

# Thèse de Doctorat

Spécialité Physique

présentée par

**Caroline Thomas**

Étude de la séquestration d'éléments  
volatils par des clathrates hydrates :  
Application aux atmosphères planétaires

Thèse dirigée par Sylvain Picaud, Olivier Mousis et Vincent Ballenegger

soutenue le 3 Décembre 2009

## Jury :

Président :	Bruno Sicardy	Professeur - Université de Paris 6
Rapporteurs :	Yves Bénilan	Professeur - Université de Paris 12
	Bernard Schmitt	Directeur de Recherche CNRS - Université de Grenoble 1
Examineurs :	Vincent Ballenegger	Maître de Conférences - Université de Franche-Comté
	Robert Georges	Professeur - Université de Rennes 1
	Emmanuel Lellouch	Astronome - Observatoire de Paris-Meudon
	Olivier Mousis	Maître de Conférences - Université de Franche-Comté
	Sylvain Picaud	Chargé de Recherche CNRS - Université de Franche-Comté







## Remerciements

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Monsieur Bruno Sicardy, qui a accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'à Messieurs Yves Bénilan et Bernard Schmitt pour avoir bien voulu être les rapporteurs de mon manuscrit. Vos remarques et suggestions m'ont permis d'en améliorer la qualité. Merci aussi à Messieurs Robert Georges et Emmanuel Lellouch pour avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire partie de mon jury.*

*J'adresse aussi un immense merci à mes directeurs de thèse, Sylvain Picaud, Olivier Mousis et Vincent Ballenegger, qui ont bien voulu m'accorder leur confiance. Merci à Olivier, pour son enthousiasme débordant, son insistance et ses idées foisonnantes. Merci à Vincent, pour sa rigueur de montre suisse, son œil acéré et ses remarques pertinentes. Et merci à Sylvain, qui a su si bien cerner mon caractère, me guider avec beaucoup de tact tout au long de ces trois années, et me remettre sur le bon chemin quand j'avais tendance à me disperser. Merci aussi pour son amitié et pour son aide si précieuse, particulièrement sur la fin de la rédaction.*

*Mes remerciements vont ensuite aux membres du labo, qui m'ont si gentiment accueillie. Merci en particulier à Vincent P., Pierre et encore Sylvain, pour les discussions "fructueuses" des pauses café (même si je n'en bois pas. . .). Et bien sûr, puisque'un thésard serait perdu sans les autres thésards, merci à tous ceux qui se sont succédés auprès de moi pendant mes années de thèse. Nous avons passé tellement de temps ensemble, au labo comme à l'extérieur, qu'il ne m'est pas possible ici de parler de tout ce que nous avons fait. Mais je tiens surtout à remercier Barbara, Cyril, Linh et Laura, qui sont partis peu de temps après mon arrivée, mais qui m'ont fait profiter pendant quelques mois de leur expérience de "vétérans". Céline, pour les soirées entre filles, Bruno, qui m'a fait découvrir le billard, et Franck pour les soirées ciné (cinéma d'auteur, s'il vous plaît !). Ulysse, pour ses points de vue très parisiens sur la vie provinciale, pour sa présence et ses coups de fil d'encouragement tout au long des derniers mois de ma thèse. Gyorgy pour nos balades, et pour m'avoir permis de réapprendre toutes les règles de grammaire et d'orthographe de la langue française. Delphine, pour le ciné entre filles (à voir des films de filles), et pour ces heures passées à refaire le monde. Et Audrey, qui nous a apporté durant quelques mois un petit air de Bretagne. Enfin, Malis et Maria, qui font leurs premiers pas de doctorantes, et à qui je souhaite bon courage. Encore*

*merci à tous pour ces heures partagées, autour d'un ordinateur, d'une morbiflette, ou d'un trivial poursuit. . .*

*Merci à mes parents et à mes frères et sœurs, pour leur soutien indéfectible, leur présence, leur amour, leur réconfort lors des périodes de cafard, et leurs "coups de pieds au derrière" lorsque j'avais envie de tout laisser tomber. Merci pour les coups de fil et les encouragements, les cartes, et les SMS quotidiens pendant les derniers mois. Merci à Franz, qui a pris la peine de lire quelques parties de ce manuscrit. À Gaëlle, qui a passé du temps à modifier les images que j'y ai insérées. À Anne-Catherine pour la préparation du pot de thèse. À Jean-Philippe, qui, dans l'attente de la naissance d'Antoine, n'a pas pu se déplacer pour la soutenance, mais qui a été auprès de moi par la pensée. Et bien entendu merci à tous, qui m'avez toujours soutenue et supportée (dans tous les sens du terme. . .).*

*Mes remerciements vont enfin à la personne qui m'a le plus manqué durant mes trois ans de recherche, et le jour de ma soutenance, et à qui je dédie cette thèse : mon grand-père, Jacques Thomas. J'ai bien souvent pensé à lui, et à ce qu'il m'aurait dit, selon les circonstances, et, même s'il n'est plus là aujourd'hui pour l'exprimer, je sais qu'il aurait été tellement fier de moi. Et pour finir, merci à Papou qui depuis quelques années, joue auprès de moi le rôle de ce grand-père que je n'ai plus.*

*Les applaudissements furent agréables à entendre.  
Mais le meilleur, ce fut l'étreinte de Papy et ses mots :  
"Je t'avais dit que tu pouvais le faire!"*

*Helen Exley*





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Les clathrates hydrates</b>	<b>7</b>
2.1	Historique . . . . .	8
2.1.1	Étude de la nature et des caractéristiques des clathrates hydrates	8
2.1.2	Étude des clathrates hydrates artificiels . . . . .	10
2.1.3	Étude des clathrates (hydrates) naturels . . . . .	11
2.2	Structures moléculaires . . . . .	14
2.2.1	Les polyèdres . . . . .	14
2.2.2	Les structures . . . . .	16
2.2.3	Remplissage des cages . . . . .	18
2.3	Clathrates et glace . . . . .	21
2.3.1	Implications spectroscopiques . . . . .	22
2.3.2	Propriétés mécaniques . . . . .	22
2.3.3	Propriétés thermiques . . . . .	24
2.4	Les clathrates dans le système solaire . . . . .	26
2.4.1	État de l'art . . . . .	26
2.4.2	Un modèle de formation du système solaire . . . . .	31
2.4.3	Résultats récents . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Modèle</b>	<b>37</b>
3.1	Modèle de van der Waals & Platteeuw . . . . .	38
3.1.1	Fonction de partition grand canonique . . . . .	38
3.1.2	Fractions d'occupation . . . . .	42
3.1.3	Calcul des constantes de Langmuir . . . . .	45
3.2	Énergies d'interaction . . . . .	47
3.2.1	Modèles atome-atome . . . . .	48
3.2.2	Modèle simplifié . . . . .	52
3.3	Code de calcul CSMHYD proposé par Sloan . . . . .	54
3.3.1	Potentiel chimique de l'eau . . . . .	54
3.3.2	Algorithme de calcul . . . . .	56
3.4	Notre approche . . . . .	58
3.5	Limites du modèle de vdWP . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Applications</b>	<b>65</b>

## TABLE DES MATIÈRES

---

4.1	Piégeage des volatils de Titan . . . . .	66
4.1.1	Introduction . . . . .	66
4.1.2	Premiers résultats sur le piégeage des gaz rares à la surface de Titan . . . . .	68
	Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere (2007, <i>Astronomy and Astrophysics</i> , 474, L17) . . . . .	75
4.1.3	Influence de certains paramètres sur nos résultats . . . . .	79
	A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan (2008, <i>Planetary and Space Science</i> , 56, 1607) . . . . .	93
4.1.4	Un scénario possible pour la formation de Titan . . . . .	105
	Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of Titan's atmosphere (2009, <i>Astrophysical Journal</i> , 691, 1780) . . . . .	109
4.2	Piégeage des volatils de Mars . . . . .	117
4.2.1	Introduction . . . . .	117
4.2.2	Étude préalable sur les paramètres des interactions . . . . .	118
4.2.3	Calculs des abondances relatives dans les clathrates de Mars . . . . .	120
	Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates (2009, <i>Planetary and Space Science</i> , 57, 42) . . . . .	127
4.2.4	Une hypothèse permettant de confirmer la présence de clathrates sur Mars . . . . .	133
	Incorporation of argon, krypton and xenon into clathrates on Mars (2009, <i>Icarus</i> , 203, 66) . . . . .	137
<b>5</b>	<b>Influence du degré de précision des calculs sur les valeurs des fractions d'occupation</b> . . . . .	<b>143</b>
5.1	Calcul des interactions hôte-clathrate . . . . .	144
5.1.1	Rappel des expressions analytiques . . . . .	144
5.1.2	Les différents types de modèles utilisés . . . . .	145
5.1.3	Précision souhaitée dans le calcul des interactions . . . . .	146
5.2	Étude détaillée des clathrates de CO <sub>2</sub> et de CH <sub>4</sub> purs . . . . .	151
5.2.1	Quelques points techniques . . . . .	153
5.2.2	Fractions d'occupation calculées . . . . .	155
5.3	Application à Mars . . . . .	161
<b>6</b>	<b>Conclusions et perspectives</b> . . . . .	<b>167</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>172</b>

# Chapitre 1

## Introduction Générale

Mon travail de thèse concerne l'étude théorique de la séquestration d'espèces volatiles dans des matrices de glace, appliquée plus particulièrement à la problématique des clathrates hydrates dans les environnements planétaires du système solaire. Il s'inscrit dans une thématique nouvellement développée au sein de l'Institut UTINAM (Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules), à l'interface entre les thématiques propres à l'équipe ARTE (Astrophysique et Références Temps-Espace) regroupant des astrophysiciens et celles de l'équipe DREAM (Dynamiques, Diagnostic et Réactivité pour l'Environnement et les Astro-Molécules) composée de physiciens moléculaires. En effet, lors de la constitution de l'Institut UTINAM, il y a eu une volonté forte de faire travailler ensemble physiciens et astrophysiciens qui s'intéressaient, jusqu'alors chacun de leur côté, à la modélisation de l'eau solide : particules de glace présentes dans la troposphère pour les uns, matrices solides d'eau dans les environnements planétaires et les coeurs cométaires pour les autres. Les premières discussions lancées début 2006 entre S. Picaud et V. Ballenegger d'un côté, O. Mousis et J.M. Petit de l'autre, ont rapidement fait apparaître la possibilité de développer en commun une nouvelle thématique consacrée plus spécifiquement au piégeage d'espèces volatiles dans les clathrates hydrates, dont la présence est fortement soupçonnée par exemple sur Titan. Une demande d'allocation de recherche commune a donc été présentée à l'Ecole Doctorale Louis Pasteur, avec l'appui du Directeur de l'Observatoire, et devant l'intérêt du sujet, la Présidence de l'Université a accordé une allocation prise sur son propre contingent. Ma formation basée à la fois sur la physique générale (Maîtrise Physique à Nancy) et sur une spécialisation en astrophysique (M2 recherche de Physique, parcours "cosmos, champs et particules" à Montpellier) m'a poussée à présenter ma candidature sur cette allocation de recherche que j'ai donc obtenue en septembre 2006. Encadré par S. Picaud, O. Mousis, et V. Ballenegger, mon travail a reposé à la fois sur une approche statistique macroscopique du phénomène de piégeage des volatils dans les clathrates hydrates et sur une modélisation à l'échelle moléculaire du détail de ces mécanismes de piégeage. Il a tout d'abord été basé sur le développement des

améliorations à apporter aux méthodes statistiques standards utilisées dans la littérature pour en étendre l'application à des conditions de température et pression typiques des environnements planétaires dans le système solaire. Puis, il a reposé sur des études fouillées de l'influence sur les résultats obtenus des différents paramètres utilisés dans les modèles statistiques. Enfin, une approche détaillée, à l'échelle moléculaire, du calcul des interactions entre les volatils et la matrice de glace qui les piège a permis de montrer l'importance d'effectuer un calcul le plus exact possible de ces interactions pour l'obtention de résultats fiables. Outre le développement de ces approches numériques, ma contribution à ce domaine de recherche à surtout concerné leur application à l'étude des atmosphères de Titan et Mars. La présence de clathrates hydrates permettrait de proposer des explications crédibles concernant la composition de l'atmosphère de ces deux corps. Mon travail de thèse s'est par ailleurs pleinement inscrit dans le cadre du programme interdisciplinaire du CNRS OPV (Origine des Planètes et de la Vie) à travers le projet "*Formation des clathrates dans les environnements planétaires*" développé entre l'Institut UTINAM et l'Institut de Physique de Rennes.

Ce premier chapitre vise par conséquent, en guise d'introduction, à positionner mon travail de thèse dans le contexte de cette problématique planétaire et à présenter au lecteur le plan des travaux que j'ai développés pendant ces trois années de thèse.

### **Quelques mots sur l'importance actuelle des recherches concernant les clathrates hydrates**

Les clathrates, également nommés hydrates de gaz, ont été découverts par Humphrey Davy en 1810. Tout d'abord considérés comme des curiosités de laboratoire, ce n'est qu'à partir des années 1930 que l'étude de leurs conditions de formation est devenue un enjeu majeur, en raison des bouchons qu'ils produisent dans les gazoducs au cours du transport du gaz à basse température.

Les clathrates sont des solides cristallins qui ressemblent à de la glace d'eau, et qui se forment lorsque des molécules d'eau constituent une structure en forme de cage autour d'une molécule hôte de petite taille. Les molécules les plus communément piégées dans les clathrates terrestres sont le méthane (la molécule la plus abondante), l'éthane, le propane, le butane, l'azote, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène. Les clathrates peuvent présenter différentes structures cristallines dont la plus communément rencontrée est la structure I. Plusieurs raisons majeures font que l'étude des clathrates constitue de nos jours un enjeu à la fois énergétique, environnemental, industriel, sociétal et astrophysique.

Les hydrates de gaz sont tout d'abord considérés comme un enjeu industriel majeur dans la mesure où le risque de création de bouchons de clathrates dans les conduites de transport du gaz naturel ou du pétrole s'accroît avec la mise en pro-

duction de puits pétroliers off-shores de plus en plus profonds. L'industrie pétrolière a lourdement investi dans des études fondamentales liées à l'établissement et à la modélisation des courbes thermodynamiques des hydrates de gaz naturels, dans les gammes de pression et de températures adéquates (de 10 à 300-500 bars et de 1 à 20°C), en présence de solutés spécifiques (sels, asphaltènes, cires...). La modélisation a également porté sur la prise en compte de molécules thermodynamiquement actives qui permettent de déstabiliser les solides formés : alcools simples et autres glycols.

De nos jours, les propriétés physiques des hydrates de gaz sont mises à profit pour développer de nouvelles familles de clathrates à base d'ammonium quaternaire qui sont particulièrement stables. Ces clathrates sont utilisés en tant que matériaux à changement de phase pour des applications en climatisation ou en réfrigération. Ils sont également utilisés pour leur capacité de séparation du CO<sub>2</sub> à basse pression, ainsi que pour une application à la capture du CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, les hydrates de gaz pourraient constituer une source importante d'énergie fossile. Il a été suggéré en effet que les hydrates de méthane représenteraient un potentiel énergétique égal à deux fois celui de toutes les énergies fossiles combinées. En particulier, d'importants réservoirs existeraient sur le plancher océanique et dans les régions polaires (Kvenvolden 1988 ; 1993 ; 1998 ; Satoh et al., 1996). Ces possibilités poussent actuellement certains pays (États-Unis, Canada, Russie, Inde et Japon) à développer des moyens d'exploiter les hydrates de méthane comme source d'énergie fossile.

De plus, les hydrates de gaz sont certainement des agents du changement climatique. Le méthane est un gaz à effet de serre dont la libération en grandes quantités dans l'atmosphère pourrait entraîner un réchauffement climatique conséquent. Il est désormais acquis que les niveaux du méthane dans l'atmosphère étaient plus faibles au cours des périodes glaciaires que durant les périodes inter-glaciaires (Chapellaz et al. 1993 ; Blunier et al. 1995 ; Brook et al. 1996). Paull et al. (1991) ont suggéré que la présence de grands réservoirs de clathrates dans les océans aurait limité la sévérité des époques de glaciation. Au cours de la formation de grandes calottes polaires, le niveau de la mer a diminué, réduisant ainsi la pression sur les clathrates des marges océaniques. Les dépôts d'hydrates de gaz, devenus peu profonds, seraient alors devenus instables, et auraient relâché le méthane dans l'atmosphère, entraînant ainsi un réchauffement climatique et la fin de la période glaciaire. On notera également que le devenir des clathrates de méthane se trouvant actuellement dans le pergélisol arctique constitue une des plus grandes incertitudes actuelles concernant l'avenir de notre climat. Par ailleurs, les hydrates de gaz pourraient être la cause de l'appauvrissement des océans en oxygène, causant ainsi des extinctions massives des vies végétale et animale dans ces environnements à la fin de l'ère du Permien (Matsumoto, 1995). En effet, l'oxydation du méthane dans l'eau des océans pourrait avoir utilisé une grande partie de l'oxygène dissout.

Enfin, les hydrates de gaz existeraient dans de nombreux corps du système solaire. Par exemple, des conditions thermodynamiques favorables laissent penser que les clathrates pourraient exister dans les régions polaires de Mars (Chastain & Chevrier 2007), à la surface et à l'intérieur de Titan et des satellites de glaces (Thomas et al. 2007; Mousis & Schmitt 2008), ou encore que l'activité observée de certains noyaux cométaires résulterait de la décomposition de ces structures cristallines (Mousis et al. 2000). D'une manière générale, les clathrates ont probablement participé à la formation des planétésimaux du Système Solaire externe. Cette hypothèse est en particulier réaliste dans le cas d'objets formés dans la partie interne initialement chaude et dense de la nébuleuse primitive. En effet, les glaces issues du nuage pré-solaire ont été vaporisées jusqu'à la distance d'une trentaine d'unités astronomiques (UA) du Soleil. Le refroidissement de la nébuleuse primitive interne aurait alors permis à l'eau de se condenser sous forme cristalline vers 150 K, puis de piéger les autres volatils sous formes de clathrates à des températures plus basses. Ces glaces auraient par la suite été accrétées par les planétésimaux à l'origine des planètes géantes (Gautier et al. 2001; Alibert et al. 2005; Mousis et al. 2008) et par une grande partie des petits corps du système solaire externe.

### Mes travaux de thèse

Au cours du XX<sup>e</sup> siècle, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont permis de caractériser les structures cristallines des hydrates de gaz les plus répandus sur Terre. À partir de la connaissance de la structure des hydrates, des méthodes prédictives rigoureuses ont été formulées pour déterminer leurs propriétés thermodynamiques. En particulier, van der Waals & Platteeuw (1959) ont posé les fondements d'un modèle de thermodynamique statistique permettant de déterminer leurs propriétés. Cette approche, aujourd'hui largement utilisée dans les milieux industriels et scientifiques, a permis d'économiser de substantiels efforts expérimentaux pour connaître les pressions d'équilibre d'hydrates formés à partir de mélanges variés.

Toutefois, bien que (d'une manière générale) les modèles dérivés de l'approche de van der Waals & Platteeuw prédisent relativement correctement les températures de dissociation des hydrates dans des gammes de pressions optimisées pour un usage industriel, ils ne sont plus valides dans les gammes de pressions (basses ou très hautes pressions) rencontrées dans certains environnements terrestres ou planétaires. De plus, la principale limitation de la méthode de van der Waals & Platteeuw est qu'elle résout un jeu d'équations basées sur des grandeurs physiques décrivant la structure de l'hydrate, et dont la détermination est encore incertaine. Ainsi, par exemple, il est prouvé que la taille des cages des hydrates varie avec la température et la taille de la molécule hôte mais la nature de cette dépendance est encore méconnue.

C'est précisément l'amélioration de cette approche statistique et son adaptation aux environnements planétaires concernés par nos applications qui ont fait l'objet de

la première partie de mon travail de thèse. En effet, alors que les quelques études existantes sur les clathrates dans les sols (ou sous-sols) planétaires étaient basées sur l'utilisation du code de calcul CSMHYD proposé par Sloan (1998) et fonctionnant comme une boîte noire, j'ai le fait le choix de construire mon propre code de calcul, basé sur la théorie originellement développée par van der Waals & Platteeuw (1959) et adaptée par Parrish & Prausnitz (1972) au cas des clathrates mixtes, en introduisant directement les pressions de dissociation déterminées expérimentalement. Ce code a ensuite été appliqué à l'étude de l'influence des clathrates sur la composition des atmosphères de Titan et Mars.

Par ailleurs, quelques études récemment publiées ont montré que non seulement le calcul précis de l'énergie potentielle d'interaction hôte-clathrate doit se faire à l'échelle moléculaire, en décrivant au mieux chacune des espèces concernées (gaz rare, molécule polyatomique, molécule polaire), mais aussi que la détermination des paramètres définissant cette interaction doit être encore améliorée. Dans la deuxième partie de ce travail de thèse, j'ai donc cherché à quantifier très précisément quelle était l'influence de la précision du calcul des énergies potentielles d'interaction sur mes premières conclusions concernant l'existence et l'influence des clathrates sur Titan et Mars.

Ce mémoire de thèse se compose donc au total de 6 chapitres. Après un résumé du positionnement et des objectifs de cette thèse dans cette introduction (chapitre 1), le chapitre 2 se rapporte à des généralités sur la problématique des clathrates au XXIème siècle et fait une tentative de bilan des connaissances actuelles sur le sujet, en liaison directe avec les travaux que j'ai réalisés. Le chapitre 3 présente la méthodologie employée dans mon travail de thèse : approche statistique de van der Waals & Platteeuw, définition des énergies potentielles d'interaction, code de calcul CSMHYD développé par Sloan et ses limitations, améliorations apportées par mon travail de thèse. Le chapitre 4 est consacré à la présentation des applications qui ont été faites de cette approche statistique : caractérisation des clathrates sur Titan et sur Mars, insertion de l'hypothèse des clathrates dans un modèle de formation de Titan, mise en évidence d'une possibilité de prouver l'existence de clathrates sur Mars par la mesure de la variation saisonnière dans l'atmosphère du rapport Xe/Kr. Dans ce chapitre consacré aux applications de mon travail de thèse, j'ai fait le choix d'insérer les articles publiés correspondant, en les faisant précéder d'un résumé en français. Cinq articles issus de ce travail de thèse sont en effet d'ores et déjà parus : deux sont consacrés au piégeage des volatils par les clathrates sur Titan (publiés dans *Astronomy and Astrophysics* et dans *Planetary and Space Science*), un est dédié au piégeage des volatils par les clathrates sur Mars (*Planetary and Space Science*), un quatrième article publié dans *The Astrophysical Journal* présente un modèle possible de formation de Titan, et enfin le cinquième article récemment publié dans *Icarus* est consacré à l'étude de l'incorporation des gaz rares dans les clathrates de Mars. Le chapitre 5 présente l'étude de l'influence du degré de précision du calcul des interactions hôte-clathrate sur les résultats obtenus précédemment. Deux articles issus de ce dernier travail sont actuellement en préparation. Enfin, le dernier chapitre

## 1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

contient une conclusion de ces travaux et les perspectives qu'ils offrent pour d'autres applications (Encelade, Triton, ou encore le coeur de certaines comètes).



# Chapitre 2

## Les clathrates hydrates

### Sommaire

---

<b>2.1 Historique</b> . . . . .	<b>8</b>
2.1.1 Étude de la nature et des caractéristiques des clathrates hydrates . . . . .	8
2.1.2 Étude des clathrates hydrates artificiels . . . . .	10
2.1.3 Étude des clathrates (hydrates) naturels . . . . .	11
<b>2.2 Structures moléculaires</b> . . . . .	<b>14</b>
2.2.1 Les polyèdres . . . . .	14
2.2.2 Les structures . . . . .	16
2.2.3 Remplissage des cages . . . . .	18
<b>2.3 Clathrates et glace</b> . . . . .	<b>21</b>
2.3.1 Implications spectroscopiques . . . . .	22
2.3.2 Propriétés mécaniques . . . . .	22
2.3.3 Propriétés thermiques . . . . .	24
<b>2.4 Les clathrates dans le système solaire</b> . . . . .	<b>26</b>
2.4.1 État de l'art . . . . .	26
2.4.2 Un modèle de formation du système solaire . . . . .	31
2.4.3 Résultats récents . . . . .	35

---

Découverts il y a presque deux siècles, les clathrates hydrates sont encore aujourd'hui l'objet d'un grand nombre d'études. Ce chapitre a pour objet de familiariser le lecteur avec ces structures de "glace" un peu particulières. Ainsi, après un rappel historique sur les découvertes importantes qui ont été faites à leur propos depuis que leur existence a été mise en évidence, je ferai une brève présentation de leurs nature, structure et propriétés. Pour plus de détails, le lecteur est renvoyé au livre de Sloan & Koh (2007). Enfin, comme cette thèse est dédiée aux clathrates hydrates présents dans certains corps extra terrestres du système solaire, je rappellerai rapidement

quelques hypothèses qui permettent de considérer que ces structures sont présentes dans le système solaire, ailleurs que sur Terre.

### 2.1 Historique

Les clathrates hydrates sont des solides de type glace, dans lesquels des molécules (ou atomes) de gaz, les “hôtes”, sont maintenues par des forces de type van der Waals à l’intérieur de cages formées par un réseau cristallin de molécules d’eau. Cette structure n’est stable qu’à partir d’un taux minimal de remplissage. Au cours des deux siècles qui ont suivi leur découverte, la recherche concernant les clathrates hydrates s’est scindée en plusieurs axes. Si, au départ, les chercheurs se sont essentiellement attelés à mieux connaître la nature de cette structure, la découverte de clathrates hydrates dans les conduites de gaz naturel (clathrates hydrates artificiels, “créés” par l’homme), puis dans le pergélisol (clathrates hydrates naturels), ont amené bien d’autres interrogations.

#### 2.1.1 Étude de la nature et des caractéristiques des clathrates hydrates

C’est en 1810 que Sir Humphrey Davy a pour la première fois observé un clathrate hydrate : l’hydrate de chlore. Durant plus d’un siècle, les chercheurs qui se sont intéressés aux clathrates hydrates ont poursuivi deux objectifs : identifier les composés susceptibles de former des clathrates hydrates, et déterminer les compositions et propriétés physiques correspondant à cette structure.

Ainsi, au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, les compositions de clathrates hydrates ayant pour hôtes différentes molécules inorganiques comme  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ou encore  $\text{SO}_2$  ont été déterminées. Les premiers hydrates de méthane, éthane et propane ont été observés par Villard en 1888. Des hydrates mixtes de  $\text{CO}_2$  et  $\text{PH}_3$ , et de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{PH}_3$ , ont quant à eux été observés pour la première fois par Cailletet et Bordet (1882). Par la suite, de Forcrand (1902) a tabulé les températures d’équilibre à une pression d’1 atm pour 15 types d’hydrates. Lui et Villard, deux chercheurs français, ont été les chercheurs les plus productifs des 4 décennies qui ont précédé 1934.

#### Nombre d’hydratation

L’un des principaux obstacles qui a été rencontré par les chercheurs à l’époque persiste encore aujourd’hui. Il s’agit de la détermination du rapport eau/gaz dans les clathrates hydrates (nombre d’hydratation =  $n$  = nombre de molécules d’eau pour un hôte). En effet, alors que de nombreux solides précipitent dans une forme

relativement pure, ou tout du moins de composition fixe, la composition des hydrates de gaz varie en fonction de la température, de la pression et de la composition de la phase gaz associée. Jusqu'en 1902, cette détermination se faisait de façon directe, c'est-à-dire que les quantités d'eau et d'hôtes étaient chacune mesurées via différentes méthodes. Malheureusement, en raison des difficultés expérimentales rencontrées (piégeage d'eau dans la structure au moment de la formation des clathrates hydrates, métastabilité de ces composés qui gêne la reproductibilité des mesures . . . ), la valeur de  $n$  variait beaucoup selon la nature de l'hôte, et à chaque mesure. Cependant, en 1895, Villard a proposé une loi qui résumait les résultats de près d'un siècle de recherches, à savoir que les clathrates hydrates, qui "se forment par l'unification d'eau avec différents gaz et qui ne sont stables que sous forme solide, cristallisent tous régulièrement et ont tous la même constitution qui peut être exprimée par la formule  $M+6H_2O$ , où  $M$  désigne la molécule de gaz correspondante." Bien que cette estimation puisse sembler arbitraire, la "loi de Villard" était suivie par la plupart des hydrates connus à l'époque.

Étant donnée la difficulté d'obtenir une valeur de  $n$  correcte, la méthode directe a été abandonnée après 1900, en faveur d'une autre méthode : la méthode indirecte, proposée par de Forcrand (1902). Cette méthode est encore utilisée aujourd'hui, et elle est basée sur des calculs d'enthalpies de formation des clathrates hydrates à partir de gaz et d'eau, ou à partir de gaz et de glace. Plus précise, elle a permis de trouver de nombreuses exceptions à la loi de Villard.

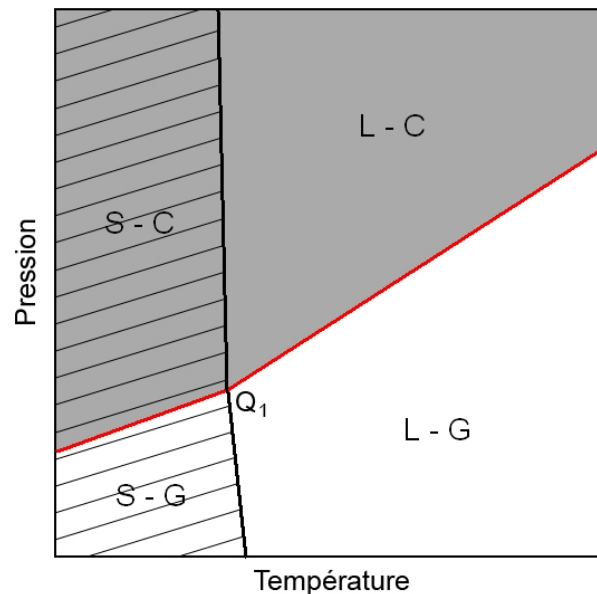
Depuis la fin du XXème siècle, la méthode directe est à nouveau utilisée et permet d'obtenir de bons résultats. C'est le développement des moyens de mesure microscopique modernes et la capacité de relier les domaines microscopiques et macroscopiques par la thermodynamique statistique qui a permis la détermination directe des propriétés des clathrates hydrates. Le nombre d'hydratation  $n$  peut être désormais déterminé de plusieurs façons :

- Diffraction neutrons ou rayons X sur cristal ou poudre
- Spectroscopie Raman ou NMR

Ces méthodes permettent aussi de connaître l'occupation des cages par les hôtes, et la composition des clathrates hydrates.

## Diagrammes de phases

Roozeboom (1884 ; 1885) a généré le premier diagramme de phases, pour le clathrate hydrate de  $SO_2$ . Ce diagramme était similaire à celui qui est présenté sur la figure 2.1, qui correspond au clathrate hydrate de  $CH_4$ . Sur cette figure, la courbe rouge correspond à la courbe de dissociation du clathrate. Au-dessus de cette courbe, c'est-à-dire dans la partie grisée du diagramme, les clathrates sont stables, en dessous, ils ne le sont pas, et l'hôte et l'eau sont séparés. Dans la partie hachurée du diagramme (à gauche de la courbe noire), l'eau est sous forme solide. L'intersection des courbes



**Fig. 2.1** - Diagramme de phase pour un clathrate simple de  $\text{CH}_4$  ou de  $\text{N}_2$  (Sloan & Koh, 2007). La partie hachurée du graphique correspond à la zone de pression et de température où l'eau se trouve à l'état solide (S). La courbe rouge correspond à la courbe de dissociation du clathrate. Le clathrate est stable dans la zone située au-dessus de cette courbe (zone grisée, C). Dans la zone située au-dessous, le clathrate ne peut se former, on est donc en présence de glace (S) ou d'eau (L) et de gaz (G).

noire et rouge définit le point quadruple  $Q_1$ , propre à un hôte donné. Ce point est marqué par la transition entre l'eau et la glace. Par conséquent, quand la température diminue, c'est en ce point que la formation du clathrate hydrate à partir d'eau et de gaz cesse, mais c'est aussi en ce point que commence la formation de ces clathrates à partir de glace et de gaz.

### 2.1.2 Étude des clathrates hydrates artificiels

La deuxième branche d'étude des clathrates s'intéresse plus particulièrement aux clathrates hydrates "créés" par l'homme, et qui représentent un obstacle à l'exploitation du gaz naturel. En effet, en 1934, Hammerschmidt a découvert que les clathrates hydrates pouvaient bloquer les conduites de transport de gaz naturel, même à des températures supérieures à  $0^\circ\text{C}$ . Cette découverte a engendré un intérêt beaucoup plus pratique dans l'étude des clathrates hydrates. En effet, il était capital de pouvoir éviter la formation de ces bouchons. Les chercheurs se sont alors attelés à trouver des solutions, soit pour réguler la quantité d'eau présente dans les conduites de gaz naturel, soit pour empêcher la formation de clathrates par l'ajout d'inhibiteurs. D'autres recherches importantes ont été menées : elles sont résumées ci-dessous

**1934** : Hammerschmidt découvre que les clathrates hydrates bouchent les conduites

de gaz naturel ; il propose l'équation d'Hammerschmidt ; il découvre les inhibiteurs thermodynamiques

- 1946** : Deaton & Frost présentent un sommaire des données concernant les clathrates hydrates. Bien que d'une précision limitée, ces données obtenues par des études expérimentales concernant la formation des clathrates hydrates à partir de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  sont encore aujourd'hui la référence pour vérifier les résultats obtenus par des méthodes prédictives
- 1949** : von Stackelberg résume 20 ans de données de diffraction sur les cristaux de clathrates hydrates obtenues à l'Université de Bonn. C'est l'interprétation de ces résultats de diffraction qui va conduire à la détermination de deux structures de clathrates hydrates : la structure I et la structure II
- 1951** : Claussen propose, et von Stackelberg et Müller confirment la structure de la cellule élémentaire de la structure II
- 1952** : Claussen & Polglase, Müller & von Stackelberg, et Pauling & Marsh confirment la structure de la cellule élémentaire de la structure I
- 1959** : van der Waals & Platteeuw (vdWP) proposent une théorie statistique pour l'étude des clathrates hydrates
- 1963** : Mc Koy & Sinanoglu appliquent le potentiel de Kihara à la théorie de vdWP
- 1972** : Parrish & Prausnitz appliquent la théorie de vdWP aux gaz naturels
- 1984** : Davidson et al. confirment que les petites molécules hôtes forment des clathrates hydrates de structure II
- 1987** : Ripmeester et ses collègues découvrent la structure H
- 1997** : Kuhs et al. constatent pour la première fois l'occupation double des grandes cages de structure II par  $\text{N}_2$  à haute pression (plusieurs centaines de bars)
- 1999** : Dyadin et al. découvrent que  $\text{H}_2$  forme des clathrates hydrates à des pressions supérieures à 1,5 GPa

Il est important ici de noter que ce sont les études cristallographiques menées sur les hydrates au début des années 1960 qui ont montré qu'ils appartenaient à la classe des "clathrates", nommés ainsi par Powell (1948) à cause de leur structure en forme de cages. En effet, en latin, le terme "clathratus" signifie "piéger".

Il existe d'autres types de clathrates que les clathrates hydrates. Dans ces autres clathrates, les cages ne sont pas formées de molécules d'eau (clathrates d'urée par exemple, Toudic et al., 2008). Cependant, comme le travail exposé dans ce manuscrit ne concerne que les clathrates hydrates, afin d'alléger la lecture, je ne parlerai plus de clathrates hydrates, mais simplement de clathrates.

### 2.1.3 Étude des clathrates (hydrates) naturels

Ce n'est que depuis le milieu des années 60 que les chercheurs ont réalisé que les clathrates naturels existaient dans la géosphère depuis des millions d'années. En

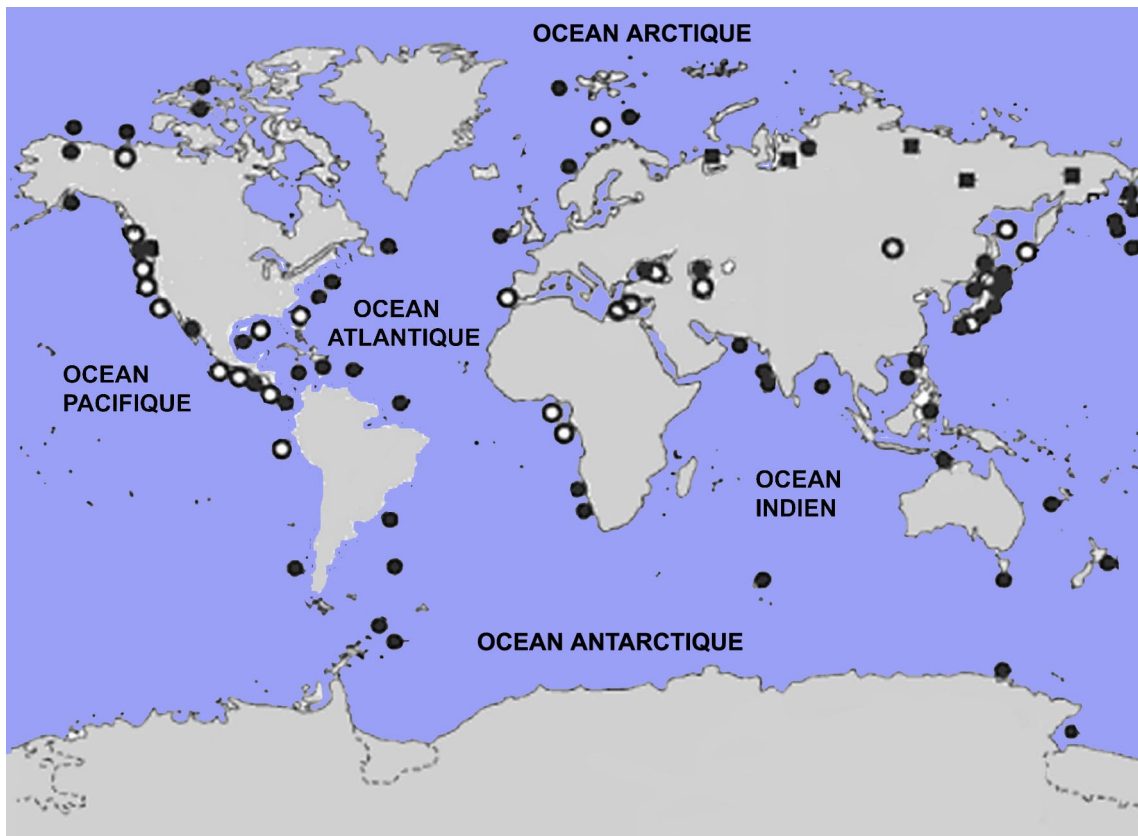
effet, en 1965, Makogon a annoncé la présence de clathrates dans le pergélisol en Union Soviétique. Or, comme chaque volume de clathrate peut contenir jusqu'à 184 volumes de gaz (dans les conditions normales de pression et de température), ils représentent une source potentielle d'énergie, peut-être même une alternative aux énergies fossiles actuellement exploitées. Par conséquent, l'un des objectifs de ces 40 dernières années a été de déterminer au mieux leurs localisations et abondances. En effet, si l'on considère qu'il suffit de réunir les bonnes conditions de pression et de température pour permettre la formation de clathrates, alors on devrait les trouver dans la totalité du pergélisol, qui représente aujourd'hui  $\approx 20\%$  de la totalité des terres émergées, ainsi que dans une très large partie des terres immergées. Cette estimation (Trofimuk et al., 1973) suggère une quantité de méthane piégée dans les clathrates de l'ordre d'environ  $3000 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ . Sachant que la consommation d'énergie des États-Unis pour 1000 ans est estimée à  $1 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$  (si le taux de consommation énergétique reste ce qu'il est actuellement), il est aisé de comprendre pourquoi l'utilisation éventuelle des clathrates a suscité un tel engouement. Au fil des années, alors que les chercheurs acquéraient de plus en plus de connaissances sur les clathrates "naturels", ces estimations ont diminué. Cependant, si en 2002, Soloviev a obtenu une estimation de  $0,2 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$  en considérant un modèle avec un grand nombre de facteurs limitants, Klauda & Sandler (2005) ont quant à eux estimé la quantité de gaz piégée dans les clathrates à  $120 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ , en utilisant un modèle encore plus complet. Les estimations des réserves mondiales de gaz piégé dans les clathrates sont donc très incertaines. Cependant, même en prenant la plus faible de ces estimations, on voit bien que les gisements de clathrates offrent une réserve d'énergie bien supérieure à tous les autres dépôts de carburant fossile disponibles.

Dans les régions du pergélisol, les clathrates ne peuvent être détectés qu'en effectuant des forages et des sondages. En revanche, au niveau des fonds océaniques, la détection se fait par l'utilisation de sonars. Cette méthode est indirecte, et donne des résultats moins précis que la méthode directe utilisée au niveau des terres, mais elle est beaucoup moins onéreuse. C'est ce coût relativement peu élevé qui explique que les gisements océaniques ont été plus activement recherchés que les gisements terrestres, d'autant que, d'après les estimations, ils contiendraient 100 fois plus de clathrates que les gisements terrestres. Cela dit, dans un cas comme dans l'autre, sauf pour de rares exceptions, les clathrates sont répartis en très faibles concentrations sur de grandes surfaces. En 2005, dans une communication personnelle, Kvenvolden a listé 89 sites de clathrates. La localisation de ces sites, que l'on peut voir sur la figure 2.2 a été :

- déterminée par le prélèvement d'échantillons (23 sites)
- déduite d'observations indirectes (84 sites)
- supposée à cause de l'environnement géologique (6 sites)

Cette liste donne plus de 89 sites, parce que certains d'entre eux ont été détectés de plusieurs façons différentes.

Plus récemment, une preuve directe de la présence des clathrates au niveau océanique



**Fig. 2.2** - Gisements de clathrates sur Terre. Les ronds vides correspondent aux gisements pour lesquels des échantillons ont été prélevés. Les ronds pleins correspondent aux gisements localisés par des observations indirectes. Les carrés correspondent aux sites géologiquement favorables à la présence de gisements de clathrates (Sloan & Koh, 2007).

a été obtenue par des mesures de spectroscopie Raman effectuées *in situ* (Hester, 2007). L'existence de clathrates de structure H dans certains gisements naturels a été quant à elle déduite à partir de l'analyse d'échantillons océaniques provenant du Golfe du Mexique (Sassen & Macdonald, 1994 ; Yousuf et al., 2004).

Si l'objectif principal des études concernant les clathrates naturels a surtout été de les mettre en évidence, maintenant que l'on sait qu'ils représentent potentiellement une immense source d'énergie, l'enjeu est de pouvoir les exploiter. Des tests ont montré qu'il était possible d'extraire du combustible à partir des clathrates du pergélisol en combinant des techniques de dissociation par dépressurisation et variation thermique. Cependant, la grande majorité des réserves se trouve au fond des océans. Et le coût pour exploiter ces gisements demeure encore bien trop élevé.

Outre les clathrates que l'on trouve sur Terre, les clathrates naturels prennent aussi en compte les clathrates que l'on peut trouver au niveau extra terrestre. En effet, des scientifiques ont envisagé et étudié la présence des clathrates dans le système solaire. Cependant, comme ces derniers sont l'objet de mon travail de thèse, ils ne sont pas évoqués ici, mais une partie entière leur sera consacrée à la fin de ce chapitre.

## 2.2 Structures moléculaires

Comme cela a été expliqué au début de ce chapitre, les clathrates sont des solides cristallins composés d'eau et de gaz. Les molécules d'eau s'organisent sous forme de cages qui sont stabilisées par l'inclusion d'une molécule (ou d'un atome), appelée "hôte" (il est à noter que dans la suite de ce manuscrit, on considérera que l'expression "molécules hôtes" désigne aussi bien des atomes que des molécules). Chaque cage ne contient qu'une seule molécule de gaz, qu'elle piège grâce aux interactions intermoléculaires de type van der Waals. C'est la taille de la molécule hôte qui détermine le type de structure de clathrate formée. On connaît aujourd'hui plus de 130 composants susceptibles d'être les molécules hôtes de clathrates. La plupart de ces composants forme des clathrates de structure I, II ou H. Quelques autres structures ont été récemment identifiées (Dyadin et al., 1997), mais elles ne concernent que de rares molécules, ou n'apparaissent que dans des conditions particulières de pression (pressions d'au moins 1 GPa à température ambiante).

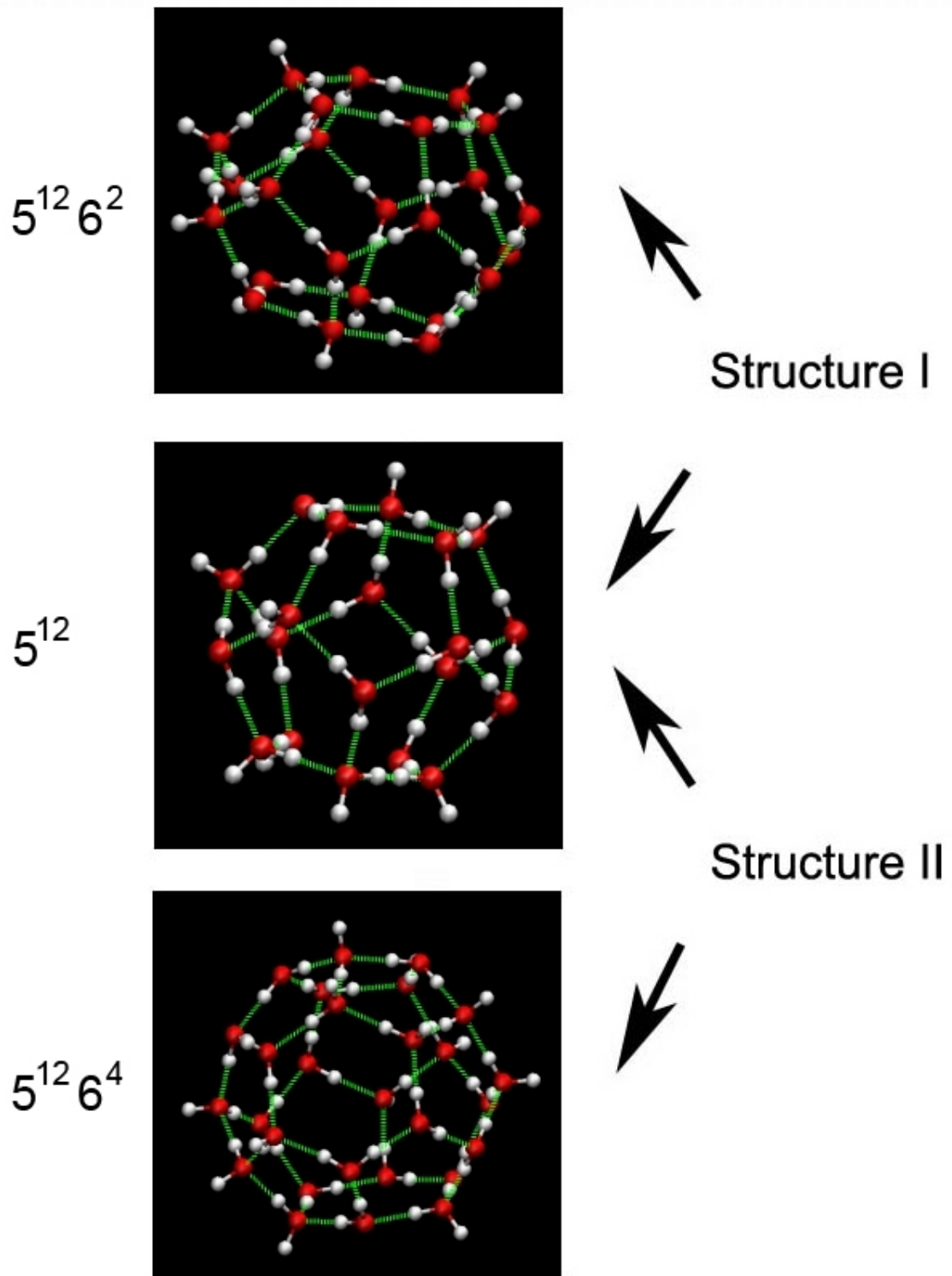
Toutes les structures de clathrates sont constituées d'unités cristallines répétitives (qu'on appellera "cellules") composées de molécules d'eau, reliées entre elles par des liaisons hydrogène, qui forment des cages quasi sphériques. Les cages des structures I, II et H sont des polyèdres. Ces polyèdres possèdent  $m_i$  faces correspondant à des polygones à  $n_i$  côtés. D'après la nomenclature suggérée par Jeffrey (1984), on nomme donc ces polyèdres  $n_i^{m_i}$ . L'indice correspond à la nature du polygone : un polyèdre qui possède deux types de faces sera désigné  $n_i^{m_i}n_j^{m_j}$ . Ces polyèdres sont décrits en détail dans le paragraphe suivant.

