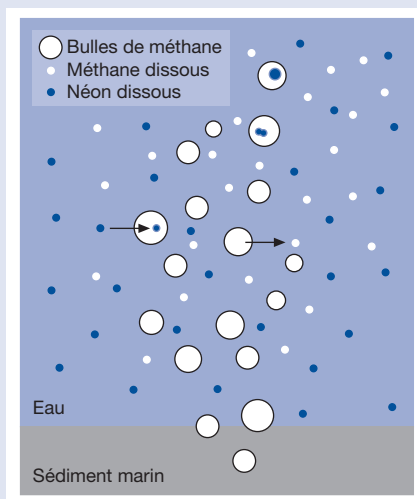


Fig. 3: Echange gazeux entre les bulles de méthane dégagées par la source et l'eau profonde environnante. Une partie du néon dissous dans l'eau diffuse dans les bulles sous l'effet de la différence de concentration pour être remplacée par une quantité correspondante de méthane qui se dissout dans l'eau.

sommes demandés si la résolution de la méthode employée pour doser le méthane, la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme, permettait de détecter une différence de concentration aussi faible.

Face à cette incertitude, nous avons eu recours à une deuxième méthode de mesure basée sur la distribution d'un gaz rare, le néon (voir encadré). Normalement, la concentration de néon devrait être quasiment constante dans tous les fonds marins de la mer Noire. Un abaissement de la concentration de néon dans l'eau au-dessus d'un point de dégagement de méthane serait donc le signe d'échanges gazeux entre les bulles de méthane émergeant de la source et l'eau profonde environnante. Une partie du néon dissous dans l'eau diffuserait dans les bulles sous l'effet de la différence de concentration et serait remplacée par

une quantité correspondante de méthane qui se dissoudrait dans l'eau (Fig. 3). Conformément à cette théorie, nous avons effectivement mesuré une concentration de néon plus faible à l'aplomb de la source de méthane qu'au-dessus du site de référence, ce qui, intégré sur le temps, indique une concentration de méthane environ 20% supérieure au-dessus de la source.

Y a-t-il dégradation microbienne du méthane dans la colonne d'eau?

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à savoir si le méthane était dégradé par l'action de bactéries lors de son ascension dans la colonne d'eau [4]. La baisse continue de la concentration de méthane du fond marin vers la surface de l'eau que nous avons observée semble l'indiquer (Fig. 2A + B). Les bactéries qui effectuent l'oxydation du méthane font partie des Euryarchaeota, l'un des deux sous-groupes des Archaea. Dans les couches supérieures de la mer, le méthane est oxydé en présence d'oxygène en gaz carbonique sous l'action de bactéries aérobies. Par contre, en profondeur, où le milieu est anaérobie, le méthane est oxydé à partir du sulfate et non de l'oxygène. Ce processus fait intervenir un assemblage microbien bien particulier: alors que des bactéries sulfato-réductrices réduisent les sulfates en sulfites, des Archaea oxydent le méthane en dioxyde de carbone.

Les techniques de biologie moléculaire permettent aujourd'hui d'identifier ces différents groupes de prokaryotes et de déterminer leur contribution relative au nombre total de bactéries dans l'eau. Nous avons ainsi constaté que les échantillons prélevés au-dessus des sources de méthane contenaient en moyenne 25% d'Archaea de plus que ceux issus des sites de référence. Nos

résultats indiquent que les microorganismes qui oxydent le méthane sont présents aussi bien à l'aplomb des sources profondes qu'au-dessus des sources plus superficielles et qu'ils oxydent le méthane en CO_2 aux deux profondeurs. Reste encore à savoir exactement si le méthane dégagé à partir des sources que nous avons étudiées parvient à la surface de la mer et s'il est alors libéré dans l'atmosphère. Les modélisations les plus récentes indiquent que la quantité de méthane libérée dans l'atmosphère est très faible ou quasiment nulle si le gaz provient de sources situées à plus de 100 m de profondeur [5]. Nous nous consacrons actuellement à l'étude des échantillons raménés de la mer Noire lors de l'expédition de 2004. Le projet CRIMEA se poursuit jusqu'au début de 2006 et nous espérons obtenir d'ici là une image claire de la situation.

Le projet CRIMEA est financé par l'Union européenne et par l'Office fédéral suisse de l'éducation et de la science.



Carsten Schubert, géologue, dirige l'équipe de «Biogéochimie» au sein du département «Eaux superficielles» de l'EAWAG. Ses principaux axes de recherche sont: l'oxydation anaérobie du méthane et de l'ammonium dans les systèmes marins et limniques et la dégradation du carbone organique dans les sédiments.

Coauteurs: Edith Kaiser, Lucia Klausner, Christian Holzner, Dan McGinnis, Rolf Kipfer, Johny Wüest, Bernhard Wehrli.



Research Center Ocean Margins, Bremen

De l'hydrate de méthane confiné dans un échantillon de sédiment marin.

La méthode au néon

Le néon est un gaz naturellement contenu dans l'air. Une certaine quantité de néon pénètre dans l'eau dès que celle-ci entre en contact avec l'air par la voie d'échanges gazeux à l'interface eau-air. La concentration de néon dans l'eau dépend de la concentration d'équilibre qui est déterminée elle-même par les conditions physico-chimiques (température ou salinité par exemple) régissant au moment de l'échange gazeux. Etant donné que la mer Noire présente une stratification stable de ses eaux et que le néon est un gaz inerte, les eaux profondes ont une concentration spécifique. Toute variation de cette concentration trahit l'intervention de processus physiques.

- [1] Kvenvolden K.A. (1988): Methane hydrates and global climate. *Global Biogeochemical Cycles* 2, 221–229.
- [2] Norris R.D. & Röhl U. (1999): Carbon cycling and chronology of climate warming during the Palaeocene/Eocene transition. *Nature* 401, 775–778.
- [3] Schubert C.J., Kaiser E., Kuypers M.M.M., Wehrli B. (2004): Methane formation and oxidation in the Black Sea. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 6, 02867.
- [4] Kaiser E., Schubert C.J., Wehrli B. (2003): Anaerobic oxidation of methane in the water column of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, A193–A193 Suppl.
- [5] McGinnis D.F., Wüest A., Schubert C.J., Klausner L., Lorke A., Kipfer R. (2005): Upward flux of methane in the Black Sea: Does it reach the atmosphere? In: *Environmental Hydraulics and Sustainable Water Management* (eds. Lee & Lam). Taylor and Francis Group, London p. 423–429.