### 2.2.1 Les polyèdres

Les polyèdres décrits ici sont les unités de base des clathrates de structure I, II et H. Le type de polyèdres, leur nombre et leur organisation sont propres à une structure donnée. La figure 2.3 donne une représentation en volume des polyèdres qui correspondent aux clathrates de structures I et II. Comme la structure H n'a pas été utilisée dans mon travail de thèse, je ne donne pas la représentation en trois dimensions des polyèdres de cette structure.

- Le dodécaèdre pentagonal  $5^{12}$  est constitué de 12 pentagones réguliers. Il comporte 20 molécules d'eau.
- Le tétradécaèdre  $5^{12}6^2$  est constitué de 12 pentagones et de 2 hexagones : les 2 hexagones se font face, et chacun d'eux est entouré de 6 pentagones. Le tétradécaèdre comporte 24 molécules d'eau.
- L'hexadécaèdre  $5^{12}6^4$  est constitué de 12 pentagones et de 4 hexagones : les 4 hexagones sont positionnés de telle sorte que le centre de chacun d'entre eux corresponde à un des sommets d'un tétraèdre. Ils n'ont donc aucun côté en





**Fig. 2.3** - Représentation en volume du dodécaèdre pentagonal  $5^{12}$  (au milieu), petite cage commune aux structures I et II, du tétradécaèdre  $5^{12}6^2$  (en haut), grande cage des clathrates de structure I, et de l'hexadécaèdre  $5^{12}6^4$  (en bas), grande cage des clathrates de structure II.

commun, et chacun d'entre eux est entouré de 6 faces pentagonales. L'hexadécaèdre comporte 28 molécules d'eau. C'est la plus sphérique de toutes les cavités.

- Le dodécaèdre irrégulier  $4^35^66^3$  est constitué de 3 carrés, 6 pentagones et 3 hexagones : 2 groupes de 3 pentagones (chaque pentagone partage 2 côtés avec ses voisins) se font face. Ils sont séparés par une ceinture qui alterne les carrés et les hexagones. Comme le dodécaèdre pentagonal, l'irrégulier comporte 20 molécules d'eau.
- L'icosaèdre  $5^{12}6^8$  est constitué de 12 pentagones et de 8 hexagones : 2 hexagones se font face et chacun d'eux est entouré de 6 pentagones. Une ceinture de 6 pentagones sépare ces deux ensembles. L'icosaèdre comporte 36 molécules d'eau.

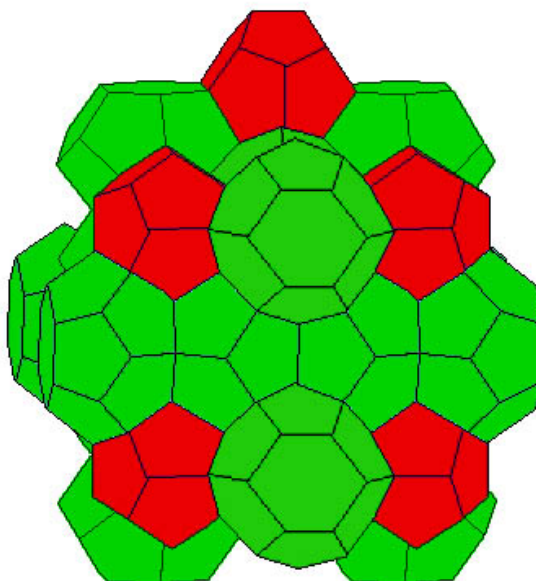
### 2.2.2 Les structures

#### Structure I

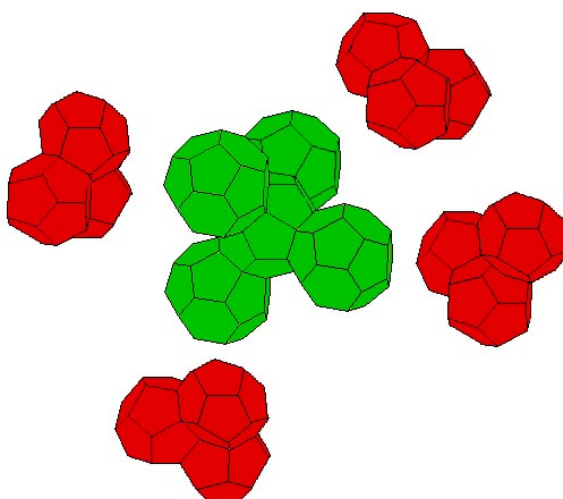
La cellule élémentaire de la structure I est cubique, et le paramètre de maille est égal à 12 Å. Chaque cellule comporte 46 molécules d'eau, et est constituée de 2 dodécaèdres pentagonaux ( $5^{12}$ ), appelés "petites cages", et de 6 tétradécaèdres ( $5^{12}6^2$ ), appelés "grandes cages". On trouve une petite cage au centre et à chaque coin de la cellule. Les interstices entre les petites cages sont occupés par les grandes cages qui s'empilent par leurs faces hexagonales et forment des colonnes qui s'orientent selon trois directions perpendiculaires (voir figure 2.4).

#### Structure II

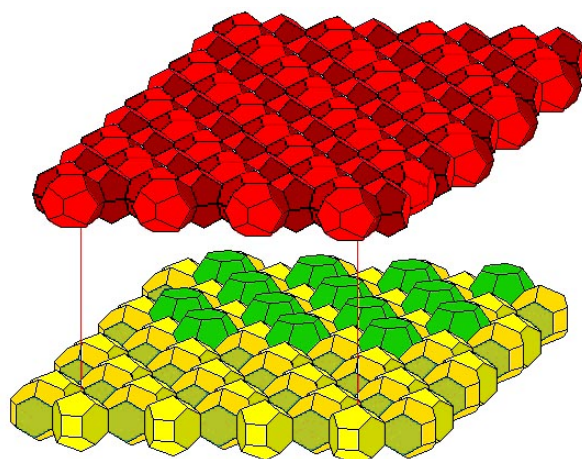
La cellule élémentaire de la structure II est cubique face centrée, et le paramètre de maille est égal à 17,3 Å. Chaque cellule comporte 136 molécules d'eau, et est constituée de 16 dodécaèdres pentagonaux ( $5^{12}$ , petites cages), et de 8 hexadécaèdres ( $5^{12}6^4$ , grandes cages). Dans la structure II, les dodécaèdres pentagonaux sont un peu déformés, et ils ont donc un diamètre légèrement inférieur à ceux de la structure I. Dans cette structure, chaque grande cage est liée à quatre autres par ses faces hexagonales (l'ensemble de 5 cages forme un tétraèdre). Les espaces entre les grandes cages sont remplis par quatre groupes de trois petites cages. Autrement dit, les clusters tétraédriques formés par les grandes cages sont entourés par des petites cages (voir figure 2.5).



**Fig. 2.4** - *Disposition des cages dans un clathrate de structure I. Les polyèdres de couleur verte correspondent aux grandes cages, qui s'organisent en colonnes selon les trois axes de l'espace. Les polyèdres en rouge sont les petites cages (<http://www.uwgb.edu/DutchS/PETROLOGY/Clathrate-1.HTM>).*



**Fig. 2.5** - *Vue éclatée de la disposition des cages dans un clathrate de structure II. On reconnaît, au centre, le tétraèdre formé par les grandes cages. Les groupes de trois polyèdres correspondent aux petites cages (<http://www.uwgb.edu/DutchS/PETROLOGY/Clathrate-2.HTM>).*



**Fig. 2.6** - Vue éclatée de la disposition des cages dans un clathrate de structure H. On reconnaît en haut du schéma la couche formée uniquement de petites cages, qui s'articule avec la couche inférieure formée de cages moyennes (en jaune et turquoise) et de grandes cages (en vert) (<http://www.uwgb.edu/DutchS/PETROLOGY/Clathrate-H.HTM>).

## Structure H

La cellule élémentaire de la structure H est hexagonale. Les paramètres de maille sont  $a=12,2 \text{ \AA}$ ,  $c=10,1 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$ . Chaque cellule comporte 34 molécules d'eau, et est constituée de 3 dodécaèdres pentagonaux ( $5^{12}$ , petites cages), de 2 dodécaèdres irréguliers ( $4^35^66^3$ , cages moyennes), et de 1 icosaèdre ( $5^{12}6^8$ , grandes cages). Cette structure est organisée en couches. À l'intérieur d'une couche centrale, les grandes cages sont reliées entre elles par les faces hexagonales des cages moyennes, elles-mêmes reliées les unes aux autres par leurs faces carrées. Toutes les faces pentagonales de chacun de ces deux types de cages permettent de connecter cette couche centrale aux couches supérieure et inférieure, uniquement constituées de petites cages (voir figure 2.6).

Ces informations concernant la composition et la géométrie des clathrates, et plus précisément des cages, seront utilisées dans la suite de ce manuscrit. Pour plus de simplicité, elles ont été rassemblées dans le tableau 2.1.

### 2.2.3 Remplissage des cages

Chaque hôte potentiel a une structure privilégiée de clathrate. En effet, la structure d'un clathrate dépend de la taille de l'hôte qui occupe les cages. La figure 2.7 montre les types de cages préférentiellement occupés par certaines des molécules aptes à former des clathrates.

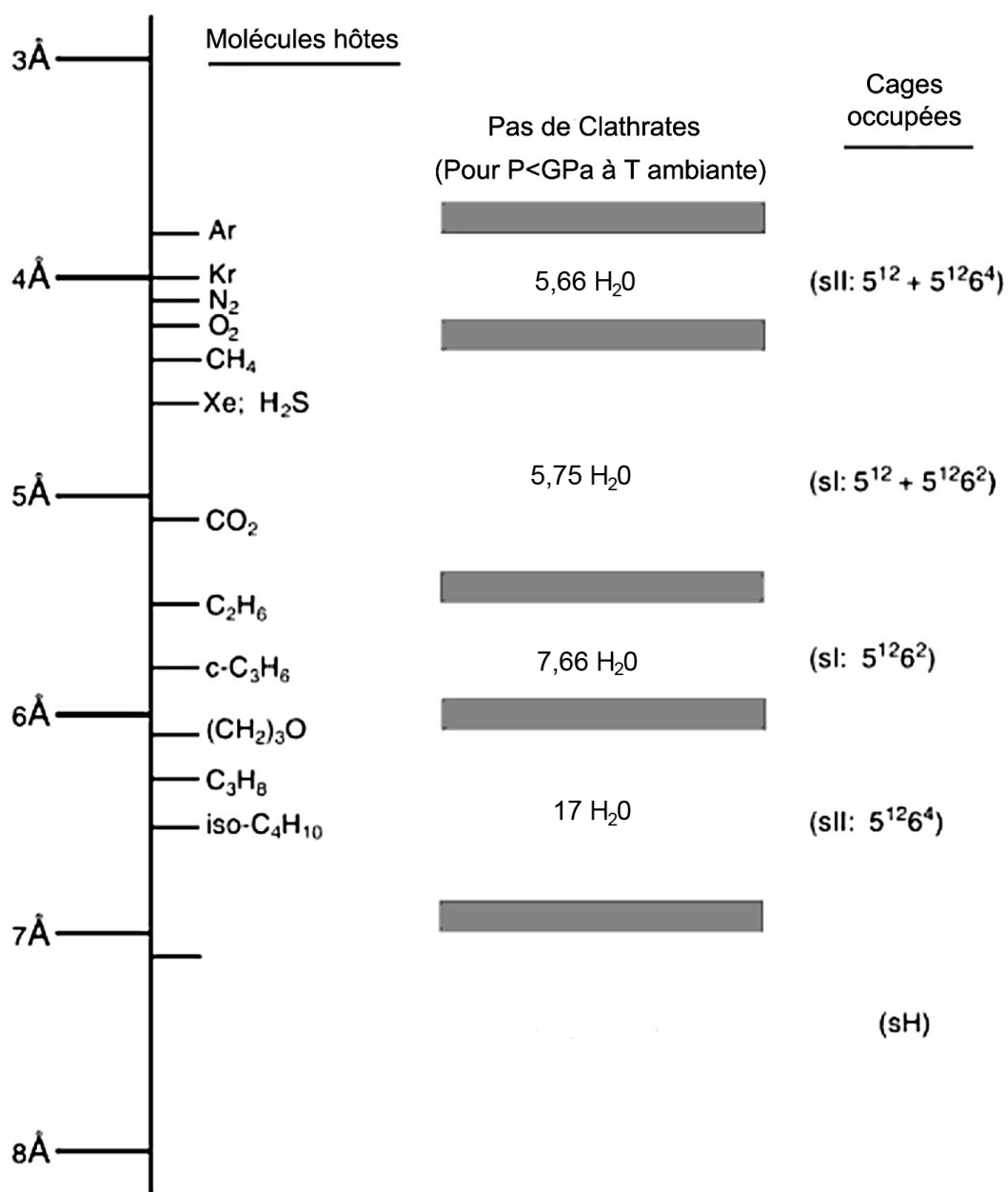


Fig. 2.7 - Comparaison des tailles des molécules hôtes et des types de cages occupées, pour des clathrates simples (Sloan & Koh, 2007).

## 2. LES CLATHRATES HYDRATES

**Tab. 2.1** - Ensemble des informations concernant la nature et la composition des clathrates, et de leurs cages, pour les structures I, II et H (Sloan & Koh, 2007). Pour le remplissage maximal des clathrates, X et Y correspondent aux molécules hôtes (dans le cas de la structure H, on a forcément affaire à un clathrate mixte).

Structure clathrate	I		II		H		
	petite	grande	petite	grande	petite	moyenne	grande
Structure cristalline	cubique		cubique face centrée		hexagonale		
Paramètres de maille	$a = 12 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$a = 17,3 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$a = 12,2 \text{ \AA}$ ; $c = 10,1 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$		
Nombre H <sub>2</sub> O/cell.	46		136		34		
Remplissage maximal	1X.5,75H <sub>2</sub> O		1X.5,66H <sub>2</sub> O		5X.1Y.34H <sub>2</sub> O		
Description des cages	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup>	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
Nombre cages/cell.	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen	3,95 Å	4,33 Å	3,91 Å	4,73 Å	3,94 Å	4,04 Å	5,79 Å
Nombre H <sub>2</sub> O/cell.	20	24	20	28	20	20	36
Nombre cages/H <sub>2</sub> O	1/23	3/23	2/17	1/17	3/34	2/34	1/34

Sur l'axe vertical, on a rangé par ordre de taille (correspondant à deux fois les rayon de van der Waals de chaque espèce) plusieurs espèces susceptibles de former des clathrates. Pour chacune de ces espèces, on dispose du nombre d'hydratation dans le clathrate simple formé (colonne centrale), ainsi que du type de cages préférentiellement occupé (colonne de droite). Le Kr, par exemple, qui a une taille d'environ 4 Å, va former des clathrates de structure II, en remplissant les petites et les grandes cages. Cette figure montre que les molécules qui ont une taille inférieure à 3,5 Å sont trop petites pour stabiliser une cage de clathrate quelle qu'elle soit (dans des conditions normales de pression et de température), et ne peuvent donc pas former de clathrates. Les molécules qui ont une taille supérieure à 7,5 Å sont, quant à elles, trop grosses pour entrer dans les cages des structures I ou II. Cependant, si leur taille est inférieure à 9 Å, elles peuvent former des clathrates de structure H. Enfin, on voit qu'une molécule qui stabilise une petite cage d'une structure donnée peut occuper les grandes cages de cette même structure, alors que les plus grosses des molécules considérées ici ne peuvent en revanche stabiliser que les grandes cages.

On a longtemps cru que les plus petites molécules, parmi celles qui sont assez grosses pour former des clathrates (taille inférieure à 4,2 Å), formaient préférentiellement des clathrates de structure I. En réalité, elles sont plutôt piégées par des clathrates de structure II, qui ont plus de petites cages. De plus, ces petites cages sont plus petites que dans les clathrates de structure I. Ces clathrates de structure I seront donc formés par des molécules hôtes un peu plus grosses (jusqu'à 6 Å). Enfin, les molécules qui ont une taille comprise entre 6 et 7 Å, trop grosses pour stabiliser les grandes cages de la structure I, vont stabiliser les grandes cages de la structure II, qui sont un peu plus volumineuses.

La vision générale que cette figure donne du remplissage des différentes cavités par les espèces gazeuses n'est cependant pas exhaustive. En effet, il existe certaines exceptions, voire certaines conditions, qui n'ont pas pu être représentées :

- Contrairement aux deux autres structures, la structure H a forcément besoin de deux types de molécules hôtes de tailles différentes pour être stabilisée. Des petites molécules ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ) sont piégées dans les petites et moyennes cages, et les grosses molécules, qui ont une taille comprise entre 7 et 9 Å occupent les grandes cages. Ainsi, alors que les clathrates de structure I et II peuvent exister sous forme simple (c'est à dire ne contenant qu'un seul type de molécules hôtes), les clathrates de structure H, eux, ne peuvent exister que sous forme mixte.
- A priori, en raison de leur petite taille, les molécules de  $\text{H}_2$  ne peuvent pas être piégées. Cependant, à haute pression ( $P > 1,5$  Gpa), il est possible de former des clathrates de  $\text{H}_2$  (Dyadin et al., 1999).

D'autre part, il a été mentionné plus tôt que les cages des différentes structures de clathrates ne pouvaient contenir qu'une seule molécule hôte à la fois. En réalité, en 1997, Kuhs et al. ont été les premiers à constater que le  $\text{N}_2$  pouvait être piégé dans les grandes cages des clathrates de structure II déjà occupées par d'autres molécules hôtes. Par la suite, d'autres occupations multiples de ces cages ont été observées. Elles concernent l'Ar, l' $\text{O}_2$  et l' $\text{H}_2$  (Yu et al., 2002 ; Chazallon & Kuhs, 2002 ; Mao et al., 2002).

Le remplissage maximal d'un clathrate de structure I est de 1 molécule hôte pour 5,75 molécules d'eau. Pour la structure II, comme pour la structure H, ce rapport est de 1 molécule hôte pour 5,66 molécules d'eau. Mais comme un clathrate peut être stable même s'il n'est pas complètement rempli, ce rapport peut en fait être différent. Comme on peut le voir sur la figure 2.7, dans le cas d'un clathrate simple (ce qui exclut d'emblée les clathrates de structure H) lorsqu'on a affaire à une molécule hôte assez grosse pour ne stabiliser que les grandes cages, on arrive à un rapport de une molécule hôte pour 7,66 molécules d'eau pour la structure I, et une molécule hôte pour 17 molécules d'eau pour la structure II.

## 2.3 Clathrates et glace

La structure et le remplissage des clathrates font qu'ils sont, pour la plupart, au minimum constitués de 85 % d'eau (85 % d'eau si toutes les cages sont occupées, que ce soit dans la structure I, II ou H), ce qui laisse à penser que beaucoup de leurs propriétés mécaniques ressemblent à celles de la glace Ih. Il y a cependant un certain nombre de différences entre glace et clathrates, à commencer par leur structure. En effet, contrairement aux clathrates qui ne peuvent se former sans molécules hôtes,

l'eau peut condenser de façon pure pour former de la glace. La structure de glace la plus répandue dans tout le système solaire est la glace hexagonale. Dans cette structure, les molécules d'eau, liées entre elles par des liaisons hydrogène, s'organisent en anneaux hexagonaux "plissés" plutôt qu'en plans. L'angle entre les molécules d'eau est égal à  $109,5^\circ$ , et la distance entre deux atomes d'O est de  $2,76 \text{ \AA}$ . Dans les clathrates, la longueur d'une liaison hydrogène est en moyenne 1 % plus longue que dans la glace, et les angles entre les molécules d'eau diffèrent de  $3,7^\circ$  (pour la structure I) ou  $3^\circ$  (pour la structure II) (Davidson, 1973). Outre ces différences structurelles, les propriétés de la glace et des clathrates diffèrent plus ou moins notablement. Ces différences sont résumées dans le tableau 2.2. Il est à noter que dans ce tableau, les valeurs mesurées correspondent à des clathrates de méthane ou de propane : dans une première approximation, l'influence de la molécule hôte sur ces propriétés est considérée comme négligeable. D'autre part, beaucoup de propriétés qui dérivent directement de la structure sont identiques pour les clathrates de structure I et II, qui ont tous deux pour élément de base le dodécaèdre pentagonal.

### 2.3.1 Implications spectroscopiques

La spectroscopie NMR et les mesures de constantes diélectriques montrent qu'à très basse température, les molécules d'eau d'un clathrate sont "gelées", donc le clathrate devient complètement rigide. De plus, ces mesures montrent aussi que la dynamique de la matrice d'eau est fortement couplée aux mouvements des molécules hôtes.

Dans les clathrates, les molécules d'eau diffusent environ 100 fois moins vite que dans la glace. D'autre part, elles se réorientent 20 fois plus vite qu'elles ne diffusent, alors que les molécules d'eau dans la glace diffusent environ 10 fois plus vite qu'elles ne se réorientent.

Les constantes diélectriques des clathrates sont plus faibles que celle de la glace, en raison de leur plus faible densité en molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène. Les données du spectre infra-rouge (Bertie et al., 1975; Bertie & Jacobs, 1978) indiquent que la force des liaisons hydrogène est similaire dans les clathrates et dans la glace.

### 2.3.2 Propriétés mécaniques

#### Résistance mécanique

Des expériences de déformation par compression (à 260-273 K) (Durham et al., 2003) ont montré que les clathrates étaient environ 20 fois plus résistants que la



**Tab. 2.2** - Comparaison des propriétés de la glace Ih, des clathrates de structure I et des clathrates de structure II. Ce tableau provient de Sloan & Koh (2007). Les valeurs présentées dans ce tableau correspondent à une température de 273 K, sauf indication contraire. a : valeurs pour 268 K. b : valeurs pour 220 K. c : valeurs pour 263 K. d : valeurs pour 632,8 nm, -3°C. Pour e, voir Udachin et al., 1997.

Propriétés	Glace	Structure I	Structure II
<b>Structure et dynamique</b>			
Nombre de molécules d'eau	4	46	136
Paramètres de maille (Å)	a=4,52 ; c=7,36	12,00	17,30
Constante diélectrique	94	≈58	≈58
Spectre infra-rouge		pic à 229,3 cm <sup>-1</sup>	
Temps de réorientation de H <sub>2</sub> O (μs)	21	≈10	≈10
Temps de diffusion de H <sub>2</sub> O (μs)	2,7	>200	>200
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Module de Young à 268 K (Pa) <sup>a</sup>	9,5.10 <sup>9</sup>	8,4.10 <sup>9</sup>	8,2.10 <sup>9</sup>
Coefficient de Poisson	0,3301	0,31403	0,31119
Module de compressibilité (GPa)	8,8 ; 9,097	5,6 ; 8,762	8,432
Module de cisaillement (GPa)	3,9 ; 3,488	2,4 ; 3,574	3,6663
Vitesse de compression (m/s)	3870,1	3778,0	3821,8
Vitesse de cisaillement (m/s)	1949,00	1963,60	2001,14
Rapport des vitesses	1,99	1,92	1,91
<b>Propriétés thermiques</b>			
Expansion thermique (K <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	56.10 <sup>-6</sup>	77.10 <sup>-6</sup>	52.10 <sup>-6</sup>
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	2,23	0,49±0,02	0,51±0,02
Module de compressibilité adiabatique (GPa)	12	14	14
Capacité thermique (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	1700±200	2080	2130±40
Indice de réfraction <sup>d</sup>	1,3082	1,3460	1,3500
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,91	0,94	1,291 <sup>e</sup>

glace Ih. C'est-à-dire que, avec les mêmes contraintes, la glace se déforme plus vite (de plusieurs ordres de grandeur) que le clathrate simple de méthane. Cette plus grande résistance pourrait être due au fait que la diffusion de l'eau dans le clathrate de méthane est deux fois plus lente que dans la glace (Durham et al., 2003). Un clathrate est donc plus résistant à la déformation que la glace.

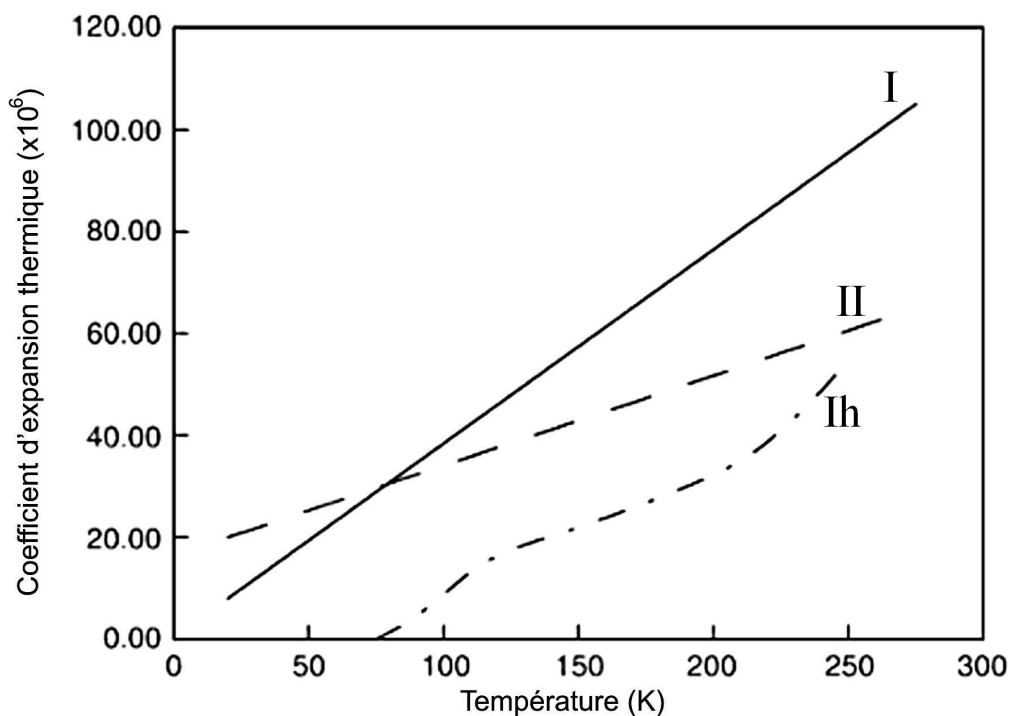
### Propriétés élastiques

Il y a peu de données fiables concernant les propriétés élastiques des clathrates. Cependant, depuis 1998, des efforts significatifs ont été faits afin de réaliser des mesures précises de ces propriétés, pour permettre une bonne interprétation des données concernant les vitesses de propagation du son et des ondes sismiques dans les clathrates dans les environnements naturels. Plusieurs études ont été menées pour déterminer les propriétés thermiques des clathrates. Ces études ont permis entre autres de déterminer les vitesses de compression et de cisaillement des clathrates. Il a été constaté que la vitesse de compression peut varier de façon significative selon la composition et le taux d'occupation du clathrate. Cela a été démontré par des calculs concernant la dynamique de la matrice d'eau, qui montrent que le coefficient d'élasticité du clathrate de méthane est plus grand que celui d'un hypothétique clathrate vide (Shpakov et al., 1998). Contrairement aux vitesses de compression qui sont différentes entre les clathrates et la glace, les vitesses de cisaillement sont très proches et ont le même comportement : elles diminuent légèrement lorsque la pression augmente. Shimizu et al. (2002) ont utilisé la spectroscopie Brillouin pour déterminer l'anisotropie élastique et les modules de compression et de cisaillement, en se basant sur les mesures des vitesses pour le clathrate de méthane à haute pression. Ce clathrate présente une élasticité isotropique, attribuée au grand nombre de cages vides dans sa matrice d'eau, ainsi qu'à une importante déviation par rapport à la géométrie tétraédrique idéale. En se basant sur l'évaluation des composants de compression du module d'élasticité, Shimizu et al. (2002) ont constaté que le clathrate de méthane est significativement plus compressible que la glace.

### 2.3.3 Propriétés thermiques

#### Conductivité thermique des clathrates

En 1979, Stoll & Bryan ont montré que la conductivité thermique des clathrates de propane était 5 fois plus petite que celle de la glace. De nombreuses études ont par la suite confirmé que les clathrates de structure I et II avaient une faible conductivité thermique, par conséquent plus proche de celle de l'eau (à l'état liquide) que de celle de la glace. Sur Terre, il serait envisageable que cette conductivité thermique permette de distinguer *in situ* les clathrates de la glace dans le pergélisol. Des études conjuguées sur des clathrates de méthane et de THF (tétrahydrofurane) ont, quant à elles, montré que la nature de la molécule hôte peut affecter la conductivité thermique du clathrate (Huang & Fan, 2004).



**Fig. 2.8** - Coefficients d'expansion thermique en fonction de la température pour les clathrates de structure I, les clathrates de structure II et la glace Ih (Hester et al., 2007).

### Expansion thermique des clathrates

Les coefficients de dilatation thermique des clathrates de structure I et II et de la glace ont été déterminés par dilatométrie (Roberts et al., 1984) et par diffraction (neutrons et rayons X : Tse, 1987; Tse et al., 1987; Ikeda et al., 1999; 2000; Udashin et al., 2001; Circone et al., 2003; Rawn et al., 2003). La figure 2.8 représente l'évolution du coefficient d'expansion thermique pour les clathrates de structure I et II et pour la glace Ih (Hester et al., 2007). Pour les clathrates, ce coefficient s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

où  $a$  est le paramètre de maille.

Cette figure montre que les coefficients d'expansion thermique des deux types de clathrates sont comparables, même si les différences entre les deux sont assez importantes à haute température (à 273 K, le coefficient pour la structure I est deux fois plus important que celui pour la structure II). Ces deux types de clathrates ont en revanche des coefficients d'expansion thermique supérieurs à celui de la glace Ih, ce qui serait dû à la présence dans le clathrate des molécules hôtes (Tse et al., 1987; Tse, 1994; Tanaka et al., 1997). En effet, Tse (1994) suggère que les liaisons

hydrogène qui maintiennent en place la matrice d'eau sont fragilisées si la molécule hôte s'approche des murs de la cage.

D'autre part, une étude de plusieurs types de clathrates de structures I et II a montré que, à de rares exceptions près, l'expansion thermique n'était que peu corrélée à la nature de la molécule hôte (Hester et al., 2007).

## 2.4 Les clathrates dans le système solaire

### 2.4.1 État de l'art

Bien avant la découverte de clathrates naturels sur Terre, où ils étaient supposés ne pas pouvoir se former, la possibilité de les trouver ailleurs dans le système solaire avait déjà été évoquée. En effet, étant données les conditions de pression et de température sur Terre, ainsi que la composition de l'atmosphère (qui ne recèle que des gaz peu favorables à la formation de clathrates), les chercheurs n'imaginaient pas que des clathrates puissent se développer sur Terre à l'état naturel. En revanche, comme ces obstacles n'étaient pas présents en d'autres endroits du système solaire, il était logique de supposer que les clathrates hydrates naturels pouvaient y être présents.

#### Les comètes

Ainsi, dès 1952, Delsemme & Swings ont proposé l'existence de clathrates dans les noyaux cométaires, pour interpréter le dégazage simultané d'eau et de gaz plus volatils. Ce travail théorique concernant la présence de clathrates dans les noyaux cométaires a fait l'objet quelques années plus tard d'une étude expérimentale par Delsemme & Wenger (1970) et Delsemme & Miller (1970). Delsemme & Wenger (1970) ont produit des clathrates de méthane à une température de 82 K en condensant de la vapeur d'eau sur une surface plane en présence de méthane gazeux. Ils ont suggéré que le morcellement des grains de glace au cours de la dissociation correspondait au mécanisme responsable du halo d'une comète. Delsemme & Miller (1970) ont, quant à eux, considéré que le modèle de formation des clathrates était un cas particulier d'adsorption de gaz, et ils ont suggéré que les radicaux observés par spectroscopie dans les comètes pouvaient provenir des cages des clathrates.

En 1985, Houppis et al. considéraient que de nombreuses comètes ont la plupart de leurs espèces volatiles piégées sous forme de clathrates dans la matrice de glace dont elles sont principalement formées. Les observations montraient cependant que certaines comètes avaient un taux de production de ces volatils supérieur à ce que

laissait présager ce modèle de clathrates. Pour expliquer cela, Houpis et al. (1985) ont développé un modèle basé sur la différenciation chimique progressive des couches externes d'un noyau cométaire initialement homogène alors qu'il orbite autour du Soleil. Dans ce modèle, s'il y a des clathrates partout dans le noyau cométaire, ils ne se dissocient qu'en surface.

Flammer et al. (1998) ont, quant à eux, modifié ce précédent modèle afin de rendre compte des dégazages de la comète Hale-Bopp. En effet, lorsque cette comète a été découverte à une distance d'environ 7,2 UA du Soleil, son activité était dominée par le dégazage de CO. En revanche, en deçà de 4 UA, il est apparu que le dégazage était finalement dominé par H<sub>2</sub>O. Le modèle de Flammer et al. (1998) suggère que la comète de Hale-Bopp est une combinaison complexe de poussière, de clathrates et de volatils (essentiellement CO) dont la production de gaz passe de CO à H<sub>2</sub>O autour de 4 UA.

### Les corps du Système Solaire

Outre dans les noyaux cométaires, la présence de clathrates a été suggérée dans un grand nombre de corps du Système Solaire. En effet, dans un papier novateur, Miller (1961) a analysé les possibilités d'existence des clathrates dans un grand nombre d'objets du système solaire, en se basant sur le modèle statistique de van der Waals & Platteeuw (1959) (modèle qui sera décrit dans le chapitre suivant) et sur ses propres données expérimentales (pressions de dissociation mesurées pour plusieurs types de clathrates - CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, ... - autour de 200 K). Miller a montré que ces clathrates pouvaient être présents en de nombreux endroits du système solaire, et qu'ils paraissaient jouer un rôle important, entre autres au cours de la formation et de l'évolution des planètes. Il a ainsi déterminé sous quelles conditions et avec quelles molécules hôtes les clathrates pouvaient se former sur les planètes, dans les anneaux de Saturne, au niveau des calottes polaires de Mars, des noyaux cométaires, ou encore des grains interstellaires.

La plupart des études théoriques de clathrates extra terrestres qui ont été réalisées depuis une cinquantaine d'années sont basées sur le modèle statistique de van der Waals & Platteeuw (1959). Lunine & Stevenson (1985) ont étendu ce modèle et utilisé des données expérimentales concernant des clathrates simples afin de pouvoir prédire les conditions de formation, et la composition de clathrates dans des gammes de pression intéressantes pour les études du système solaire, à savoir :

- Les basses pressions ( $10^{-12}$  à 1 bar), qui régnaient dans la nébuleuse solaire.
- Les pressions intermédiaires (1 à 100 bars), qui sont compatibles avec l'atmosphère actuelle de Titan, ainsi qu'avec des modèles plausibles d'atmosphère primordiale.
- Les hautes pressions ( $\geq 10^3$  bars), qui correspondent à la pression dans les satellites glacés.

Ils ont ainsi calculé les pressions de dissociation sur une large gamme de températures pour des molécules hôtes d'intérêt cosmo-chimique, et ils ont prédit la courbe de dissociation du clathrate de CO, qui n'avait jamais encore été mesurée. Ces calculs leur ont permis entre autres de déterminer l'abondance de volatils piégés dans les clathrates dans une nébuleuse de composition solaire dans laquelle on suppose que les planètes et les satellites se sont accrétés, ou encore de prédire des abondances non solaires des gaz dans les atmosphères des planètes géantes et des satellites glacés.

Les clathrates sont des réservoirs actifs de gaz. En effet, des fluctuations de température, pression, composition provoquent leur formation ou leur destruction, entraînant entre autres des variations de volume associées substantielles. En se basant sur les effets assez bien connus que la dissociation de clathrates pouvait avoir sur Terre, Kargel et al. (2003) ont considéré que les terrains chaotiques de Mars pouvaient être dus à la dissociation de clathrates de CO<sub>2</sub>. D'autres corps glacés possèdent aussi des terrains chaotiques qui pourraient, comme pour Ariel et Triton par exemple, être corrélés à la présence de clathrates. Kargel et al. (2003) ont aussi montré que les clathrates pouvaient être responsables des geysers observés sur Triton.

### Europe

La nature de la surface d'Europe (un des 4 satellites galiléens de Jupiter) a été partiellement révélée à partir d'observations spatiales ou d'observations effectuées depuis la Terre. L'histoire et les processus géologiques d'Europe sont en partie révélés par sa composition, mais cette composition elle-même influence les processus géologiques, parce que les propriétés de la croûte changent en fonction des matériaux impliqués. Prieto-Ballesteros et al. (2005) ont évalué la stabilité, dans la croûte et l'océan d'Europe, de clathrates formés à partir de volatils provenant de la différenciation de roches chondritiques. La profondeur à laquelle les clathrates de SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> sont stables dans le sous-sol du satellite a été obtenue à partir des températures observées à la surface, et des modèles thermiques de la croûte. Les densités de ces clathrates ont aussi été évaluées afin de déterminer leur flottabilité dans l'océan, selon sa salinité et la nature des clathrates. Prieto-Ballesteros et al. (2005) ont par exemple montré que pour une certaine salinité (composition eutectique du mélange MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O), les clathrates de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub> devraient flotter, et les clathrates de SO<sub>2</sub> couler vers le fond de l'océan. En revanche, pour une salinité plus basse, tous les clathrates couleraient, à l'exception des clathrates de CH<sub>4</sub>. Ils ont aussi montré que de nombreux processus géologiques pourraient être affectés par la formation, la présence ou la dissociation de clathrates sur Europe, comme par exemple l'activité volcanique, la différenciation de la croûte, ou la rétention locale de chaleur à l'intérieur ou entre des couches riches en clathrates, du fait de leur faible conductivité thermique.

De leur côté, en utilisant des calculs de pression de dissociation de clathrates simples

et mixtes, Hand et al. (2006) ont pu déterminer que la glace qui recouvre la surface d'Europe pouvait être constituée de 12 à 53 % de clathrates piégeant les oxydants ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ...) produits par les modifications radiolytiques de la surface du satellite. Une telle "contamination" de la glace la rendrait plus fine que ce qui est actuellement envisagé. Cette étude leur a aussi permis de proposer une interprétation pour la raie observée à 5771 Å et qui correspond théoriquement à la phase solide de la molécule  $\text{O}_2$ . En effet, comme une telle phase solide n'est pas stable près de la surface du satellite, Hand et al. ont montré que c'est l'interaction de deux molécules  $\text{O}_2$  piégées dans la même cage d'un clathrate qui pourrait expliquer l'existence de cette raie.

### **Encelade**

En 2005, la sonde *Cassini* a détecté des panaches de vapeur d'eau, de particules de glaces et de gaz provenant de fissures au niveau du pôle sud d'Encelade (le sixième satellite de Saturne). Kieffer et al. (2006) ont développé un modèle visant à expliquer ce mécanisme éruptif, en supposant que les processus tectoniques au niveau du pôle sud du satellite génèrent des fractures qui, en exposant un réservoir de clathrates (présent dans le sous-sol) à des variations de pression provoquaient la décomposition de ces clathrates et donc la formation de jets de gaz et de grains de glaces. Ce modèle ne requiert pas de magmatisme et explique les anomalies thermiques associées au terrain du pôle sud d'Encelade en terme de libération de chaleur latente par la décomposition de clathrates, et le modèle prédit que le dégazage aura lieu partout où des fractures perceront la couche de clathrates.

Fortes (2007) a cependant constaté qu'il existait des fissures qui ne laissaient pas échapper de panache gazeux. D'autre part, il a considéré qu'il était surprenant que des fractures puissent s'ouvrir jusqu'à de telles profondeurs (plusieurs km de croûte) sans être, au moins partiellement, emplies de débris. D'après son modèle, des fluides provenant des profondeurs d'Encelade traversent la couche de glace, en entraînant sur leur passage les clathrates, qui parviennent finalement au point où ils se dissocient, libérant leurs gaz dans le magma, et formant l'importante fontaine de glace observée. Ce modèle explique les abondances de volatils mesurées, les vitesses des éruptions, le rapport gaz/glace dans les jets, et les températures d'éruptions.

### **Saturne, Jupiter**

Owen et al. (1999) ont montré que les abondances de C, N, S, Ar, Kr et Xe mesurées par la sonde *Galileo* dans l'atmosphère de Jupiter étaient plus importantes que les abondances solaires de ces espèces. Gautier et al. (2001) ont proposé une interprétation de ces enrichissements en se basant sur des scénarios actuels de formation de la planète. En particulier, ces auteurs ont suggéré que les volatils avaient été

exclusivement piégés sous forme de clathrates, à condition qu'il y ait eu suffisamment d'eau cristalline disponible dans la zone de formation de Jupiter au cours du refroidissement de la nébuleuse.

De leur côté, Hersant et al. (2008) ont cherché à interpréter l'abondance de C mesurée par *Cassini* dans l'atmosphère de Saturne. En effet, les observations de l'atmosphère de Saturne par *Cassini* ont révélé que le rapport C/H dans la planète était environ 8 fois plus grand que la valeur solaire (Fletcher et al. 2009). Hersant et al. (2008) ont analysé les implications de cette mesure en faisant l'hypothèse que seule une partie des volatils présents dans la zone de formation de Saturne avait été incorporée dans les planétésimaux accrétés par la planète. Ils ont ainsi proposé une abondance ad hoc pour l'eau cristalline présente dans la zone de formation de Saturne pour ne piéger dans les clathrates que les espèces observées dans Titan (essentiellement  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Les conclusions d'Hersant et al. (2008) reposent sur l'hypothèse qu'il n'y a pas assez d'eau disponible pour piéger plus de volatils sous forme de clathrates. Ces auteurs ont en particulier omis d'incorporer dans leurs calculs la condensation sous formes pures des espèces qui n'ont pas été incorporées dans les clathrates. De plus, Hersant et al. n'ont pas considéré le fait que certaines espèces pouvaient être piégées dans des clathrates mixtes même si les conditions de pression et de température ne correspondent pas à la zone de stabilité de leur forme clathratée pure.

De leur côté, Mousis et al. (2009a) ont conduit une nouvelle étude, qui considère l'incorporation des condensats purs dans les planétésimaux en plus de celle des clathrates proposée par Hersant et al. Pour cela, ils ont considéré que l'abondance d'eau dans la nébuleuse demeurerait homogène quelle que soit la distance héliocentrique, et qu'elle dérivait directement d'une phase gaz de composition solaire. En revanche, comme l'efficacité du piégeage par les clathrates est inconnue dans la nébuleuse, Mousis et al. ont considéré que la quantité d'eau disponible pour la clathration variait de 0 à 100 %. Ces planétésimaux ainsi formés auraient ensuite été vaporisés dans les enveloppes d'hydrogène de Jupiter et Saturne, ce qui engendrerait l'enrichissement des volatils dans leurs atmosphères, par rapport à l'hydrogène. En prenant en compte les éléments réfractaires et les volatils, et en considérant des rapports moléculaires plausibles dans la phase gaz de la nébuleuse solaire externe, Mousis et al. (2009a) ont montré qu'il était possible d'obtenir les enrichissements observés dans Jupiter et Saturne, quelle que soit l'efficacité de la clathration.

### **Titan et Mars**

De nombreuses publications ont été consacrées ces dernières années à la problématique des clathrates sur Titan et Mars. Ce sujet constituant l'application principale de mes travaux de thèse, je ne mentionne ici que quelques articles, les autres travaux



étant cités dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

Les mesures effectuées par la sonde *Huygens* ont récemment montré que Titan avait une atmosphère massive constituée d'environ 5 % de méthane près de la surface (Niemann et al., 2005). Or la photochimie dans la stratosphère de Titan détruirait la quantité actuelle de méthane atmosphérique en quelques millions d'années. Avant l'arrivée à Saturne de la mission *Cassini-Huygens*, on s'attendait donc à ce que le méthane atmosphérique soit alimenté par la présence de mers de méthane liquide (ou d'hydrocarbures) de plusieurs centaines de mètres de profondeur à la surface de Titan. Les survols de Titan ont montré que ce n'était pas le cas, et Tobie et al. (2006) ont montré que ce méthane pouvait provenir du dégazage épisodique de méthane piégé dans des clathrates au sein d'une couche de glace située au-dessus d'un océan d'eau riche en ammoniac. Mousis & Schmitt (2008), de leur côté, ont montré que, en raison d'une forte activité cryovolcanique, la surface de Titan était poreuse. Par conséquent, le  $C_2H_6$ , formé par réactions chimiques au sein de l'atmosphère de Titan principalement constituée de  $N_2$  et  $CH_4$ , est alors en mesure de s'infiltrer dans les pores, et d'y être piégé dans des clathrates qui en tapissent les parois. Ils ont ainsi montré que si la surface de Titan était constituée d'une croûte de glace cryovolcanique avec une faible porosité de 10 %, alors une épaisseur de 2300 m était suffisante pour contenir la totalité des hydrocarbures générés depuis la formation du système solaire.

En 2000, avant même la détection de  $CH_4$  dans l'atmosphère de Mars, Max & Clifford ont suggéré que les clathrates de méthane étaient stables dans le sous-sol de Mars, et ils en ont établi la distribution verticale. L'année suivante (Max & Clifford, 2001), ils ont suggéré que les terrains chaotiques de Mars pouvaient être une manifestation de surface de la dissociation de clathrates de méthane enfouis dans le sous-sol. Pour cela, ils se sont appuyés sur l'analogie entre ces terrains et les terrains subocéaniques dus à la dissociation de clathrates de méthane, observés sur Terre. Suite à la récente détection de méthane dans l'atmosphère de Mars, Prieto-Ballesteros et al. (2006) ont, quant à eux, montré qu'il pourrait être libéré par la déstabilisation de clathrates de méthane déclenchée par les changements climatiques. En effet, les variations thermiques provoqueraient la perte de la couche de glace superficielle qui protège les clathrates, provoquant ainsi leur dissociation, et la libération de méthane dans l'atmosphère. Ce mécanisme permet de proposer une origine ancienne pour le méthane martien.

### 2.4.2 Un modèle de formation du système solaire

Les paragraphes suivants présentent, d'une part, un modèle de formation du système solaire basé en partie sur la présence de clathrates, et d'autre part, les résultats de certains travaux plus récents, voire non encore publiés.

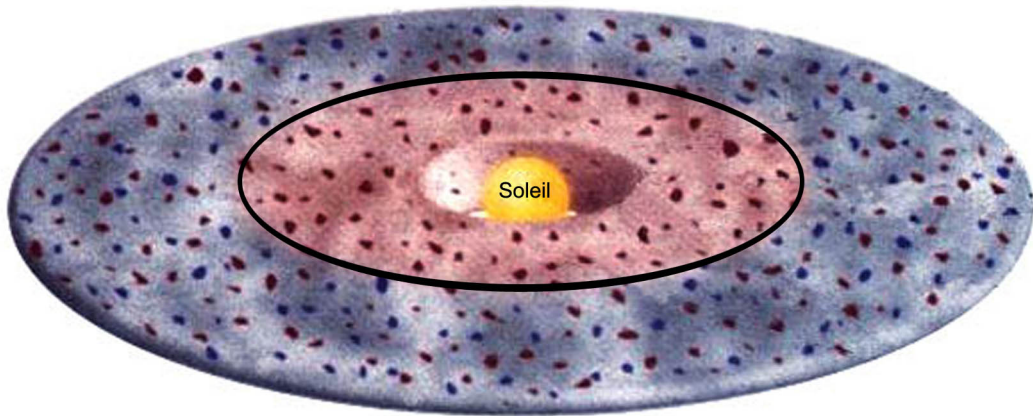
### Nature des “glaces” dans le disque protoplanétaire

Les objets du système solaire formés au delà de la “ligne des glaces”, et jusqu’à des distances de 12 à 30 UA sont constitués de planétésimaux composés en partie de glace. D’après Mousis et al. (2006 ; 2008 ; 2009a, b), les processus qui aboutissent à la formation de ces glaces prennent en compte la clathration de certains volatils.

Le système solaire s’est formé à partir d’une nébuleuse de gaz dans laquelle les grains de poussière sont recouverts de glace amorphe. En effet, comme le nuage a une température de 10 K, les molécules d’eau qui se fixent aléatoirement autour d’un grain par adsorption ou condensation n’ont pas la possibilité de se réorganiser et de former une structure cristalline. Cette très basse température empêche les molécules d’eau de former une structure cristalline et provoque l’apparition de cavités dans la structure amorphe. Ces cavités peuvent être occupées par des éléments du nuage de gaz, plus volatils que H<sub>2</sub>O. Des interactions de type van der Waals maintiennent ces molécules en place, et parfois, la condensation de nouvelles molécules d’eau referme la cavité. Ainsi, la matrice de glace amorphe peut contenir jusqu’à 10 % en moles d’espèces piégées (Schmitt et al., 1989).

Sous l’effet de l’instabilité gravitationnelle, le nuage va finir par s’effondrer sur lui-même, et adopter la forme d’un disque dans le plan équatorial de la proto-étoile. L’effondrement du nuage provoque une augmentation importante de la température. Cependant, le gradient de température entre la zone du disque proche de l’étoile, et sa périphérie est très important (décroissance radiale). Ainsi, si l’échauffement près de l’étoile est tel que l’ensemble des éléments qui étaient présents à l’origine dans la nébuleuse solaire subliment, la température à la périphérie (au delà de 12 à 30 UA ; Kouchi et al., 1994 ; Chick & Cassen, 1997) reste suffisamment froide (30 à 90 K ; Taylor, 1992 ; Kouchi et al., 1994 ; Mousis et al., 2000) pour que les grains de glace amorphe persistent. En effet, comme on suppose que la glace amorphe est conservée si la température du milieu ne dépasse pas les 110 à 120 K (Kouchi et al., 1994), alors cette région située au delà de Saturne pourrait être constituée de glace amorphe issue directement du nuage initial. Après l’effondrement, et le brusque échauffement qui s’en est suivi, la température va commencer à diminuer, ce qui va provoquer, avec le temps, la recondensation des éléments qui avaient sublimé.

De même, plus on s’éloigne du centre du disque, plus la température décroît, et donc plus il y a d’éléments qui peuvent recondenser. En effet, dans la zone proche de l’étoile, la température reste très élevée, et seuls les éléments avec des températures de sublimation élevées peuvent recondenser. Les autres restent en phase gazeuse. À des distances plus éloignées, les éléments plus volatils, c’est-à-dire ayant des températures de sublimation plus basses, vont alors pouvoir recondenser sur les surfaces des grains réfractaires déjà formés aux températures plus élevées. Comme la température décroît lentement avec le temps, les molécules d’eau ont alors la possibilité de s’organiser en structures cristallines. Ainsi, dans les 12 à 30 UA autour du Soleil



**Fig. 2.9** - *Disque protoplanétaire après refroidissement. Au centre, (zone en rose) la température très élevée ne permet la recondensation que des éléments réfractaires. Au delà de la “ligne des glaces”, représentée sur cette figure par un cercle noir, les composants les plus volatils peuvent se solidifier et former les différentes formes de “glaces”. Les points rouges correspondent aux roches, et les points bleus aux “glaces” ([http ://www.aim.univ-paris7.fr/CHARNOZ/homepage/SYSTEME\\_SOLAIRE/Chap1.htm#Chap1\\_c](http://www.aim.univ-paris7.fr/CHARNOZ/homepage/SYSTEME_SOLAIRE/Chap1.htm#Chap1_c)).*

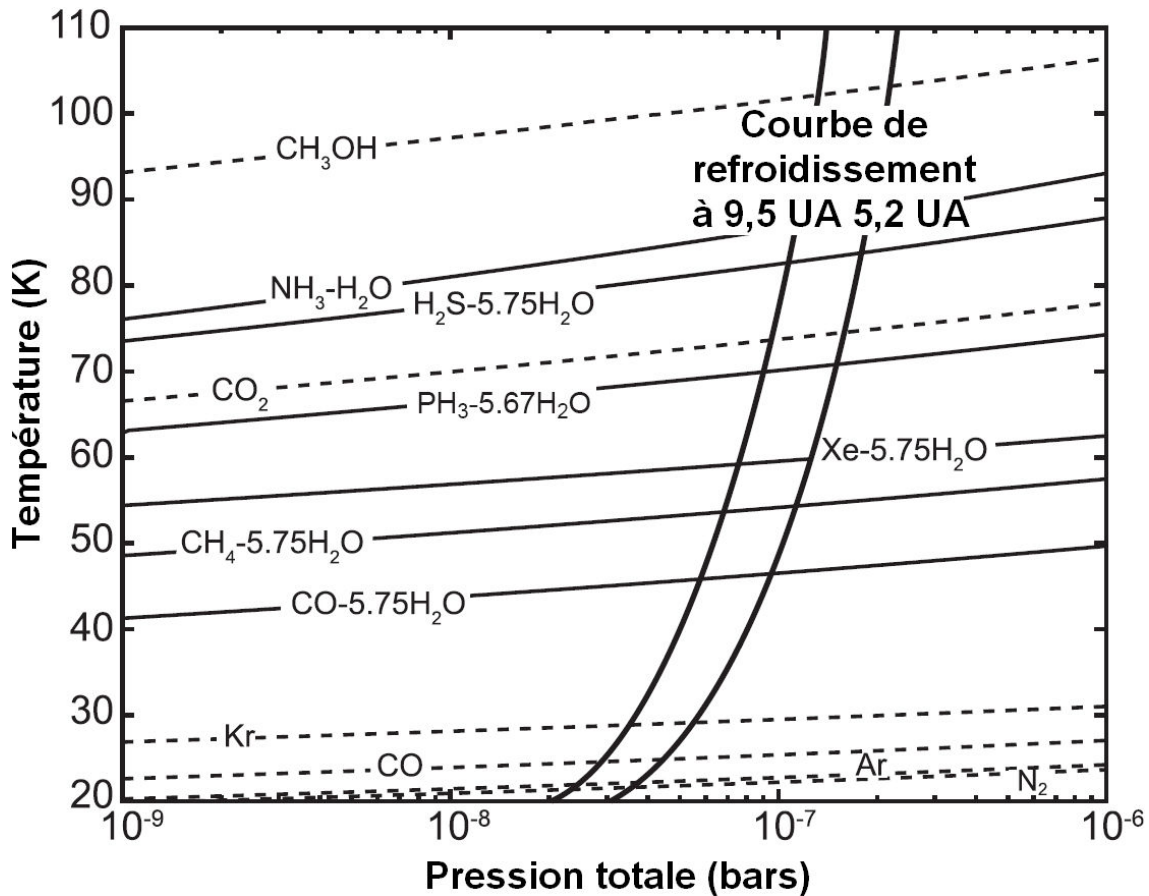
(c'est-à-dire hors de la zone où on n'a que des glaces amorphes), le système solaire se trouve séparé radialement en deux “parties” (voir figure 2.9) par une délimitation appelée “ligne des glaces”, qui se trouve à 5 UA du Soleil :

- En deçà de la “ligne des glaces”, il n'y a condensation que des éléments les plus réfractaires (silicates, métaux, ...).
- Au delà de cette ligne, l'ensemble des composants chimiques condense, à commencer par l'eau.

### Formation des planétésimaux

D'après Mousis et al. (2008 ; 2009a, b), la composition en “glaces” (condensats purs, clathrates ou hydrates<sup>1</sup>) des planétésimaux dépend des séquences de condensation, clathration et hydratation des différentes espèces en présence lors du refroidissement du disque protoplanétaire. En effet, les conditions thermodynamiques de condensation ou de piégeage d'une espèce  $K$  à une distance donnée de l'étoile sont déterminées par l'intersection de ses courbes de stabilité (pour les trois types de “glaces” considé-

<sup>1</sup>liaison d'une molécule  $K$  avec une ou plusieurs molécules d'eau



**Fig. 2.10** - Courbes de stabilité de l'hydrate de  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ), des condensats purs (traits interrompus) et des clathrates (traits pleins), et courbes de refroidissement de la nébuleuse à 5,2 et 9,5 UA du Soleil (Mousis et al., 2009a).

rés) avec la courbe de refroidissement du disque protoplanétaire calculée pour cette distance. Bien entendu, les phénomènes de clathration et d'hydratation dépendent de la disponibilité de la nébuleuse solaire en molécules d'eau. Une fois formées autour des grains de poussière, ces "glaces" s'agglomèrent, et ce sont ces agglomérats qui sont alors incorporés dans les planétésimaux.

Sur la figure 2.10 sont représentées les courbes de stabilité des différentes "glaces" qui viennent d'être évoquées, ainsi que les courbes de refroidissement de la nébuleuse à 5,2 et 9,5 UA du Soleil, pour une efficacité de piégeage de 100 %. Les courbes de stabilité considérées sur cette figure ont été obtenues à partir de données expérimentales et théoriques données dans le CRC handbook de chimie et de physique (Lide, 2002) (pour les condensats purs), ou dans Lunine & Stevenson (1985) (pour les clathrates et les hydrates). Sur cette figure, chaque espèce se trouve à l'état gazeux lorsqu'on se place dans le domaine de pression et de température qui se trouve au dessus de sa courbe de stabilité. Au dessous de cette courbe, on se trouve dans la zone d'existence de la "glace". L'intersection des courbes de refroidissement de la nébuleuse avec les courbes de stabilité des différentes espèces montre que dans la nébuleuse solaire, mis à part le  $\text{NH}_3$ , qui est piégé dans les planétésimaux sous forme

d'hydrate, et le  $\text{CO}_2$ , qui se solidifie avant de pouvoir former sa forme clathrate, la plupart des espèces présentes initialement peut être incorporée dans les planétésimaux sous forme de clathrates (pour peu que la clathration d'une espèce donnée soit efficace), à condition bien sûr d'avoir suffisamment de molécules d'eau disponibles.

Parce que les "glaces" qui se forment lors du refroidissement du disque protoplanétaire entrent dans la composition des planétésimaux, elles interviennent aussi dans la composition des objets qui sont à leur tour formés par l'accrétion de ces planétésimaux.

### 2.4.3 Résultats récents

Dans le système solaire, les compositions atmosphériques de Jupiter et de Saturne sont des contraintes importantes sur leurs processus de formation, sur leurs structures internes et sur les conditions thermodynamiques qui régnaient dans la nébuleuse primitive à l'époque à laquelle se sont formés les blocs solides ou gazeux qui ont constitué ces deux planètes (Hersant et al., 2008 ; Mousis et al., 2009a). Il a été montré précédemment que les abondances extrasolaires des volatils dans Jupiter et Saturne pouvaient être expliquées par l'accrétion dans les enveloppes de ces deux planètes en formation de planétésimaux composés d'un mélange de roches, de clathrates et de "glaces" pures formés à partir d'une phase gaz de composition solaire (Mousis et al., 2009a). Dans le cas de l'exoplanète HD 189733b, Swain et al. (2009) ont déterminé que les abondances de C et O étaient substellaires dans l'atmosphère, alors que les modèles de structure interne indiquaient une abondance fortement extrastellaire des éléments lourds à l'intérieur de l'objet (Guillot, 2008). Mousis et al. (2009c, sous presse) explorent le décalage entre la grosse quantité d'éléments lourds attendus à l'intérieur de la planète, par rapport à la pauvreté en volatils dans l'atmosphère. Pour cela, ils décrivent la séquence de formation des planétésimaux glacés formés au-delà de la ligne des glaces du disque protoplanétaire, et calculent la composition des glaces accrétées ultérieurement dans l'enveloppe de l'exoplanète au cours de sa migration, en considérant que les clathrates interviennent dans cette séquence de formation. Ils reproduisent ainsi les abondances de volatils en ajustant la masse de glaces vaporisées dans l'enveloppe.

Marboeuf et al. (soumis), quant à eux, montrent que les conditions thermodynamiques à l'intérieur des comètes à courte période permettent l'existence de clathrates dans les comètes de type Halley. En revanche, l'existence des clathrates dans les comètes de la famille de Jupiter est soumise à certaines conditions (pression des clathrates de CO). Ils montrent aussi que la formation et la dissociation de ces clathrates pourrait expliquer la diversité de la composition de volatils observés dans la coma des comètes.

Ainsi, depuis que Delsemme & Swings (1952) ont envisagé la présence des clathrates

## 2. LES CLATHRATES HYDRATES

---

dans les comètes, les études sur leur existence dans les différents corps du Système Solaire n'ont cessé de se multiplier. Les paragraphes précédents représentent un survol rapide de la bibliographie des 10 dernières années concernant l'étude des clathrates dans le système solaire. Il était donc impossible de rendre compte de façon exhaustive de l'ensemble des travaux qui ont été menés à ce propos depuis près de 60 ans, mais d'autres articles, qui ne sont pas présentés dans ce chapitre seront évoqués par la suite dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

# Chapitre 3

## Modèle

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Modèle de van der Waals &amp; Platteeuw . . . . .</b>	<b>38</b>
3.1.1	Fonction de partition grand canonique . . . . .	38
3.1.2	Fractions d'occupation . . . . .	42
3.1.3	Calcul des constantes de Langmuir . . . . .	45
<b>3.2</b>	<b>Énergies d'interaction . . . . .</b>	<b>47</b>
3.2.1	Modèles atome-atome . . . . .	48
3.2.2	Modèle simplifié . . . . .	52
<b>3.3</b>	<b>Code de calcul CSMHYD proposé par Sloan . . . . .</b>	<b>54</b>
3.3.1	Potentiel chimique de l'eau . . . . .	54
3.3.2	Algorithme de calcul . . . . .	56
<b>3.4</b>	<b>Notre approche . . . . .</b>	<b>58</b>
<b>3.5</b>	<b>Limites du modèle de vdWP . . . . .</b>	<b>61</b>

---

Ce chapitre est consacré à la présentation des bases théoriques de mon travail de thèse. Il repose en grande partie sur le modèle statistique de van der Waals & Platteeuw (1959) qui permet de calculer le taux d'occupation des cages d'un clathrate par différents types de molécules, y compris lorsqu'on considère que le clathrate s'est formé en contact avec une phase gaz composée d'un mélange d'espèces. Dans un premier paragraphe, je présente le modèle de van der Waals & Platteeuw, en insistant sur ses hypothèses limitatives, le lecteur étant renvoyé par exemple à l'ouvrage de Sloan (1998) pour plus de détails. Ce modèle faisant appel au calcul de l'énergie d'interaction hôte-clathrate, je détaille ensuite les différentes façons de calculer ces énergies d'interaction, soit de manière exacte par l'utilisation de modèles atome-atome, soit de manière simplifiée par l'utilisation d'énergies potentielles moyennées.

De plus, dans la mesure où une application du modèle de van der Waals & Platteeuw est proposée dans le livre de Sloan (1998) au travers du code de calcul CSMHYD,

je présente rapidement les caractéristiques de ce programme informatique qui a servi d'outil de base à un certain nombre d'études sur les clathrates (Osegovic & Max, 2005 ; Chastain & Chevrier, 2007 ; ...). Cependant, comme ce code de calculs repose sur des données qui en limitent l'utilisation à un domaine de températures trop restreint pour les applications envisagées dans mon travail de thèse, je présente également dans ce chapitre les modifications que j'ai apportées au modèle de base pour obtenir un code utilisable spécifiquement dans mes travaux.

## 3.1 Modèle de van der Waals & Platteeuw

### 3.1.1 Fonction de partition grand canonique

En 1959, van der Waals & Platteeuw ont considéré que les propriétés thermodynamiques des clathrates pouvaient être obtenues à partir d'un modèle simple correspondant à la généralisation en trois dimensions de la théorie de Langmuir de l'adsorption d'un gaz sur une surface. La formulation de ce modèle est basée sur plusieurs hypothèses :

1. La contribution des molécules d'eau à l'énergie libre ne dépend pas de la façon dont les cages sont occupées. Cette affirmation implique que les molécules hôtes ne déforment pas les cages.
2. Les molécules hôtes sont confinées dans les cages à raison d'une seule molécule par cage.
3. Les lois de la mécanique statistique classique sont valables. Les effets d'échange liés à la nature quantique des atomes ou molécules sont négligeables.
4. Les molécules hôtes n'interagissent pas entre elles.

Ces quatre hypothèses suffisent pour démontrer que le remplissage des cages d'un clathrate obéit à une isotherme de type Langmuir. Des hypothèses supplémentaires seront rajoutées par la suite pour simplifier le calcul des constantes de Langmuir.

Pour calculer les propriétés thermodynamiques d'un clathrate par la mécanique statistique, il faut déterminer la fonction de partition du système. On considère dans un premier temps la fonction de partition canonique  $Q$ , qui dépend des variables  $N_W$ ,  $\{N_J\}$ ,  $V$  et  $T$ , où  $N_W$  est le nombre de molécules d'eau,  $N_J$  est le nombre de molécules hôtes de type  $J$ ,  $V$  est le volume à disposition, et  $T$  est la température. Toutes ces variables sont, dans un premier temps, considérées comme étant fixées. Par la suite, le nombre de molécules de gaz  $\{N_J\}$  pourra varier.

Par définition,  $Q = \sum_n \exp(-E_n/kT)$  est la somme sur tous les états  $n$  du système des facteurs de Boltzmann  $\exp(-\beta E_n)$  (où  $\beta = 1/kT$ ). Comme l'énergie des



molécules d'eau est indépendante de la présence de molécules hôtes (hypothèse 1), l'énergie  $E_n$  d'un état est la somme de deux contributions indépendantes : l'énergie des molécules d'eau, et l'énergie des molécules hôtes. La fonction de partition se factorise donc

$$Q = Q^{\text{vide}} Q^{\text{hôte}} \quad (3.1)$$

où  $Q^{\text{vide}}$  est la fonction de partition d'un clathrate vide, qui peut s'écrire sous la forme

$$Q^{\text{vide}} = e^{(-A^{\text{vide}}/kT)} \quad (3.2)$$

où  $A^{\text{vide}}$  est l'énergie libre de Helmholtz du clathrate vide.

$Q^{\text{hôte}}$  est la fonction de partition des molécules de gaz dans le champ extérieur créé par la matrice (rigide) des molécules d'eau. D'après les hypothèses 2, 3 et 4, les molécules dans les différentes cages sont totalement indépendantes. Le fonction de partition  $Q^{\text{hôte}}$  se réduit donc au produit des fonctions de partition  $q_{J,c}$  des différentes molécules hôtes dans leurs cages, multiplié par le nombre de façons possible de répartir les molécules dans les cages. Plus précisément, si on pose  $N_{J,c}$  le nombre de molécules hôtes de type  $J$  dans les cages de type  $c$  ( $c = p$  pour les petites cages, et  $c = g$  pour les grandes cages), alors le nombre de façons de distribuer les  $N_{J,c}$  molécules hôtes (indiscernables) dans les  $\nu_c N_W$  cages discernables de type  $c$ , avec au maximum une molécule par cage s'écrit

$$\frac{(\nu_c N_W)!}{(\nu_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \quad (3.3)$$

où  $N_W$  est le nombre de molécules d'eau par cellule, et  $\nu_c$  est le nombre de cages de type  $c$  par molécule d'eau. Pour la structure I,  $\nu_p = 1/23$  et  $\nu_g = 3/23$ . Pour la structure II,  $\nu_p = 2/17$  et  $\nu_g = 1/17$ .

La somme sur les états des molécules hôtes dans les cages de type  $c$  fournit le produit

$$\prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \quad (3.4)$$

où  $q_{J,c}$  est la fonction de partition d'une molécule hôte de type  $J$  dans une cage de type  $c$ .

On en déduit que

$$Q^{\text{hôte}}(N_W, \{N_{J,c}\}, V, T) = \prod_c \left[ \frac{(\nu_c N_W)!}{(\nu_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \right] \quad (3.5)$$

En combinant les équations 3.1 et 3.5, on obtient la fonction de partition canonique déterminée par van der Waals & Platteeuw (dans la suite du manuscrit, comme cela a déjà été signalé au chapitre précédent, “van der Waals & Platteeuw” sera remplacé par “vdWP”)

$$Q = e^{(-A^{\text{vide}}/kT)} \prod_c \left[ \frac{(\nu_c N_W)!}{(\nu_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \right] \quad (3.6)$$

Parce que les valeurs des variables  $\{N_{J,c}\}$  varient avec l’insertion des molécules hôtes dans les clathrates, on introduit la fonction de partition grand canonique  $\Xi$

$$\Xi = \sum_{\{N_{J,c}\}} Q \prod_c \exp \left( \sum_J \frac{\mu_J N_{J,c}}{kT} \right) \quad (3.7)$$

où  $\mu_J$  est le potentiel chimique des molécules de gaz  $J$ .

En introduisant les activités

$$\lambda_J = e^{\mu_J/kT} \quad (3.8)$$

la fonction de partition grand canonique devient

$$\Xi = e^{(-A^{\text{vide}}/kT)} \sum_{N_{J,c}} \prod_c \left[ \frac{(\nu_c N_W)!}{(\nu_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \lambda_J^{N_{J,c}} \right] \quad (3.9)$$

Si on considère maintenant à titre d’exemple le cas particulier où le système ne possède qu’un seul type de cage ( $c = 1$ ), et deux types de molécules hôtes ( $J = A, B$ ), alors la partie droite de l’équation 3.9 devient

$$\sum_{N_A} \sum_{N_B} \frac{(\nu_1 N_W)!}{(\nu_1 N_W - N_A - N_B)! N_A! N_B!} q_A^{N_A} \lambda_A^{N_A} q_B^{N_B} \lambda_B^{N_B} \quad (3.10)$$

Si on se souvient que le théorème multinomial permet de développer l'expression  $(x_1 + x_2 + x_3)^N$  de la façon suivante

$$(x_1 + x_2 + x_3)^N = \sum_{N_2, N_3=0}^N \sum_{N_1=N-N_2-N_3} \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} x_1^{N_1} x_2^{N_2} x_3^{N_3} \quad (3.11)$$

avec la contrainte  $N_1 + N_2 + N_3 = N$ . Si on pose  $x_1 = 1$ , alors l'équation 3.11 devient

$$(1 + x_2 + x_3)^N = \sum_{N_2} \sum_{N_3} \frac{N!}{(N - N_2 - N_3)!N_2!N_3!} 1^{N-N_2-N_3} x_2^{N_2} x_3^{N_3} \quad (3.12)$$

Or, si on utilise maintenant l'astuce mathématique qui consiste à multiplier l'équation 3.10 par le facteur  $1^{\nu_1 N_W - N_A - N_B}$ , et si on pose  $x_2 = q_A \lambda_A$ ,  $x_3 = q_B \lambda_B$  et  $N = \nu_1 N_W$ , alors l'identification avec l'équation 3.12 permet d'écrire

$$(1 + q_A \lambda_A + q_B \lambda_B)^{\nu_1 N_W} = \sum_{N_A} \sum_{N_B} \frac{(\nu_1 N_W)!}{(\nu_1 N_W - N_A - N_B)!N_A!N_B!} \times q_A^{N_A} \lambda_A^{N_A} q_B^{N_B} \lambda_B^{N_B} 1^{\nu_1 N_W - N_A - N_B} \quad (3.13)$$

On notera que dans cette équation, le facteur  $1^{\nu_1 N_W - N_A - N_B}$  n'a pas d'autre utilité que de permettre mathématiquement l'identification entre les équations 3.12 et 3.10. Il peut donc être supprimé de l'équation 3.13 qui devient donc

$$(1 + q_A \lambda_A + q_B \lambda_B)^{\nu_1 N_W} = \sum_{N_A} \sum_{N_B} \frac{(\nu_1 N_W)!}{(\nu_1 N_W - N_A - N_B)!N_A!N_B!} \times q_A^{N_A} \lambda_A^{N_A} q_B^{N_B} \lambda_B^{N_B} \quad (3.14)$$

La généralisation à  $J$  hôtes se fait aisément, et on peut alors écrire

$$\left(1 + \sum_J q_J \lambda_J\right)^{\nu_1 N_W} = \sum_{\{N_J\}} \left[ \frac{(\nu_1 N_W)!}{((\nu_1 N_W - \sum_J N_J))! \prod_J N_J!} \prod_J q_J^{N_J} \lambda_J^{N_J} \right] \quad (3.15)$$

Sachant de plus qu'il existe plusieurs types de cages  $c$ , l'équation de la fonction de partition grand canonique (équation 3.9) devient donc

$$\Xi = e^{(-A^{\text{vide}}/kT)} \prod_c \left( 1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J \right)^{\nu_c N_W} \quad (3.16)$$

### 3.1.2 Fractions d'occupation

En fait,  $\Xi$  est une fonction de partition semi grand canonique, puisqu'elle s'écrit comme le produit de deux contributions :

- Une fonction de partition grand canonique en ce qui concerne les molécules hôtes ( $\Xi^{\text{hôte}}$ ), car leur nombre est variable dans les calculs.
- Une fonction de partition canonique en ce qui concerne les molécules d'eau ( $Q^{\text{vide}}$ ), puisque la structure clathrate considérée est une constante dans les calculs (le nombre de cages par cellule et le nombre de molécules d'eau par cage ne varient pas).

On a donc

$$\Xi = Q^{\text{vide}} \Xi^{\text{hôte}} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow -kT \ln \Xi &= -kT \ln Q^{\text{vide}} - kT \ln \Xi^{\text{hôte}} \\ &= A^{\text{vide}} + \Phi \end{aligned} \quad (3.18)$$

où  $A^{\text{vide}}$  est l'énergie libre de Helmholtz d'un clathrate vide, et  $\Phi$  est le grand potentiel des molécules hôtes.  $A^{\text{vide}}$  et  $\Phi$  peuvent être reliés aux propriétés thermodynamiques de la façon suivante

$$d(A^{\text{vide}}) = S_W dT + P dV_W - \mu_W dN_W \quad (3.19)$$

et

$$d(\Phi) = S_h dT + P dV_h + \sum_J N_J d\mu_J \quad (3.20)$$

ce qui permet d'écrire, en additionnant les équations 3.19 et 3.20

$$d(kT \ln \Xi) = S dT + P dV + \sum_J N_J d\mu_J - \mu_W dN_W \quad (3.21)$$

où on a posé

$$S = S_h + S_W \text{ et } V = V_h + V_W \quad (3.22)$$

dans la mesure où l'entropie et le volume sont des variables extensives.

Si on considère de plus que  $d\mu_J = kT d \ln \lambda_J$ , l'équation 3.21 donne :

$$d(kT \ln \Xi) = SdT + PdV + \sum_J kTN_J d \ln \lambda_J - \mu_W dN_W \quad (3.23)$$

Grâce à l'équation 3.23, qui donne une relation entre la fonction de partition et les propriétés macroscopiques, toutes les propriétés thermodynamiques macroscopiques peuvent donc être déduites de l'équation 3.16. Par exemple, la dérivée de  $\ln \Xi$  par rapport à  $\lambda_J$  donne le nombre total de molécules hôtes  $K$  réparties dans les cages  $c$ .

$$\begin{aligned} N_K &= \sum_c N_{K,c} \\ &= \lambda_J \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_J} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{J \neq K}} \\ &= \sum_c \nu_c N_W \left( \frac{q_{K,c} \lambda_K}{1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

d'où

$$N_{K,c} = \nu_c N_W \left( \frac{q_{K,c} \lambda_K}{1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J} \right) \quad (3.25)$$

Cette équation peut alors être utilisée pour déterminer la probabilité d'avoir une molécule hôte de type  $K$  dans une cage de type  $c$ . Cette valeur est obtenue en divisant  $N_{K,c}$  par le nombre total de cages de type  $c$

$$\begin{aligned} y_{K,c} &= \frac{N_{K,c}}{\nu_c N_W} \\ &= \frac{q_{K,c} \lambda_K}{1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Cette équation est aussi appelée fraction d'occupation  $y_{K,c}$  d'une cage de type  $c$  par une molécule hôte de type  $K$ .

### 3. MODÈLE

---

L'équation 3.26 prédit le taux d'occupation des cages en terme des fonctions de partition  $q_{K,c}^{\text{cage}}$  des molécules dans les cages et des activités  $\{\lambda_J\}$  des molécules de gaz. On notera que nous avons introduit ici la notation  $q_{K,c}^{\text{cage}}$  à la place de  $q_{K,c}$  pour bien différencier la fonction de partition des molécules dans les cages de celle des molécules en phase gaz. Pour les applications "astrophysiques" qui nous intéressent, la pression est basse et la phase gazeuse peut être traitée comme un mélange de gaz parfaits. L'activité  $\lambda_K$  de l'espèce  $K$  est alors reliée à sa pression partielle  $P_K$  par

$$\lambda_K = P_K \frac{1}{kT} \frac{1}{q_K^{\text{gaz}}/V} \quad (3.27)$$

où  $q_K^{\text{gaz}}$  est la fonction de partition d'une molécule d'espèce  $K$  en phase gaz.

En reportant l'équation 3.27 dans l'équation 3.26, on obtient la formule suivante pour les fractions d'occupation

$$y_{K,c} = \frac{C_{K,c} P_K}{1 + \sum_J C_{J,c} P_J} \quad (3.28)$$

dans laquelle on a introduit la constante  $C_{K,c}$  définie par

$$C_{K,c} = \frac{1}{kT} \frac{q_{K,c}^{\text{cage}}}{q_K^{\text{gaz}}/V} \quad (3.29)$$

qui ne dépend que de la température.

On notera que dans le cas d'une phase gazeuse non idéale, les formules 3.27 et 3.28 restent valables si les pressions partielles  $P_K$  sont remplacées par les fugacités  $f_K$  (van der Waals & Platteeuw, 1959 ; Sloan, 1998).

$$y_{K,c} = \frac{C_{K,c} f_K}{1 + \sum_J C_{J,c} f_J} \quad (3.30)$$

L'équation 3.28 est analogue à l'équation décrivant l'isotherme de Langmuir, ce qui conduit à dénommer "constante de Langmuir" la constante  $C_{K,c}$ . Dans la théorie de Langmuir, cette constante  $C_K$  s'exprime par une formule semblable à l'équation 3.29, dans laquelle  $q_{K,c}^{\text{cage}}$  est remplacé par la fonction de partition d'une molécule adsorbée sur un site de la surface.

L'introduction de la constante de Langmuir fait apparaître clairement qu'il n'est pas nécessaire de calculer explicitement chaque fonction de partition séparément (en

phase gaz et en phase clathrate), mais seulement le rapport de deux fonctions de partition  $q_{K,c}^{\text{cage}}/q_K^{\text{gaz}}$ . Ainsi, les fonctions de partition correspondant aux mouvements non modifiés, ou modifiés de façon négligeable, par le piégeage dans la cage se simplifient naturellement dans les calculs. Il ne reste plus alors qu'à calculer explicitement les fonctions de partition correspondant aux mouvements fortement modifiés par ce piégeage.

Plaçons nous maintenant dans le cas d'un clathrate simple, c'est-à-dire ne contenant qu'un seul type  $K$  de molécules hôtes. L'équation 3.30 s'écrit alors

$$y_{K,c} = \frac{C_{K,c}P_K}{1 + C_{K,c}P_K} \quad (3.31)$$

ce qui permet d'illustrer le fait que plus le produit  $C_{K,c}P_K$  augmente, plus la fraction d'occupation de chaque cage augmente, jusqu'à être très proche de 1. En d'autres termes, la constante de Langmuir  $C_{K,c}$  mesure l'attractivité d'un type de cage pour un type de molécule hôte. Pour une pression donnée, la molécule la mieux piégée dans un type de cage donné est celle qui a la plus grande constante de Langmuir, et le type de cage le mieux adapté à une molécule est celui qui donne la constante de Langmuir la plus grande. De même, plus la pression est grande, plus le clathrate est rempli. Cependant, il ne faut pas oublier que la fraction d'occupation n'est pas uniquement fonction de  $C_{K,c}$  ou de  $P_K$ , mais bien du produit  $C_{K,c}P_K$ .

### 3.1.3 Calcul des constantes de Langmuir

Comme cela vient d'être démontré, il est nécessaire, pour calculer les fractions d'occupation de différentes espèces piégées dans un clathrate, de déterminer préalablement les constantes de Langmuir (cf. équation 3.30) correspondantes, définies par l'équation 3.29. Cette équation fait intervenir, pour une espèce  $K$  considérée, le rapport entre la fonction de partition calculée dans la cage  $c$  du clathrate ( $q_{K,c}^{\text{cage}}$ ) et la fonction de partition calculée en phase gaz ( $q_K^{\text{gaz}}$ ).

Les fonctions de partition sont définies par

$$q_{K,c}^{\text{cage}} = \sum_n \exp(-\beta E_n^{\text{cage}}) \quad (3.32)$$

$$q_K^{\text{gaz}} = \sum_n \exp(-\beta E_n^{\text{gaz}}) \quad (3.33)$$

où la somme sur  $n$  correspond à la somme sur l'ensemble des états  $n$  d'une molécule

### 3. MODÈLE

---

$K$  dans une cage de type  $c$ , pour l'équation 3.32, ou d'une molécule  $K$  libre, pour l'équation 3.33.  $E_n$  est l'énergie de l'état  $n$ .

En phase gaz, la fonction de partition individuelle se factorise en une partie translationnelle, et une partie dépendante des modes d'énergie internes (rotations, vibrations, excitations électroniques)

$$q_K^{\text{gaz}} = q_K^{\text{gaz,trans}} q_K^{\text{gaz,int}} \quad (3.34)$$

La partie translationnelle se calcule aisément, et donne le résultat bien connu

$$\begin{aligned} q_K^{\text{gaz,trans}} &= \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \exp\left(\frac{-\beta\mathbf{p}^2}{2m_K}\right) \\ &= V \frac{1}{\Lambda^3} \end{aligned} \quad (3.35)$$

où  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m_K T}$  est, au facteur  $1/\sqrt{2\pi}$  près, la longueur d'onde thermique de de Broglie.

Pour poursuivre le calcul, on introduit deux hypothèses supplémentaires dans le modèle de vdWP :

5. Les degrés de liberté de translation d'une molécule à l'intérieur d'une cage sont découplés des degrés de liberté interne de la molécule (rotations, vibrations, ...). Cette hypothèse implique notamment que les molécules peuvent tourner librement dans les cages.
6. Les modifications apportées par le piégeage dans le clathrate sur les modes d'énergie internes des molécules sont considérées comme négligeables.

L'hypothèse 5 permet d'écrire la fonction de partition  $q_{K,c}^{\text{cage}}$  (équation 3.32) sous la forme d'un produit

$$q_{K,c}^{\text{cage}} = q_{K,c}^{\text{cage,trans}} q_{K,c}^{\text{cage,int}} \quad (3.36)$$

D'après l'hypothèse 6,  $q_{K,c}^{\text{cage,int}} = q_K^{\text{gaz,int}}$ . Ces termes liés aux degrés de liberté internes se compensent donc dans le rapport apparaissant dans l'équation 3.29 pour la constante de Langmuir. En insérant les équations 3.34, 3.35 et 3.36 dans l'équation 3.29, on obtient



$$C_{K,c} = \frac{1}{kT} q_{K,c}^{\text{cage,trans}} \Lambda_K^3 \quad (3.37)$$

De plus, aux températures qui nous intéressent ( $T > 40$  K), les longueurs d'onde thermiques des molécules sont très petites devant la taille des cages. Ces molécules se comportent donc de manière classique, et la partie translationnelle de la fonction de partition  $q_{K,c}^{\text{cage}}$  (équation 3.36) est donnée par l'expression classique

$$\begin{aligned} q_{K,c}^{\text{cage,trans}} &= \frac{1}{h^3} \int_{V_{\text{cage}}} d\mathbf{q} \int d\Omega \int d\mathbf{p} \exp \left[ -\beta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m_K} + W_{K,c}^{\text{cage}}(\mathbf{p}, \Omega) \right) \right] \\ &= \frac{1}{\Lambda_K^3} \int_{V_{\text{cage}}} d\mathbf{r} \int d\Omega \exp \left( -\beta W_{K,c}^{\text{cage}}(\mathbf{r}, \Omega) \right) \end{aligned} \quad (3.38)$$

où  $W_{K,c}^{\text{cage}}$  est l'énergie potentielle d'une molécule d'espèce  $K$  située à l'intérieur d'une cage de type  $c$ , au point  $\mathbf{r}$  et dans l'orientation  $\Omega$ .

La constante de Langmuir se réduit alors finalement à

$$C_{K,c} = \frac{1}{kT} \int \exp \left( \frac{-W_{K,c}^{\text{cage}}}{kT} \right) d\mathbf{r} d\Omega \quad (3.39)$$

Dans cette équation, il apparaît que le calcul de la constante de Langmuir ne dépend plus que de la détermination de l'énergie potentielle d'interaction entre l'espèce hôte et la cage d'eau dans laquelle elle est piégée. La partie suivante est par conséquent consacrée aux différentes manières de définir cette énergie potentielle d'interaction.

## 3.2 Énergies d'interaction

Dans les calculs des énergies d'interaction, on se restreint ici à une description classique. Même si une description quantique n'est pas formellement exclue, elle est rendue quasiment impossible par le grand nombre de molécules qui constituent le plus petit des systèmes. En effet, l'étude des interactions entre une molécule hôte et les molécules constituant la plus petite des cages des clathrates fait intervenir 21 molécules. De plus, comme je le montrerai plus loin, la prise en compte d'une seule cage dans le calcul des interactions constitue une approximation parfois insuffisante, que seule la prise en compte de l'ensemble des molécules d'eau dans un calcul classique permet de pallier.

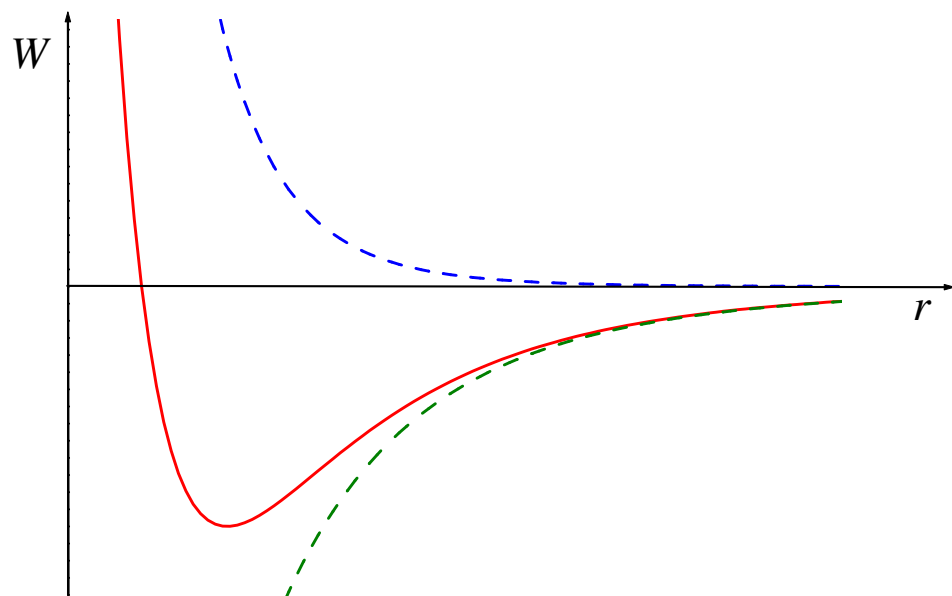
Parmi tous les modèles d'énergie potentielle classique existant dans la littérature, nous n'introduisons ici que les modèles les plus simples permettant de décrire l'interaction totale comme la somme d'interactions à 2 corps décrivant les contributions de dispersion-répulsion et les contributions électrostatiques provenant de la présence éventuelle de multipôles électriques permanents sur les espèces piégées. Nous omettons donc en particulier tous les effets inductifs liés aux phénomènes de polarisation mutuelle des espèces en présence. De plus, nous considérerons ici uniquement le cas de molécules rigides, c'est-à-dire que nous ne prendrons pas en compte les mouvements de vibration interne. Formellement, rien n'interdit d'introduire de tels effets dans les équations présentées plus haut, mais les modèles simples que nous utiliserons reproduisent bien en général les observables thermodynamiques, structurales et dynamiques des phases liquides ou solides et constituent donc de très bonnes approximations pour le calcul des interactions considérées ici.

#### 3.2.1 Modèles atome-atome

La description des interactions non-liantes entre deux atomes  $i$  et  $j$  est donc limitée à la somme d'un terme répulsif, d'un terme de dispersion, et d'une partie électrostatique. Pour les termes de dispersion-répulsion, nous présentons ici deux modèles : un potentiel de Lennard-Jones (12-6) et un potentiel de Kihara. Dans de tels potentiels, le terme de dispersion, attractif, porte le nom de potentiel de van der Waals. Il correspond à l'interaction électrique de faible intensité entre les atomes constituant les espèces en interaction et son origine provient des fluctuations quantiques des nuages électroniques. Le terme de répulsion, quant à lui, rend compte du principe d'exclusion de Pauli, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes. Le terme électrostatique s'ajoute aux deux termes précédents lorsqu'on a affaire à des molécules polaires et représente l'interaction entre les moments multipolaires électriques permanents des espèces en présence. Dans la plupart des cas, ces moments électriques permanents peuvent être correctement décrits par des charges partielles distribuées sur différents sites des espèces considérées, et l'interaction électrostatique se réduit alors à la somme des interactions coulombiennes entre ces charges partielles.

#### Répulsion-dispersion : Lennard-Jones (12-6)

Dans ce type de potentiel, le terme de dispersion, attractif, domine à grande distance, et il est exprimé en  $-C_{i,j}^6/r_{i,j}^6$ . Le terme de répulsion, quant à lui, domine à courte distance. Il a été déterminé de façon empirique, et il est exprimé en  $C_{i,j}^{12}/r_{i,j}^{12}$ . Dans ces expressions,  $r_{i,j}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ , et  $C_{i,j}$  est une constante, propre à chaque paire d'atomes considérée. Le potentiel résultant est la somme des deux contributions précédentes.



**Fig. 3.1** - *Potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre les deux atomes considérés. La courbe bleue correspond au terme de répulsion, et la courbe verte au terme de dispersion. Le potentiel résultant est représenté par la courbe rouge.*

### 3. MODÈLE

---

La figure 3.1 représente l'évolution de l'énergie potentielle entre les atomes  $i$  et  $j$  en fonction de la distance interatomique, ainsi que les contributions des termes répulsif et de dispersion. Pour une distance interatomique élevée, c'est l'attraction qui prend le pas. En revanche, pour de faibles valeurs de  $r_{i,j}$ , l'énergie de répulsion croît plus vite que l'énergie d'attraction ne décroît. On a donc une courbe qui tend vers l'infini vers zéro, qui décroît jusqu'à un minimum, puis croît en tendant vers zéro vers l'infini. La valeur de  $r_{i,j}$  pour laquelle le potentiel de Lennard-Jones est nul est appelée  $\sigma$ . La valeur de la profondeur du puits de potentiel  $\epsilon$  est déterminée en  $r_{i,j} = r_0$ , qui correspond à la distance entre les atomes pour laquelle les forces répulsive et attractive se compensent. Il convient de noter que  $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ . Ainsi, le potentiel d'interaction  $w_{LJ}(r_{i,j})$  (de type Lennard-Jones 12-6, noté par la suite LJ12-6) entre deux atomes  $i$  et  $j$  s'écrit :

$$w_{LJ}(r_{i,j}) = 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (3.40)$$

#### Répulsion-dispersion : Kihara

Le potentiel de Kihara a la même forme que le potentiel LJ12-6. Cependant, dans ce potentiel, on assigne un cœur dur aux atomes, afin de prendre en compte l'influence de leur taille sur les interactions. On considère donc que l'atome  $i$  a un rayon  $a_i$ , alors que l'atome  $j$  a un rayon  $a_j$ . Si on pose

$$a_{i,j} = \frac{a_i + a_j}{2} \quad (3.41)$$

alors le potentiel de Kihara  $w_K(r_{i,j})$  (où  $r_{i,j}$  correspond à la distance entre les centres des cœurs durs des deux espèces considérées) s'écrit

$$w_K(r_{i,j}) = 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j} - 2a_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j} - 2a_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (3.42)$$

pour  $r_{i,j} > 2a_{i,j}$ . Si  $r_{i,j} \leq 2a_{i,j}$ , alors on a  $w_K(r_{i,j}) = \infty$ .

#### Interactions coulombiennes

Lorsque les espèces qui interagissent sont polaires, il faut prendre en compte dans l'énergie totale d'interaction, l'énergie d'interaction coulombienne  $w_C(r_{i,j})$  (entre les

particules  $i$  et  $j$  chargées, de charges électroniques partielles  $q_i$  et  $q_j$ ), qui est donnée par

$$w_C(r_{i,j}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \quad (3.43)$$

où  $e$  est la charge élémentaire de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ )

### Énergie potentielle résultante

L'énergie potentielle d'interaction entre deux corps chargés s'écrit alors, pour un potentiel de dispersion-répulsion LJ12-6

$$\begin{aligned} w(r_{i,j}) &= w_{LJ}(r_{i,j}) + w_C(r_{i,j}) \\ &= 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \end{aligned} \quad (3.44)$$

### Application aux clathrates

Dans le cas des clathrates, on a besoin pour commencer de la valeur de l'énergie potentielle d'interaction entre une molécule d'eau et la molécule hôte. Si on considère que toutes les molécules peuvent être porteuses de plusieurs sites responsables des interactions LJ12-6 et électrostatiques ( $N_E$  sites pour l'eau, et  $N_H$  sites pour la molécule hôte), alors l'équation précédente devient

$$w(r_{i,j}) = \sum_{i=1}^{N_H} \sum_{j=1}^{N_E} \left\{ 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \right\} \quad (3.45)$$

où  $i$  correspond à chacun des sites de la molécule hôte, et  $j$  à chacun des sites de la molécule d'eau.

Pour avoir maintenant l'énergie d'interaction entre la molécule hôte  $K$  et l'ensemble des molécules d'eau du clathrate dans lequel elle est piégée, c'est-à-dire le facteur  $W_{K,t}^{cage}$  qui intervient dans le calcul de la constante de Langmuir (équation 3.39), il faut ajouter à l'équation précédente une somme sur toutes les molécules d'eau à prendre en compte. On obtient donc

$$W_{K,i}^{cage} = \sum_{i=1}^{N_H} \sum_{n=1}^{N_W} \sum_{j=1}^{N_E} \left\{ 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,nj}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,nj}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{i,nj}} \right\} \quad (3.46)$$

où  $r_{i,nj}$  est la distance entre le site  $i$  de la molécule hôte et le site  $j$  de la  $n$ ème molécule d'eau, dans une cage donnée.

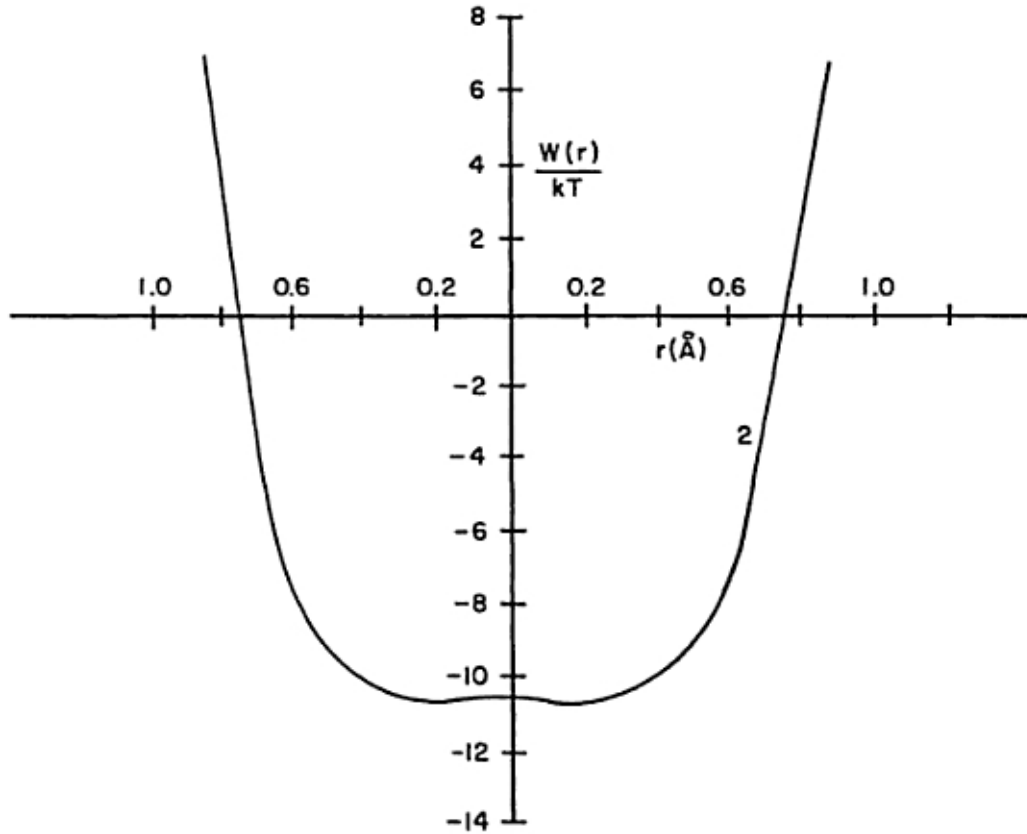
### 3.2.2 Modèle simplifié

Dans le modèle original de vdWP (1959), les interactions entre une molécule hôte piégée dans un clathrate et les molécules d'eau formant la cage étaient décrites par un potentiel LJ12-6 (le modèle simplifié ne prend pas en compte les interactions électrostatiques). Cependant, McKoy & Sinanoğlu (1963) ont constaté que ce potentiel n'était pas bien adapté au cas de molécules assez grosses et/ou non sphériques. Comme les cages des clathrates sont approximativement sphériques et sont constituées d'un nombre relativement important de molécules d'eau, il est possible de considérer que le champ de forces qui agit sur la molécule hôte a une symétrie sphérique. Par conséquent, ils ont montré que de meilleurs résultats pouvaient être obtenus en utilisant un potentiel de Kihara moyenné sphériquement, avec des paramètres ( $\sigma$ ,  $\epsilon$  et  $a$  - voir plus loin) ajustés à partir de données expérimentales concernant la dissociation des clathrates.

Dans le modèle de McKoy & Sinanoğlu (1963), les interactions de la molécule hôte avec les molécules d'eau les plus proches, c'est-à-dire celles qui constituent la cage sphérique entourant l'hôte, sont sommées par paires. Le potentiel d'interaction résultant est alors moyenné sur toutes les orientations de la molécule dans la cage. La théorie de Lennard-Jones Devonshire moyenne ensuite ces potentiels sur l'ensemble des molécules d'eau appartenant à la cage sphérique, ce qui donne un potentiel moyen  $W_{K,c}^{cage}$  de la forme

$$W_{K,c}^{cage} = 2z\epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R_c^{11}r} \left( \delta^{(10)}(r) + \frac{a}{R_c} \delta^{(11)}(r) \right) - \frac{\sigma^6}{R_c^5 r} \left( \delta^{(4)}(r) + \frac{a}{R_c} \delta^{(5)}(r) \right) \right] \quad (3.47)$$

où  $R_c$  est le rayon de la cage sphérique,  $z$  est le nombre de coordination de la cage, et  $r$  est la distance entre le centre de la cage et la molécule hôte. Les paramètres  $R_c$  et  $z$  dépendent de la structure du clathrate. Les fonctions  $\delta_G^{(N)}(r)$  sont définies comme



**Fig. 3.2** - Courbe typique d'une interaction type Kihara entre la molécule hôte et la cage d'eau sphérique. (Sloan, 1998).

$$\delta^{(N)}(r) = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} \right] \quad (3.48)$$

où  $a$ ,  $\sigma$  et  $\epsilon$  sont les paramètres de Kihara pour les interactions entre les molécules hôtes et l'eau. Il est important de noter que dans le modèle de McKoy & Sinanoğlu (1963), on assigne un coeur dur à la molécule hôte, mais pas aux molécules d'eau. Ces paramètres sont propres à chaque couple de molécules, mais ils ne dépendent pas du type de cage.

La figure 3.2 représente un potentiel de Kihara  $w(r)$  moyenné sphériquement. On voit que l'attraction est importante vers le centre de la cage, ou du moins à bonne distance des molécules d'eau, qui repoussent fortement l'hôte. Si la molécule hôte approche des murs de la cage, elle est d'une part repoussée par le mur et, d'autre part, attirée par le mur opposé, ce qui la conduit à se situer plutôt aux environs du centre de la cage.

### 3.3 Code de calcul CSMHYD proposé par Sloan

Le programme CSMHYD (Colorado School of Mines, HYDrates) a été développé par Sloan, afin d'étudier les clathrates artificiels formés dans les conduites de gaz naturel. Il est disponible dans les deux premières versions du livre de Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (1989, 1998). Si l'algorithme de calcul est expliqué dans le livre correspondant, il est cependant impossible de modifier ce code. On ne peut que choisir les conditions d'utilisation, et les paramètres d'entrée (composition de la phase gaz, température, ...). Bien que n'étant pas très bien adapté aux conditions de pression et de température qui règnent dans le système solaire, ce programme a été, entre autres, utilisé pour l'étude de la formation de clathrates sur Titan (Osegovic & Max, 2005) et sur Mars (Chastain & Chevrier, 2007).

#### 3.3.1 Potentiel chimique de l'eau

Pour bien comprendre le fonctionnement de ce code, il faut tout d'abord revenir à l'équation 3.23, qui a permis d'obtenir la fraction d'occupation  $y_{K,c}$  des clathrates. Cette équation permet aussi de déterminer le potentiel chimique de l'eau dans les clathrates ( $\mu_W$ ), en fonction du potentiel chimique de l'eau dans un hypothétique clathrate vide ( $\mu_W^{\text{vide}}$ )

$$\begin{aligned} \frac{\mu_W}{kT} &= - \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial N_W} \right)_{T,V,\lambda_J} \\ &= \frac{\mu_W^{\text{vide}}}{kT} - \sum_c \nu_c \ln \left( 1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

Or d'après l'équation 3.29, on a  $q_{K,c} \lambda_K = C_{K,c} P_K$ , donc

$$\frac{\mu_W}{kT} = \frac{\mu_W^{\text{vide}}}{kT} - \sum_c \nu_c \ln \left( 1 + \sum_K C_{K,c} P_K \right) \quad (3.50)$$

et

$$\begin{aligned} \ln \left( 1 - \sum_K y_{K,c} \right) &= \ln \left( 1 - \sum_K \frac{C_{K,c} P_K}{1 + \sum_J C_{J,c} P_J} \right) \\ &= \ln \left( \frac{1}{1 + \sum_J C_{J,c} P_J} \right) \end{aligned}$$



d'où

$$\mu_W = \mu_W^{\text{vide}} + kT \sum_c \nu_c \ln \left( 1 - \sum_K y_{K,c} \right) \quad (3.51)$$

Cette équation 3.51 et l'équation 3.28 permettent le calcul du potentiel chimique de l'eau dans les clathrates. La combinaison de ces deux équations est d'une importance capitale pour le programme CSMHYD, puisque la méthode qui sert à calculer les propriétés des clathrates à l'équilibre consiste dans un premier temps à égaliser le potentiel chimique de l'eau dans ses différentes phases, à température et pression constantes. Il est à noter que l'équation 3.51 montre que plus les cages sont pleines, plus la valeur de  $\mu_W$  est petite, et donc plus le clathrate est stable thermodynamiquement.

Pour le programme CSMHYD, les valeurs des paramètres du potentiel de Kihara sont déterminées à partir de la valeur de  $\Delta\mu'_W = \mu_W^{\text{vide}} - \mu_W$  en plusieurs points de la courbe de dissociation du clathrate simple considéré. Pour chaque  $\Delta\mu'_W$ , la constante de Langmuir  $C_{K,c}$  est évaluée en utilisant les équations 3.51 et 3.28. Avec plusieurs valeurs de  $C_{K,c}$ , un jeu optimal de paramètres pour le potentiel de Kihara est obtenu. La principale difficulté revient ici à déterminer  $\Delta\mu'_W$ , qui dépend du potentiel chimique de l'eau dans la phase clathrate. Cependant, sur la base de l'égalité des potentiels chimiques de l'eau entre la phase clathrate et la phase  $\pi$  à l'équilibre ( $\pi$  pouvant être selon les cas, de l'eau, de la glace, ou les deux), la détermination de  $\Delta\mu'_W$  revient à déterminer  $\Delta\mu_W = \mu_W^{\text{vide}} - \mu_\pi$ .

Outre des valeurs de  $\Delta\mu'_W$ , la détermination des paramètres du potentiel de Kihara dépend aussi de l'évaluation de  $\Delta h_W$  et  $\Delta v_W$ , qui sont respectivement les différences d'enthalpie et de volume entre les clathrates vide et plein.

$$d \left( \frac{\Delta\mu_W}{RT} \right) = - \left( \frac{\Delta h_W}{RT^2} \right) dT + \left( \frac{\Delta v_W}{RT} \right) dP \quad (3.52)$$

L'intégration de cette équation conduit à une expression qui permet de déterminer  $\Delta\mu_W$  le long de la courbe de dissociation, à partir d'une température et d'une pression de référence ( $T_0$  et  $P_0$ ), qui sont, en général, respectivement 273,15 K et 1 atm

$$\left( \frac{\Delta\mu_W}{RT} \right) - \left( \frac{\Delta\mu_W}{RT} \right)_{T_0 P_0} = - \int_{T_0}^T \left( \frac{\Delta h_W}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \left( \frac{\Delta v_W}{RT} \right) dP \quad (3.53)$$

Les paramètres utilisés pour résoudre cette équation se trouvent dans le tableau 3.1

**Tab. 3.1** - Paramètres macroscopiques nécessaires pour le calcul de la différence de potentiel chimique de l'eau entre le clathrate et la glace (ou l'eau).  $\alpha - L$  correspond à la transition glace-eau.

	Structure I	Structure II
$\Delta\mu_W^0$ (J/mol)	1263	883,8
$\Delta h_W^0$ (J/mol)	1389	1025
$\Delta v_W^0$ (cm <sup>3</sup> /mol)	3,0	3,4
$\Delta v^{\alpha-L}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	1,598	
$\Delta C_p^{\alpha-L}$ (J/mol.K)	38,12-0,141(T-273,15)	

Les paramètres présentés dans ce tableau sont cohérents avec les paramètres du potentiel de Kihara, et avec les paramètres correspondant à la géométrie des cages de clathrates, déterminés par Sloan pour le programme CSMHYD. Les valeurs de  $\Delta\mu_W^0$  et  $\Delta v_W$  (considéré comme une constante  $\Delta v_W^0$ ) peuvent être utilisées directement avec l'équation 3.53, alors que la valeur de  $\Delta h_W^0$  présentée dans le tableau doit être corrigée en fonction de la température grâce aux relations suivantes

$$\Delta h_W = \Delta h_W^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_{P_W} dT \quad (3.54)$$

$$\Delta C_{P_W} = \Delta C_{P_W}^0 + a(T - 273.15) \quad (3.55)$$

Avec tous ces paramètres, il est alors possible de calculer  $\Delta\mu_W$ , et donc de déterminer les paramètres du potentiel de Kihara, en ajustant les données expérimentales concernant des clathrates simples.

### 3.3.2 Algorithme de calcul

Parrish & Prausnitz (1972) ont été les premiers à étendre la méthode statistique à des systèmes mixtes. Pour les mélanges, il n'y a pas besoin de nouvelles équations ni de nouveaux paramètres. Les paramètres utilisés pour cette méthode sont ceux déterminés pour les clathrates simples par Sloan.

À partir de la composition d'une phase gaz, le programme CSMHYD détermine la structure de clathrate formée, sa pression de dissociation à une température donnée, ou sa température de dissociation pour une pression donnée. En plus de ces informations, le programme fournit aussi la fraction d'occupation des différentes cages par les différentes espèces, et l'abondance relative de chacune de ces espèces dans le clathrate. Cette abondance relative  $f_K$  d'une espèce  $K$  dans un clathrate de structure donnée, est définie comme le rapport entre le nombre moyen de molécules hôtes

de l'espèce  $K$  dans le clathrate, et le nombre total de molécules hôtes incorporées dans ce clathrate (y compris l'espèce  $K$ ). Elle s'écrit

$$f_K = \frac{b_p y_{K,p} + b_g y_{K,g}}{\sum_J (b_p y_{J,p} + b_g y_{J,g})} \quad (3.56)$$

où  $b_p$  et  $b_g$  correspondent respectivement au nombre de petites et de grandes cages par cellule dans un clathrate de structure donnée.

Voici comment fonctionne ce programme :

1. Déclaration des composants de la phase gaz avec leurs abondances relatives. Le total des abondances initiales de chacune des espèces dans la phase gaz doit être égal à 1.
2. Avec les paramètres de Kihara obtenus à partir des données concernant les clathrates simples, calcul de la constante de Langmuir pour chaque composant dans chaque cage, pour les structures de clathrate I et II, en utilisant une intégration numérique de l'équation 3.39, à partir des équations 3.47 et 3.48.
3. Estimation de la valeur de la pression de dissociation du clathrate considéré à la température donnée.
4. Calcul de la fugacité de chaque composant dans sa phase gaz pour la température donnée et la pression estimée.
5. Calcul des constantes de Langmuir dans le cas d'une structure II.
6. Calcul des fractions d'occupation et de la différence de potentiel chimique de l'eau, à la température donnée et à la pression estimée.
7. Utilisation de l'équation 3.53 pour obtenir l'autre valeur de la différence du potentiel chimique de l'eau, afin de la comparer à la valeur obtenue précédemment.
8. Détermination de la pression de dissociation du clathrate : si les différences de potentiel chimique des étapes 6 et 7 sont assez proches, c'est que la pression de dissociation utilisée dans le calcul était la bonne. Dans le cas contraire, les itérations continuent jusqu'à la réalisation de cette condition.
9. Une fois tous les résultats obtenus pour la structure II, les quatre dernières étapes sont répétées pour les structures I et H. Le programme compare ensuite les pressions de dissociation obtenues pour ces trois structures. Il considère alors que le clathrate formé possède la structure qui correspond à la pression de dissociation la plus faible. S'il y a égalité de ces pressions pour plusieurs structures, c'est qu'elles peuvent coexister.

### 3.4 Notre approche

On vient de voir que le programme CSMHYD détermine la valeur de la pression de dissociation d'un clathrate mixte par un calcul itératif basé sur les égalités des potentiels chimiques. Bien que d'une grande précision, ce programme n'est pas utilisable dans les études que nous avons menées. En effet, comme je l'ai mentionné précédemment, ce calcul nécessite de connaître des données thermodynamiques (enthalpie, volume, potentiel chimique) de référence déterminées dans des conditions standard de pression et de température ( $T_0 = 273,15$  K et  $P_0 = 1$  atm). Malheureusement, dans des conditions de pression et/ou de température très éloignées de ces conditions standard, le programme ne fonctionne pas et nous avons donc été amenés à développer une autre approche, plus simple mais néanmoins basée sur des données expérimentales. Ainsi, plutôt que de faire une première estimation de la pression de dissociation du clathrate, puis d'itérer les calculs jusqu'à avoir la pression exacte, nous avons choisi de déterminer dès le départ cette pression de dissociation à partir de données expérimentales et de la règle de combinaison de Lipenkov & Istomin (2001), qui permet d'obtenir la pression de dissociation d'un clathrate mixte  $P_{mix}$  à partir des pressions de dissociation des clathrates simples  $P_J$ , de la façon suivante

$$P_{mix} = \left( \sum_J \frac{x_J}{P_J} \right)^{-1} \quad (3.57)$$

où  $x_J$  est la fraction molaire de l'espèce  $J$  dans la phase gaz. La pression de dissociation  $P_J$  est déterminée à partir de mesures expérimentales et suit une loi d'Arrhenius (Miller, 1961)

$$\log(P_J) = A + \frac{B}{T} \quad (3.58)$$

où  $P_J$  et  $T$  sont exprimées respectivement en Pa et en K. Les constantes  $A$  et  $B$  ont été ajustées à partir de données expérimentales données dans Lunine & Stevenson (1985) et dans Sloan (1998), et elles sont listées dans le tableau 3.2

Pour vérifier la pertinence de cette approximation, j'ai comparé la courbe de dissociation obtenue en utilisant le programme CSMHYD, avec celle obtenue à partir de l'approche utilisant la formule de Lipenkov & Istomin (2001). Cette comparaison a été effectuée pour un clathrate mixte correspondant à la composition initiale suivante de la phase gaz : 4,9 % de  $\text{CH}_4$ , 0,1 % de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et 95 % de  $\text{N}_2$ . Dans les deux cas, les calculs ont été réalisés avec le même jeu de paramètres, à savoir les paramètres de Kihara et les paramètres de cages donnés par Sloan (1998). Ces paramètres sont donnés dans les tableaux 3.3 et 3.4

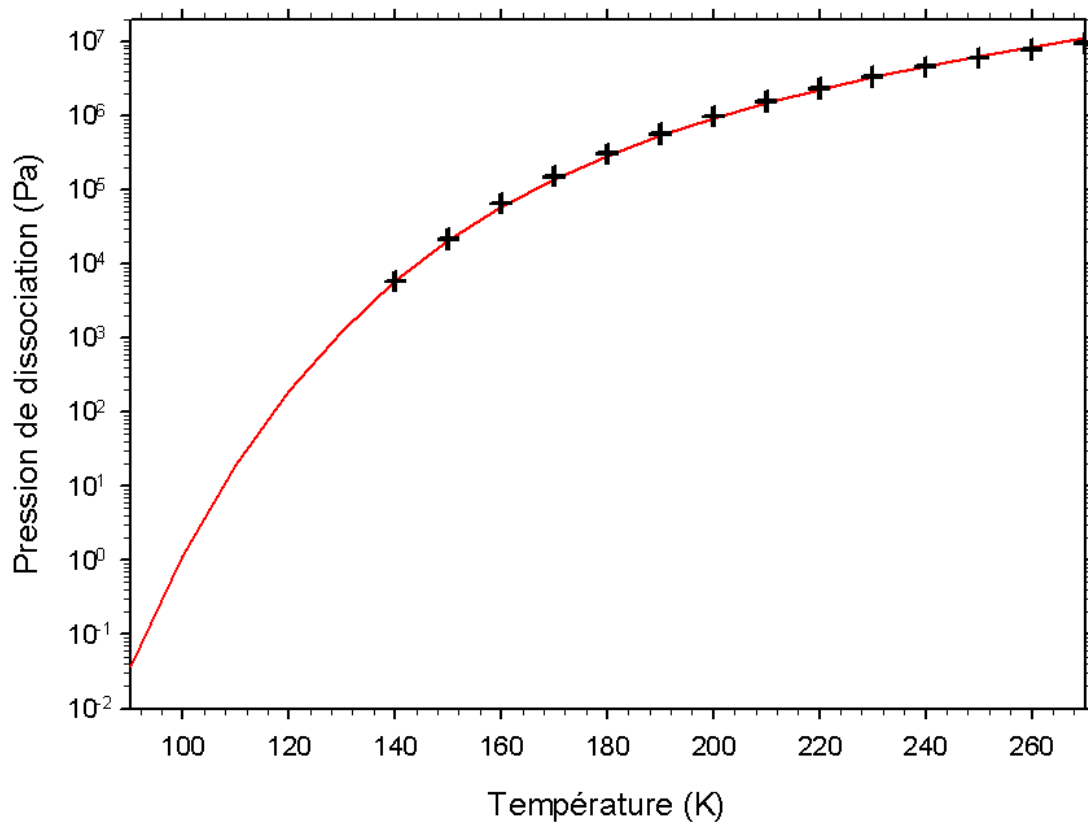
**Tab. 3.2** - Paramètres des courbes de dissociation pour différents clathrates simples.  $A$  est sans dimension, et  $B$  est en  $K$ .

Espèces	$A$	$B$
CH <sub>4</sub>	9,89	-951,27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,65	-1357,42
CO	9,77	-732,02
CO <sub>2</sub>	10,10	-1112,60
N <sub>2</sub>	9,86	-728,58
O <sub>2</sub>	10,50	-888,14
Ar	9,34	-648,79
Kr	9,03	-793,72
Xe	9,55	-1208,03

**Tab. 3.3** - Paramètres de cages.  $R_c$  est le rayon de la cage,  $b$  représente le nombre de petites ( $b_p$ ) ou grandes ( $b_g$ ) cages par cellule pour un type donné de clathrate (I ou II), et  $z$  est le nombre de coordination de chaque type de cage.

Structure	I		II	
	petite	grande	petite	grande
$R_c$ (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73
$b$	2	6	16	8
$z$	20	24	20	28

La figure 3.3 illustre les résultats de cette comparaison. Les croix correspondent aux résultats obtenus avec le programme CSMHYD, alors que la courbe en trait plein correspond aux résultats obtenus avec notre programme, en considérant le calcul de pression de dissociation que je viens de présenter. On voit que dans la zone de température où le CSMHYD est valable, ces deux méthodes donnent des résultats quasi-identiques. Par conséquent, on peut considérer que notre approche basée sur la formule de Lipenkov & Istomin (2001) donne une très bonne estimation de la courbe de dissociation de ce clathrate mixte. Cette façon d'aborder le problème a cependant un inconvénient. En effet, si elle permet, comme le programme de Sloan, de calculer par la suite les fractions d'occupation, puis les abondances relatives de chaque hôte dans le clathrate de structure I et de structure II, elle ne permet pas de prédire laquelle de ces deux structures se formera préférentiellement, ce qui nous obligera dans la plupart de nos applications à faire les calculs pour les deux types de structures.



**Fig. 3.3** - Pressions de dissociation pour un clathrate mixte correspondant à une phase gaz initiale contenant 4,9% de  $\text{CH}_4$ , 0,1% de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et 95% de  $\text{N}_2$ , en fonction de la température. Les calculs ont été réalisés en utilisant soit l'approche décrite dans cette section (ligne pleine), soit le programme CSMHYD proposé par Sloan (1998) (croix).

**Tab. 3.4** - Paramètres de Kihara selon Sloan (1998).  $\sigma$  est le diamètre de Lennard-Jones,  $\epsilon$  est la profondeur du puits de potentiel, et  $a$  est le rayon du cœur dur.

Espèces	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$a(\text{Å})$
CH <sub>4</sub>	3,1650	154,54	0,3834
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,2641	176,40	0,5651
N <sub>2</sub>	3,0124	125,15	0,3526

### 3.5 Limites du modèle de vdWP

Comme cela a été expliqué auparavant, le modèle de vdWP repose sur plusieurs hypothèses. Si ces hypothèses permettent une bonne description de la grande majorité des clathrates, il y a cependant quelques limites.

D'après l'hypothèse 1, les clathrates sont considérés comme une structure rigide, où les molécules d'eau sont maintenues ensemble par des liaisons hydrogène. Étant donnée la rigidité de la structure, on peut donc s'attendre à ce que la présence d'une molécule hôte dans une cage ne déforme pas la structure. Il a cependant été démontré que la taille d'une cage dépendait de la nature, et donc de la taille, de la molécule qui y était piégée. En effet, Klauda & Sandler (2002), par exemple, ne considèrent pas le même rayon moyen pour une petite ou une grande cage (de structure I), selon qu'elle est occupée par du C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, du CH<sub>4</sub> ou du CO<sub>2</sub> (voir tableau 3.5). De plus, il a été montré que la taille des cages pouvait aussi varier en fonction de la température (Sloan & Koh, 2007 ; Takeya et al., 2006).

**Tab. 3.5** - Rayon moyen d'une cage de structure I (en Å), à  $T = 248,15$  K, selon qu'elle est occupée par C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>.

Cage	Espèces		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
petite	3,906	3,887	3,893
grande	4,326	4,282	4,297

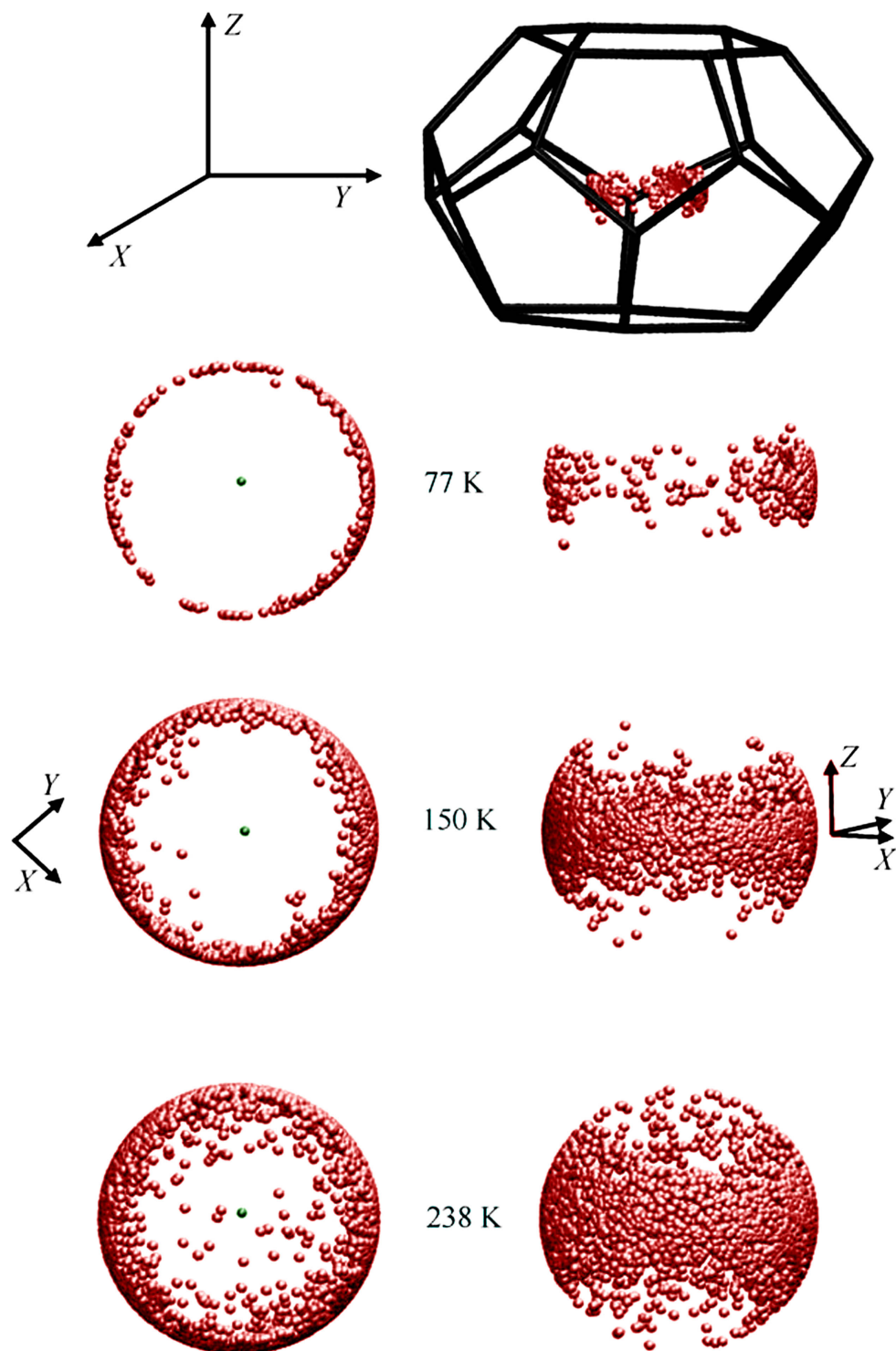
L'hypothèse 2 stipule qu'une cage donnée ne peut contenir qu'une seule molécule hôte. Cette affirmation a déjà été discutée dans le paragraphe 2.2.3. Je rappelle qu'il a été démontré que dans certains cas particuliers (pression élevée par exemple), une même cage pouvait contenir jusqu'à deux molécules hôtes (Kuhs et al., 1997 ; Yu et al., 2002 ; Chazallon & Kuhs, 2002 ; Mao et al., 2002). Ces cas particuliers ne correspondent pas aux conditions qui sont intervenues dans ce travail de thèse. Cependant, il est possible de généraliser le modèle vdWP au cas d'une occupation multiple des cages (Klauda & Sandler, 2003). La fonction de partition du système reste alors similaire à celle qui a été déterminée plus tôt dans ce chapitre, mais avec

des termes supplémentaires faisant intervenir les fonctions de partition d'une cage contenant 2, 3, ... molécules.

L'hypothèse des gaz parfaits (hypothèse 4) ne permet de considérer que des molécules hôtes n'interagissant pas entre elles. On notera que la prise en compte de l'interaction latérale entre molécules hôtes voisines, soit qu'elles appartiennent à deux cages différentes, soit qu'elles soient situées à l'intérieur d'une même cage (dans les rares cas où il y a occupation multiple), ne peut formellement se faire qu'en changeant dès le départ le modèle statistique présenté plus haut. Il est néanmoins possible de garder ce modèle en introduisant par exemple la notion de "champ moyen" liée aux molécules voisines, ce qui permet de sortir l'interaction latérale de l'intégrale de l'équation 3.39 et donc de corriger la théorie de Langmuir par l'ajout d'une simple constante. Cette amélioration du modèle de Langmuir constituera une suite logique de mon travail de thèse.

D'après l'hypothèse 6, les molécules hôtes ont un mouvement de rotation libre dans les cages. Cette affirmation n'est en réalité applicable qu'aux petites molécules quasi sphériques (comme le  $\text{CH}_4$ ). Les molécules non sphériques (même légèrement), ne peuvent en général pas se mouvoir librement dans toutes les directions de l'espace à l'intérieur d'une cage. Alavi et al. (2008) ont par exemple montré qu'une molécule de  $\text{CO}_2$  piégée dans une grande cage de structure I n'avait un mouvement de rotation libre que dans le plan équatorial de la cage (c'est-à-dire le plan parallèle aux deux faces hexagonales de la cage). Cependant, la figure 3.4, qui présente les mouvements d'une molécule de  $\text{CO}_2$  à l'intérieur d'une grande cage de structure I pour différentes températures, montre que plus la température augmente, plus la molécule peut tourner librement dans la cage.





**Fig. 3.4** - Orientations d'une molécule de  $\text{CO}_2$  dans une grande cage de clathrate de structure I, à 77, 150 et 238 K. Ces figures sont obtenues à partir de simulations en dynamique moléculaire. Les points en rouge représentent les atomes O, alors que le point vert de chaque figure correspond à l'atome C (Alavi et al., 2008).



# Chapitre 4

## Applications

### Sommaire

---

<b>4.1 Piégeage des volatils de Titan . . . . .</b>	<b>66</b>
4.1.1 Introduction . . . . .	66
4.1.2 Premiers résultats sur le piégeage des gaz rares à la surface de Titan . . . . .	68
Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere (2007, <i>Astronomy and Astrophysics</i> , 474, L17) . . . . .	75
4.1.3 Influence de certains paramètres sur nos résultats . . . . .	79
A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan (2008, <i>Planetary and Space Science</i> , 56, 1607) . . . . .	93
4.1.4 Un scénario possible pour la formation de Titan . . . . .	105
Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of Titan's atmosphere (2009, <i>Astrophysical Jour-</i> <i>nal</i> , 691, 1780) . . . . .	109
<b>4.2 Piégeage des volatils de Mars . . . . .</b>	<b>117</b>
4.2.1 Introduction . . . . .	117
4.2.2 Étude préalable sur les paramètres des interactions . . . . .	118
4.2.3 Calculs des abondances relatives dans les clathrates de Mars	120
Variability of the methane trapping in martian subsurface cla- thrate hydrates (2009, <i>Planetary and Space Science</i> , 57, 42) . . . . .	127
4.2.4 Une hypothèse permettant de confirmer la présence de clathrates sur Mars . . . . .	133
Incorporation of argon, krypton and xenon into clathrates on Mars (2009, <i>Icarus</i> , 203, 66) . . . . .	137

---

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus en appliquant l'approche statistique du chapitre précédent au piégeage par les clathrates

des volatils présents dans les atmosphères de Titan et Mars. Certains de ces résultats ont été publiés dans des revues internationales à comité de lecture. Lorsque c'est le cas, j'ai fait le choix d'insérer l'article correspondant dans le manuscrit, en l'accompagnant d'une courte introduction et d'un résumé succinct en français. Le détail de certains résultats originaux, non insérés dans les publications, est également donné dans ce chapitre.

## 4.1 Piégeage des volatils de Titan

### 4.1.1 Introduction

Titan, le plus gros satellite de Saturne, a une atmosphère épaisse, constituée principalement de  $N_2$  et de quelques % de méthane (Niemann et al., 2005). Cette atmosphère est par ailleurs pratiquement dépourvue de gaz rares. Cette constatation surprenante provient des mesures effectuées dans l'atmosphère de Titan par le GCMS<sup>1</sup> embarqué à bord de la sonde *Huygens*, lors de sa descente vers le sol du satellite le 14 Janvier 2005. En effet, le GCMS n'a pas détecté d'autres gaz rares dans l'atmosphère de Titan que l'argon :  $^{36}Ar$ , isotope principal, primordial, et  $^{40}Ar$ , isotope radiogénique qui est un produit de la désintégration du  $^{40}K$  (Niemann et al., 2005). L'absence de détection des autres gaz rares ( $^{38}Ar$ , Kr et Xe) ne signifie cependant pas qu'ils sont totalement absents de l'atmosphère de Titan, mais seulement qu'ils ont une abondance gazeuse inférieure à  $10^{-8}$ , ce qui correspond au seuil de détection de l'appareil de mesure. De plus, le rapport d'abondance  $^{36}Ar/^{14}N$  mesuré dans l'atmosphère de Titan est environ six ordres de grandeur plus petit que la valeur solaire, ce qui revient à dire que l'abondance d' $^{36}Ar$  y est vraiment très faible (Niemann et al., 2005).

Ces observations semblent en désaccord avec l'idée que les gaz rares sont répandus dans les corps du système solaire. En effet, ces éléments ont été mesurés *in situ* dans les atmosphères de la Terre, de Mars et de Vénus, ainsi que dans les météorites (Owen et al., 1992). Les abondances de Ar, Kr et Xe ont aussi été mesurées par la sonde *Galileo* dans l'atmosphère de Jupiter, où elles se sont révélées supérieures aux abondances solaires (Owen et al., 1999).

Plusieurs scénarios ont par conséquent été proposés dans la littérature pour expliquer le déficit de l'atmosphère de Titan en gaz rares primordiaux.

Une première série de scénarios prévoit que ce déficit résulte de processus qui ont eu lieu soit pendant l'accrétion de Titan, soit pendant la formation de ses planétésimaux. Alibert & Mousis (2007), par exemple, considèrent que les planétésimaux à

---

<sup>1</sup>Gas Chromatograph Mass Spectrometer

l'origine de Titan se sont formés à basse température dans la nébuleuse solaire, et qu'ils ont été partiellement vaporisés au cours de leur migration et de leur accréation dans la nébuleuse de Saturne. Ceci a conduit à la perte des gaz rares et du monoxyde de carbone<sup>2</sup>. Owen (2006), quant à lui, propose que la formation et la croissance des planétésimaux de Titan a directement eu lieu dans la subnébuleuse de Saturne à des températures suffisamment hautes pour empêcher le piégeage des gaz rares.

Une autre catégorie de scénarios postule que les gaz rares ont bien été incorporés dans Titan lors de sa formation, mais que des processus ultérieurs (qui auraient eu lieu dans son atmosphère ou au niveau de la surface) ont empêché ces gaz rares d'être détectés lors de la descente de *Huygens*. Par exemple, Jacovi et al. (2005) suggèrent que les aérosols observés dans l'atmosphère de Titan, s'ils ont été produits par l'aggrégation de polymères, pourraient avoir masqué les gaz rares.

Une autre interprétation de ce déficit repose sur le piégeage des gaz rares atmosphériques par des clathrates localisés à la surface de Titan. Ainsi, Osegovic & Max (2005) ont calculé la composition de clathrates en utilisant le programme CSMHYD (décrit dans le chapitre précédent), à partir d'un mélange gazeux initial constitué de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> et Xe. Cependant, lorsqu'on utilise le CSMHYD pour étudier les clathrates formés à partir de ce mélange gazeux, on ne peut effectuer de calculs en dessous de 160 K (cf. la discussion sur les limitations du code CSMHYD dans le chapitre précédent). Par conséquent, pour prévoir la composition de clathrates formés à 94 K (température moyenne actuelle à la surface de Titan), Osegovic & Max (2005) ont dû extrapoler leurs résultats. Enfin, Osegovic & Max (2005) ont conclu que les clathrates pouvaient être responsables de l'absence des gaz rares dans l'atmosphère de Titan, en faisant l'hypothèse que Ar et Kr, pourtant non inclus dans le programme de Sloan (1998), étaient piégés dans les clathrates de la même façon que Xe.

Ces conclusions très intéressantes reposent cependant sur des approximations assez sévères, et nous avons donc mené notre propre étude sur l'incorporation des gaz rares dans des clathrates formés à la surface de Titan, en utilisant notre code de calcul (cf. chapitre précédent) afin de pouvoir s'affranchir des limitations du programme CSMHYD. En particulier, nous avons cherché à obtenir des résultats plus précis en recalculant de façon explicite les abondances de Xe, Kr et Ar piégés dans les clathrates, dans des conditions correspondant aux pression et température actuelles à la surface de Titan.

---

<sup>2</sup>Dans l'atmosphère de Titan, CO est moins abondant que CH<sub>4</sub> de plusieurs ordres de grandeur.

### 4.1.2 Premiers résultats sur le piégeage des gaz rares à la surface de Titan

Nous avons donc réalisé une première étude du piégeage des gaz rares par des clathrates à la surface de Titan, en calculant les abondances relatives de Xe ( $f_{\text{Xe}}$ ), Kr ( $f_{\text{Kr}}$ ) et Ar ( $f_{\text{Ar}}$ ) piégés dans des clathrates mixtes, en présence d'un mélange gazeux initialement constitué de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ , ainsi que du gaz rare considéré. Afin d'être cohérent avec l'étude Osegovic & Max (2005), quand les calculs sont réalisés pour un des gaz rares, les deux autres sont exclus de la composition initiale de la phase gaz.

Pour  $\text{N}_2$ , nous avons considéré dans nos calculs la même abondance initiale que celle utilisée par Osegovic & Max (2005), et pour  $\text{C}_2\text{H}_6$  une abondance initiale de 0,1 %. Pour chaque gaz rare étudié, trois abondances initiales différentes ont été considérées, afin de déterminer l'influence de cette abondance initiale sur l'efficacité du piégeage par les clathrates. Dans les trois cas, l'abondance initiale du  $\text{CH}_4$  a été ajustée à partir de la valeur mesurée par la sonde *Huygens*, afin de préserver la quantité globale de volatils présents dans l'atmosphère. Les abondances initiales des différentes espèces pour les trois cas étudiés sont données dans le tableau 4.1. Les calculs ont été réalisés pour les clathrates de structure I et II, mais comme les résultats sont similaires pour les deux structures (voir figure 4.1), je ne me focaliserai ici que sur les résultats obtenus pour la structure I, qui correspond à celle qui avait été déterminée par Osegovic & Max (2005).

Les calculs ont été effectués sur la base du modèle de van der Waals & Platteuw, en décrivant les interactions hôtes-clathrate par le modèle de Kihara moyenné sphériquement (McKoy & Sinanoğlu, 1963). Les paramètres utilisés pour décrire les différentes interactions mises en jeu dans cette étude sont donnés dans le tableau 4.2. Les résultats de cette étude ont été publiés dans le journal *Astronomy & Astrophysics* et l'article correspondant (noté A&A dans la suite) est donné à la suite de ce paragraphe.

**Tab. 4.1** - *Abondances initiales considérées dans l'atmosphère de Titan. Pour chaque gaz rare (Xe, Kr and Ar), trois compositions différentes de la phase gaz initiale sont étudiées.*

Espèces	Fractions molaires (%)		
Gaz rare	0,1	0,055	0,01
$\text{CH}_4$	4,8	4,845	4,89
$\text{N}_2$	95	95	95
$\text{C}_2\text{H}_6$	0,1	0,1	0,1

Je rappelle ici les équations qui ont été utilisées dans ces calculs :

- Abondance relative  $f_K$  (équation 3.56)

$$f_K = \frac{b_p y_{K,p} + b_g y_{K,g}}{\sum_J (b_p y_{J,p} + b_g y_{J,g})}$$

- Fractions d'occupation  $y_{K,i}$  (équation 3.28)

$$y_{K,i} = \frac{C_{K,i} P_K}{1 + \sum_J C_{J,i} P_J}$$

- Constantes de Langmuir  $C_{K,i}$  (équation 3.39)

$$C_{K,i} = \frac{1}{kT} \int \exp\left(\frac{-W_{K,i}^{cage}}{kT}\right) \text{drd}\Omega$$

- Potentiel de Kihara (équations 3.47 et 3.48)

$$W_{K,i}^{cage} = 2z\epsilon \frac{\sigma^{12}}{R_c^{11}r} \left( \delta^{(10)}(r) + \frac{a}{R_c} \delta^{(11)}(r) \right) - \frac{\sigma^6}{R_c^5 r} \left( \delta^{(4)}(r) + \frac{a}{R_c} \delta^{(5)}(r) \right)$$

avec

$$\delta^{(N)}(r) = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} \right]$$

Dans nos calculs, la température est imposée, mais la pression est déterminée à partir des équations 3.58 et 3.57 :

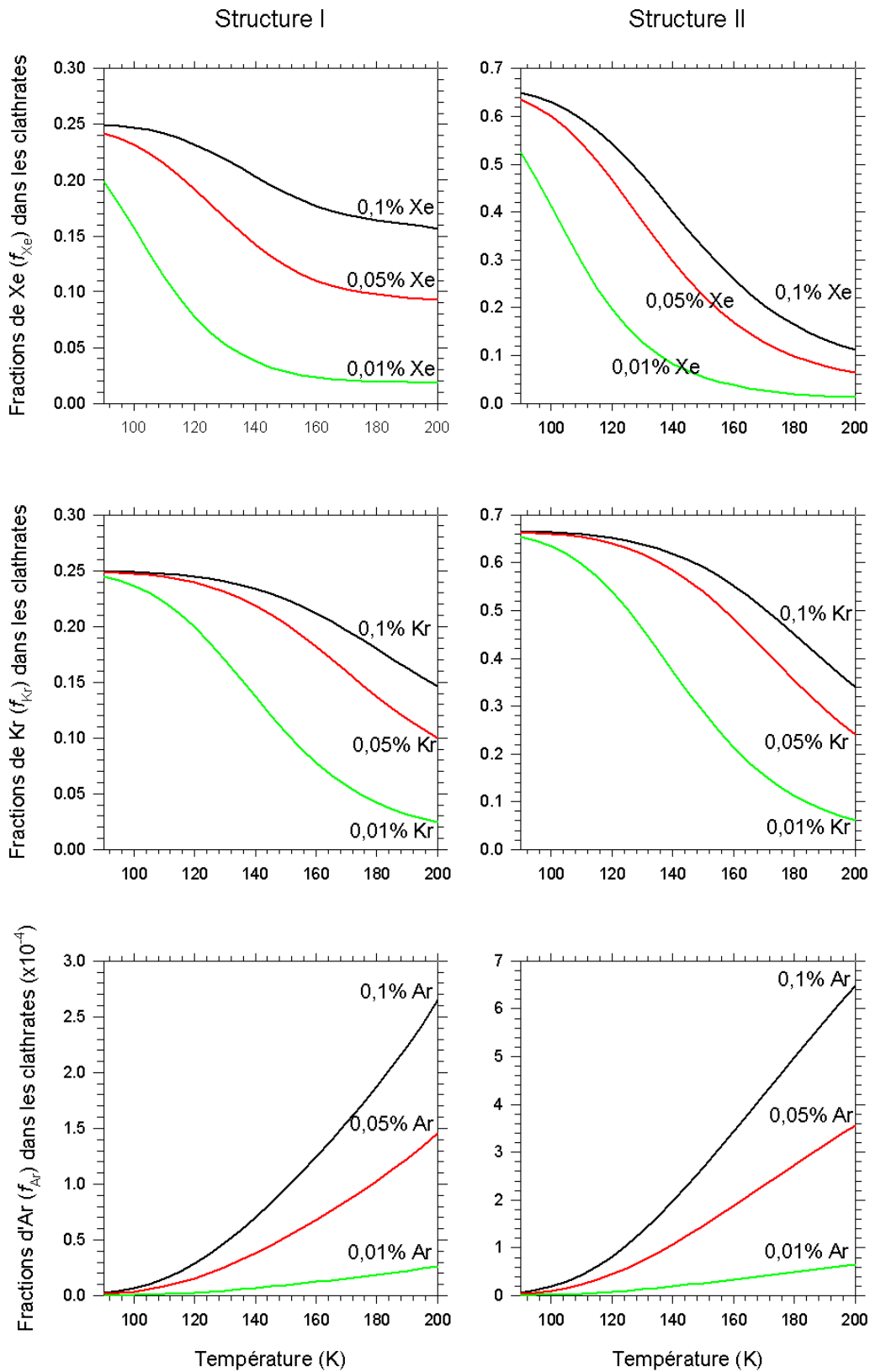
$$P_{mix} = \left( \sum_J \frac{x_J}{P_J} \right)^{-1}$$

$$\log(P_J) = A + \frac{B}{T}$$

Les paramètres  $A$  et  $B$  utilisés pour le calcul de la pression de dissociation sont donnés dans le tableau 3.2. Les résultats présentés tout au long de ce chapitre correspondent donc à des calculs réalisés dans des conditions de pression et de température situées le long de la courbe de dissociation.

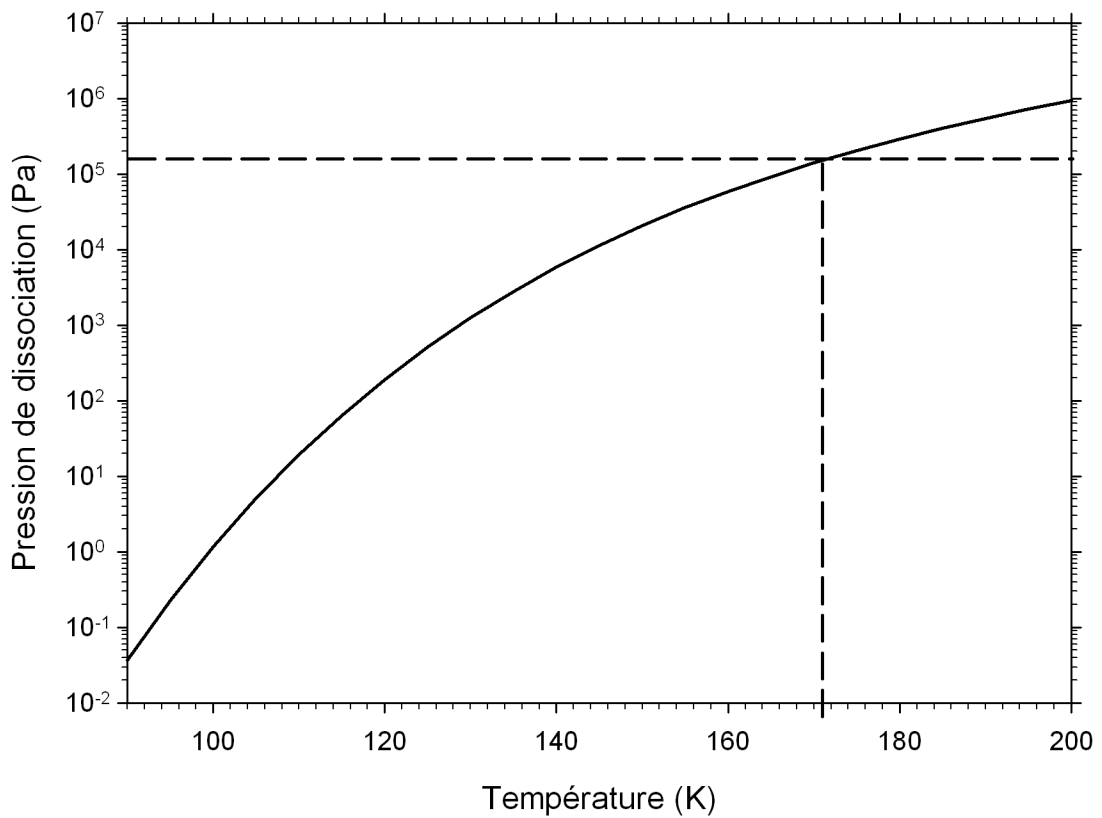
La figure 4.1 représente l'évolution de  $f_{Xe}$ ,  $f_{Kr}$  et  $f_{Ar}$  en fonction de la température, pour les deux structures de clathrates, et pour les trois abondances initiales de gaz rare considérées (voir tableau 4.1). On notera que cette figure reprend les résultats donnés dans les figures 1-3 de l'article A&A, auxquels ont été ajoutés ici les résultats obtenus pour les clathrates de structure II.

Quel que soit le type de structure envisagée pour le clathrate, les courbes correspondant au Xe montrent que, indépendamment de son abondance initiale dans la



**Fig. 4.1** - Abondances relatives des hôtes dans les clathrates, en fonction de la température, pour les trois abondances initiales de gaz rare considérées. Ces courbes présentent les résultats pour les clathrates de structure I et II.





**Fig. 4.2** - Courbe de dissociation de clathrates contenant du  $\text{CH}_4$ , du  $\text{N}_2$ , du  $\text{C}_2\text{H}_6$  et un gaz rare (Ar, Kr et Xe). Les courbes obtenues pour chacune des compositions initiales, et avec les différentes abondances considérées (voir tableau 4.1) sont confondues. Les lignes en pointillés permettent de repérer sur la courbe la température de dissociation des clathrates correspondant à une pression  $P \approx 1,46$  bar (pression actuelle à la surface de Titan).

**Tab. 4.2** - Paramètres du potentiel de Kihara :  $a$  est le rayon du cœur dur,  $\epsilon$  correspond à la profondeur du puits de potentiel, et  $\sigma$  est le diamètre de Lennard-Jones. Les paramètres référencés (a) proviennent de Jager (2001), ceux référencés (b) proviennent de Diaz Peña et al. (1982).

Espèces	$\sigma(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	Ref.
CH <sub>4</sub>	3,1514	0,3834	154,88	(a)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,2422	0,5651	189,08	(a)
N <sub>2</sub>	3,0224	0,3526	127,67	(a)
Ar	2,8290	0,2260	155,30	(b)
Kr	3,0940	0,3070	212,70	(b)
Xe	3,3215	0,2357	192,95	(a)

phase gaz, l'abondance relative de Xe dans le clathrate mixte augmente progressivement lorsque la température, et donc la pression de dissociation (voir figure 4.2) diminuent. Ce comportement est en accord avec les conclusions d'Osegovic & Max (2005) (voir leur figure 5). Un comportement similaire est observé pour le Kr. En revanche, les courbes correspondant à l'Ar montrent que l'abondance relative de ce gaz rare dans le clathrate diminue lorsqu'on abaisse la température et la pression. De plus, ces courbes montrent que  $f_{\text{Ar}}$  est très faible, même à haute température, et que sa valeur est très proche de 0 pour des températures inférieures à 100 K, quelle que soit l'abondance initiale de l'Ar. Cette grande différence dans le piégeage des différents gaz rares peut essentiellement s'expliquer par des différences dans les valeurs des paramètres de Kihara qui sont plus grands pour Kr et Xe (voir tableau 4.2), et qui conduisent donc à une énergie d'interaction plus forte entre ces deux gaz rares et les molécules d'eau formant la cage dans laquelle ils sont piégés.

En plus des abondances relatives, nous avons aussi calculé les rapports d'abondances pour les trois gaz rares considérés. Pour une espèce  $K$  donnée, le rapport d'abondance est défini comme étant le rapport entre son abondance relative  $f_K$  dans un clathrate mixte et son abondance initiale  $x_K$  dans la phase gaz (voir tableau 4.1). Les résultats présentés dans le tableau 4.3 ont été obtenus pour un point particulier de la courbe de dissociation du clathrate mixte (voir figure 4.2), correspondant à la pression atmosphérique actuelle à la surface de Titan ( $\approx 1,46$  bars), et à une température de 171 K. Ces rapports d'abondances montrent que, selon l'abondance initiale du gaz, et pour ce point particulier de la courbe de dissociation, Xe et Kr peuvent être jusqu'à 168 et 555 fois plus abondants dans le clathrate mixte qu'ils ne l'étaient initialement dans l'atmosphère. Un piégeage aussi efficace pourrait donc significativement diminuer les concentrations atmosphériques de Xe et de Kr, en supposant bien sûr que les clathrates sont assez abondants à la surface de Titan. Au contraire, avec un rapport d'abondance très inférieur à 1, on peut conclure que l'Ar est très faiblement piégé dans les clathrates, et donc que son abondance atmosphé-

rique n'est pas modifiée même lorsque les conditions sont favorables à la formation de clathrates.

**Tab. 4.3** - Abondance des gaz rares dans les clathrates ( $f_K$ ) par rapport à leur abondance initiale dans la phase gaz ( $x_K$ ), pour Xe, Kr et Ar. Ces rapports sont calculés à  $T = 171$  K et  $P \approx 1,46$  bar.

Espèces	$x_K$	$f_K/x_K$
Xe	0,001	168
	0,00055	184
	0,0001	204
Kr	0,001	195
	0,00055	285
	0,0001	555
Ar	0,001	$1,577.10^{-1}$
	0,00055	$1,572.10^{-1}$
	0,0001	$1,566.10^{-1}$

D'un point de vue quantitatif, si on considère la quantité actuelle de  $\text{CH}_4$  dans l'atmosphère de Titan, calculée par Lunine & Tittmore (1993) ( $\approx 3.10^{20}$  g, soit  $\approx 1,875.10^{19}$  moles de méthane), une abondance molaire initiale de 0,1 % d'un gaz rare donné (par rapport à une abondance molaire initiale de 4,8 % pour le méthane) correspond à  $\approx 1,875.10^{19} \times 0,1/4,8 = 3,9.10^{17}$  moles dans l'atmosphère de Titan. En supposant que le clathrate peut se remplir complètement et en considérant qu'il y a en moyenne 5,7 molécules d'eau par molécule hôte piégée dans un clathrate, quel que soit son type, la quantité d'eau nécessaire au piégeage de Kr ou de Xe est donc égale à  $\approx 3,9.10^{17} \times 5,7 \times 18 = 4.10^{19}$  g, ce qui correspond à un volume d'eau égal à  $4.10^{13}$  m<sup>3</sup>. En considérant que Titan est une sphère de diamètre égal à 5150 km, cette quantité d'eau correspond environ à une couche de clathrate à la surface de Titan d'environ 50 cm d'épaisseur.

Le piégeage de Xe et Kr par les clathrates à la surface de Titan est donc une hypothèse tout à fait réaliste pour expliquer la quasi-absence de ces gaz rares dans l'atmosphère de Titan. Au contraire, le très faible piégeage de l'Ar dans les clathrates n'a aucune influence sur son abondance atmosphérique.



LETTER TO THE EDITOR

## Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere

C. Thomas, O. Mousis, V. Ballenegger, and S. Picaud

Institut UTINAM, CNRS-UMR 6213, Université de Franche-Comté, France  
 e-mail: caroline.thomas@univ-fcomte.fr

Received 13 June 2007 / Accepted 11 July 2007

### ABSTRACT

We use a statistical thermodynamic approach to determine the composition of clathrate hydrates which may form from a multiple compound gas whose composition is similar to that of Titan's atmosphere. Assuming that noble gases are initially present in this gas phase, we calculate the ratios of xenon, krypton and argon to species trapped in clathrate hydrates. We find that these ratios calculated for xenon and krypton are several orders of magnitude higher than in the coexisting gas at temperature and pressure conditions close to those of Titan's present atmosphere at ground level. Furthermore we show that, by contrast, argon is poorly trapped in these ices. This trapping mechanism implies that the gas-phase is progressively depleted in xenon and krypton when the coexisting clathrate hydrates form whereas the initial abundance of argon remains almost constant. Our results are thus compatible with the deficiency of Titan's atmosphere in xenon and krypton measured by the *Huygens* probe during its descent on January 14, 2005. However, in order to interpret the subsolar abundance of primordial Ar also revealed by *Huygens*, other processes that occurred either during the formation of Titan or during its evolution must be also invoked.

**Key words.** planet and satellites: individual: Titan – solar system: general

### 1. Introduction

An unexpected feature of the atmosphere of Titan is that no primordial noble gases other than argon were detected by the Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GCMS) aboard the *Huygens* probe during its descent on January 14, 2005. The detected argon includes primordial  $^{36}\text{Ar}$  (the main isotope) and the radiogenic isotope  $^{40}\text{Ar}$ , which is a decay product of  $^{40}\text{K}$  (Niemann et al. 2005). The other primordial noble gases  $^{38}\text{Ar}$ , Kr and Xe were not detected by the GCMS instrument, yielding upper limits of  $10^{-8}$  for their mole fractions. In any case,  $^{36}\text{Ar}/^{14}\text{N}$  is about six orders of magnitude lower than the solar value, indicating that the amount of  $^{36}\text{Ar}$  is surprisingly poor within Titan's atmosphere (Niemann et al. 2005).

Several scenarios have been proposed in the literature to interpret the deficiency of Titan's atmosphere in primordial noble gases. The first category of scenarios postulates that this deficiency results from processes that occurred either during Titan's accretion or during the formation of its planetesimals. In this way, Alibert & Mousis (2007) proposed that the building blocks of Titan initially formed at low temperature in the solar nebula and were subsequently partially vaporized in Saturn's subnebula during their migration and accretion, thus leading to the loss of noble gases and of carbon monoxide<sup>1</sup>. Alternatively, Owen (2006) proposed that Titan's planetesimals were directly produced at temperatures high enough in Saturn's subnebula to impede the trapping of the noble gases during their formation and growth. The second category of scenarios postulates that Titan initially incorporated primordial noble gases during its formation but that subsequent processes in its atmosphere or on its surface prevented them from being detected during the descent

of the *Huygens* probe. For example, Jacovi et al. (2005) suggested that the aerosols observed in Titan's atmosphere may have cleared its content in noble gases, assuming they were produced from the aggregation of polymers.

Another interpretation is the trapping of atmospheric compounds in clathrate hydrates (Osegovic & Max 2005 – hereafter OM05). Indeed, in such ice structures, water molecules form cages which are stabilized by the trapping of volatiles. Thus, OM05 calculated clathrate hydrate compositions on the surface of Titan by using the program CSMHYD developed by Sloan (1998) and showed that such crystalline ice structures may act as a sink for Xe. However, from these results and because no other noble gases are considered in this program, they assumed similar trapping efficiencies for Ar and Kr. In addition, because the CSMHYD code is not suitable below 160 K for gas mixtures relevant to the atmospheric composition of Titan, OM05 also extrapolated their results to the surface temperature of Titan (about 94 K). Moreover, the stability curves of multiple guest clathrate hydrates calculated from the CSMHYD code strongly depart from the experimental data at low temperature.

Here, we reinvestigate OM05's assumptions and calculate more accurately the trapping of noble gases in clathrate hydrates using a statistical thermodynamic model based on experimental data and on the original work of van der Waals & Platteeuw (1959). In particular, the relative abundances of Xe, Kr, and Ar are explicitly calculated in conditions that are valid for the present temperature and pressure at the surface of Titan. Our results show that, when clathration occurs at low temperature and pressure, the trapping of Xe and Kr is very efficient, contrary to that of Ar. This conclusion is partly consistent with the *Huygens* probe measurements, and supports indirectly the presence of noble gas-rich clathrate hydrates on the surface of Titan.

<sup>1</sup> CO is several orders of magnitude less abundant than  $\text{CH}_4$  in Titan's atmosphere.

## 2. Clathrate hydrates composition

We follow the method described by Lunine & Stevenson (1985) to calculate the abundance of guests incorporated in clathrate hydrates from a coexisting gas of specified composition. This method uses classical statistical mechanics to relate the macroscopic thermodynamic properties of clathrate hydrates to the molecular structure and interaction energies. It is based on the original ideas of van der Waals & Platteeuw (1959) for clathrate formation, which assume that trapping of guest molecules into cages corresponds to the three-dimensional generalization of ideal localized adsorption. In this model, the occupancy fraction of a guest molecule  $K$  for a given type  $t$  of cage ( $t = \text{small or large}$ ) in a given type of clathrate hydrate structure (I or II) can be written as

$$y_{K,t} = \frac{C_{K,t} P_K}{1 + \sum_J C_{J,t} P_J}, \quad (1)$$

where the sum at the denominator includes all the species which are present in the initial gas phase.  $C_{K,t}$  is the Langmuir constant of species  $K$  in the cage of type  $t$ , and  $P_K$  is the partial pressure of species  $K$ . This partial pressure is given by  $P_K = x_K \times P$ , with  $x_K$  the molar fraction of species  $K$  in the initial gas phase, and  $P$  the total pressure.

The Langmuir constants are determined by integrating the molecular potential within the cavity as

$$C_{K,t} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{R_c} \exp\left(-\frac{w(r)}{k_B T}\right) r^2 dr, \quad (2)$$

where  $R_c$  represents the radius of the cavity assumed to be spherical, and  $w(r)$  is the spherically averaged Kihara potential representing the interactions between the guest molecules and the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules forming the surrounding cage. Following McKoy & Sinanoğlu (1963), this potential  $w(r)$  can be written for a spherical guest molecule, as

$$w(r) = 2z\epsilon \frac{\sigma^{12}}{R_c^{11} r} \left( \delta^{10}(r) + \frac{a}{R_c} \delta^{11}(r) \right) - \frac{\sigma^6}{R_c^5 r} \left( \delta^4(r) + \frac{a}{R_c} \delta^5(r) \right), \quad (3)$$

with

$$\delta^N(r) = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} \right]. \quad (4)$$

The Kihara parameters  $a$ ,  $\sigma$  and  $\epsilon$  for the molecule-water interactions of the species considered here are given in Table 1. In Eq. (3),  $z$  is the coordination number of the cell and  $r$  the distance of the guest molecule from the cavity center. These parameters are given in Table 2 and depend on the structure of the clathrate and on the type of the cage (small or large). Note that the Kihara parameters are based on fit to experimental data. However, a systematic study of the influence of their values on the present results would be required to assess the relevance of the present conclusions (Papadimitriou et al. 2006).

Finally, the relative abundance  $f_K$  of a guest molecule  $K$  in a clathrate hydrate can be calculated with respect to the whole set of species considered in the system as

$$f_K = \frac{b_s y_{K,s} + b_\ell y_{K,\ell}}{b_s \sum_J y_{J,s} + b_\ell \sum_J y_{J,\ell}}, \quad (5)$$

**Table 1.** Parameters of Kihara potential:  $a$  is the radius of the impenetrable core,  $\epsilon$  is the depth of the potential well, and  $\sigma$  is the Lennard-Jones diameter.

Molecule	$\sigma(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	Ref.
$\text{CH}_4$	3.1514	0.3834	154.88	(a)
$\text{C}_2\text{H}_6$	3.2422	0.5651	189.08	(a)
$\text{N}_2$	3.0224	0.3526	127.67	(a)
Ar	2.829	0.226	155.30	(b)
Kr	3.094	0.307	212.70	(b)
Xe	3.3215	0.2357	192.95	(a)

(a) Jager (2001); (b) Diaz Peña et al. (1982).

**Table 2.** Parameters for the cavities.  $b$  represents the number of small ( $b_s$ ) or large ( $b_\ell$ ) cages per unit cell for a given structure of clathrate,  $R_c$  is the radius of the cavity (parameters taken from Sparks et al. 1999), and  $z$  the coordination number in a cavity.

Clathrate structure	I		II	
Cavity type	small	large	small	large
$b$	2	6	16	8
$R_c(\text{\AA})$	3.905	4.326	3.902	4.682
$z$	20	24	20	28

where  $b_s$  and  $b_\ell$  are the number of small and large cages per unit cell respectively, for the considered clathrate hydrate structure (I or II). The sums in the denominator include all species present in the system. Note that, even if it has been shown that the size of the cages can be reduced by  $\sim 10\text{--}15\%$  at low temperatures (Shpakov et al. 1998; Besludov et al. 2002), we assume here that this size remains fixed. In the same way, we neglect possible cage distortion due to large guests. Moreover, the relative abundances calculated this way do not discriminate between the various isotopes of the same species.

All calculations have been performed at the dissociation pressure  $P = P_{\text{mix}}^{\text{diss}}$  of the multiple guest clathrate hydrate, i.e. temperature and pressure conditions at which the clathrate hydrate is formed. This dissociation pressure can be deduced from the dissociation pressure  $P_K^{\text{diss}}$  of a pure clathrate hydrate of species  $K$ , as (Hand et al. 2006)

$$P_{\text{mix}}^{\text{diss}} = \left( \sum_J \frac{x_J}{P_J^{\text{diss}}} \right)^{-1}. \quad (6)$$

The dissociation pressures  $P_J^{\text{diss}}$  derived from laboratory measurements follow an Arrhenius law (Miller 1961) as

$$\log(P^{\text{diss}}) = A + \frac{B}{T}, \quad (7)$$

where  $P^{\text{diss}}$  is expressed in Pa and  $T$  is the temperature in K. The constants  $A$  and  $B$  fit to experimental data (Lunine & Stevenson 1985; Sloan 1998) in the present study are given in Table 3. Note that, in the present approach, the dissociation pressures and the Langmuir constants are independently calculated.

## 3. Results and discussion

We determine the relative abundances  $f_{\text{Xe}}$ ,  $f_{\text{Kr}}$  and  $f_{\text{Ar}}$  with respect to all guests incorporated in clathrate hydrate formed from a gas whose composition is similar to that of Titan's atmosphere. Similarly to OM05, we assume that  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and the considered noble gas (Xe, Kr or Ar) are the main atmospheric compounds of the initial gas phase (see Table 4). Note that when

**Table 3.** Parameters of the dissociation curves for various single guest clathrate hydrates. A is dimensionless and B is in K.

Molecule	A	B
CH <sub>4</sub>	9.89	-951.27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10.65	-1357.42
N <sub>2</sub>	9.86	-728.58
Ar	9.34	-648.79
Kr	9.03	-793.72
Xe	9.55	-1208.03

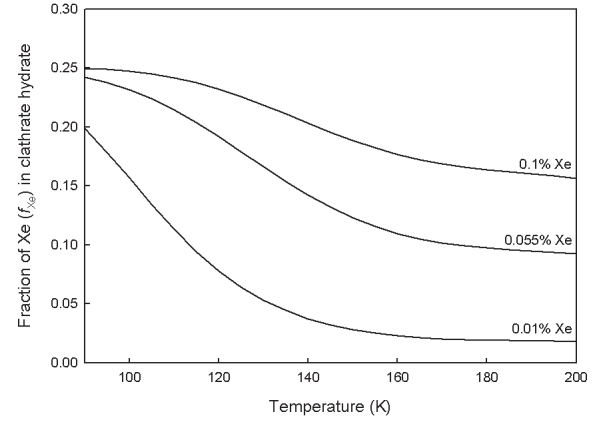
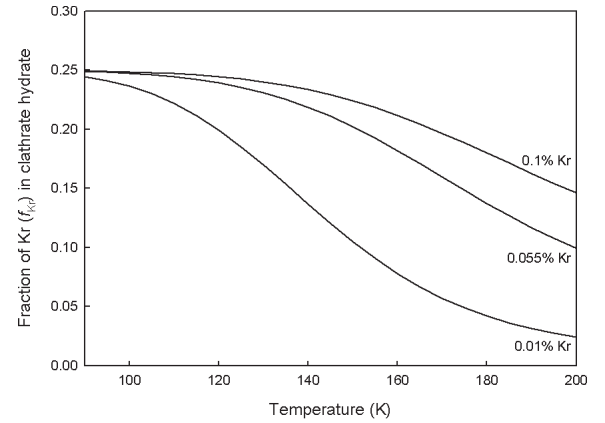
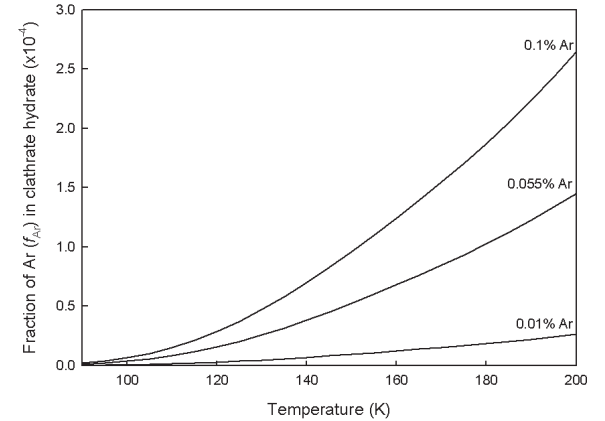
**Table 4.** Initial gas phase abundances considered in the atmosphere of Titan. For each noble gas (Xe, Kr and Ar), three different compositions of the initial gas phase are investigated.

Molecule	Molar fractions (%)		
Noble gas	0.1	0.055	0.01
CH <sub>4</sub>	4.8	4.845	4.89
N <sub>2</sub>	95	95	95
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1	0.1	0.1

the calculations are performed for one noble gas (Xe, Kr or Ar), the two others are excluded from the initial gas composition. The gas phase abundance of N<sub>2</sub> is taken similar to OM05 and that of CH<sub>4</sub> has been updated from the *Huygens* measurements (Niemann et al. 2005). The atmospheric abundance of ethane has been fixed to 0.1% in our calculations. For each considered noble gas, three initial abundances have been selected in order to investigate the influence of its initial concentration in the gas phase, on the clathrate hydrate's trapping efficiency. The abundance of CH<sub>4</sub> is then varied in consequence to preserve the global volatile budget. Moreover, we have calculated the relative abundances of noble gases for both clathrate hydrates structures I and II. Because the conclusions of our calculations are similar for both structures, we focus here on the results obtained for structure I only. Note that this structure corresponds to that derived by OM05 from the CSMHYD program.

Figures 1 to 3 represent the evolution of  $f_{Xe}$ ,  $f_{Kr}$  and  $f_{Ar}$  respectively, in a multiple guest clathrate hydrate as a function of  $T$  along the dissociation curve  $P_{mix}^{diss} = f(T)$ , and for three different noble gas abundances in the initial gas phase (see Table 4). Figure 1 shows that, irrespective of the initial gas phase abundance of Xe, its relative abundance progressively increases in clathrate hydrate when  $T$ , and hence  $P_{mix}^{diss}$ , decrease. This behavior of the Xe clathration efficiency agrees with the calculations of OM05 (e.g. their Fig. 5). Similar behavior is seen with Kr, as shown in Fig. 2. By contrast, the relative abundance of Ar in clathrate hydrate decreases when  $T$  and  $P_{mix}^{diss}$  decrease, as shown in Fig. 3. This figure also shows that  $f_{Ar}$  gradually converges towards zero at temperatures below  $\sim 100$  K, irrespective of its initial concentration in the gas phase. This huge difference between the trapping of Ar, Xe and Kr in clathrate hydrate is mostly due to the higher values of the Kihara parameters of the two latter molecules (see Table 1) which are responsible for a stronger interaction energy with the surrounding water molecules in clathrate hydrate cages.

In addition to the relative abundances  $f_K$  discussed above, we have also calculated the abundance ratio for the three considered noble gases Xe, Kr and Ar (Table 5). This ratio is defined as the ratio between the relative abundance  $f_K$  of a given noble gas in the multiple guest clathrate hydrate and its initial gas phase abundance  $x_K$  (see Table 4). We considered one particular point located on the dissociation curve of the multiple guest clathrate hydrate under study in our calculations. This point corresponds


**Fig. 1.**  $f_{Xe}$  in a multiple guest clathrate hydrate, as a function of temperature and of the initial gas phase composition (see Table 4).

**Fig. 2.** Same as Fig. 1 but for Kr.

**Fig. 3.** Same as Fig. 1 but for Ar.

to the present atmospheric pressure at the ground level of Titan ( $P_{mix}^{diss} = 1.5$  bar) and to a temperature value of 171 K, as indicated by the clathrate hydrate dissociation curve. Table 5 shows that, depending on the initial gas phase conditions and for this particular point, the relative abundances of Xe and Kr trapped in clathrate hydrates are between 168 and 555 times those in the initial gas phase. Considering the current amount of atmospheric

**Table 5.** Abundance ratios of noble gas in clathrate hydrate to noble gas in the initial gas phase for Xe, Kr and Ar. These ratios are calculated at  $T = 171$  K and  $P_{\text{mix}}^{\text{diss}} = 1.5$  bar.

Initial molar fraction in gas	abundance ratio
Xe gas	
0.001	168
0.00055	184
0.0001	204
Kr gas	
0.001	195
0.00055	285
0.0001	555
Ar gas	
0.001	$1.577 \times 10^{-1}$
0.00055	$1.572 \times 10^{-1}$
0.0001	$1.566 \times 10^{-1}$

$\text{CH}_4$  calculated by Lunine & Tittmore (1993) ( $\sim 3 \times 10^{20}$  g), we have calculated that a 0.1% gas phase abundance of a given noble gas translates into the presence of  $\sim 3.9 \times 10^{17}$  moles in Titan's atmosphere. Assuming full efficiency for the sink mechanism described here, the amount of water needed for the trapping of Xe or Kr in clathrate hydrates at the surface of the satellite is  $\sim 4 \times 10^{19}$  g. This roughly corresponds to a single guest (Xe or Kr) clathrate hydrate layer  $\sim 50$  cm thick at the surface of Titan.

Such an efficient trapping may be high enough to significantly decrease the atmospheric concentrations of Xe and Kr, provided that clathrate hydrates are abundant enough on the surface of Titan. On the contrary, with an abundance ratio much lower than 1, Ar is poorly trapped in clathrate hydrate and the Ar atmospheric abundance consequently remains almost constant.

#### 4. Conclusions

The trapping mechanism we investigated can explain the deficiency in primordial Xe and Kr observed by *Huygens* in Titan's atmosphere. Indeed, our results show that these noble gases could have been progressively absorbed in clathrate hydrates

located at the surface of Titan during its thermal history. By contrast, our results show that the trapping of Ar is poor in clathrate hydrates. As a consequence, such a mechanism alone cannot interpret the subsolar abundance of primordial Ar which is also observed in Titan's atmosphere. The different scenarios invoked in the Introduction may thus have worked together with the trapping in clathrate hydrates to explain the deficiency in primordial Xe, Kr and Ar. Note that boulders observed in images from *Huygens* have been invoked as evidence for the existence of clathrate hydrates on the surface of Titan (OM05). However, further *in situ* measurements are required to investigate whether noble gases-rich clathrate hydrates really exist on the surface of Titan.

*Acknowledgements.* We acknowledge E. Dendy Sloan and Nicolas Iro for fruitful discussions and information on their work. We also acknowledge Gabriel Tobie for useful comments on this manuscript.

#### References

- Alibert, Y., & Mousis, O. 2007, *A&A*, 465, 1051  
 Belosludov, V. R., Inerbaev, T. M., Belosludov R. V., Kudoh, J., & Kawazoe, Y. 2002, *J. Supramol. Chem.*, 2, 453  
 Diaz Peña, M., Pando, C., & Renuncio, J. A. R. 1982, *J. Chem. Phys.*, 76, 325  
 Griffith, C. A., Penteado, P., Rannou, P., et al. 2006, *Science*, 313, 1620  
 Hand, D. P., Chyba, C. F., Carlson, R. W., & Cooper, J. F. 2006, *Astrobiology*, 6, 463  
 Iro, N., Gautier, D., Hersant, F., Bockelée-Morvan, D., & Lunine, J. I. 2003, *Icarus*, 161, 511  
 Jacovi, R., Laufer, D., Dimitrov, V., & Bar-Nun, A. 2005, *BAAS*, 37, 719  
 Jager, M. D. 2001, Ph.D. Thesis  
 Lunine, J. I., & Stevenson, D. J. 1985, *ApJS*, 58, 493  
 Lunine, J. I., Tittmore, W. C. 1993, *Prpl. Conf.*, 1149  
 McKoy, V., & Sinanoğlu, O. 1963, *J. Chem. Phys.*, 38, 2946  
 Miller, S. L. 1961, *Proc. National Acad. Sci.*, 47, 1798  
 Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., et al. 2005, *Nature*, 438, 779  
 Osegovic, J. P., & Max, M. D. 2005, *J. Geophys. Res. (Planets)*, 110, 8004  
 Owen, T. C. 2006, AGU Fall Meeting Abstracts, A5  
 Papadimitriou, N. I., Tsimpanogiannis, I. N., Yiotis, A. G., Steriotis, T. A., Stubos, A. K. 2006, *Physics and Chemistry of Ice*. (Cambridge: RSCPublishing)  
 Shpakov, V. P., Tse, J. S., Tulk, C. A., Kvamme, B., & Belosludov, V. R. 1998, *Chem. Phys. Lett.*, 282, 107  
 Sloan, E. D., Jr. 1998, *Clathrate hydrates of natural gases* (New York: Dekker)  
 Sparks, K. A., Tester, J. W., Cao, Z., & Trout, B. L. 1999, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6300  
 van der Waals, J. H., & Platteeuw, J. C. 1959, *Adv. Chem. Phys.*, 2, 1



### 4.1.3 Influence de certains paramètres sur nos résultats

Papadimitriou et al. (2007) ont récemment montré que les calculs des abondances relatives des différentes espèces dans les clathrates pouvaient dépendre fortement des valeurs des paramètres de Kihara utilisés pour le calcul des interactions hôte-clathrate. Ainsi, en étudiant des clathrates d'éthane et de méthane, ils ont montré qu'une variation de  $\pm 1-10\%$  dans les valeurs des paramètres de Kihara  $\sigma$  et  $\epsilon$  données dans Sloan (1998) pouvait avoir un effet significatif sur les valeurs des constantes de Langmuir et sur la détermination des courbes de dissociation.

Par ailleurs, il a été montré que la taille des cages à l'intérieur des clathrates pouvait varier en fonction de la température (expansion ou contraction thermique), ou de la nature (et donc de la taille) de la molécule hôte (Shpakov et al., 1998; Takeya et al., 2006; Belosludov et al., 2002; Hester et al., 2007). En effet, le rayon moyen d'une cage ( $R_c$ ) augmente avec la température et la taille de la molécule hôte, alors qu'il diminue lorsque les molécules hôtes sont petites. À titre d'exemple, on peut citer Takeya et al. (2006), qui ont montré que le paramètre de maille d'un clathrate de méthane augmentait de 0,3 % entre 83 et 173 K.

Ces deux remarques nous ont donc amenés à reprendre nos travaux consacrés à Titan (article A&A), en regardant plus en détail quelle pouvait être la sensibilité de nos résultats aux paramètres de Kihara, et en quantifiant l'influence de la variation des tailles de cages sur les abondances calculées dans les clathrates. Les résultats de cette étude ont été publiés dans le journal *Planetary and Space Science* et l'article correspondant (noté PSS-08 dans la suite) est inséré à la suite de ces quelques pages.

#### Sensibilité de nos résultats aux paramètres de Kihara

On trouve dans la littérature plusieurs jeux de paramètres de Kihara pour les molécules qui nous intéressent ici (Diaz Peña et al., 1982; Parrish & Prausnitz, 1972; Sloan, 1998; Jager, 2001...), et pour une même molécule, la valeur des paramètres peut varier significativement d'un jeu à l'autre. A titre d'illustration, le tableau 4.4 regroupe l'ensemble des paramètres de Kihara issus de quatre jeux de paramètres différents (Diaz Peña et al., 1982; Parrish & Prausnitz, 1972; Sloan, 1998; Jager, 2001), pour toutes les molécules qui ont été considérées dans les différentes études réalisées au cours de mon travail de thèse, à savoir  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{O}_2$ . Ce tableau montre par exemple que, entre les paramètres déterminés par Parrish & Prausnitz (1972) (a) et ceux déterminés par Diaz Peña et al. (1982) (b), les valeurs peuvent parfois varier du simple au double, voire davantage : dans le cas de  $\text{C}_2\text{H}_6$  par exemple, la valeur de  $\epsilon$  peut varier de  $\epsilon/k_B = 174,97$  K (Ref. (a)) à  $\epsilon/k_B = 399,07$  K (Ref. (b)).

Dans l'idéal, la détermination du "meilleur" jeu de paramètres à utiliser devrait

#### 4. APPLICATIONS

**Tab. 4.4** - Quatre différents jeux de paramètres pour le potentiel de Kihara. Pour chaque molécule,  $\sigma$  est le diamètre de Lennard-Jones,  $\epsilon$  correspond à la profondeur du puits de potentiel, et  $a$  est le rayon du cœur dur. Ces paramètres ont été tirés de (a) Parrish & Prausnitz (1972), (b) Diaz Peña et al. (1982), (c) Sloan (1998), et (d) Jager (2001).

Espèces	Ref	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$a(\text{Å})$	Ref	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$a(\text{Å})$
CH <sub>4</sub>	(a)	3,2398	153,17	0,300	(c)	3,1650	154,54	0,3834
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		3,2941	174,97	0,400		3,2641	176,40	0,5651
N <sub>2</sub>		3,2199	127,95	0,350		3,0124	125,15	0,3526
Xe		3,1906	201,34	0,280		-	-	-
Ar		2,9434	170,50	0,184		-	-	-
Kr		2,9739	198,34	0,230		-	-	-
CO <sub>2</sub>		2,9681	169,09	0,360		2,9818	168,77	0,6805
CO		-	-	-		-	-	-
O <sub>2</sub>		2,7673	166,37	0,360		-	-	-
CH <sub>4</sub>	(b)	3,019	205,66	0,313	(d)	3,1514	154,88	0,3834
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		3,038	399,07	0,485		3,2422	189,08	0,5651
N <sub>2</sub>		2,728	145,45	0,385		3,0224	127,67	0,3526
Xe		3,268	302,49	0,307		3,3215	192,95	0,2357
Ar		2,829	155,30	0,226		-	-	-
Kr		3,094	212,70	0,224		-	-	-
CO <sub>2</sub>		3,056	310,79	0,523		2,9452	174,02	0,6805
CO		3,101	134,95	0,284		-	-	-
O <sub>2</sub>		-	-	-		-	-	-

s'appuyer sur une comparaison entre les résultats théoriques obtenus à partir de ces différents jeux de paramètres et un ensemble de données expérimentales. Malheureusement, les études qui ont été réalisées au cours de cette thèse concernent des clathrates considérés dans des conditions pour lesquelles nous ne disposons pas d'éléments de comparaison avec l'expérience (clathrates à la surface de Titan ou, dans un chapitre suivant, dans le sous-sol martien). Par conséquent, le choix de paramètres de Kihara pertinent pour nos études ne peut se faire qu'en se basant sur la littérature.

Les quatre jeux de paramètres qui sont présentés dans le tableau 4.4 ont en effet tous été utilisés dans le contexte de l'étude des clathrates. Ainsi, les paramètres donnés par Parrish & Prausnitz (1972) ont été obtenus en comparant les valeurs théoriques

et expérimentales de la différence de potentiels chimiques de l'eau dans les clathrates vides et dans les autres phases avec lesquelles ils coexistent. Les paramètres donnés par Diaz Peña et al. (1982) ont été ajustés à partir de coefficients du viriel déterminés expérimentalement pour des mélanges binaires. Ils ont été récemment utilisés par Iro et al. (2003) pour quantifier le piégeage de gaz par des clathrates dans les comètes. Les paramètres donnés dans Sloan (1998) et dans Jager (2001) ont, comme ceux de Parrish & Prausnitz (1972), été déterminés à partir des potentiels chimiques et des pressions de dissociation.

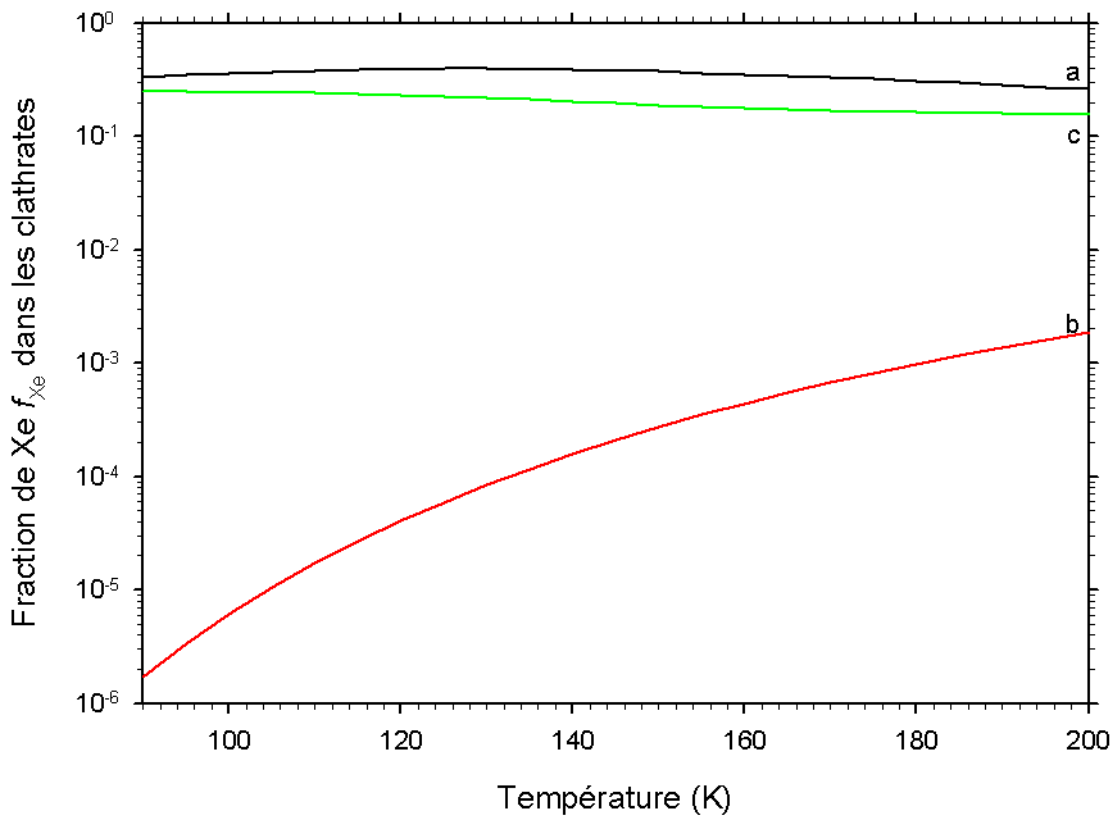
Il est, de plus, important de noter qu'à chaque jeu de paramètres de Kihara correspondent des données pour la structure des cages (rayons moyens des cages), sauf dans le modèle de Diaz Peña et al. (1982). Par conséquent, dans l'utilisation qu'ils ont fait des paramètres de Diaz Peña et al. (1982), Iro et al. (2003), ont introduit les données de Sparks et al. (1999) pour la structure des cages.

Le tableau 4.4 montre que les valeurs des paramètres  $a$ ,  $\sigma$  et  $\epsilon$  déterminées par Parrish & Prausnitz (1972), Sloan (1998) et Jager (2001) sont très proches les unes des autres, alors que celles proposées par Diaz Peña et al. (1982) sont très différentes. En s'appuyant sur les conclusions de Papadimitriou et al. (2007), il est donc raisonnable de penser que les abondances relatives d'espèces piégées dans les clathrates, calculées à partir des paramètres de Kihara proposés par Diaz Peña et al. (1982) soient très différentes de celles calculées à partir des trois autres jeux de paramètres qui, quant à elles, devraient être plutôt semblables.

Afin de déterminer le jeu de paramètres le mieux adapté à l'étude des clathrates sur Titan, nous avons considéré un mélange gazeux initial contenant 4,8 % de  $\text{CH}_4$ , 0,1 % de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 95 % de  $\text{N}_2$  et 0,1 % de Xe. À partir de ce mélange gazeux, assez représentatif de l'atmosphère de Titan, nous avons calculé l'abondance relative de Xe qui pouvait être piégé dans les clathrates pour différentes températures, en utilisant tour à tour les différents jeux de paramètres disponibles dans la littérature (Parrish & Prausnitz, 1972; Diaz Peña et al., 1982; Jager, 2001). On notera que nous n'avons pas considéré dans cette étude les paramètres proposés par Sloan (1998) dans la mesure où ils sont quasi-identiques à ceux de Jager (2001) pour de nombreuses espèces, et ne sont pas disponibles pour le Xe.

Les fractions de Xe obtenues sont représentées sur la figure 4.3. Comme nous l'avions envisagé sur la base des travaux de Papadimitriou et al. (2007), les abondances relatives calculées avec des jeux de paramètres similaires sont bien du même ordre de grandeur et évoluent de façon équivalente avec la température (piégeage moins important quand la température augmente). En revanche, les résultats obtenus avec le jeu de paramètres proposés par Diaz Peña et al. (1982) sont très différents.

Nous disposons donc de trois jeux de paramètres, dont deux donnent des résultats très proches. De plus, comme cela a déjà été indiqué, les paramètres pour le potentiel de Kihara proposés par Parrish & Prausnitz (1972) et par Jager (2001), sont couplés



**Fig. 4.3** - Abondances relatives de Xe piégé dans les clathrates, en fonction de la température. Ces résultats correspondent à une phase gazeuse contenant 4,8 % de  $CH_4$ , 0,1 % de  $C_2H_6$ , 95 % de  $N_2$  et 0,1 % de Xe. La courbe noire correspond aux résultats obtenus en utilisant l'approche présentée au début de ce chapitre avec les paramètres de Kihara proposés par Parrish & Prausnitz (1972) (a), la courbe rouge correspond aux paramètres de Kihara proposés par Diaz Peña et al. (1982) (b), et la courbe verte correspond aux paramètres de Kihara proposés par Jager (2001) (c).

à des paramètres structurels pour les cages, ce qui n'est pas le cas pour les paramètres proposés par Diaz Peña et al. (1982), qui ne peuvent donc être utilisés qu'avec des données structurelles trouvées ailleurs dans la littérature. Par conséquent, afin d'être aussi cohérents que possible, il semble logique d'utiliser pour nos calculs un des deux jeux de paramètres auto-cohérents. En considérant que le jeu de paramètres proposé par Jager (2001), tout comme celui fourni par Sloan (1998) ne contient pas les paramètres correspondant à un certain nombre de molécules présentes dans les mélanges gazeux que nous souhaitions étudier au cours de ce travail de thèse, le choix des paramètres proposés par Parrish & Prausnitz (1972) s'impose de lui-même.

### Influence de la taille des cages

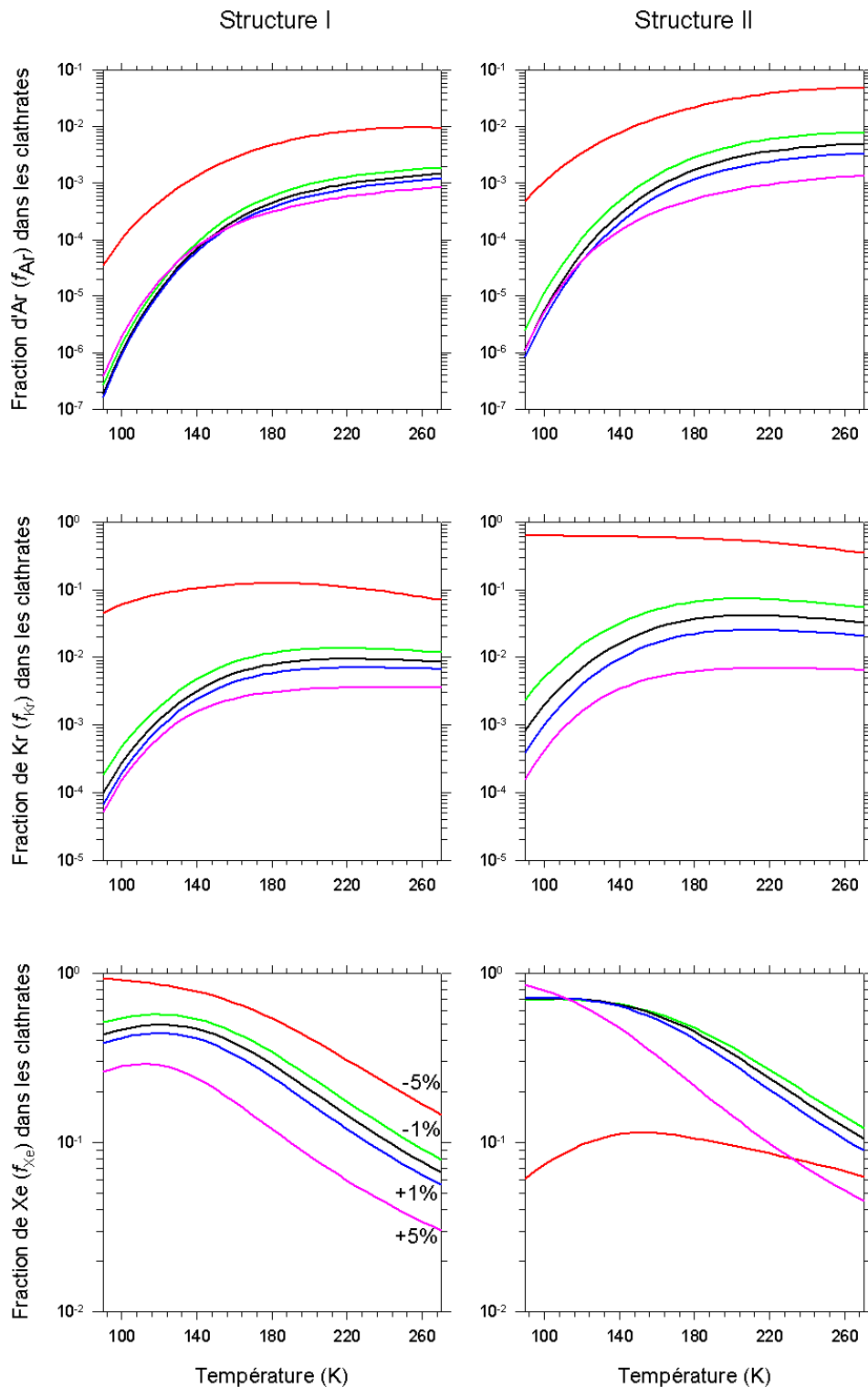
Comme je l'ai indiqué plus haut, la variation de la taille des cages à l'intérieur d'un clathrate en fonction de la taille de l'espèce piégée et des conditions thermodynamiques peut avoir une influence sur nos résultats. Nous avons donc également étudié cette influence dans le cas de notre étude du piégeage des volatils sur Titan.

Afin de quantifier l'influence de la variation de la taille des cages sur les abondances relatives des espèces piégées dans un clathrate mixte, nous avons fait varier de  $\pm 1-5$  % les valeurs de  $R_c$  données dans le tableau 4.5 qui correspondent aux tailles de cages associées aux paramètres de Parrish & Prausnitz (1972). On notera qu'une telle variation est compatible avec les contractions ou expansions thermiques typiques entre 90 et 270 K (Shpakov et al., 1998; Takeya et al., 2006; Belosludov et al., 2002; Hester et al., 2007). Pour cela, nous avons étudié la formation de clathrates mixtes à partir d'un mélange gazeux constitué de 94,68 % de  $N_2$ , 4,92 % de  $CH_4$ , et 0,1 % de  $C_2H_6$ , Ar, Kr et Xe.

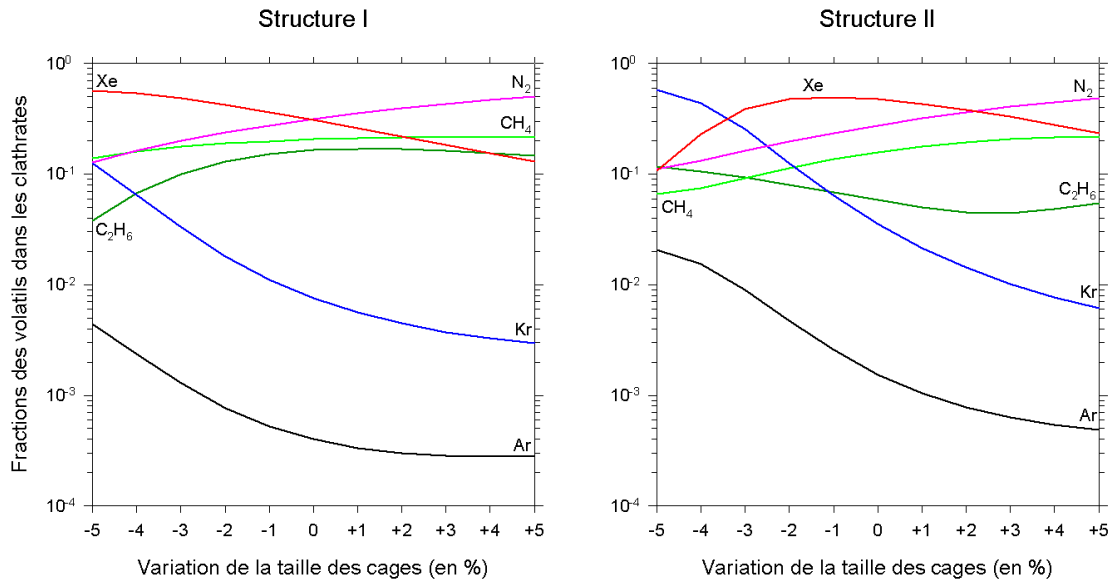
**Tab. 4.5** - Paramètres pour les cages selon Parrish & Prausnitz (1972).  $R_c$  est le rayon de la cage.  $b$  représente le nombre de petites ( $b_p$ ) ou de grandes ( $b_g$ ) cages par cellule pour une structure donnée de clathrate (I ou II), et  $z$  est le nombre de molécules constituant la cage d'eau (nombre de coordination).

Structure clathrate	I		II	
Type de cage	petite	grande	petite	grande
$R_c$ (Å)	3,975	4,300	3,910	4,730
$b$	2	6	16	8
$z$	20	24	20	28

La figure 4.4 montre l'évolution en fonction de la température des abondances relatives de Xe ( $f_{Xe}$ ), Ar ( $f_{Ar}$ ) et Kr ( $f_{Kr}$ ) dans le clathrate mixte pour la composition de la phase gaz considérée (voir plus haut), pour les structures I et II, et pour des variations de tailles de cages de  $\pm 1$  % et  $\pm 5$  %. Nos résultats montrent qu'une petite



**Fig. 4.4** - Abondances relatives d'Ar ( $f_{Ar}$ ), de Kr ( $f_{Kr}$ ) et de Xe ( $f_{Xe}$ ), en fonction de la température, pour les structures I et II. Les courbes noires représentent les résultats obtenus avec les paramètres de cages donnés dans le tableau 4.5. Les courbes bleues et roses correspondent aux résultats obtenus lorsque la taille de la cage est augmentée de respectivement 1 et 5 %. Les courbes vertes et rouges donnent les résultats obtenus lorsque la taille de la cage est diminuée de respectivement 1 et 5 %.



**Fig. 4.5** - Abondances relatives de l'ensemble des molécules hôtes, en fonction de la taille des cages. Ces résultats ont été calculés à  $P \approx 1,46$  bar, correspondant à une température de dissociation  $T = 176$  K.

variation ( $\pm 1$  %) de la taille des cages n'a qu'une faible influence sur le piégeage des gaz rares dans le clathrate mixte correspondant, et ce quelle que soit la température (figure 4.4). En particulier, le comportement (i.e. augmentation ou diminution) avec la température n'est pas affecté par de petites variations de la taille des cages. De même, on n'observe qu'un très léger effet pour une expansion de la cage de 5 %. Au contraire, une contraction importante de la cage ( $R_c$  diminué de 5 %) provoque de fortes modifications dans le piégeage puisque les abondances relatives  $f_{Xe}$ ,  $f_{Ar}$  et  $f_{Kr}$  peuvent alors varier de plusieurs ordres de grandeur.

L'évolution des abondances relatives de l'ensemble des espèces piégées dans le clathrate mixte formé à partir du mélange gazeux cité plus tôt, en fonction de la taille des cages, et pour une pression et une température fixées est, quant à elle, donnée sur la figure 4.5. Puisque le mélange gazeux initial est relativement représentatif de l'atmosphère actuelle de Titan, les calculs ont été réalisés à une pression de 1,46 bar, correspondant à la pression atmosphérique actuelle à la surface de ce satellite, et à la température correspondante sur la courbe de dissociation du clathrate mixte ( $T = 176$  K). La figure 4.5 montre que pour cette pression et cette température, la contraction des cages a un effet plus important que l'expansion sur le piégeage des différents éléments dans le clathrate mixte. De plus, ces effets dépendent fortement de la nature de la molécule piégée, et donc des paramètres d'interaction entre l'hôte et la cage d'eau. En particulier, les abondances relatives des gaz rares dans les clathrates dépendent plus de la taille des cages que les abondances relatives calculées pour  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  et  $N_2$ . Ce phénomène peut certainement être relié aux valeurs des paramètres  $\epsilon$  du potentiel de Kihara correspondant (voir tableau 4.9) qui sont plus grandes pour les gaz rares que pour les autres espèces. De plus, les abondances relatives des espèces de plus petites tailles (celles pour lesquelles les valeurs du paramètre

de Kihara  $\sigma$  sont les plus faibles) augmentent quand la taille des cages décroît, ce qui signifie en d'autres termes qu'il y a proportionnellement moins d'espèces de grande taille incorporées dans un clathrate dont la taille des cages diminue.

Ainsi, les résultats mis en évidence sur les figures 4.4 et 4.5 montrent que les variations thermiques des cages doivent être prises en compte si elles sont supérieures à quelques %. Malheureusement, ces variations en fonction de la température sont souvent mal connues, si ce n'est pour un petit nombre de systèmes spécifiques, comme le clathrate simple de méthane, pour lequel les tailles de cages ne varient que de 0,3 % entre 83 et 173 K (Takeya et al., 2006). Par conséquent, nous avons choisi, dans une première approximation (légitimée par la présente étude), de négliger les variations thermiques des tailles des cages des clathrates dans nos applications à Titan (ainsi que dans nos études ultérieures sur Mars).

### Conséquences sur le piégeage des volatils sur Titan

L'étude détaillée de l'influence des paramètres de l'interaction hôte-clathrate sur le piégeage des différentes espèces présentes dans la phase gaz de Titan nous a conduits à reproduire le même genre de calculs que ceux présentés dans l'article A&A, mais en considérant une phase gazeuse plus représentative de l'atmosphère de Titan, c'est-à-dire contenant, outre  $N_2$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_6$ , les trois gaz rares (Xe, Kr et Ar) simultanément, et en utilisant des paramètres d'interaction testés au préalable (résultats du paragraphe précédent).

Dans cette nouvelle étude, nous avons calculé les abondances relatives de  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , Ar, Kr et Xe dans un clathrate mixte, en fonction de la température. Comme cela a été discuté dans la première partie de ce chapitre, les interactions entre les molécules hôtes et les molécules d'eau des cages ont été calculées en utilisant le potentiel de Kihara avec les paramètres présentés dans le tableau 4.9 (et qui correspondent donc au jeu de paramètres donné par Parrish & Prausnitz, 1972), et en négligeant la possible influence des variations thermiques des cages.

Dans ces nouveaux calculs, l'abondance initiale du  $CH_4$  gazeux correspond à la valeur mesurée par la sonde *Huygens* (4,92 %) (Niemann et al., 2005), alors que trois jeux différents d'abondances initiales sont considérés pour  $N_2$ ,  $C_2H_6$ , Ar, Kr, et Xe. La première série d'abondances initiales (cas 1) est dérivée de la composition atmosphérique considérée par Osegovic & Max (2005), et correspond donc à celle utilisée dans notre étude précédente (article A&A). La deuxième série d'abondances initiales (cas 2) est calculée en supposant que chacun des rapports  $CH_4$ /gaz rare dans l'atmosphère de Titan correspond à l'abondance solaire (Lodders, 2003), en supposant dans ce cas que tout le carbone est sous forme de  $CH_4$ . Le troisième jeu de données (cas 3) est obtenu en considérant que les abondances des gaz rares dérivent des valeurs calculées par Alibert & Mousis (2007) pour les planétésimaux



formés dans la zone de formation de Saturne et accrétés ultérieurement par Titan. Dans chaque cas, l'abondance initiale de  $N_2$  est déterminée de telle sorte que  $x_{CH_4} + x_{Ar} + x_{Kr} + x_{Xe} + x_{N_2} + x_{C_2H_6} = 1$ . Les abondances initiales pour ces trois cas sont données dans le tableau 4.6.

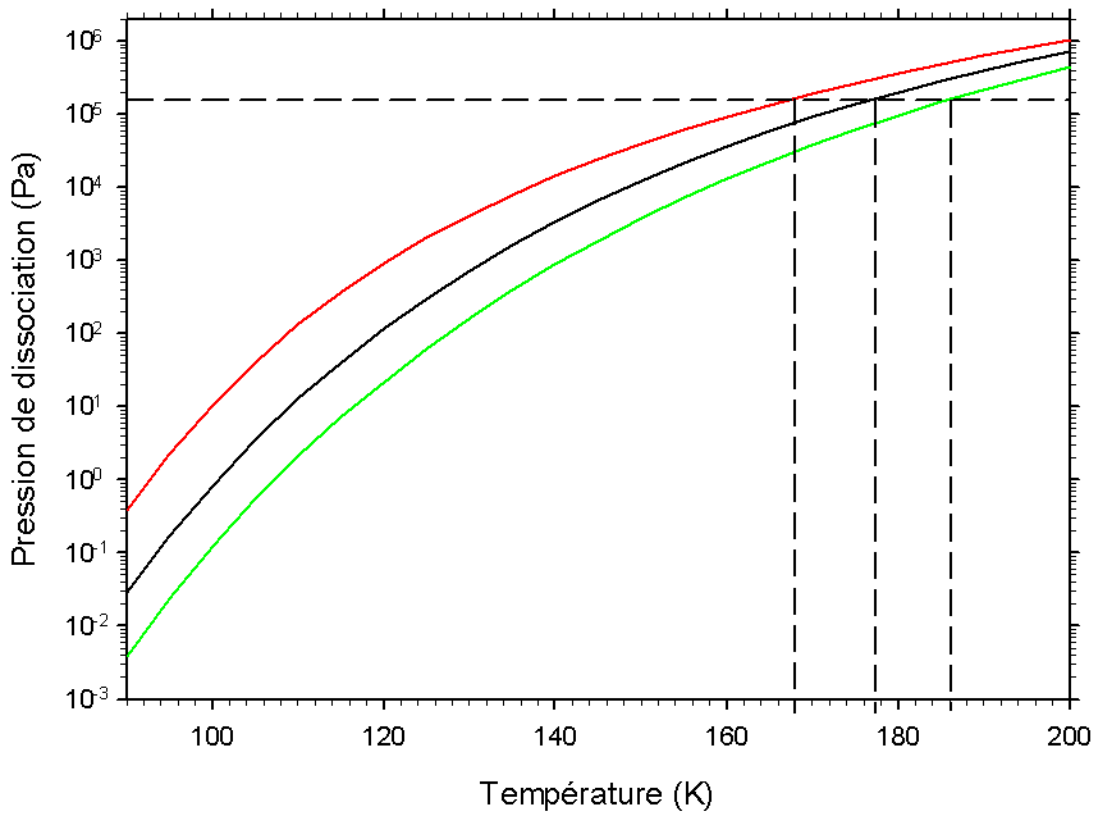
**Tab. 4.6** - *Trois abondances initiales pour la phase gaz ( $x_K$ ), correspondant au système considéré par Osegovic & Max (2005) et Thomas et al. (2007) (cas 1), à la nébuleuse solaire (cas 2), aux planétésimaux de la zone de formation de Saturne (cas 3).*

Espèces	$x_K$ (%)		
	cas 1	cas 2	cas 3
Ar	0,1	$7,1264 \cdot 10^{-2}$	2,10506
Kr	0,1	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
Xe	0,1	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>4</sub>	4,92	4,92	4,92
N <sub>2</sub>	94,68	95	92
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,1	$8,6978 \cdot 10^{-3}$	0,9734

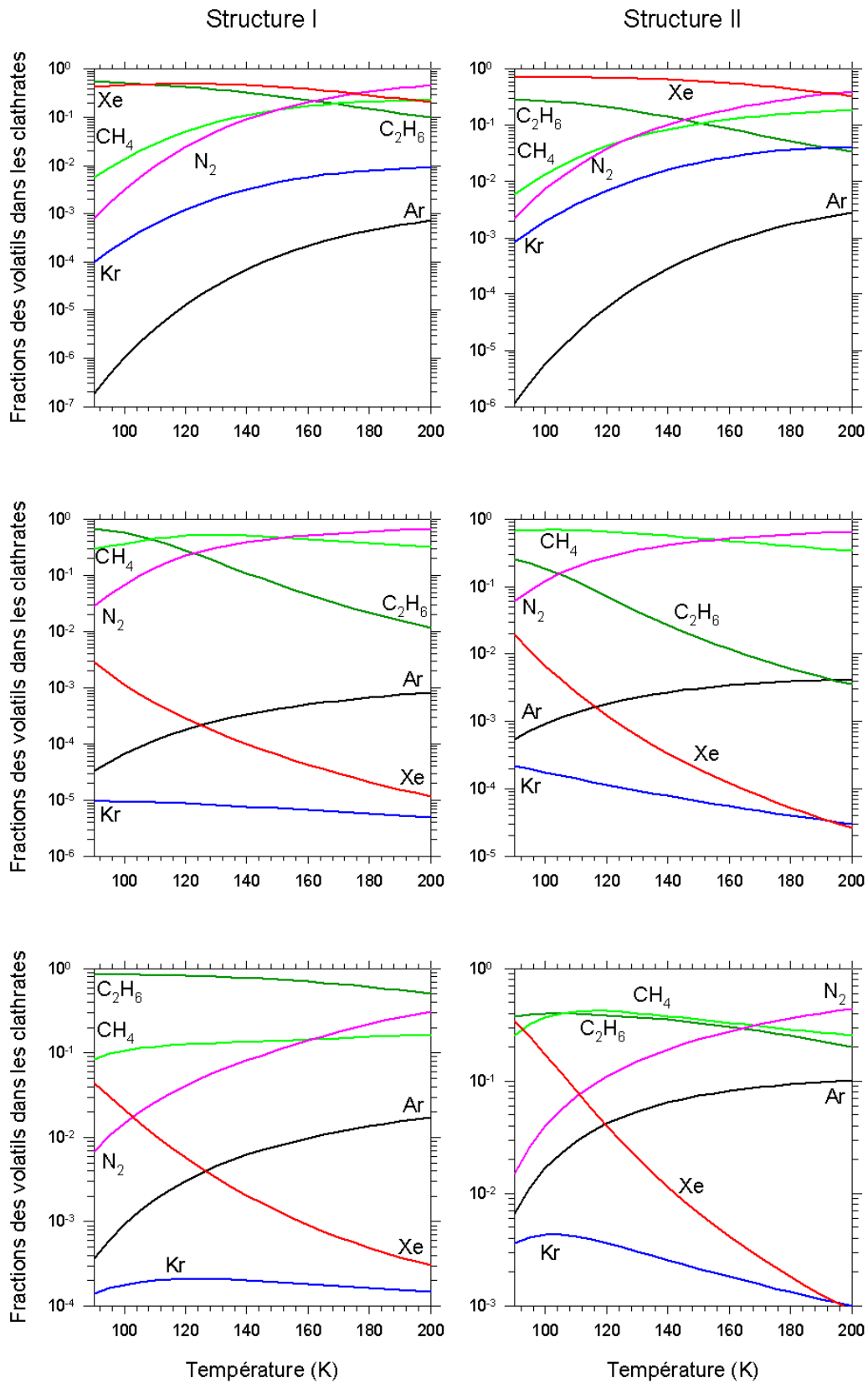
Avant de quantifier les abondances relatives dans les clathrates pour chacun des trois cas considérés, nous avons tout d'abord calculé les courbes de dissociation pour les clathrates mixtes formés à partir des trois phases gazeuses initiales correspondantes. La figure 4.6 montre que les courbes de dissociation calculées présentent une allure similaire pour tous les cas, même si, pour une température donnée, la pression de dissociation peut varier de deux ordres de grandeur d'un cas à l'autre (particulièrement à basse température). Cependant, pour une pression correspondant à la pression actuelle à la surface de Titan ( $P \approx 1,46$  bar), les températures de dissociation données par la figure 4.6 se trouvent toutes dans un intervalle de 20 K (cas 1 : 176 K ; cas 2 : 167 K ; cas 3 : 185 K). Ces résultats préalables indiquent donc que les abondances initiales des espèces dans la phase gaz ont une faible influence sur la stabilité des clathrates mixtes correspondant.

Après avoir déterminé ces courbes de dissociation, nous avons calculé les variations avec la température des abondances relatives  $f_K$  des différentes espèces  $K$  piégées dans les clathrates, pour chacun des cas considérés ici. La figure 4.7 donne les résultats correspondants pour les structures I et II. Pour le cas 1, cette figure montre que les abondances relatives de Ar, Kr, CH<sub>4</sub>, et N<sub>2</sub> dans le clathrate diminuent quand la température de formation du clathrate décroît, alors qu'à l'inverse, dans les mêmes conditions, les abondances de Xe et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> augmentent légèrement. Si l'on se focalise sur les gaz rares, on voit donc que le piégeage de Ar et Kr est moins efficace quand la température de formation du clathrate mixte est basse, alors que le piégeage du Xe l'est un peu plus.

Ce résultat diffère légèrement de celui obtenu dans notre étude préliminaire (voir



**Fig. 4.6** - Pressions de dissociation des clathrates mixtes, en fonction de la température, pour les trois cas considérés dans cette étude : cas 1 (courbe noire), cas 2 (courbe rouge), cas 3 (courbe verte). Les lignes en pointillés permettent de repérer sur les courbes de dissociation la température correspondant à une pression  $P \approx 1,46$  bar (pression actuelle à la surface de Titan).



**Fig. 4.7** - Abondances relatives des hôtes dans les clathrates, en fonction de la température, pour les structures I et II. Les résultats correspondant au cas 1 se trouvent en haut de la figure, ceux correspondant au cas 2 au milieu, et ceux correspondant au cas 3 en bas.

partie précédente, article A&A), étude dans laquelle nous avons constaté que le piégeage du Kr comme celui du Xe était plus efficace lorsque la température diminuait (nous obtenons l'inverse ici pour le Kr). Cependant, nous n'avons considéré dans ces calculs qu'un seul gaz rare à la fois, en excluant les deux autres. La différence obtenue ici alors qu'on étudie une phase gaz contenant les trois gaz rares simultanément indique qu'il y a donc très certainement une forte compétition dans le piégeage de Ar, Kr et Xe.

Des conclusions similaires peuvent être déduites des courbes correspondant aux deux autres cas, bien que quelques différences soient toutefois visibles. En particulier, dans les cas 2 et 3, le piégeage du Xe diminue beaucoup plus quand la température augmente que dans le cas 1, et on constate alors que dans ces deux cas (2 et 3), le piégeage du Kr est en fait quasi constant avec la température.

Cependant, comme les valeurs calculées des abondances relatives de chacun des hôtes sont très différentes d'un cas à un autre (échelles différentes sur les courbes représentatives de chacun des trois cas), nous avons, cette fois encore, caractérisé l'efficacité du piégeage des différentes espèces en calculant les rapports d'abondances ( $f_K/x_K$ ) dans chaque cas pour les trois gaz rares considérés (Ar, Kr et Xe). Je rappelle que les valeurs des abondances relatives ( $x_K$ ) se trouvent dans le tableau 4.6. Les rapports calculés pour Ar, Kr et Xe sont, quant à eux, donnés dans le tableau 4.7. Ces rapports ont été calculés pour un point particulier sur chaque courbe de dissociation correspondant à la pression actuelle à la surface de Titan ( $P \approx 1,46$  bar).

Le tableau 4.7 montre que, pour ce point particulier de chaque courbe de dissociation, les abondances relatives de Xe et de Kr piégés dans les clathrates mixtes sont plus grandes que leurs abondances relatives dans la phase gaz, quel que soit le cas considéré, alors qu'au contraire, l'abondance d'Ar est similaire dans les deux phases (gaz et clathrate). Ce résultat indique que l'efficacité du piégeage par les clathrates pourrait être suffisante pour faire baisser l'abondance atmosphérique de Xe sur Titan, et, à une moindre échelle, celle de Kr, quelle que soit leur abondance initiale (en supposant bien sûr qu'une quantité suffisante d'eau soit disponible pour former ces clathrates). En revanche, avec un rapport d'abondances proche de 1 calculé dans cette deuxième étude sur Titan, l'Ar demeure très peu piégé.

En conclusion, on peut donc écrire que, malgré la prise en compte simultanée des trois gaz rares Ar, Kr et Xe et l'utilisation dans nos calculs d'un jeu de paramètres bien assuré, nous obtenons dans cette nouvelle étude des conclusions identiques à celles que nous avons obtenues dans l'étude préliminaire (cf. article A&A) : le mécanisme de clathration peut parfaitement expliquer le déficit en gaz rares primordiaux Xe et Kr de l'atmosphère de Titan, mais il ne peut, seul, expliquer la très faible abondance d'Ar mesurée par la sonde *Huygens*.

**Tab. 4.7** - *Rapports de l'abondance des gaz rares (Ar, Kr et Xe) dans les clathrates ( $f_K$ ) sur leur abondance initiale dans la phase gaz ( $x_K$ ). Ces rapports sont calculés à  $P = 1,46$  bar, et à la température correspondante d'après les courbes de dissociation (voir figure 4.6). Cette température est égale à 176 K pour le cas 1, 167 K pour le cas 2, et 185 K pour le cas 3.*

Espèces	Cas	$x_K$	$f_K/x_K$	
			structure I	structure II
Ar	1	$0,1 \cdot 10^{-2}$	0,4	1,5
	2	$7,1264 \cdot 10^{-4}$	0,8	5
	3	$2,10506 \cdot 10^{-2}$	0,7	4,6
Kr	1	$0,1 \cdot 10^{-2}$	7,6	35,3
	2	$3,44 \cdot 10^{-7}$	18,3	143,7
	3	$1,38 \cdot 10^{-5}$	11,6	89,5
Xe	1	$0,1 \cdot 10^{-2}$	308	473
	2	$3,8 \cdot 10^{-8}$	863,4	2356
	3	$1,6 \cdot 10^{-6}$	269,2	948,7



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Planetary and Space Science 56 (2008) 1607–1617

**Planetary  
and  
Space Science**
[www.elsevier.com/locate/pss](http://www.elsevier.com/locate/pss)

## A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan

C. Thomas\*, S. Picaud, O. Mousis, V. Ballenegger

*Institut UTINAM, Université de Franche-Comté, CNRS/INSU, UMR 6213, 25030 Besançon Cedex, France*

Received 23 April 2008; accepted 23 April 2008

Available online 6 May 2008

### Abstract

In this paper, we use a statistical thermodynamic approach to quantify the efficiency with which clathrates on the surface of Titan trap noble gases. We consider different values of the Ar, Kr, Xe, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and N<sub>2</sub> abundances in the gas phase that may be representative of Titan's early atmosphere. We discuss the effect of the various parameters that are chosen to represent the interactions between the guest species and the ice cage in our calculations. We also discuss the results of varying the size of the clathrate cages. We show that the trapping efficiency of clathrates is high enough to significantly decrease the atmospheric concentrations of Xe and, to a lesser extent, of Kr, irrespective of the initial gas phase composition, provided that these clathrates are abundant enough on the surface of Titan. In contrast, we find that Ar is poorly trapped in clathrates and, as a consequence, that the atmospheric abundance of argon should remain almost constant. We conclude that the mechanism of trapping noble gases via clathration can explain the deficiency in primordial Xe and Kr observed in Titan's atmosphere by *Huygens*, but that this mechanism is not sufficient to explain the deficiency in Ar.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Titan; Clathrates; Atmosphere; Noble gases; Cassini–Huygens

### 1. Introduction

Saturn's largest satellite, Titan, has a thick atmosphere, primarily consisting of nitrogen, with a few percent of methane (Niemann et al., 2005). An unexpected feature of this atmosphere is that no primordial noble gases, other than Ar, were detected by the gas chromatograph mass spectrometer (GCMS) aboard the *Huygens* probe during its descent on January 14, 2005. The detected Ar includes primordial <sup>36</sup>Ar (the main isotope) and the radiogenic isotope <sup>40</sup>Ar, which is a decay product of <sup>40</sup>K (Niemann et al., 2005). The other primordial noble gases <sup>38</sup>Ar, Kr and Xe, were not detected by the GCMS instrument, yielding upper limits of 10<sup>-8</sup> for their mole fractions in the gas phase. Furthermore, the value of the <sup>36</sup>Ar/<sup>14</sup>N ratio is about six orders of magnitude lower than the solar value, indicating that the amount of <sup>36</sup>Ar is surprisingly low within Titan's atmosphere (Niemann et al., 2005).

These observations seem to be at odds with the idea that noble gases are widespread in the bodies of the solar system. Indeed, these elements have been measured in situ in the atmospheres of the Earth, Mars and Venus, as well as in meteorites (Owen et al., 1992). The abundances of Ar, Kr and Xe were also measured to be oversolar by the *Galileo* probe in the atmosphere of Jupiter (Owen et al., 1999).

In order to explain the observed deficiency of primordial noble gases in Titan's atmosphere, Osegovic and Max (2005) proposed that the noble gases within the atmosphere could be trapped in clathrates located on the surface of Titan. The authors calculated the composition of clathrates on the surface of Titan using the program CSMHYD (developed by Sloan, 1998) and showed that such crystalline ice structures may act as a sink for Xe. The facts that the code used by Osegovic and Max (2005) is not suitable below about 140 K for gas mixtures of interest, and that the authors did not explicitly calculate the trapping efficiencies of Ar and Kr in clathrates on the surface of Titan led Thomas et al. (2007) to reconsider their results. In particular, Thomas et al. (2007) performed more accurate calculations of the trapping of

\*Corresponding author. Tel.: +33 3 81 66 64 78; fax: +33 3 81 66 64 75.  
E-mail address: [caroline.thomas@univ-fcomte.fr](mailto:caroline.thomas@univ-fcomte.fr) (C. Thomas).

noble gases in clathrates using a statistical thermodynamic model based on experimental data and on the original work of van der Waals and Platteeuw (1959). On this basis, Thomas et al. (2007) showed that Xe and Kr could have been progressively absorbed in clathrates located at the surface of Titan during its thermal history, in contrast with Ar, which is poorly trapped in these crystalline structures. They then concluded that their calculations are only partly consistent with the *Huygens* probe measurements, since the presence of clathrates on the surface of Titan cannot explain the primordial Ar deficiency in its atmosphere.

In this paper, we aim to extend the work of Thomas et al. (2007) by considering the clathration of a more plausible gas mixture representative of the composition of Titan's atmosphere, in which we include Ar, Kr and Xe all together. Indeed, Osegovic and Max (2005) and Thomas et al. (2007) both considered atmospheric compositions containing only one noble gas at a time. As we shall see, the competition between the various species strongly affects the efficiency with which they are trapped in clathrates. In addition, because the incorporation conditions of guest species in clathrates depend on the structural characteristics of the crystalline network and on the intermolecular potentials, we examine the influence of the size of cages and of the interaction potential parameters on our calculations. The study of the influence of these parameters is motivated by two distinct facts. First, it is known that the size of the clathrate cages depends on the temperature (Shpakov et al., 1998; Belosludov et al., 2003; Takeya et al., 2006), and secondly, several different sets of Kihara parameters are available in the literature (Parrish and Prausnitz, 1972; Diaz Peña et al., 1982; Jager, 2001). As a result, this study of sensitivity to parameters allows us to better quantify the accuracy of the results.

In Section 2, we describe the statistical model used to calculate the composition of the clathrates. This hybrid model is based on the work of van der Waals and Platteeuw (1959), and on available experimental data. We also compare the dissociation pressure of clathrates obtained from our model with that obtained from the CSMHYD program (Sloan, 1998). CSMHYD uses a more sophisticated and rigorous approach, but is limited to carrying out calculations above about 140 K (Sloan, 1998). In Section 3, we investigate the sensitivity of our model to various parameters, and also examine the influence of these parameters on the predicted clathrate composition. In Section 4, the statistical approach developed in Section 2 is used to calculate the relative abundances of guests trapped in clathrates that may exist on the surface of Titan. Several hypotheses for the abundance of noble gases in the atmosphere of Titan are tested. Section 5 is devoted to the summary and discussion of our results.

## 2. Theoretical background

To calculate the relative abundance of guest species incorporated in a clathrate from a coexisting gas of

specified composition at given temperature and pressure, we follow the formalism developed by Lunine and Stevenson (1985), which is based on the statistical mechanics approach of van der Waals and Platteeuw (1959). Such an approach relies on four key assumptions: the host molecules contribution to the free energy is independent of the clathrate occupancy (this assumption implies in particular that the guest species do not distort the cages), the cages are singly occupied, there are no interactions between guest species in neighboring cages, and classical statistics is valid, i.e., quantum effects are negligible (Sloan, 1998).

In this formalism, the occupancy fraction of a guest species  $G$  for a given type  $t$  ( $t = \text{small or large}$ ) of cage, and for a given type of clathrate structure (I or II) can be written as

$$y_{G,t} = \frac{C_{G,t}P_G}{1 + \sum_J C_{J,t}P_J}, \quad (1)$$

where  $C_{G,t}$  is the Langmuir constant of guest species  $G$  in the cage of type  $t$ , and  $P_G$  is the partial pressure of guest species  $G$ . Note that this assumes that the sample behaves as an ideal gas. The partial pressure is given by  $P_G = x_G \times P$ , with  $x_G$  the molar fraction of guest species  $G$  in the initial gas phase, and  $P$  the total pressure. The sum,  $\sum_J$ , in the denominator runs over all species  $J$  which are present in the initial gas phase.

The Langmuir constants indicate the strength of the interaction between each guest species and each type of cage. This interaction can be accurately described, to a first approximation, on the basis of the spherically averaged Kihara potential  $w_G(r)$  between the guest species  $G$  and the water molecules forming the surrounding cage (McKoy and Sinanoğlu, 1963), written as

$$w_G(r) = 2z\varepsilon_G \frac{\sigma_G^{12}}{R_c^{11}r} \left( \delta_G^{(10)}(r) + \frac{a_G}{R_c} \delta_G^{(11)}(r) \right) - \frac{\sigma_G^6}{R_c^5 r} \left( \delta_G^{(4)}(r) + \frac{a_G}{R_c} \delta_G^{(5)}(r) \right), \quad (2)$$

where  $R_c$  represents the radius of the cavity assumed to be spherical.  $z$  is the coordination number of the cell and  $r$  the distance from the guest molecule to the cavity center. The parameters  $R_c$  and  $z$  depend on the structure of the clathrate and on the type of the cage (small or large), and are given in Table 1. The functions  $\delta_G^{(N)}(r)$  are defined as

$$\delta_G^{(N)}(r) = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_c} - \frac{a_G}{R_c} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_c} - \frac{a_G}{R_c} \right)^{-N} \right], \quad (3)$$

where  $a_G$ ,  $\sigma_G$  and  $\varepsilon_G$  are the Kihara parameters for the interactions between guest species and water. The choice of the Kihara parameters for the guest species considered in the present study is discussed in the next section. The parameters chosen for our calculations are given in Table 2.



Table 1  
Parameters for the cavities

Clathrate structure	I		II	
	Small	Large	Small	Large
Cavity type	Small	Large	Small	Large
$R_c$ (Å)	3.975	4.300	3.910	4.730
$b$	2	6	16	8
$z$	20	24	20	28

$R_c$  is the radius of the cavity (values taken from Parrish and Prausnitz, 1972).  $b$  represents the number of small ( $b_s$ ) or large ( $b_\ell$ ) cages per unit cell for a given structure of clathrate (I or II),  $z$  is the coordination number in a cavity.

 Table 2  
Three different sets of parameters for the Kihara potential

Ref.	Molecule	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k_B$ (K)	$a$ (Å)
(a)	CH <sub>4</sub>	3.2398	153.17	0.300
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.2941	174.97	0.400
	N <sub>2</sub>	3.2199	127.95	0.350
	Xe	3.1906	201.34	0.280
	Ar	2.9434	170.50	0.184
	Kr	2.9739	198.34	0.230
(b)	CH <sub>4</sub>	3.019	205.66	0.313
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.038	399.07	0.485
	N <sub>2</sub>	2.728	145.45	0.385
	Xe	3.268	302.49	0.307
	Ar	2.829	155.30	0.226
	Kr	3.094	212.70	0.224
(c)	CH <sub>4</sub>	3.1514	154.88	0.3834
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.2422	189.08	0.5651
	N <sub>2</sub>	3.0224	127.67	0.3526
	Xe	3.3215	192.95	0.2357
	Ar	–	–	–
	Kr	–	–	–

$\sigma$  is the Lennard-Jones diameter,  $\varepsilon$  is the depth of the potential well, and  $a$  is the radius of the impenetrable core. These parameters come from the papers of (a) Parrish and Prausnitz (1972), (b) Diaz Peña et al. (1982) and (c) Jager (2001).

The Langmuir constants are then determined by integrating the Kihara potential within the cage as

$$C_{G,t} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{R_c} \exp\left(-\frac{w_G(r)}{k_B T}\right) r^2 dr, \quad (4)$$

where  $T$  represents the temperature and  $k_B$  the Boltzmann constant.

Finally, the relative abundance  $f_G$  of a guest species  $G$  in a clathrate (of structure I or II) is defined as the ratio of the average number of guest molecules of species  $G$  in the clathrate over the average total number of enclathrated molecules :

$$f_G = \frac{b_s y_{G,s} + b_\ell y_{G,\ell}}{b_s \sum_J y_{J,s} + b_\ell \sum_J y_{J,\ell}}, \quad (5)$$

where the sums in the denominator run over all species present in the system, and  $b_s$  and  $b_\ell$  are the number of small and large cages per unit cell, respectively. Note that the

relative abundances of guest species incorporated in a clathrate can differ strongly from the composition of the coexisting gas phase because each molecular species has a different affinity with the clathrate.

The calculations are performed at temperature and pressure conditions at which the multiple guest clathrates are formed. The corresponding temperature and pressure values ( $T = T_{\text{mix}}^{\text{diss}}$  and  $P = P_{\text{mix}}^{\text{diss}}$ ) can be read from the dissociation curve of the multiple guest clathrates.

In the present study, the dissociation pressure is determined from available experimental data and from a combination rule due to Lipenkov and Istomin (2001). Thus, the dissociation pressure  $P_{\text{mix}}^{\text{diss}}$  of a multiple guest clathrate is calculated from the dissociation pressure  $P_G^{\text{diss}}$  of a pure clathrate of guest species  $G$  as

$$P_{\text{mix}}^{\text{diss}} = \left( \sum_G \frac{x_G}{P_G^{\text{diss}}} \right)^{-1}, \quad (6)$$

where  $x_G$  is the molar fraction of species  $G$  in the gas phase.

The dissociation pressure  $P_G^{\text{diss}}$  is derived from laboratory measurements and follows an Arrhenius law (Miller, 1961):

$$\log(P_G^{\text{diss}}) = A + \frac{B}{T}, \quad (7)$$

where  $P_G^{\text{diss}}$  and  $T$  are expressed in Pa and K, respectively. The constants  $A$  and  $B$  used in the present study have been fitted to the experimental data given by Lunine and Stevenson (1985) and by Sloan (1998) and are listed in Thomas et al. (2007).

The present approach differs from that proposed by Sloan (1998) in the CSMHYD program, in which the dissociation pressure of the multiple guest clathrate is calculated in an iterative way by requiring that the chemical potential in the clathrate phase is equal to that in the gas phase. The determination of this equilibrium requires knowledge of the thermodynamics of an empty hydrate, such as the chemical potential, enthalpy and volume difference between ice (chosen as a reference state) and the empty hydrate. The experimental data available at standard conditions ( $T = 273.15$  K,  $P = 1$  atm) allow the CSMHYD program to calculate chemical potentials, and hence dissociation curves, as long as the temperature and pressure is not too far from the reference point. This method fails to converge at temperatures below 140 K for the clathrates considered in this study. Our approach avoids this problem, because it uses experimentally determined dissociation curves, which are valid down to low temperatures.

As an illustration, Fig. 1 shows a comparison between the dissociation curve obtained from our approach (full line) and that calculated using the CSMHYD program (crosses) for a multiple guest clathrate corresponding to an initial gas phase composition of 4.9% CH<sub>4</sub>, 0.1% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and 95% N<sub>2</sub>. For this comparison, both calculations have been performed with the same set of parameters (Kihara parameters and cage geometries given by Sloan, 1998).

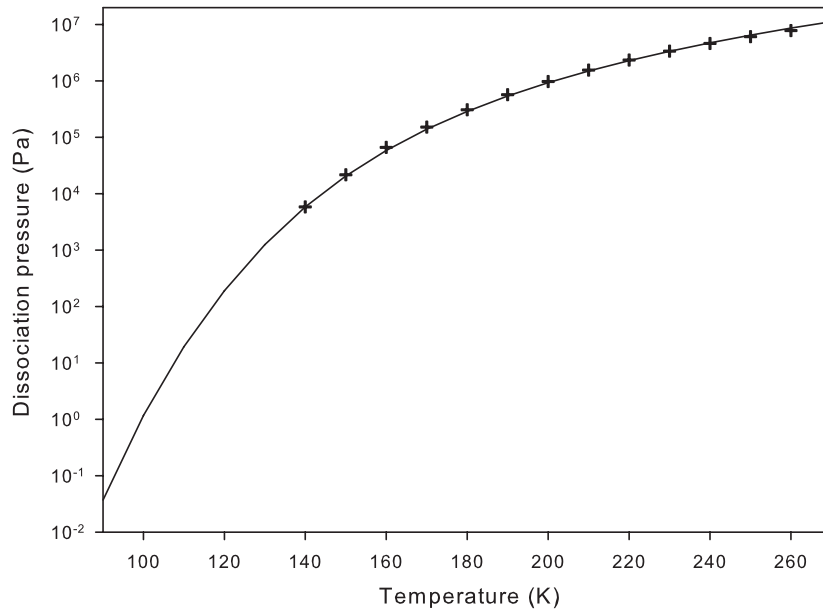


Fig. 1. Dissociation curves pressure as a function of temperature for a multiple guest clathrate corresponding to an initial gas phase composition of 4.9% of  $\text{CH}_4$ , 0.1% of  $\text{C}_2\text{H}_6$  and 95% of  $\text{N}_2$ . The calculations have been performed using either the approach discussed in the present paper (full line) or the CSMHYD program proposed by Sloan (1998) (crosses).

Both methods give very similar results in the range where the CSMHYD program converges.

### 3. Sensitivity to parameters

The present calculations of the relative abundances of guest species incorporated in a clathrate depend on the structural characteristics of this clathrate (size of the cages for example) and also on the parameters of the Kihara potential. It is thus useful to assess the influence of these structural characteristics and potential parameters on the calculations, in order to better quantify the accuracy of the results.

#### 3.1. Discussion of the Kihara parameters

Papadimitriou et al. (2007) have recently illustrated the sensitivity of clathrate equilibrium calculations to Kihara parameters values, in the case of methane and propane clathrates. Indeed, by perturbing in the range  $\pm (1\text{--}10\%)$  the  $\sigma$  and  $\varepsilon$  Kihara parameters originally given in Sloan (1998), they have demonstrated that these parameters have a significant effect on the values of the Langmuir constants and on the dissociation curves. It appears thus of fundamental importance to assess the accuracy of the Kihara parameters which are used in the studies of clathrates, for example by comparing the theoretical results with available experimental data. However, because in the present paper we are interested in the calculations of the relative abundances of noble gases in clathrates on Titan which

are not experimentally available, our choice of Kihara parameters has been based on the literature, only.

For the guest species considered here, i.e.,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, Kr, and Xe, as far as we know, there are only two full sets of Kihara parameters in the literature (Parrish and Prausnitz, 1972; Diaz Peña et al., 1982) which have been used in the context of clathrate studies. These parameters are unfortunately very different (see Table 2). The parameters given by Parrish and Prausnitz (1972) have been obtained by comparing calculated chemical potentials based on the structural data of the clathrates cages given by von Stackelberg and Müller (1954) with experimental results based on clathrate dissociation pressure data (Parrish and Prausnitz, 1972). The parameters given by Diaz Peña et al. (1982) have been fitted on experimentally measured interaction virial coefficients for binary mixtures. They have been recently used by Iro et al. (2003) to quantify the trapping by clathrates of gases contained in volatiles observed in comets. The corresponding calculations were performed by using the clathrate cage parameters given by Sparks et al. (1999). These two sets of Kihara parameters (Parrish and Prausnitz, 1972; Diaz Peña et al., 1982) can be partly compared to those recently given for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$ , and Xe, only, in the Ph.D. work of Jager (2001).

Table 2 shows that the  $\sigma$  and  $\varepsilon$  parameters used by Jager (2001) are quite close to those given by Parrish and Prausnitz (1972) and, as a consequence, the relative abundances  $f_G$  (with  $G = \text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$ , or Xe) we have calculated with these two sets of parameters are of the same order of magnitude, and behave similarly with

temperature. By contrast, the relative abundances calculated with the parameters given by Diaz Peña et al. (1982) are very different from those calculated with the two other sets of Kihara parameters, as expected from the conclusions of Papadimitriou et al. (2007).

Because the potential and structural parameters given by Parrish and Prausnitz (1972) (Table 1) have been self-consistently determined on experimentally measured clathrates properties, and also because they give results similar to those obtained when using Jager's (2001) parameters for a reduced set of species, we choose here the Parrish and Prausnitz's parameters for the rest of our study.

### 3.2. Influence of the size of the cages

In the present paper, we have chosen the potential and structural parameters given by Parrish and Prausnitz (1972) (Table 1). However, it has been shown that the size of the cages can vary as a function of the temperature (thermal expansion or contraction) and also of the size of the guest species (Shpakov et al., 1998; Takeya et al., 2006; Belosludov et al., 2003; Hester et al., 2007). Indeed, the structural parameter  $R_c$  increases with temperature and with the size of the guest species, whereas it decreases when small guest species are engaged. For example, the lattice constant of the methane hydrate is increased by 0.3% between 83 and 173 K (Takeya et al., 2006).

In order to quantify the influence of variations of the size of the cages on the relative abundances calculated for the multiple guest clathrate considered in the present study, we have modified by  $\pm$  (1–5%) the  $R_c$  values given in Table 1. These variations are compatible with typical thermal expansion or contraction in the temperature range 90–270 K (Shpakov et al., 1998; Takeya et al., 2006; Belosludov et al., 2003; Hester et al., 2007).

Fig. 2 shows the evolution with temperature of  $f_{Ar}$ ,  $f_{Kr}$  and  $f_{Xe}$  (calculated from Eq. (5)) in a multiple guest clathrate, for both structures I and II, and for variations of the size of the cages equal to  $\pm 1\%$  and  $\pm 5\%$ . The calculations have been performed for an initial gas phase containing  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2$ , Ar, Kr and Xe. The gas phase abundance of  $CH_4$  (4.92%) has been taken from Niemann et al. (2005), whereas the values for  $C_2H_6$  (0.1%), Ar (0.1%), Kr (0.1%) and Xe (0.1%) are based on our previous study (Thomas et al., 2007). The relative abundance of  $N_2$  (94.68%) has been determined accordingly.

Our results show that a small variation ( $\pm 1\%$ ) of the size of the cages has only a very small effect on the trapping of noble gases in the corresponding multiple guest clathrate, irrespective of the temperature (Fig. 2). In particular, the behavior (i.e., increase or decrease) with temperature is not affected by small variations of the size of the cages. A similar small effect is also observed for an expansion of the cage by 5%. By contrast, a large contraction of the cages ( $R_c$  decreased by 5%) leads to strong modifications

of the relative abundances  $f_G$  ( $G = Ar, Kr, Xe$ ) which can vary by several orders of magnitude.

The evolution of the relative abundances of all guests in the clathrates is also given in Fig. 3 as a function of the sizes of the cages, for given pressure and temperature. The corresponding calculations have been performed at a pressure  $P = 1.5$  bar (i.e., the present atmospheric pressure at the surface of Titan), and at the corresponding temperature given by the dissociation curve, i.e.,  $T_{mix}^{diss} = 176$  K (see below). Fig. 3 clearly shows that, for the given  $P$  and  $T$  conditions, the contractions of the cages have a larger effect than the expansions on the relative abundances calculated in clathrates and that these effects are also strongly dependent on the interaction parameters between the guest species and the cages. As a consequence, the relative abundances in clathrates of the noble gases considered in the present paper appear to be much more dependent on the size of the cages than those calculated for  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  and  $N_2$ . This feature can be related to the values of the  $\varepsilon$  parameters of the Kihara potential (see Table 2) which are larger for the noble gases than for the other species. Moreover, the relative abundances of the smallest species (i.e., the noble gases which have the smallest values of the  $\sigma$  Kihara parameters) are increased when decreasing the sizes of the cages.

To summarize, the results given in Figs. 2 and 3 show that thermal variations of the cages need to be taken into account if these variations are greater than a few percents. Unfortunately, these variations with temperature are often not known, except for a small number of specific systems, such as the methane clathrate between 83 and 173 K (Takeya et al., 2006) for which the variations of the cages have been shown to be very small. In a first approximation, such thermal variations will thus be neglected in our calculations of the  $f_G$  evolution on Titan, as a function of the temperature.

### 4. Trapping of noble gases by clathrates on Titan

The statistical approach outlined in Section 2 is used to calculate the relative abundances of  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2$ , Ar, Kr and Xe in a multiple guest clathrate (structures I and II), as a function of the temperature. As discussed above, the interactions between the guests and the surrounding cages have been calculated by using the Kihara potential with the parameters given by Parrish and Prausnitz (1972), and by disregarding the possible influence of the thermal variations of the cages.

The initial gas phase abundance of  $CH_4$  (4.92%) is taken from Niemann et al. (2005), whereas three different sets of initial abundances are considered for  $N_2$ ,  $C_2H_6$ , Ar, Kr, and Xe in the atmosphere of Titan. The first set of values (hereafter case 1) is derived from the atmospheric composition considered by Osegovic and Max (2005) and was also used in our previous study (Thomas et al., 2007). The second set of values is calculated under the assumption that each ratio of noble gas to methane gas in the

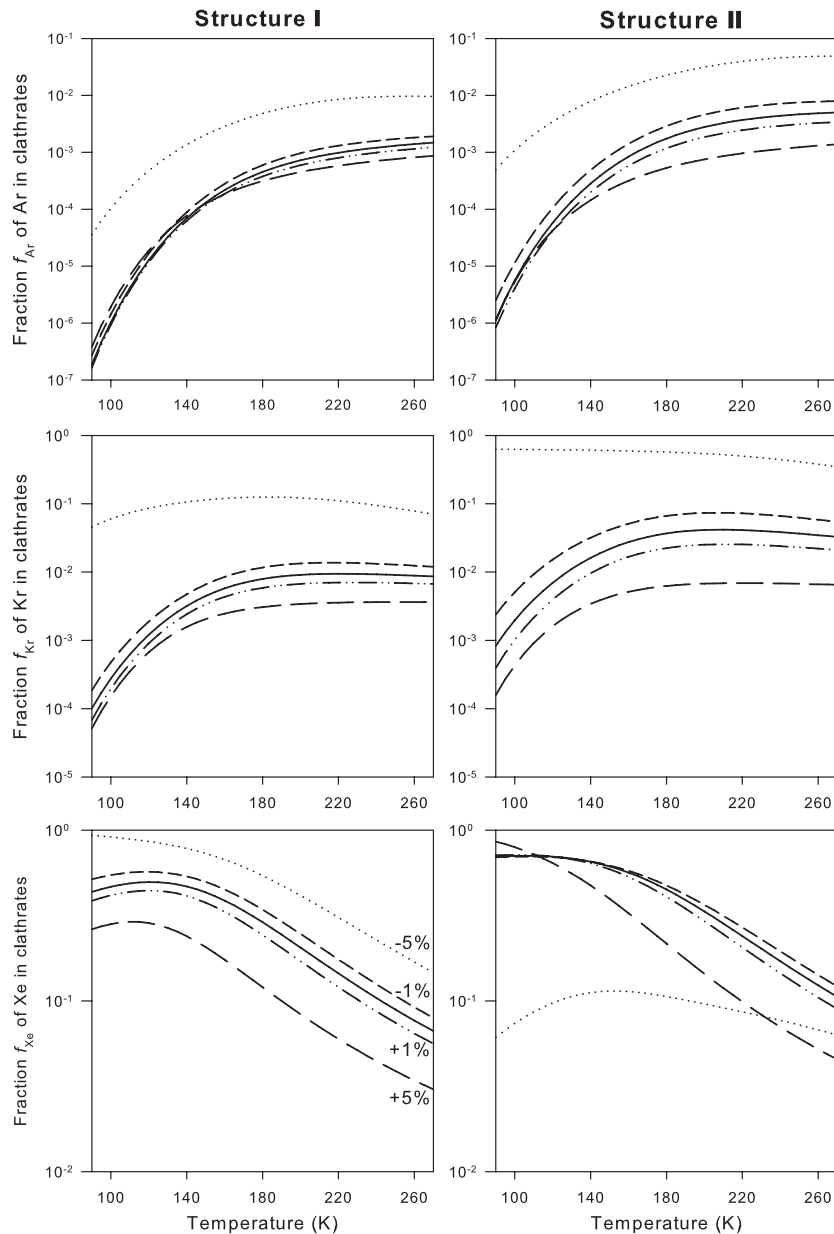


Fig. 2. Relative abundances of Ar, Kr, and Xe in clathrates as a function of temperature for structures I and II. The solid lines represent the results obtained with the parameters of the cages given in Table 1. The dash-dot-dotted and long dashed lines correspond to calculations performed with size of the cages increased by, respectively 1% and 5%. The medium dashed and dotted lines are results obtained with size of the cages decreased, respectively, by 1% and 5%.

atmosphere of Titan corresponds to the solar abundance (Lodders, 2003) with all carbon postulated to be in the form of methane (hereafter case 2). The third set of values is calculated under the assumption that each noble gas to methane gas phase ratio derives from the value calculated by Alibert and Mousis (2007) for planetesimals produced in the feeding zone of Saturn and ultimately accreted by the forming Titan (hereafter case 3). In each case, the relative abundance of  $N_2$  (approximately 95%) has been

determined such as  $x_{CH_4} + x_{Ar} + x_{Kr} + x_{Xe} + x_{N_2} + x_{C_2H_6} = 1$ . The initial gas phase abundances for the three cases are given in Table 3.

Fig. 4 shows that the dissociation curves calculated for the multiple guest clathrates that form in the three considered atmospheres exhibit a similar behavior, although for a given temperature, the dissociation pressure can vary by two orders of magnitude from one case to another one (especially at low temperatures). However, for

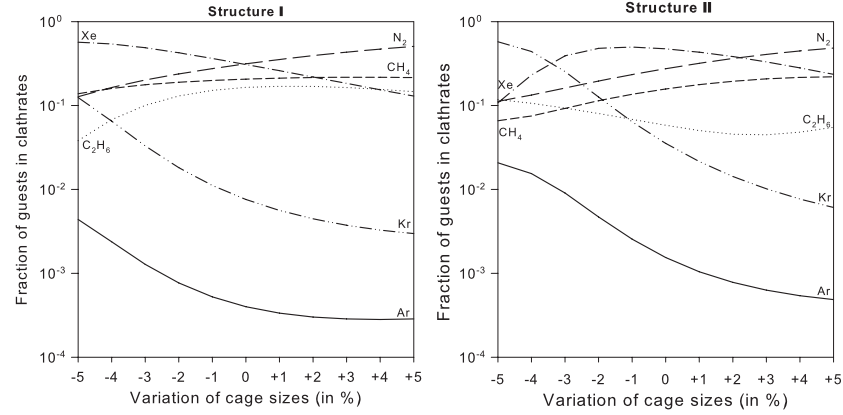


Fig. 3. Relative abundances of guests in clathrates as a function of the cage sizes. These results have been calculated at  $P = 1.5$  bar, corresponding to a dissociation temperature  $T = 176$  K.

Table 3

Three initial gas phase abundances corresponding to the systems considered by Osegovic and Max (2005) (case 1), the solar nebula (case 2), and Saturnian planetesimals (case 3)

Molecule	Molar fractions (%)		
	Case 1	Case 2	Case 3
Ar	0.1	$7.1264 \times 10^{-2}$	2.10506
Kr	0.1	$3.44 \times 10^{-5}$	$1.38 \times 10^{-3}$
Xe	0.1	$3.8 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-4}$
CH <sub>4</sub>	4.92	4.92	4.92
N <sub>2</sub>	94.68	95	92
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.1	$8.6978 \times 10^{-3}$	0.9734

a pressure corresponding to the present pressure at the surface of Titan (i.e.,  $P = 1.5$  bar), the dissociation temperatures given by Fig. 4 for the three cases are within a 20 K range, with corresponding values  $T_{\text{mix}}^{\text{diss}} = 176, 167,$  and  $185$  K, for cases 1, 2 and 3, respectively. These results indicate that the influence of the initial abundances in the gas phase is quite weak on the stability of the corresponding multiple guest clathrate.

Then, we have calculated the variations with temperature of the relative abundances  $f_G$  in the multiple guest clathrate considered in the present study, in each case.

Fig. 5 shows the corresponding results calculated for a multiple guest clathrate of structure I or II. For case 1, this figure shows that the relative abundances of Ar, Kr, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> decrease when the formation temperature of the clathrate decreases, in contrast with the relative abundances of Xe and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> which slightly increase when the temperature decreases. This indicates that the efficiency of the trapping by multiple guest clathrates decreases with temperature for Ar and Kr, whereas it slightly increases for Xe. This result differs from that obtained in our previous study (Thomas et al., 2007) in which the trapping of both Xe and Kr was found to increase when the temperature decreases. However, in this previous study, we performed

the calculations by assuming the presence of only one noble gas in the initial gas phase, the two others being excluded. The difference obtained in the present study for a gas phase containing the three noble gases, indicates that there is a strong competition between the trapping of Xe, Kr, and Ar, when considering that they can be trapped all together. Similar conclusions are obtained when considering the two other cases, although the trapping of Xe is found to increase much more than in case 1 when the temperature decreases. Also, in cases 2 and 3, the trapping of Kr appears almost constant in the whole range of temperatures considered in the present study. Note that the absolute values of the relative abundances are very different for the three cases due to the different compositions of the initial gas phase.

As a consequence, it is much more useful to compare the efficiency of the trapping mechanism in each case by calculating the abundance ratios for the three considered noble gases Ar, Kr and Xe. Such a ratio is defined as in our previous paper (Thomas et al., 2007), i.e., as the ratio between the relative abundance  $f_G$  of a given noble gas in the multiple guest clathrate and its initial gas phase abundance  $x_G$  (see Table 3). The ratios calculated for Xe, Kr, and Ar in the three cases considered here are given in Table 4. These ratios have been calculated at the particular point on the dissociation curves (Fig. 4) corresponding to the present atmospheric pressure at the ground level of Titan (i.e.,  $P = 1.5$  bar and  $T = T_{\text{mix}}^{\text{diss}}$ ).

Table 4 shows that for this particular point of the dissociation curve, the relative abundances of Xe and Kr trapped in multiple guest clathrates are much higher than in the initial gas phase, irrespective of the initial gas phase composition. By contrast, the relative abundance of Ar is similar in gas phase and in the multiple guest clathrate. These results indicate that the efficiency of the trapping by clathrate may be high enough to significantly decrease the atmospheric concentrations of Xe and, to a lesser extent, of Kr, irrespective of the initial gas phase composition, provided that clathrates are abundant enough at the

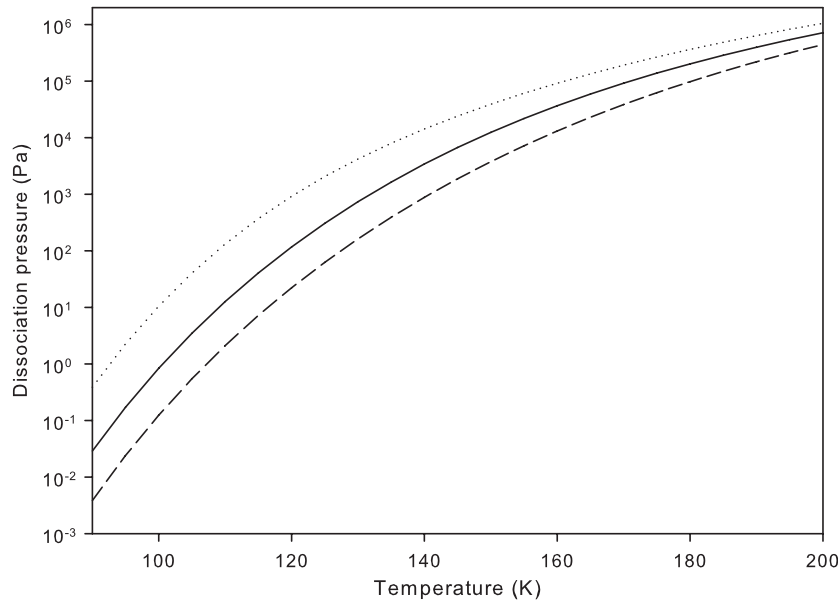


Fig. 4. Dissociation pressures of multiple guest clathrates, as a function of temperature for the three cases considered in the present study (see text): case 1 (solid line), case 2 (dotted line), and case 3 (dashed line).

surface of Titan. On the contrary, with an abundance ratio close to 1, Ar is poorly trapped in clathrates and the Ar atmospheric abundance consequently should remain almost constant.

### 5. Summary and discussion

We have extended the work of Thomas et al. (2007) by considering the clathration of a gas mixture presumably representing the composition of Titan's atmosphere, where Ar, Kr and Xe are included all together. In this context, we have developed a hybrid statistical model derived from the works of van der Waals and Platteeuw (1959) and Lipenkov and Istomin (2001), and using available experimental data to constrain the clathrates composition. Because it has been shown that clathrates equilibrium calculations are very sensitive to the guest species–cage interaction potential, we have compared different sets of potential parameters existing in the literature. Our calculations were performed using the parameters calculated by Parrish and Prausnitz (1972), because these parameters form a consistent set for our application to clathrates on Titan. We have also assessed the influence of the thermal variations of the size of the cages to better quantify the accuracy of the composition prediction. We show that these variations need to be taken into account if they are greater than a few percents. We have then considered several initial gas phase compositions, including different sets of noble gases abundances, that may be representative of Titan's early atmosphere. We finally show that the trapping efficiency of clathrates is high enough to significantly decrease the atmospheric concentrations of

Xe and, in a lesser extent, of Kr, irrespective of the initial gas phase composition, provided that these clathrates are abundant enough at the surface of Titan. On the contrary, with an abundance ratio close to 1, Ar is poorly trapped in clathrates and its atmospheric abundance should remain consequently almost constant. Despite the fact that we consider simultaneously three noble gases in the gas phase composition, in contrast with Thomas et al. (2007), we obtain the same conclusions: the noble gases trapping mechanism via clathration can explain the deficiency in primordial Xe and Kr observed by Huygens in Titan's atmosphere, but not that in Ar.

We note that, even if the Visible and Infrared Mapping Spectrometer (VIMS) onboard Cassini was able to see the surface unimpeded, the bulk composition of Titan's crust is still unknown. Hence, the presence of clathrates on the surface of Titan is difficult to quantify.

Thomas et al. (2007) calculated that the total sink of Xe or Kr in clathrates would represent a layer at the surface of Titan whose equivalent thickness would not exceed  $\sim 50$  cm. The sink of these noble gases in clathrates requires the presence of available crystalline water ice on the surface or in the near subsurface of Titan. If an open porosity exists within the top few hundreds meters in the icy mantle of Titan, by analogy with the terrestrial icy polar caps, the amount of available water ice in contact with the atmosphere of Titan would thus increase and help the formation of clathrates inside the pores. Moreover, in presence of methane clathrate on the surface of Titan, diffusive exchange of noble gases with methane might occur in the cavities, thus favoring their trapping in clathrates. One must also note that the efficiency of the noble gases



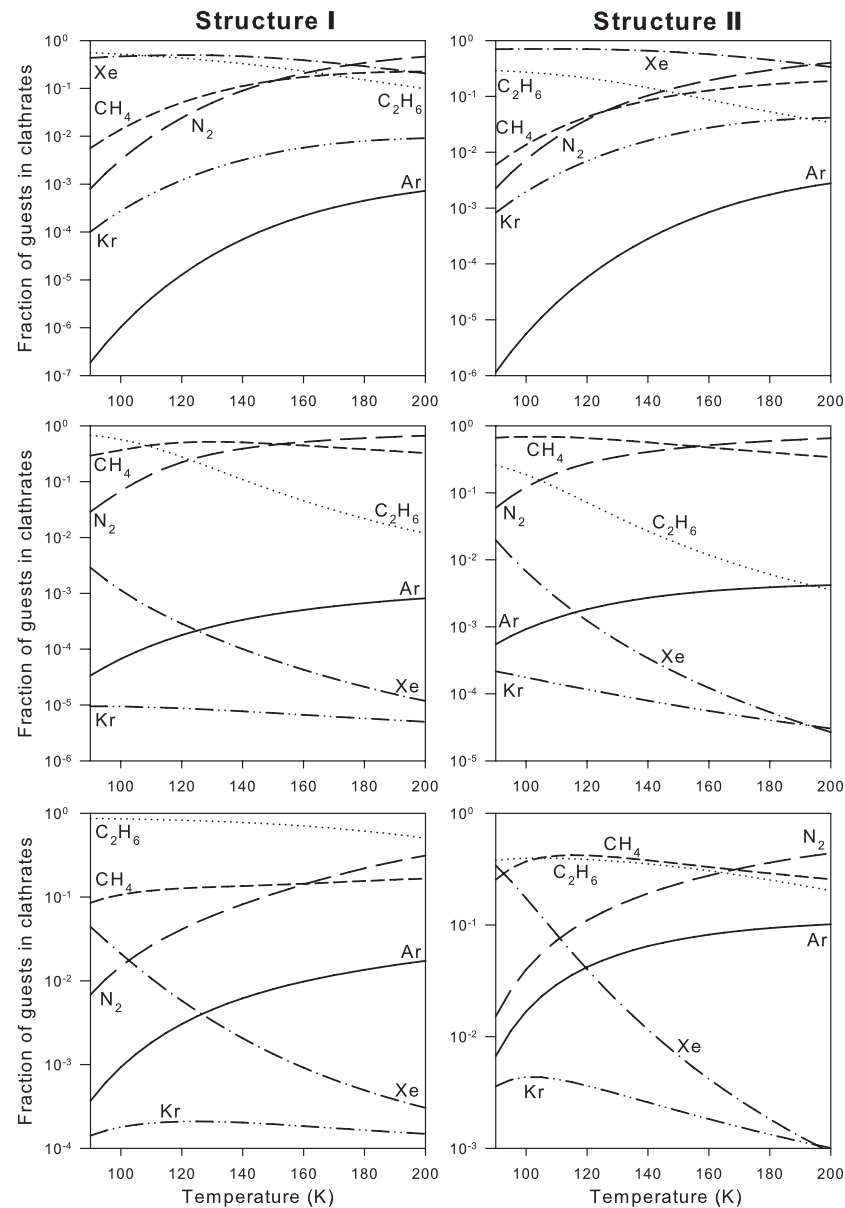


Fig. 5. Fractions of guests in clathrates, as a function of temperature for structures I and II; (top) case 1, (middle) case 2, (bottom) case 3.

trapping by clathrates on Titan can be limited by the very slow (and poorly known) kinetics at these low temperatures and the availability of water ice to clathration. It is then difficult to estimate the timescale needed to remove the proposed quantities of noble gases from the atmosphere of Titan.

To explain the deficiency in Ar in a way consistent with the present results, we can invoke the Titan's formation scenario proposed by Alibert and Mousis (2007) and Mousis et al. (2007). According to this scenario, the lack of CO in the atmosphere of Titan can be explained if Titan was formed from planetesimals that have been partially

vaporized in the Saturn's subnebula. The vaporization temperature in the Saturn's subnebula ( $\sim 50$  K) needed to explain the loss of CO in planetesimals ultimately accreted by Titan is also high enough to imply the sublimation of Ar and, in a lower extent, that of Kr (see e.g. Fig. 9 of Alibert and Mousis, 2007). Indeed, Kr can also be partially trapped in methane clathrates formed in the solar nebula (Mousis et al., 2007). On the other hand, Xe still remains trapped in planetesimals because its incorporation occurs in conditions close to those required for the methane clathration in the nebula (Alibert and Mousis, 2007; Mousis et al., 2007).

## 4. APPLICATIONS

1616

*C. Thomas et al. / Planetary and Space Science 56 (2008) 1607–1617*

Table 4

Abundance ratios of noble gas in clathrates to noble gas in the initial gas phase for Ar, Kr and Xe

Case	Initial molar fraction in gas	Abundance ratio structure I	Abundance ratio structure II
Ar gas			
1	$0.1 \times 10^{-2}$	0.4	1.5
2	$7.1264 \times 10^{-4}$	0.8	5
3	$2.10506 \times 10^{-2}$	0.7	4.6
Kr gas			
1	$0.1 \times 10^{-2}$	7.6	35.3
2	$3.44 \times 10^{-7}$	18.3	143.7
3	$1.38 \times 10^{-5}$	11.6	89.5
Xe gas			
1	$0.1 \times 10^{-2}$	308	473
2	$3.8 \times 10^{-8}$	863.4	2356
3	$1.6 \times 10^{-6}$	269.2	948.7

These ratios are calculated at  $P = 1.5$  bar, and at the corresponding temperature on the dissociation curves (see Fig. 4). This temperature is equal to 176 K for case 1, 167 K for case 2, and 185 K for case 3.

It is important to mention that the composition of Titan's today atmosphere is almost certainly different from that in past. In particular, the nitrogen isotopes in Titan's atmosphere suggest significant mass loss over time. Moreover, we do not know the outgassing history of methane. In particular, if the methane outgassing is recent (Tobie et al., 2006), the lack of infrared opacity prior to that era must result in freezing out of nitrogen. It is likely that the composition, pressure and temperatures in Titan's atmosphere have differed significantly in the past, which will affect the composition and formation efficiency of clathrates on the surface.

Finally, we note that there remains the possibility that the noble gas abundances are telling a story that entirely differs from the scenario we propose, in which neither molecular nitrogen nor noble gases were initially accreted in clathrates (Atreya et al., 2006, 2007). In this context, Titan would have formed from solids produced at such high temperatures that they would have accreted nitrogen essentially as ammonia hydrate. Planetesimals formed in such conditions would be directly impoverished in noble gases since their trapping in clathrates require lower temperature and pressure conditions (Atreya et al., 2006, 2007).

### Acknowledgements

O.M. acknowledges the support of the French "Centre National d'Etudes Spatiales" (CNES). Support from the PID program "Origines des Planètes et de la Vie" of the CNRS is also gratefully acknowledged. We also acknowledge Dr. Jonathan Horner for a careful reading of the manuscript.

### References

Alibert, Y., Mousis, O., 2007. Formation of Titan in Saturn's subnebula: constraints from Huygens probe measurements. *Astron. Astrophys.* 465, 1051–1060.

- Atreya, S.K., Adams, E.Y., Niemann, H.B., Demick-Montelara, J.E., Owen, T.C., Fulchignoni, M., Ferri, F., Wilson, E.H., 2006. Titan's methane cycle. *Planet. Space Sci.* 54, 1177–1187.
- Atreya, S.K., Matson, D.L., Castillo-Rogez, J., Johnson, T.V., Adams, E.Y., Lunine, J.I., 2007. Photochemical origin of nitrogen on Titan and Enceladus. AGU Fall Meeting Abstracts 3.
- Belosludov, V.R., Inerbaev, T.M., Subbotin, O.S., Belosludov, R.V., Kudoh, J., Kawazoe, Y., 2003. Thermal expansion and lattice distortion of clathrate hydrates of cubic structures I and II. *J. Supramolecular Chem.* 2 (4–5), 453–458.
- Diaz Peña, M., Pando, C., Renuncio, J.A.R., 1982. Combination rules for intermolecular potential parameters. I. Rules based on approximations for the long-range dispersion energy. *J. Chem. Phys.* 76, 325–332.
- Hester, K.C., Huo, Z., Ballard, A.L., Koh, C.A., Miller, K.T., Sloan, E.D., 2007. Thermal expansivity for sI and sII clathrate hydrates. *J. Phys. Chem. B* 111, 8830–8835.
- Iro, N., Gautier, D., Hersant, F., Bockelée-Morvan, D., Lunine, J.I., 2003. An interpretation of the nitrogen deficiency in comets. *Icarus* 161, 511–532.
- Jager, M., 2001. High pressure studies of hydrate phase inhibition using Raman spectroscopy. Ph.D. Thesis.
- Lipenkov, V.Ya., Istomin, V.A., 2001. On the stability of air clathrate-hydrate crystals in subglacial Lake Vostok, Antarctica. *Materialy Glytsiol. Issled.* 91, 129–133.
- Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* 591, 1220–1247.
- Lunine, J.I., Stevenson, D.J., 1985. Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 58, 493–531.
- McKoy, V., Sinanoğlu, O., 1963. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates. *J. Chem. Phys.* 38 (12), 2946–2956.
- Miller, S.L., 1961. The occurrence of gas hydrates in the solar system. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 47 (11), 1798–1808.
- Mousis, O., Lunine, J.I., Thomas, C., Alibert, Y., 2007. Constraints on the origin of Titan from Huygens probe measurements. AAS/Division for Planetary Sciences Meeting Abstracts 39, #44.09.
- Niemann, H.B., et al., 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* 438, 779–784.
- Osegovic, J.P., Max, M.D., 2005. Compound clathrate hydrate on Titan's surface. *J. Geophys. Res. (Planets)* 110, 8004.
- Owen, T., Bar-Nun, A., Kleinfeld, I., 1992. Possible cometary origin of heavy noble gases in the atmospheres of Venus, Earth, and Mars. *Nature* 358, 43–46.



- Owen, T., Mahaffy, P., Niemann, H.B., Atreya, S., Donahue, T., Bar-Nun, A., de Pater, I., 1999. A low-temperature origin for the planetesimals that formed Jupiter. *Nature* 402, 269–270.
- Papadimitriou, N.I., Tsimpanogiannis, I.N., Yiotis, A.G., Steriotis, T.A., Stubos, A.K., 2007. On the use of the Kihara potential for hydrate equilibrium calculations. In: Kuhs, W. (Ed.), *Physics and Chemistry of Ice. Proceedings of the 11th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice*, vol. 311, pp. 475–482.
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Design Dev.* 11 (1), 26–35 (Erratum: Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development* 11(3), 462).
- Shpakov, V.P., Tse, J.S., Tulk, C.A., Kvamme, B., Belosludov, V.R., 1998. Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate. *Chem. Phys. Lett.* 282 (2), 107–114.
- Sloan Jr., E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, New York.
- Sparks, K.A., Tester, J.W., Cao, Z., Trout, B.L., 1999. Configurational properties of water clathrates: Monte Carlo and multidimensional integration versus the Lennard-Jones and Devonshire approximation. *J. Phys. Chem. B* 103 (30), 6300–6308.
- Takeya, S., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., et al., 2006. Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates. *Chem. Eng. Sci.* 61 (8), 2670–2674.
- Thomas, C., Mousis, O., Ballenegger, V., Picaud, S., 2007. Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 474, L17–L20.
- Tobie, G., Lunine, J.I., Sotin, C., 2006. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. *Nature* 440, 61–64.
- van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., 1959. Clathrate solutions. In: *Advances in Chemical Physics*, vol. 2. Interscience, New York, pp. 1–57.
- von Stackelberg, M., Müller, H.R., 1954. Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie. *Elektrochemie* 58, 25–39.



#### 4.1.4 Un scénario possible pour la formation de Titan

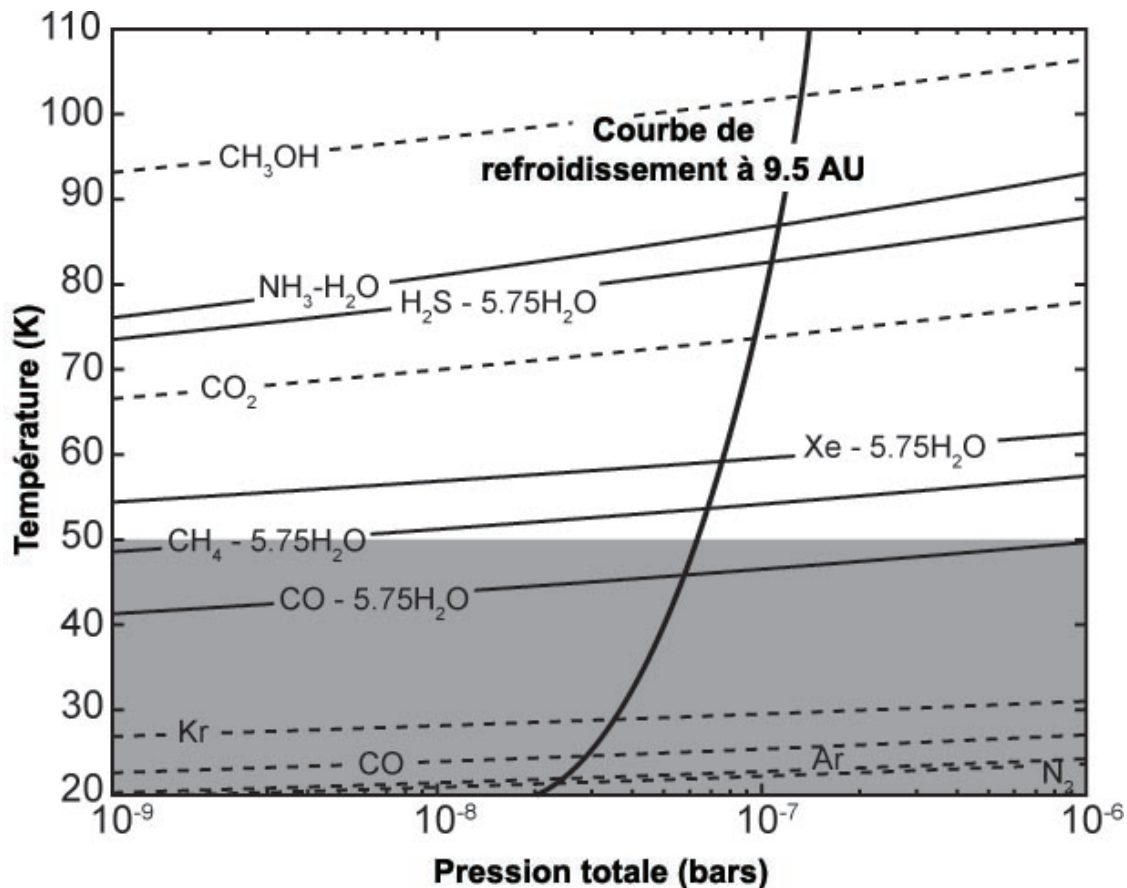
Le mécanisme de clathration étudié au paragraphe précédent (article PSS-08) permet d'expliquer partiellement les observations de la sonde *Huygens* concernant l'absence des gaz rares sur Titan. Combiné à d'autres processus, il a permis d'élaborer un modèle de formation de ce satellite, au sein d'un groupe de chercheurs coordonnés par O. Mousis et J.I. Lunine.

Pour cela, ce groupe a réexaminé le scénario de formation de Titan proposé par Alibert & Mousis (2007), en supposant que tous les éléments de l'atmosphère de Titan avaient initialement une abondance solaire, ce qui implique que les planétésimaux glacés à l'origine du satellite se sont agglomérés dans la zone de formation de Saturne à partir d'un mélange de clathrates mixtes, d'hydrates et de condensés purs. Ce nouveau scénario de formation de Titan a été présenté dans l'article publié dans *The Astrophysical Journal*, inséré à la suite de ce paragraphe (article noté ApJ par la suite).

Dans cet article, notre contribution a principalement concerné le calcul des abondances relatives des différentes espèces pouvant être incorporées dans des clathrates mixtes dominés soit par  $\text{H}_2\text{S}$ , soit par  $\text{CH}_4$ , ou encore par Xe pour des températures supérieures à 50 K dans la nébuleuse solaire. C'est cette contribution qui est présentée un peu plus en détail ci-dessous, le lecteur étant renvoyé à l'article ApJ pour plus de détails sur les autres éléments du scénario proposé pour la formation de Titan.

Afin d'apporter notre contribution à ce scénario de formation de Titan, nous nous sommes donc basés sur l'approche statistique développée précédemment dans ce manuscrit (voir chapitre 2), en considérant de plus que tout volatil déjà piégé dans un clathrate ou condensé à plus haute température que celle requise pour la formation du clathrate correspondant devait être par conséquent exclus de la phase gaz considérée dans nos calculs.

Un travail préliminaire a donc été nécessaire pour déterminer la séquence de formation dans la nébuleuse solaire externe des "glaces" qui se sont agglomérées aux éléments réfractaires pour former les planétésimaux à l'origine de Titan. Nous avons donc tout d'abord étudié dans l'article ApJ le croisement de la courbe de refroidissement de la nébuleuse à 9,5 UA (ce qui correspond à la position actuelle de Saturne) avec les courbes de stabilité des différentes "glaces" (voir figure 4.8) prises en compte. Je rappelle (voir chapitre 1) que ces courbes de stabilité ont été obtenues à partir de données expérimentales provenant de Lunine & Stevenson (1985) (pour les clathrates simples), ou à partir de données compilées dans le CRC Handbook of Chemistry and Physics (Lide, 2002) (pour les condensats purs). Pour chaque espèce considérée, la zone de stabilité se situe en dessous de la courbe. Pour une meilleure lecture, on n'a représenté sur la figure 4.8 que les courbes de stabilité correspondant



**Fig. 4.8** - Courbes de stabilité des hydrates ( $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ), clathrates (courbes pleines) et condensats purs (tirets), et courbe de refroidissement de la nébuleuse à 9,5 UA, en supposant que les clathrates peuvent être totalement remplis. Les différentes espèces présentées sur ce graphe sont à l'état gazeux dans la zone qui se situe au dessus de leur courbe de stabilité. La zone rouge caractérise les "glaces" censées être vaporisées durant la migration et l'accrétion des planétésimaux dans la subnébuleuse de Saturne pour former Titan. Cette figure provient de l'article ApJ

aux "glaces" formées. Par exemple, dans les conditions de pression de la nébuleuse,  $\text{CO}_2$  cristallise à plus haute température que sa forme clathratée associée, ce qui signifie que tout le  $\text{CO}_2$  se retrouve piégé en phase  $\text{CO}_2$ -solide avant même que la température soit assez basse pour permettre la formation du clathrate correspondant. Par conséquent, seule la courbe de stabilité du condensat pur de  $\text{CO}_2$  est représentée ici. De même, on notera que la figure 4.8 ne présente que la courbe de stabilité du condensat pur de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , puisqu'il n'existe pas dans la littérature (du moins à notre connaissance) de données expérimentales concernant des éventuels clathrates contenant du  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Les résultats de nos calculs d'abondances relatives dans les clathrates considérés sont donnés dans le Tableau 4.8.

Ces calculs montrent que le piégeage dans les clathrates de CO,  $\text{N}_2$  et Ar est très peu

**Tab. 4.8** - Abondance du volatile  $i$  dans un clathrate par rapport à son abondance initiale dans la nébuleuse.  $f_i$  représente le rapport molaire de  $i$  sur  $X$  (i.e., abondance relative par rapport à  $X$ ) dans un clathrate dominé par  $X$ , tandis que  $F_i$  est le rapport entre  $f_i$  et l'abondance relative initiale  $i$  sur  $X$  dans la nébuleuse solaire. Les calculs ont été effectués dans des conditions de température et de pression correspondant à l'intersection entre la courbe de refroidissement de la nébuleuse à 9,5 AU et la courbe de stabilité du clathrate considéré. Seules les espèces non encore condensées ou enclathratées à l'époque de formation du clathrate considéré ont été prises en compte dans les calculs.

Clathrate	Espèces	$f_i$	$F_i$
Dominé par H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	3,12.10 <sup>-6</sup>	1,81.10 <sup>-6</sup>
	Xe	4,36.10 <sup>-6</sup>	0,18
	CH <sub>4</sub>	5,45.10 <sup>-6</sup>	3,16.10 <sup>-5</sup>
	CO	2,13.10 <sup>-7</sup>	1,76.10 <sup>-8</sup>
	Kr	3,57.10 <sup>-9</sup>	1,43.10 <sup>-5</sup>
	Ar	8,74.10 <sup>-9</sup>	1,90.10 <sup>-8</sup>
	N <sub>2</sub>	4,04.10 <sup>-7</sup>	1,83.10 <sup>-7</sup>
Dominé par Xe	CH <sub>4</sub>	7,28.10 <sup>-2</sup>	1,02.10 <sup>-5</sup>
	CO	5,18.10 <sup>-5</sup>	1,04.10 <sup>-10</sup>
	Kr	7,82.10 <sup>-6</sup>	7,65.10 <sup>-7</sup>
	Ar	1,08.10 <sup>-6</sup>	5,69.10 <sup>-11</sup>
	N <sub>2</sub>	6,68.10 <sup>-4</sup>	7,32.10 <sup>-9</sup>
Dominé par CH <sub>4</sub>	CO	1,74.10 <sup>-3</sup>	2,49.10 <sup>-5</sup>
	Kr	1,67.10 <sup>-3</sup>	1,16
	Ar	6,43.10 <sup>-5</sup>	2,41.10 <sup>-5</sup>
	N <sub>2</sub>	3,94.10 <sup>-3</sup>	3,07.10 <sup>-4</sup>

efficace puisque leurs abondances relatives  $F_i$  dans les clathrates sont de plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles trouvées dans la nébuleuse solaire. A l'inverse, un enrichissement non-négligeable en Xe et Kr est calculé pour les clathrates dominés par H<sub>2</sub>S et CH<sub>4</sub>. Ainsi, 18 % du Xe est incorporé dans le clathrate dominé par H<sub>2</sub>S avant même que ne se forme le clathrate dominé par Xe à plus basse température. Par ailleurs, on peut considérer que la totalité du Kr est incorporé dans le clathrate dominé par CH<sub>4</sub> puisque le rapport Kr/CH<sub>4</sub> est plus grand dans ce clathrate que dans la nébuleuse solaire ( $F_i > 1$ ).

Les résultats de ces calculs ont ensuite été utilisés pour élaborer le scénario possible

de formation de Titan qui est présenté dans l'article ApJ et auquel nous renvoyons le lecteur pour plus de détails. Pour résumer, ce scénario repose sur l'accrétion de solides initialement formés dans la nébuleuse solaire. Pendant leur migration vers Saturne, et avant leur accrétion conduisant à la formation de Titan, ces solides ont rencontré des conditions de température et de pression suffisamment élevées pour perdre par sublimation la plus grande partie de CO et Ar, mais cependant suffisamment basses pour maintenir piégés CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Kr et Xe. De plus, ce modèle prévoit que même si toutes les glaces pures de CO et Ar sont vaporisées, il doit néanmoins rester de faibles quantités de CO et Ar piégées dans les clathrates dominés par CH<sub>4</sub>, avec des rapport d'abondance de l'ordre de  $F_{\text{CO}} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}$  et  $F_{\text{Ar}} \approx 6,4 \cdot 10^{-5}$  (d'après le Tableau 4.8). On notera que ces valeurs sont en bon accord avec les abondances relatives de CO et <sup>36</sup>Ar observées dans l'atmosphère de Titan.

## CLATHRATION OF VOLATILES IN THE SOLAR NEBULA AND IMPLICATIONS FOR THE ORIGIN OF TITAN'S ATMOSPHERE

OLIVIER MOUSIS<sup>1,2</sup>, JONATHAN I. LUNINE<sup>1</sup>, CAROLINE THOMAS<sup>2</sup>, MATTHEW PASEK<sup>1</sup>, ULYSSE MARBŒUF<sup>2</sup>, YANN ALIBERT<sup>2</sup>, VINCENT BALLENEGGER<sup>2</sup>, DANIEL CORDIER<sup>3,4</sup>, YVES ELLINGER<sup>5</sup>, FRANÇOISE PAUZAT<sup>5</sup>, AND SYLVAIN PICAUD<sup>2</sup><sup>1</sup> Lunar and Planetary Laboratory, University of Arizona, Tucson, AZ, USA; [olivier.mousis@obs-besancon.fr](mailto:olivier.mousis@obs-besancon.fr)<sup>2</sup> Université de Franche-Comté, Institut UTINAM, CNRS/INSU, UMR 6213, 25030 Besançon Cedex, France<sup>3</sup> Institut de Physique de Rennes, CNRS, UMR 6251, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France<sup>4</sup> École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Campus de Beaulieu, 35700 Rennes, France<sup>5</sup> Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique, CNRS/INSU, UMR 7616, 75252 Paris Cedex 05, France

Received 2008 January 28; accepted 2008 September 23; published 2009 February 12

## ABSTRACT

We describe a scenario of Titan's formation matching the constraints imposed by its current atmospheric composition. Assuming that the abundances of all elements, including oxygen, are solar in the outer nebula, we show that the icy planetesimals were agglomerated in the feeding zone of Saturn from a mixture of clathrates with multiple guest species, so-called stoichiometric hydrates such as ammonia hydrate, and pure condensates. We also use a statistical thermodynamic approach to constrain the composition of multiple guest clathrates formed in the solar nebula. We then infer that krypton and xenon, that are expected to condense in the 20–30 K temperature range in the solar nebula, are trapped in clathrates at higher temperatures than 50 K. Once formed, these ices either were accreted by Saturn or remained embedded in its surrounding subnebula until they found their way into the regular satellites growing around Saturn. In order to explain the carbon monoxide and primordial argon deficiencies of Titan's atmosphere, we suggest that the satellite was formed from icy planetesimals initially produced in the solar nebula and that were partially devolatilized at a temperature not exceeding  $\sim 50$  K during their migration within Saturn's subnebula. The observed deficiencies of Titan's atmosphere in krypton and xenon could result from other processes that may have occurred both prior to or after the completion of Titan. Thus, krypton and xenon may have been sequestered in the form of  $\text{XH}_3^+$  complexes in the solar nebula gas phase, causing the formation of noble gas-poor planetesimals ultimately accreted by Titan. Alternatively, krypton and xenon may have also been trapped efficiently in clathrates located on the satellite's surface or in its atmospheric haze. We finally discuss the subsequent observations that would allow us to determine which of these processes is the most likely.

*Key words:* planets and satellites: formation – planets and satellites: individual (Titan)

## 1. INTRODUCTION

The exploration of Saturn's satellite system by the *Cassini–Huygens* spacecraft has forced a reappraisal of existing models for the origin of Titan. Indeed, a puzzling feature of the atmosphere of Titan is that no primordial noble gases other than argon were detected by the Gas Chromatograph Mass Spectrometer (GCMS) aboard the *Huygens* probe during its descent to Titan's surface on 2005 January 14. The observed argon includes primordial  $^{36}\text{Ar}$  (the main isotope) and the radiogenic isotope  $^{40}\text{Ar}$ , which is a decay product of  $^{40}\text{K}$  (Niemann et al. 2005). In any case, with a  $^{36}\text{Ar}/^{14}\text{N}$  lower than the solar value by more than five orders of magnitude (Niemann et al. 2005), a very tight constraint is imposed on the origin of the bulk constituent of Titan's atmosphere,  $\text{N}_2$  (Owen 1982). The other primordial noble gases Kr and Xe (and  $^{38}\text{Ar}$ ) were not detected by the GCMS instrument down to upper limits of 10 parts per billion relative to nitrogen (Niemann et al. 2005). These latter nondetections are striking given the detection of noble gases in the atmospheres of telluric planets, as well as in the atmosphere of Jupiter where their abundances are found to be oversolar (Owen et al. 1999). Moreover, the measurements made by the GCMS aboard the *Huygens* probe have confirmed what was previously known from Voyager and ground-based observations: that the atmosphere of Titan is dominated by  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$ , with a low  $\text{CO}:\text{CH}_4$  ratio ( $\text{CO}:\text{CH}_4 \sim 10^{-3}$ ; Gautier & Raulin 1997). This last value is also a strong constraint on the composition because CO is believed to have been more

abundant than  $\text{CH}_4$  in the solar nebula (Prinn & Fegley 1981), a result indirectly confirmed by studies of the densities of Kuiper Belt and former Kuiper Belt objects (Johnson & Lunine 2005).

It has been proposed that Titan's atmospheric molecular nitrogen results from ammonia photolysis or shock chemistry early in Titan's history (Atreya et al. 1978; McKay et al. 1988), implying that this species is probably not primordial. In addition, the high  $\text{CH}_3\text{D}:\text{CH}_4$  ratio measured in the satellite's atmosphere ( $\text{D}:\text{H} = 1.32_{-0.11}^{+0.15} \times 10^{-4}$ ; Bézard et al. 2007) implies that this compound is likely to have been incorporated in solids produced in the solar nebula prior to having been accreted by Titan. Thus,  $\text{CH}_3\text{D}$  originated from interstellar methane highly D-enriched ices that vaporized when entering the solar nebula. Deuterated methane then isotopically exchanged with molecular hydrogen in the gas phase prior to its trapping in solids formed in the nebula (Mousis et al. 2002). The high deuterium enrichment acquired by methane in the satellite's atmosphere excludes its production from the gas phase conversion of carbon monoxide in a dense and warm subnebula, as was first suggested by Prinn & Fegley (1981). Indeed, in this case the deuterium enrichment of methane produced from carbon monoxide in Saturn's subnebula would be almost solar (Mousis et al. 2002). It would then be impossible to explain the measured value from atmospheric photochemistry only (Cordier et al. 2008). Note that it has alternatively been suggested that the atmospheric methane of Titan could be produced from serpentinization in its interior (Atreya et al. 2006), but there is as yet no isotopic test of this process that has been proposed. Identification of abundant

carbon dioxide in fresh volcanic deposits might favor production of hydrocarbons via serpentinization in the interior, and some evidence for such deposits has been argued from Cassini Visible and Infrared Mapping Spectrometer (VIMS) data (Hayne et al. 2008), but the extent of such deposits remains to be quantified.

Recently, in order to explain the deficiencies of CO, N<sub>2</sub>, Ar, and Kr in Titan, Alibert & Mousis (2007, hereafter AM07) proposed that the satellite formed in a Saturn's subnebula is warm enough to partly devolatilize the planetesimals captured from the solar nebula itself. Indeed, following AM07, the migration of planetesimals in a balmy subnebula would allow an efficient devolatilization of most volatile species (CO, N<sub>2</sub>, Ar, and Kr) whose clathration temperatures are low, whereas H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, Xe, and CH<sub>4</sub> would remain incorporated in solids. However, since Xe was expected to remain trapped in planetesimals, the scenario proposed by AM07 could not explain in a self-consistent way the observed deficiency of this noble gas in Titan's atmosphere.

Moreover, because AM07 did not consider the possibility of multiple guest trapping when they determined the clathration sequence in the solar nebula, their predictions about the incorporation conditions of the different volatiles could be strongly modified by this effect. Indeed, it has been shown in the literature (Lunine & Stevenson 1985; Osegovic & Max 2005; Thomas et al. 2007, 2008) that minor compounds can deeply affect the composition of clathrates formed from a given gas phase. As a result, the validity of the Titan's formation scenario proposed by AM07 can be questioned if the multiple guest trapping of volatiles is considered during the clathration sequence in the solar nebula.

In addition, AM07 made the ad hoc hypothesis that the oxygen abundance was "oversolar" in the feeding zone of Saturn in order to provide enough water to allow the full clathration of volatiles during the cooling of the nebula. This assumption was supported by the work of Hersant et al. (2001) who estimated that Jupiter was formed at temperatures higher than ~40–50 K in the solar nebula. Hence, because hydrates and clathrates generally form at higher temperatures than pure condensates, the accretion of these ices was thus required during the formation of Jupiter in order to explain the volatile enrichments observed in its atmosphere (Gautier et al. 2001a, 2001b). The fact that both Jupiter and Saturn might have accreted planetesimals formed at similar locations during their growth and migration within the solar nebula (Alibert et al. 2005b) thus led AM07 to consider the same gas phase composition in the two giant planets feeding zones. However, Hersant et al. (2001) only used an evolutionary solar nebula model to derive the disk's temperature at the time when the mass of Jupiter's feeding zone was equal to that of the gas in its current envelope, and did not include the influence of protoplanet formation on the structure of the disk. Recent giant planet core accretion formation models that include migration, disk evolution, such as those proposed by Alibert et al. (2004, 2005b), have shown that the nebula's temperature can be as low as ~10–20 K at the end of Jupiter's formation. This implies that, during their formation, both Jupiter and Saturn can accrete pure condensates produced at lower temperatures than those required for clathration. As a result, no extra water is required in the nebula to allow all the volatiles to be trapped in clathrates, and the oversolar oxygen abundance condition in the nebula can be relaxed.

In this paper, we reinvestigate the scenario of Titan's formation initially proposed by AM07 in order to match the constraints derived from its atmospheric composition. We assume that the

abundance of all elements, including oxygen, are solar in the outer nebula, implying that the icy planetesimals were agglomerated in the feeding zone of Saturn from a mixture of clathrates with multiple guest species, hydrates such as ammonia hydrate, and pure condensates. In addition, we use a statistical thermodynamic approach to constrain the composition of clathrates formed in the solar nebula. We then infer that krypton and xenon, that are expected to condense in the 20–30 K temperature range in the solar nebula, are trapped in clathrates at higher temperatures than 50 K. Once formed, these ices either were accreted by Saturn or remained embedded in Saturn's surrounding subnebula until they found their way into the regular satellites growing around Saturn. In order to explain the carbon monoxide and primordial argon deficiencies of Titan's atmosphere, we suggest that the satellite was formed from icy planetesimals initially produced in the solar nebula and that were partially devolatilized at a temperature not exceeding ~50 K during their migration within Saturn's subnebula. On the other hand, the observed deficiencies of Titan's atmosphere in krypton and xenon must result from other processes that occurred both prior to or after the completion of Titan.

In Section 2, we determine the formation sequence of the different ices produced in the outer solar nebula and then examine the relative propensities among the different volatiles for trapping in clathrates produced in Saturn's feeding zone assuming solar abundances for all elements. In Section 3, we propose that carbon monoxide and argon were only devolatilized from planetesimals, due to the increasing gas temperature and pressure conditions they encountered during their migration inward in the Saturn's subnebula. We then explore the different mechanisms that may explain the deficiency of Titan's atmosphere in krypton and xenon. Section 4 is devoted to discussion.

## 2. FORMATION OF ICY PLANETESIMALS IN SATURN'S FEEDING ZONE

In this Section, we first describe the formation sequence of the different ices produced in the outer solar nebula. We then examine the relative propensities among the different volatiles for trapping in clathrates produced in Saturn's feeding zone at temperatures greater than ~50 K. Once formed, these ices will add to the composition of the planetesimals that will be either accreted by Saturn or embedded in its surrounding subnebula from which the regular satellite system has formed.

### 2.1. Initial Gas Phase Composition

In order to define the gas phase composition in the feeding zone of Saturn, we assume that the abundances of all elements are solar (Lodders 2003; see Table 1) and consider both refractory and volatile components. Refractory components include rocks and organics. According to Lodders (2003), rocks contain ~23% of the total oxygen in the nebula. The fractional abundance of organic carbon is assumed to be 55% of total carbon (Pollack et al. 1994), and the ratio of C:O:N included in organics is supposed to be 1:0.5:0.12 (Jessberger et al. 1988). We then assume that the remaining O, C, and N exist only under the form of H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub>. Hence, once the gas phase abundances of elements are defined, the abundances of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> are determined from the adopted CO:CO<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH:CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> gas phase molecular ratios, and from the C:O:N relative abundances set in organics. Finally, once the abundances of these molecules are fixed, the remaining O gives the abundance of H<sub>2</sub>O.



**Table 1**  
Gas Phase Abundances in the Solar Nebula

Species X	(X/H <sub>2</sub> )	Species X	(X/H <sub>2</sub> )
O	$1.16 \times 10^{-3}$	N <sub>2</sub>	$4.05 \times 10^{-5}$
C	$5.82 \times 10^{-4}$	NH <sub>3</sub>	$4.05 \times 10^{-5}$
N	$1.60 \times 10^{-4}$	CO	$2.21 \times 10^{-4}$
S	$3.66 \times 10^{-5}$	CO <sub>2</sub>	$3.16 \times 10^{-5}$
Ar	$8.43 \times 10^{-6}$	CH <sub>3</sub> OH	$6.31 \times 10^{-6}$
Kr	$4.54 \times 10^{-9}$	CH <sub>4</sub>	$3.16 \times 10^{-6}$
Xe	$4.44 \times 10^{-10}$	H <sub>2</sub> S	$1.83 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub> O	$4.43 \times 10^{-4}$		

**Notes.** Elemental abundances derive from Lodders (2003). Molecular abundances result from the distribution of elements between refractory and volatile components (see the text).

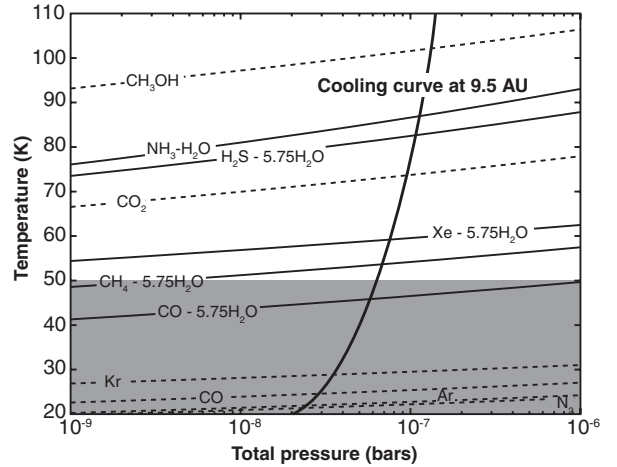
We then set CO:CO<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH:CH<sub>4</sub> = 70:10:2:1 in the gas phase of the disk, values that are consistent with the interstellar medium (ISM) measurements considering the contributions of both gas and solid phases in the lines of sight (Frerking et al. 1982; Ohishi et al. 1992; Ehrenfreund & Schutte 2000; Gibb et al. 2000). In addition, S is assumed to exist in the form of H<sub>2</sub>S, with H<sub>2</sub>S:H<sub>2</sub> = 0.5 × (S:H<sub>2</sub>)<sub>⊙</sub>, and other refractory sulfide components (Pasek et al. 2005). We also consider N<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> = 1:1 in the nebula gas-phase. This value is compatible with thermochemical calculations in the solar nebula that take into account catalytic effects of Fe grains on the kinetics of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> conversion (Fegley 2000).

## 2.2. Formation of Ices in Saturn's Feeding Zone

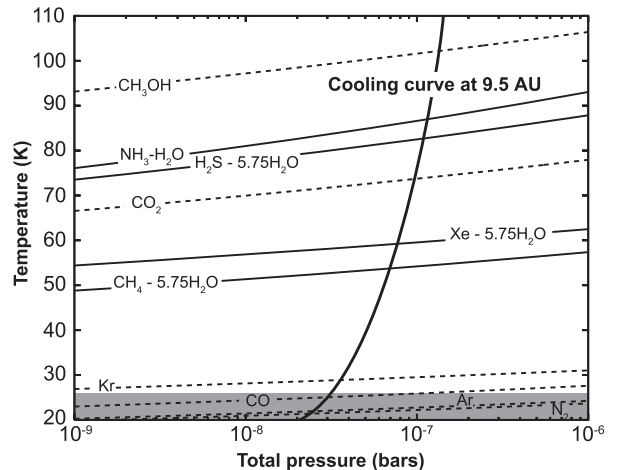
The process by which volatiles are trapped in icy planetesimals, illustrated in Figures 1 and 2, is calculated using the stability curves of hydrates, clathrates and pure condensates, and the thermodynamic path detailing the evolution of temperature and pressure at 9.5 AU in the solar nebula, corresponding to the actual position of Saturn. This thermodynamic path (hereafter cooling curve) results from the determination of the disk vertical structure which, in turn, derives from the turbulent model used in this work. While a full description of our turbulent model of the accretion disk can be found in Papaloizou & Terquem (1999) and Alibert et al. (2005a), we simply provide here a concise outline of the underlying assumptions.

Assuming cylindrical symmetry in the protoplanetary disk, the vertical structure along the  $z$ -axis at a given radial distance  $r$  is calculated by solving a system of three equations, namely, the equation for hydrostatic equilibrium, the energy conservation, and the diffusion equation for the radiative flux (Equations (1)–(3) in Alibert et al. 2005a, respectively). The system variables are the local pressure  $P(r, z)$ , temperature  $T(r, z)$ , density  $\rho(r, z)$ , and viscosity  $\nu(r, z)$ . Following Shakura & Sunyaev (1973), the turbulent viscosity  $\nu$  is expressed in terms of Keplerian rotation frequency  $\Omega$  and sound velocity  $C_s$ , as  $\nu = \alpha C_s^2 / \Omega$ , where  $\alpha$  is a parameter characterizing the turbulence in the disk. For the model we use here, the  $\alpha$  parameter is equal to  $2 \times 10^{-3}$ , and the total evaporation rate is of the order of  $10^{-8} M_{\odot} \text{ year}^{-1}$ . At the beginning of the calculation, the gas surface density is given by a power law,  $\Sigma \propto r^{-3/2}$ , normalized to have  $\Sigma = 600 \text{ g cm}^{-2}$  at the current day position of Jupiter. This disk model was used in Alibert et al. (2005b) in order to calculate formation models of Jupiter and Saturn.

The stability curves of hydrates and clathrates derive from the Lunine & Stevenson (1985) compilation of published experimental work, in which data are available at relatively



**Figure 1.** Stability curves of hydrate (NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O), clathrates (X-5.75H<sub>2</sub>O) (solid lines), and pure condensates (dotted lines), and cooling curve of the solar nebula at the heliocentric distance of 9.5 AU, assuming a full efficiency of clathration. Species remain in the gas phase above the stability curves. Below, they are trapped as clathrates or simply condense. The gray area characterizes the different ices assumed to be heated during their migration and accretion in Saturn's subnebula to form proto-Titan.



**Figure 2.** Same as Figure 1, but with a clathration efficiency of ~25%.

low temperatures and pressures. On the other hand, the stability curves of pure condensates used in our calculations derive from the compilation of laboratory data given in the CRC Handbook of Chemistry and Physics (Lide 2002). The cooling curve intercepts the stability curves of the different ices at particular temperatures and pressures. For each ice considered, the domain of stability is the region located below its corresponding stability curve. The clathration process stops when no more crystalline water ice is available to trap the volatile species. Note that, in the pressure conditions of the solar nebula, CO<sub>2</sub> is the only species that crystallizes at a higher temperature than its associated clathrate. We then assume that solid CO<sub>2</sub> is the only existing condensed form of CO<sub>2</sub> in this environment. In addition, we have considered only the formation of pure ice of CH<sub>3</sub>OH in our calculations since, to our best knowledge, no experimental data concerning the stability curve of its associated clathrate have been reported in the literature. As a result of the assumed

solar gas phase abundance for oxygen, ices formed in the outer solar nebula are composed of a mix of clathrates, hydrates, and pure condensates which are, except for CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH, produced at temperatures ranging between 20 and 50 K. Once formed, the different ices agglomerated and incorporated into the growing planetesimals.

Because the efficiency of clathration remains unknown in the solar nebula, we explore here two opposite cases of trapping efficiencies of volatiles. Figure 1 illustrates the case where the efficiency of clathration is total, implying that guest molecules had the time to diffuse through porous water-ice planetesimals in the solar nebula. This situation is plausible if we consider that collisions between planetesimals have exposed essentially all the ice to the gas over timescales shorter or equal to planetesimals lifetimes in the nebula (Lunine & Stevenson 1985). In this case, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, Xe, CH<sub>4</sub>, and ~60% of CO form NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O hydrate and H<sub>2</sub>S-5.75H<sub>2</sub>O, Xe-5.75H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>-5.75H<sub>2</sub>O, and CO-5.75H<sub>2</sub>O clathrates with the available water. The remaining CO, as well as N<sub>2</sub>, Kr, and Ar, whose clathration normally occurs at lower temperatures, remains in the gas phase until the nebula cools enough to allow the formation of pure condensates.

Figure 2 illustrates the case where the efficiency of clathration is only ~25%. Here, either only a part of the clathrates cages have been filled by guest molecules, either the diffusion of clathrated layers through the planetesimals was too slow to enclathrate most of the ice, or the poor trapping efficiency was the combination of these two processes. In this case, only NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, Xe, and CH<sub>4</sub> form NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O hydrate and H<sub>2</sub>S-5.75H<sub>2</sub>O, Xe-5.75H<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub>-5.75H<sub>2</sub>O clathrates. Due to the deficiency in accessible water in icy planetesimals, all CO, Kr, and N<sub>2</sub> form pure condensates in the solar nebula.

In both cases, i.e., high and poor clathration efficiencies, the abundances of volatiles observed in the envelopes of Jupiter and Saturn can be reproduced in a way consistent with their internal structure models, provided that the formation of the two planets ended at ~20 K in the solar nebula (Mousis & Marboeuf 2006).<sup>6</sup> As discussed in Section 3.1, these two formation sequences of the different ices in the feeding zone of Saturn are compatible with the scenario of partial devolatilization of planetesimals accreted by Titan proposed by AM07.

### 2.3. Multiple Guest Trapping in Clathrates

Here, we calculate the relative abundances of guests that can be incorporated in H<sub>2</sub>S-, Xe-, and CH<sub>4</sub> dominated clathrates at the time of their formation at temperatures greater than ~50 K in the solar nebula. In our calculations, any volatile already trapped or condensed at a higher temperature than that of the considered clathrate is excluded from the coexisting gas phase composition. We follow the method described by Lunine & Stevenson (1985) and Thomas et al. (2007, 2008) which uses classical statistical mechanics to relate the macroscopic thermodynamic properties of clathrates to the molecular structure and interaction energies. It is based on the original ideas of van der Waals & Platteeuw (1959) for clathrate formation, which assume that trapping of guest molecules into cages corresponds to the three-dimensional generalization of ideal localized adsorption. In this model, the

<sup>6</sup> If Jupiter and Saturn were formed at  $T \geq 50$  K in the solar nebula, only hydrates and clathrates, and not pure condensates, would be accreted in their interiors. This assumption has been used by Hersant et al. (2008) to predict an oversolar abundance of Xe in the envelope of Saturn, and solar abundances for Ar and Kr.

**Table 2**  
Parameters for the Cavities

Clathrate Structure	I		II	
	small	large	small	large
$R_c$ (Å)	3.975	4.300	3.910	4.730
$b$	2	6	16	8
$z$	20	24	20	28

**Notes.**  $R_c$  is the radius of the cavity (values taken from Parrish & Prausnitz 1972a, 1972b).  $b$  represents the number of small ( $b_s$ ) or large ( $b_\ell$ ) cages per unit cell for a given structure of clathrate (I or II),  $z$  is the coordination number in a cavity.

occupancy fraction of a guest molecule  $K$  for a given type  $t$  of cage ( $t = \text{small or large}$ ) can be written as

$$y_{K,t} = \frac{C_{K,t} P_K}{1 + \sum_J C_{J,t} P_J}, \quad (1)$$

where the sum in the denominator includes all the species which are present in the initial gas phase.  $C_{K,t}$  is the Langmuir constant of species  $K$  in the cage of type  $t$ , and  $P_K$  is the partial pressure of species  $K$ . This partial pressure is given by  $P_K = x_K \times P$ , with  $x_K$  the molar fraction of species  $K$  in the initial gas phase given in Table 1, and  $P$  the total H<sub>2</sub> pressure. The Langmuir constants are in turn determined by integrating the molecular potential within the cavity as

$$C_{K,t} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{R_c} \exp\left(-\frac{w(r)}{k_B T}\right) r^2 dr, \quad (2)$$

where  $R_c$  represents the radius of the cavity assumed to be spherical, and  $w(r)$  is the spherically averaged Kihara potential representing the interactions between the guest molecules and the H<sub>2</sub>O molecules forming the surrounding cage. Following McKoy & Sinanoğlu (1963), this potential  $w(r)$  can be written for a spherical guest molecule, as

$$w(r) = 2z\epsilon \frac{\sigma^{12}}{R_c^{11} r} \left( \delta^{10}(r) + \frac{a}{R_c} \delta^{11}(r) \right) - \frac{\sigma^6}{R_c^5 r} \left( \delta^4(r) + \frac{a}{R_c} \delta^5(r) \right), \quad (3)$$

with

$$\delta^N(r) = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_c} - \frac{a}{R_c} \right)^{-N} \right]. \quad (4)$$

In Equation (3),  $z$  is the coordination number of the cell. These parameters, which depend on the structure of the clathrate and on the type of the cage (small or large), are given in Table 2. The Kihara parameters  $a$ ,  $\sigma$ , and  $\epsilon$  for the molecule–water interactions, given in Table 3, have been taken from Diaz Peña et al. (1982) for CO and from Parrish & Prausnitz (1972a, 1972b) for all the other molecules of interest.

Finally, the relative abundance  $f_K$  of a guest molecule  $K$  in a clathrate can be calculated with respect to the whole set of species considered in the system as

$$f_K = \frac{b_s y_{K,s} + b_\ell y_{K,\ell}}{b_s \sum_J y_{J,s} + b_\ell \sum_J y_{J,\ell}}, \quad (5)$$

**Table 3**  
Parameters for the Kihara Potential

Ref	Molecule	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_B$ (K)	$a$ (Å)
(a)	H <sub>2</sub> S	3.1558	205.85	0.36
(a)	CO <sub>2</sub>	2.9681	169.09	0.36
(a)	CH <sub>4</sub>	3.2398	153.17	0.300
(a)	N <sub>2</sub>	3.2199	127.95	0.350
(a)	Xe	3.1906	201.34	0.280
(a)	Ar	2.9434	170.50	0.184
(a)	Kr	2.9739	198.34	0.230
(b)	CO	3.101	134.95	0.284

**Notes.**  $\sigma$  is the Lennard–Jones diameter,  $\epsilon$  is the depth of the potential well, and  $a$  is the radius of the impenetrable core. These parameters derive from the works of (a) Parrish & Prausnitz (1972a, 1972b) and (b) Diaz Peña et al. (1982).

where  $b_s$  and  $b_l$  are the number of small and large cages per unit cell respectively, for the considered clathrate structure.

Table 4 gives the fraction of volatiles incorporated in H<sub>2</sub>S-, Xe-, and CH<sub>4</sub>-dominated clathrates relative to their initial fraction available in the nebula gas ( $F_i$ ). Our calculations show that CO, N<sub>2</sub>, and Ar are poorly trapped in clathrates. Indeed, their relative abundances in these structures are orders of magnitude lower than those found in the solar nebula. On the other hand, we note that substantial amounts of Xe and Kr are trapped in H<sub>2</sub>S- and CH<sub>4</sub>-dominated clathrates, respectively. About 18% of available Xe is incorporated in H<sub>2</sub>S-dominated clathrate prior to the formation of Xe-dominated clathrate at lower temperature. Because the Kr/CH<sub>4</sub> ratio is larger in CH<sub>4</sub>-dominated clathrate than in the solar nebula ( $F_{Kr} > 1$ ), we infer that all Kr is incorporated in this clathrate, thus preventing the formation of its pure condensate at lower temperature.

### 3. IMPLICATIONS FOR THE ORIGIN OF TITAN'S ATMOSPHERE

#### 3.1. Partial Devolatilization of Titan's Planetesimals in Saturn's Subnebula

In order to explain the formation of Titan, we assume that it was formed in a low surface density circum-Saturnian accretion disk, resulting from the reduced gas inflow characterizing the last stages of the planet's growth and refer the reader to the work of AM07 for a full description of the thermodynamic structure of the subnebula. In particular, using time-dependent accretion disk models, AM07 have shown that the evolution of the Saturn's subnebula is divided in two phases. During the first phase, the subnebula is fed through its outer edge by gas and gas-coupled solids originating from the protoplanetary disk. When the solar nebula disappears, the subnebula enters its second phase of evolution. The mass flux through the outer edge stops, and the subnebula expands outward due to viscosity. In order to yield Titan from the Saturn's accretion disk, we assume that solid material has been supplied essentially by the direct transport of gas-coupled solids into the disk with the gas inflow during the first phase of the subnebula's evolution or by capture of helio-centrally orbiting solids as they pass through the disk (Canup & Ward 2002, 2006). AM07 have proposed that once embedded in the subnebula, solids originating from Saturn's feeding zone could have been altered if they encountered gas temperature and pressure conditions high enough to generate a loss of volatiles during their migration, and if they remained relatively porous, which seems a reasonable assumption. While more calculations,

**Table 4**  
Abundance of Volatile  $i$  in Clathrate Relative to Initial Abundance in the Nebula

Clathrate	Species	$f_i$	$F_i$
H <sub>2</sub> S-dominated	CO <sub>2</sub>	$3.12 \times 10^{-6}$	$1.81 \times 10^{-6}$
	Xe	$4.36 \times 10^{-6}$	0.18
	CH <sub>4</sub>	$5.45 \times 10^{-6}$	$3.16 \times 10^{-5}$
	CO	$2.13 \times 10^{-7}$	$1.76 \times 10^{-8}$
	Kr	$3.57 \times 10^{-9}$	$1.43 \times 10^{-5}$
	Ar	$8.74 \times 10^{-9}$	$1.90 \times 10^{-8}$
Xe-dominated	N <sub>2</sub>	$4.04 \times 10^{-7}$	$1.83 \times 10^{-7}$
	CH <sub>4</sub>	$7.28 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-5}$
	CO	$5.18 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-10}$
	Kr	$7.82 \times 10^{-6}$	$7.65 \times 10^{-7}$
	Ar	$1.08 \times 10^{-6}$	$5.69 \times 10^{-11}$
CH <sub>4</sub> -dominated	N <sub>2</sub>	$6.68 \times 10^{-4}$	$7.32 \times 10^{-9}$
	CO	$1.74 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-5}$
	Kr	$1.67 \times 10^{-3}$	1.16
	Ar	$6.43 \times 10^{-5}$	$2.41 \times 10^{-5}$
	N <sub>2</sub>	$3.94 \times 10^{-3}$	$3.07 \times 10^{-4}$

**Notes.**  $f_i$  is defined as the molar ratio of  $i$  to X in X-dominated clathrate and  $F_i$  is the ratio of  $f_i$  to the initial ratio ( $i$  to X) in the solar nebula. Calculations are performed at temperature and pressure conditions given by the intersection of the cooling curve at 9.5 AU and the stability curves of the considered clathrates (see Figures 1 and 2). Only the species that are not yet condensed or trapped prior to the epoch of clathrate formation are considered in our calculations.

taking into account migration of captured planetesimals, as well as their thermal evolution and devolatilization in an evolving subnebula, are necessary to quantitatively test the scenario of AM07, we favor this mechanism to explain the carbon monoxide and argon deficiencies in the atmosphere of Titan. Indeed, as Figures 1 and 2 show, if planetesimals ultimately accreted by Titan experienced intrinsic temperatures of  $\sim 50$  K during their migration in Saturn's subnebula, they are expected to release most of their CO, Ar, and N<sub>2</sub>. However, more volatile compounds than CH<sub>4</sub> form pure condensates when the clathration efficiency is poor in the feeding zone of Saturn, and the gap between the devolatilization temperatures of CH<sub>4</sub>-dominated clathrate and these ices is much larger than in the case of full clathration ( $\Delta T \simeq 30$  K instead of 8 K). Hence the hypothesis of poor clathration efficiency requires a less vigorous thermal control of planetesimals during their migration within Saturn's subnebula.

Note that, in our scenario of partial devolatilization, a higher sublimation temperature of planetesimals is excluded since it would imply the dissociation of methane clathrate from solids accreted by Titan, a result in conflict with the large abundance of methane in the satellite's atmosphere. On the other hand, since Kr and Xe are incorporated at higher temperatures than  $\sim 50$  K in clathrates produced in the nebula, they cannot be eliminated via this partial devolatilization mechanism only.

#### 3.2. Mechanisms of Noble Gas Trapping

In this section, we discuss the processes of noble gas trapping which might have occurred either in the solar nebula gas phase before the formation of ices that were ultimately accreted by Titan, or at the satellite's surface or atmosphere during its postaccretion evolution. Each of these processes may explain the deficiencies of Kr and Xe observed in the atmosphere of Titan.

It has been thus proposed that the presence of H<sub>3</sub><sup>+</sup> ion in the outer solar nebula may induce the trapping of Ar, Xe, and Kr in

the form of stable complexes  $XH_3^+$  (with  $X = \text{Ar, Kr, and Xe}$ ; Pauzat & Ellinger 2007; Mousis et al. 2008). The efficiency of this trapping is ruled by the abundance profile of  $H_3^+$ , which is poorly constrained in the primordial nebula. Assuming that the gas of the solar nebula is ionized by cosmic rays at a rate of  $1 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ , which is considered as an upper limit, Mousis et al. (2008) calculated that the abundance of  $H_3^+$  in the 3 to 30 AU midplane region of the nebula is about  $1 \times 10^{-12}$  relative to  $H_2$ , at most. Such a low concentration of  $H_3^+$  implies a poor noble gas sequestration since the solar abundances of Xe, Kr, and Ar hold between about  $10 \times 10^{-10}$  and  $10 \times 10^{-6}$ , relative to  $H_2$  (see e.g., Table 1). On the other hand, there is evidence that the solar nebula has been exposed to additional sources of energetic particles. This is testified by the presence of radionuclides with half-lives less than 1 Myr in the calcium–aluminum–rich inclusions in meteorites (see e.g., McKeegan & Davis 2003) which could be due to the irradiation of energetic particles from the young Sun (Lee et al. 1998; Gounelle et al. 2001, 2006) or to the presence of a nearby supernova during the solar system formation (Busso et al. 2003; Tachibana & Huss 2003). If this hypothesis is correct, one associated effect might be an augmentation of the cosmic ionization rate in the disk by several orders of magnitude. As a result, given the noble gases abundances in the solar nebula, Kr and Xe could be relatively easily trapped, in regions where  $H_3^+$  is at least  $\sim 1 \times 10^{-9}$  times the  $H_2$ . From these considerations, Mousis et al. (2008) suggested that the  $H_3^+$  abundance in the 10–30 AU region of the solar nebula was indeed effectively large enough to make possible at least the efficient trapping of Xe and Kr, and limited trapping of Ar. Therefore, once formed, these complexes would remain stable, even at low temperature, and their presence in the outer nebula gas phase could have as one implication the formation of Kr and Xe-poor bodies that are then delivered to Titan.

Alternatively, it has been shown that if large amounts of Kr and Xe were initially present in Titan’s atmosphere, they could have been efficiently trapped as clathrates by crystalline water ice located on the satellite’s surface (Osegovic & Max 2005; Thomas et al. 2007, 2008). Indeed, by considering several initial gas phase compositions, including different sets of noble gases abundances that may be representative of Titan’s early atmosphere, Thomas et al. (2007, 2008) showed that the trapping efficiency of clathrates is high enough to significantly decrease the atmospheric concentrations of Xe and, to a lesser extent, of Kr, irrespective of the initial gas phase composition, provided that these clathrates are abundant enough at the surface of Titan. In these conditions, Thomas et al. (2007) calculated that the total sink of Xe or Kr in clathrates would represent a layer at the surface of Titan whose equivalent thickness would not exceed  $\sim 50$  cm. In addition, from laboratory experiments, Jacovi & Bar-Nun (2008) recently proposed that the noble gases of Titan could be removed by their trapping in its atmospheric haze. Hence, these two proposed mechanisms, i.e., trapping in clathrates located on the surface or in the atmospheric haze, could act as sinks of Xe and Kr in the atmosphere of Titan.

#### 4. DISCUSSION

Taking into account the constraints derived from the current composition of Titan’s atmosphere, and from precise calculations of multiple guest trapping in clathrates formed in the solar nebula, we propose a formation scenario in which the satellite accreted from solids initially produced in the solar nebula. Based on the conclusions of AM07, we postulate that during

their drift in Saturn’s subnebula, and prior to their accretion by the forming Titan, these solids encountered gas temperature and pressure conditions high enough to generate a loss via sublimation of most of their carbon monoxide and argon, but low enough to retain the incorporated methane, ammonia, krypton, and xenon. Interestingly enough, our model predicts that if all CO and Ar pure condensates were devolatilized from planetesimals ultimately accreted by Titan, small amounts of these species remained essentially trapped in  $CH_4$ -dominated clathrates, and subsequently in the satellite, with  $CO/CH_4 \sim 1.7 \times 10^{-3}$  and  $Ar/CH_4 \sim 6.4 \times 10^{-5}$  (see e.g., Table 4), in good agreement with the abundances of CO and  $^{36}\text{Ar}$  observed in Titan’s atmosphere.

A plausible gas phase composition was adopted for the primordial nebula, but the conclusions derived from our model are not affected by the choice of other molecular ratios. Indeed, whatever the range of  $CO:CO_2:CH_3OH:CH_4$  and  $N_2:NH_3$  initial gas phase molecular ratios adopted in the solar nebula, the stability curves of CO,  $N_2$ , and Ar ices produced in this environment still remain at lower temperatures than that of  $CH_4$  clathrate. Hence, independent of the initial gas phase composition, icy planetesimals migrating within Saturn’s subnebula are still first depleted in carbon monoxide, nitrogen, and argon when they experience progressive heating. Moreover, our Titan formation scenario is not influenced by the possible inward migration of Saturn (Alibert et al. 2005b) during its formation within the nebula since the composition of planetesimals remains almost constant, independent of the formation distance in the disk, provided that there was a homogeneous gas phase in the solar nebula (Marboeuf et al. 2008).

Because more volatile compounds than  $CH_4$  form pure condensates when the clathration efficiency is assumed to be poor in the feeding zone of Saturn, and since the gap between the devolatilization temperatures of  $CH_4$ -dominated clathrate and these ices is much larger than in the case of full clathration, a less vigorous thermal control of planetesimals is required during their migration within Saturn’s subnebula. This suggests that the efficiency of clathration may have been limited in the outer solar nebula.

In situ measurements by a future probe of Kr and Xe abundances in Saturn’s atmosphere could constrain the origin of their deficiency in Titan. If the abundances of Kr and Xe are detected in solar proportions in Saturn, this would support the hypothesis of an efficient sequestration of these species by  $H_3^+$  in the primitive nebula gas phase prior to the formation of solids. Note that the  $H_3^+$  abundance is expected to increase with the growing heliocentric distance in the primitive nebula (Mousis et al. 2008). Hence, independent of Saturn’s case, the greater than solar abundances of these noble gases measured by the *Galileo* probe in Jupiter’s atmosphere (Owen et al. 1999) can be explained by the low  $H_3^+$  concentration at the time of formation and location of its building blocks (Mousis et al. 2008). On the other hand, if the abundances of these noble gases are measured to be greater than solar in Saturn, this would favor the hypothesis of a Kr and Xe sequestration that occurred at a later epoch than that of the planetesimals formation in the giant planet’s feeding zone. In this case, the future sampling of the material constituting the dunes of Titan, which is likely to derive from the stratospheric photolysis products (Jacovi & Bar-Nun 2008), would give information on the potential trapping of noble gases by haze. Similarly, the sampling of the icy surface of Titan would allow the amount of noble gases possibly incorporated in clathrates to be quantified.



Because the temperature and pressure conditions increase within the subnebula at diminishing distances to Saturn (AM07), the planetesimals accreted by regular satellites interior of the orbit of Titan should have experienced the same or more devolatilization process during their migration. We predict that these satellites are depleted in primordial carbon monoxide and nitrogen, similar to Titan. Note that the INMS instrument aboard the *Cassini* spacecraft has detected  $91 \pm 3\%$  H<sub>2</sub>O,  $4 \pm 1\%$  N<sub>2</sub> or CO,<sup>7</sup>  $3.2 \pm 0.6\%$  CO<sub>2</sub>,  $1.6 \pm 0.4\%$  CH<sub>4</sub> and other minor compounds in the plumes of Enceladus (Waite et al. 2006; Hansen et al. 2006). The detection of CO or N<sub>2</sub> in the plumes may appear in conflict with our predictions but it has been proposed that N<sub>2</sub> could be the result of thermal processing of primordial NH<sub>3</sub> in the hot interior of Enceladus (Matson et al. 2007) or produced from the irradiation of solid ammonia on the surface of the satellite (Zheng et al. 2008). Moreover, it has been experimentally shown that UV irradiation of carbon grains embedded in water ice or of CH<sub>4</sub>-containing icy mixtures could lead to the formation of CO and CO<sub>2</sub> molecules at low temperature (Mennella et al. 2006; Baratta et al. 2003). Therefore, all these processes suggest that the observed N<sub>2</sub> or CO may not be primordial in the plumes of Enceladus, in agreement with our Titan's formation scenario. A key measurement in Enceladus would be then the detection of argon since our scenario also predicts a strong depletion of this noble gas in satellites interior of Titan. More constraints on the composition of Enceladus will be placed by the extended *Cassini* mission, through further flybys closer to and within its active geysers.

This work was supported in part by the French Centre National d'Etudes Spatiales. Supports from the PID program "Origines des Planètes et de la Vie" of the CNRS, and the *Cassini* project, are also gratefully acknowledged.

## REFERENCES

- Alibert, Y., Mordasini, C., & Benz, W. 2004, *A&A*, **417**, L25  
 Alibert, Y., Mordasini, C., Benz, W., & Winisdoerffer, C. 2005a, *A&A*, **434**, 343  
 Alibert, Y., & Mousis, O. 2007, *A&A*, **465**, 1051 (AM07)  
 Alibert, Y., Mousis, O., Mordasini, C., & Benz, W. 2005b, *ApJ*, **626**, L57  
 Atreya, S. K., Adams, E. Y., Niemann, H. B., Demick-Montelara, J. E., Owen, T. C., Fulchignoni, M., Ferri, F., & Wilson, E. H. 2006, *Planet. Space Sci.*, **54**, 1177  
 Atreya, S. K., Donahue, T. M., & Kuhn, W. R. 1978, *Science*, **201**, 611  
 Baratta, G. A., Domingo, M., Ferini, G., Leto, G., Palumbo, M. E., Satorre, M. A., & Strazzulla, G. 2003, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **209**, 283  
 Bézard, B., Nixon, C. A., Kleiner, I., & Jennings, D. E. 2007, *Icarus*, **191**, 397  
 Busso, M., Gallino, R., & Wasserburg, G. J. 2003, *Publ. Astron. Soc. Aust.*, **20**, 356  
 Canup, R. M., & Ward, W. R. 2002, *AJ*, **124**, 3404  
 Canup, R. M., & Ward, W. R. 2006, *Nature*, **441**, 834  
 Cordier, D., Mousis, O., Lunine, J. I., Moudens, A., & Vuitton, V. 2008, *ApJ*, **689**, L61  
 Diaz Peña, M., Pando, C., & Renuncio, J. A. R. 1982, *J. Chem. Phys.*, **76**, 325  
 Ehrenfreund, P., & Schutte, W. A. 2000, *Adv. Space Res.*, **25**, 2177  
 Fegley, B. J. 2000, *Space Sci. Rev.*, **92**, 177  
 Frerking, M. A., Langer, W. D., & Wilson, R. W. 1982, *ApJ*, **262**, 590  
 Gautier, D., Hersant, F., Mousis, O., & Lunine, J. I. 2001a, *ApJ*, **550**, L227  
 Gautier, D., Hersant, F., Mousis, O., & Lunine, J. I. 2001b, *ApJ*, **559**, L183  
 Gautier, D., & Raulin, F. 1997, ESA Spec. Publ., **1177**, 359  
 Gibb, E. L., et al. 2000, *ApJ*, **536**, 347  
 Gounelle, M., Shu, F. H., Shang, H., Glassgold, A. E., Rehm, K. E., & Lee, T. 2001, *ApJ*, **548**, 1051  
 Gounelle, M., Shu, F. H., Shang, H., Glassgold, A. E., Rehm, K. E., & Lee, T. 2006, *ApJ*, **640**, 1163  
 Hansen, C. J., Esposito, L., Stewart, A. I. F., Colwell, J., Hendrix, A., Pryor, W., Shemansky, D., & West, R. 2006, *Science*, **311**, 1422  
 Hayne, P., McCord, T. B., Combe, J. Ph., Barnes, J. W., & Hansen, G. B. 2008, LPSC, 39 abstr. 2010.  
 Hersant, F., Gautier, D., & Huré, J.-M. 2001, *ApJ*, **554**, 391  
 Hersant, F., Gautier, D., Tobie, G., & Lunine, J. I. 2008, *Planet. Space Sci.*, **56**, 1103  
 Jacovi, R., & Bar-Nun, A. 2008, *Icarus*, **196**, 302  
 Jessberger, E. K., Christoforidis, A., & Kissel, J. 1988, *Nature*, **332**, 691  
 Johnson, T. V., & Lunine, J. I. 2005, *Nature*, **435**, 69  
 Lee, T., Shu, F. H., Shang, H., Glassgold, A. E., & Rehm, K. E. 1998, *ApJ*, **506**, 898  
 Lide, D. R. 2002, in CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data, ed. David R. Lide (83rd ed.; Boca Raton: CRC Press)  
 Lodders, K. 2003, *ApJ*, **591**, 1220  
 Lunine, J. I., & Stevenson, D. J. 1985, *ApJS*, **58**, 493  
 Marboeuf, U., Mousis, O., Ehrenreich, D., Alibert, Y., Cassan, A., Wakelam, V., & Beaulieu, J.-P. 2008, *ApJ*, **681**, 1624  
 Matson, D. L., Castillo, J. C., Lunine, J., & Johnson, T. V. 2007, *Icarus*, **187**, 569  
 McKay, C. P., Scattergood, T. W., Pollack, J. B., Borucki, W. J., & van Ghysseghem, H. T. 1988, *Nature*, **332**, 520  
 McKeegan, K. D., & Davis, A. M. 2003, *Treatise on Geochemistry*, **1**, 431  
 McKoy, V., & Sinanoğlu, O. 1963, *J. Chem. Phys.*, **38** (12), 2946  
 Mennella, V., Baratta, G. A., Palumbo, M. E., & Bergin, E. A. 2006, *ApJ*, **643**, 923  
 Mousis, O., Gautier, D., & Coustenis, A. 2002, *Icarus*, **159**, 156  
 Mousis, O., & Marboeuf, U. 2006, *Bull. Amer. Astron. Soc.*, **38**, 507  
 Mousis, O., Pautzat, F., Ellinger, Y., & Ceccarelli, C. 2008, *ApJ*, **673**, 637  
 Niemann, H. B., et al. 2005, *Nature*, **438**, 779  
 Ohishi, M., Irvine, W. M., & Kaifu, N. 1992, *Astrochem. Cosm. Phenom.*, **150**, 171  
 Osegovic, J. P., & Max, M. D. 2005, *J. Geophys. Res. (Planets)*, **110**, 8004  
 Owen, T. C. 1982, *Planet. Space Sci.*, **39**, 833  
 Owen, T., Mahaffy, P., Niemann, H. B., Atreya, S., Donahue, T., Bar-Nun, A., & de Pater, I. 1999, *Nature*, **402**, 269  
 Papaloizou, J. C. B., & Terquem, C. 1999, *ApJ*, **521**, 823  
 Parrish, W. R., & Prausnitz, J. M. 1972a, *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development*, **11**, 26  
 Parrish, W. R., & Prausnitz, J. M. 1972b, *Industrial and Engineering Chemistry: Process Design and Development*, **11**, 462  
 Pasek, M. A., Milsom, J. A., Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., Sharp, C. M., & Lunine, J. I. 2005, *Icarus*, **175**, 1  
 Pautzat, F., & Ellinger, Y. 2007, *J. Chem. Phys.*, **127**, 014308  
 Pollack, J. B., Hollenbach, D., Beckwith, S., Simonelli, D. P., Roush, T., & Fong, W. 1994, *ApJ*, **421**, 615  
 Prinn, R. G., & Fegley, B., Jr. 1981, *ApJ*, **249**, 308  
 Shakura, N. I., & Syunyaev, R. A. 1973, *A&A*, **24**, 337  
 Tachibana, S., & Huss, G. R. 2003, *Lunar Planet. Inst. Conf. Abstr.*, **34**, 1737  
 Thomas, C., Mousis, O., Ballenegger, V., & Picaud, S. 2007, *A&A*, **474**, L17  
 Thomas, C., Picaud, S., Mousis, O., & Ballenegger, V. 2008, *P&SS*, **56**, 1607  
 van der Waals, J. H., & Platteeuw, J. C. 1959, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1  
 Waite, J. H., et al. 2006, *Science*, **311**, 1419  
 Zheng, W., Jewitt, D., Osamura, Y., & Kaiser, R. I. 2008, *ApJ*, **674**, 1242

<sup>7</sup> The resolution of the INMS instrument is too low to bring firm constraints on the nature of the observed species (Waite et al. 2006).



## 4.2 Piégeage des volatils de Mars

### 4.2.1 Introduction

L'atmosphère de la planète Mars est principalement composée de CO<sub>2</sub> (95 %), N<sub>2</sub> (2,7 %), O<sub>2</sub> (0,13 %), CO (0,07 %) et des trois gaz rares Ar, Kr et Xe (respectivement 1,6 %, 0,2.10<sup>-4</sup> % et 0,08.10<sup>-4</sup> %) (Moroz, 1998). Cependant, récemment, le PFS<sup>3</sup> embarqué sur *Mars Express* a détecté environ 10 ppb (parts per billion) de méthane dans l'atmosphère de Mars (Formisano et al., 2004). Des abondances comparables ont été reportées à partir d'observations effectuées depuis la Terre (Mumma et al., 2003; Krasnopolsky et al., 2004; et plus récemment Villanueva et al., 2008). Or, comme le temps moyen de demie-vie du méthane atmosphérique martien est de 300 à 600 ans en raison de la photochimie (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004), il ne devrait plus y avoir de méthane dans l'atmosphère de Mars, à moins qu'il ne soit, par exemple, continûment relargué à partir d'un réservoir souterrain, ou qu'il ne provienne d'une source toujours active. Plusieurs suggestions ont été faites quant à la nature d'une éventuelle source active : production à partir d'organismes vivants (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Krasnopolsky, 2006), serpentinitisation (Oze & Sharma, 2005) ou encore photolyse d'eau en présence de CO (Bar-Nun & Dimitrov, 2006). Mais le méthane atmosphérique de Mars pourrait aussi provenir de la décomposition de clathrates (situés dans le proche sous-sol de Mars) contenant du méthane (Prieto-Ballesteros et al., 2006; Chastain & Chevrier, 2007). On notera que si tel était le cas, aucune déduction ne pourrait être faite quant à l'origine du méthane piégé puisque les clathrates ne sont qu'un réservoir qui a la propriété de retenir des espèces sur de longues échelles de temps.

Indépendamment du problème posé par la récente découverte du méthane dans l'atmosphère de Mars, la présence de clathrates sur Mars est envisagée depuis longtemps. En effet, ceux-ci pourraient être un important réservoir potentiel de CO<sub>2</sub> (Dobrovolskis & Ingersoll, 1975), de CH<sub>4</sub> (Chastain & Chevrier, 2007; Madden et al., 2007) ou encore des gaz rares Kr et Xe (Musselwhite & Lunine, 1995; Musselwhite & Swindle, 2001).

D'un point de vue modélisation, Chastain & Chevrier (2007) sont les seuls auteurs (à notre connaissance) à avoir étudié la stabilité de clathrates contenant du méthane sous les conditions de pression et de température de Mars, en utilisant le programme CSMHYD (voir chapitre 2). Ils ont pour cela considéré la formation de clathrates binaires formés à partir d'une phase gazeuse contenant uniquement CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> puisque le programme CSMHYD ne permet pas de considérer l'ensemble des espèces présentes dans l'atmosphère de Mars. Ils ont donc étudié uniquement le piégeage du méthane dans un clathrate formé par CO<sub>2</sub>, qui est l'espèce la plus abondante (95 %; Moroz, 1998) de l'atmosphère de Mars. Or, comme cela a été montré

<sup>3</sup>Planetary Fourier Spectrometer

précédemment pour le cas de Titan (articles A&A et PSS-08), le fait de considérer d'autres espèces, même minoritaires, pourrait considérablement modifier la composition des clathrates. De plus, à partir de ce mélange gazeux, le code CSMHYD ne permet pas d'effectuer des calculs pour des températures suffisamment basses pour déterminer la composition de clathrates se formant au niveau des calottes polaires, où la température peut descendre jusqu'à  $\approx 130$  K (Kieffer & Titus, 2001).

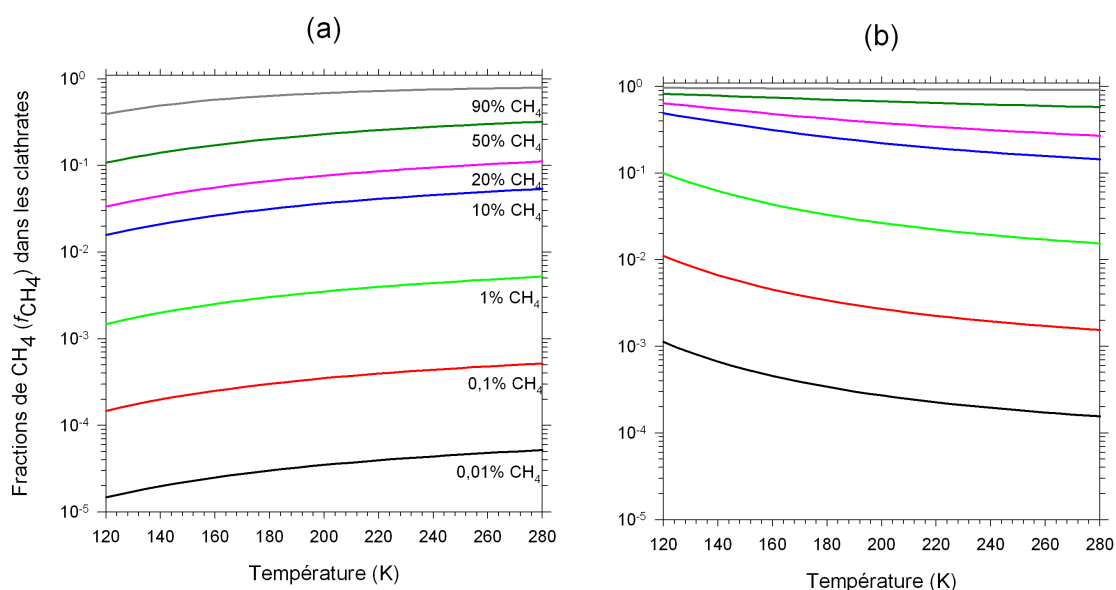
Forts de nos premières études consacrées à Titan, nous avons donc considéré le cas des clathrates sur Mars, en utilisant l'approche décrite au chapitre 2 de cette thèse et notre propre code de calcul. Comme pour Titan, nous avons fait précéder nos calculs d'une étude permettant de choisir les paramètres les mieux adaptés aux clathrates en question. Les résultats de ce travail ont été présentés dans l'article joint ci-après, et publié dans le journal *Planetary and Space Science* (noté par la suite PSS-09).

### 4.2.2 Étude préalable sur les paramètres des interactions

L'étude concernant Titan (article PSS-08) a montré que le jeu de paramètres de Parrish & Prausnitz (1972) est bien adapté à l'étude des clathrates pouvant se former dans les conditions existant sur ce satellite. Nous avons donc naturellement considéré ce premier jeu de paramètres pour le calcul des abondances relatives de  $\text{CO}_2$  dans un clathrate mixte formé sur Mars, au contact d'une atmosphère contenant uniquement  $\text{CO}_2$  (Moroz, 1998) et  $\text{CH}_4$ . Les résultats de ces calculs ont ensuite été comparés aux résultats obtenus avec le jeu de paramètres fourni par Sloan (1998), afin de s'assurer que les paramètres de Parrish & Prausnitz (1972) sont également bien adaptés à l'étude des clathrates sur Mars. Pour ces calculs, nous avons fait varier les abondances initiales de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  de telle sorte que  $x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} = 1$ , et nous avons considéré des abondances initiales de  $\text{CH}_4$  égales à 0,01 %, 0,1 %, 1 %, 10 %, 20 %, 50 % et 90 %. On notera cependant qu'étant donnée la grande similarité entre les valeurs des paramètres de ces deux jeux, nous nous attendions à obtenir des résultats peu différents d'un jeu à l'autre.

La figure 4.9 montre que, de manière surprenante, ce n'est pas le cas. En effet, selon le jeu de paramètres utilisé, les abondances relatives de  $\text{CH}_4$  piégé dans le clathrate mixte ne sont pas du tout du même ordre de grandeur et évoluent même différemment avec la température. En effet, les courbes obtenues en utilisant les paramètres proposés par Parrish & Prausnitz (1972) (graphe b) montrent que le piégeage du méthane est plus important quand les clathrates se forment à basse température, alors qu'on observe le comportement inverse en utilisant les paramètres de Sloan (graphe a). Or, l'examen attentif des différents paramètres montre que la seule différence notable entre les deux jeux de paramètres considérés provient de la valeur du paramètre  $a$  (rayon du cœur dur) pour le  $\text{CO}_2$ , qui est presque deux fois plus grande dans le jeu de paramètres de Sloan (1998) que dans celui de Parrish & Prausnitz (1972). En testant alors spécifiquement l'influence de cette





**Fig. 4.9** - Abondances relatives de  $\text{CH}_4$  piégé dans les clathrates, en fonction de la température. Ces résultats correspondent à une phase gazeuse ne contenant que du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$ . Pour les deux graphes (a et b), la courbe noire, en bas, correspond à une abondance initiale de  $\text{CH}_4$  de 0,01 % (soit 99,99 % de  $\text{CO}_2$ ). La courbe grise, en haut, correspond à une abondance initiale de  $\text{CH}_4$  de 90 %. Entre ces deux courbes, on a, de bas en haut, les courbes correspondant aux abondances gazeuses initiales de  $\text{CH}_4$  suivantes : 0,1 %, 1 %, 10 %, 20 % et 50 %. Le graphe de gauche (a) correspond aux résultats obtenus en utilisant l'approche présentée au début de ce chapitre avec les paramètres de Kihara proposés par Sloan (1998). Le graphe de droite (b) a été obtenu avec les paramètres de Parrish & Prausnitz (1972).

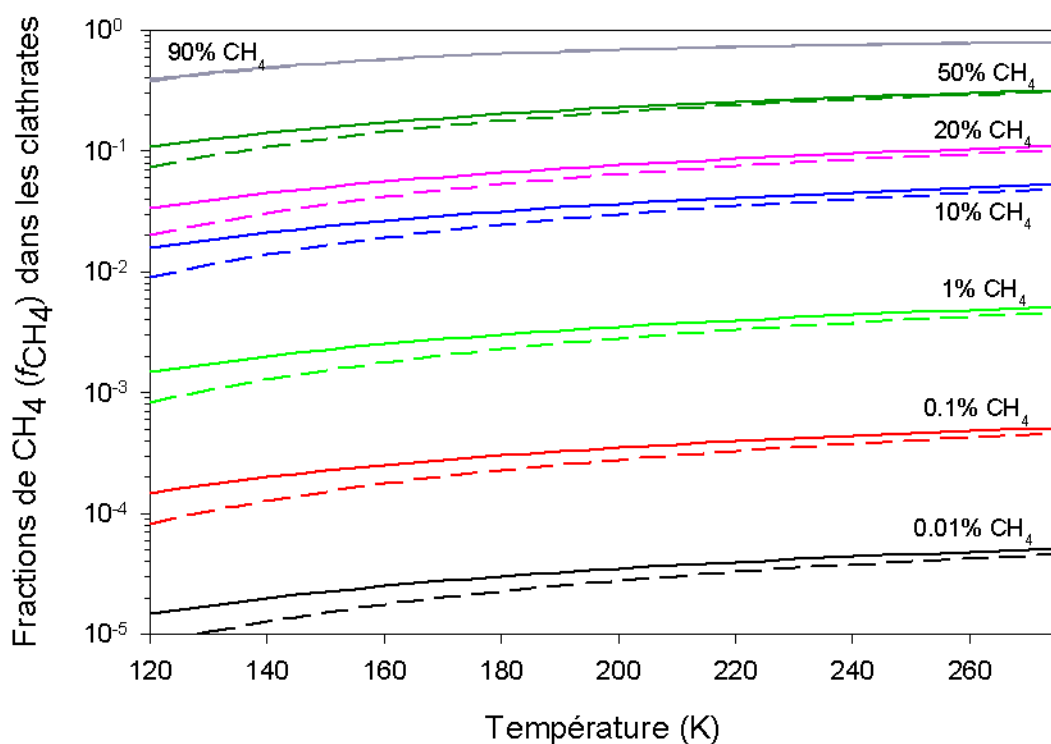
valeur de  $a$  sur nos résultats, nous nous sommes aperçus que les abondances relatives étaient très sensibles à ce paramètre, comme l’avaient d’ailleurs déjà souligné par ailleurs Papadimitriou et al. (2007). Il est par conséquent indispensable d’utiliser une valeur de  $a$  la plus juste possible pour  $\text{CO}_2$ . Une recherche fouillée dans la littérature nous a amenés à constater que les jeux de paramètres de Kihara les plus récents pour cette molécule (Jager, 2001 ; Kang et al., 2001 ; Sloan & Koh, 2007) donnent tous une valeur de  $a$  beaucoup plus proche de celle donnée par Sloan (1998) que de celle donnée par Parrish & Prausnitz (1972). L’hypothèse la plus plausible est donc que la valeur donnée par Parrish & Prausnitz (1972) est erronée (faute de frappe, oubli du facteur 2 dans la définition de l’énergie potentielle de Kihara ?) et qu’il vaut donc mieux prendre la valeur donnée par Sloan (1998) et qui correspond à celle communément admise dans la littérature. Cependant, sur la base de notre étude précédente consacrée à Titan (article PSS-08), et si on s’intéresse à tous les paramètres autres que  $a_{\text{CO}_2}$ , le jeu de paramètres proposé par Parrish & Prausnitz (1972) semble le mieux adapté aux calculs que nous avons réalisés (en particulier si on doit considérer des molécules autres que  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ). Par conséquent, il nous est apparu que le mieux était de remplacer dans le jeu de paramètres initialement proposé par Parrish & Prausnitz (1972) la valeur de  $a_{\text{CO}_2}$  par celle donnée par Sloan (1998) et Sloan & Koh (2007). Pour vérifier la cohérence de cette modification, nous avons reconduit les calculs précédents, mais en comparant cette fois les résultats obtenus d’une part avec le jeu de paramètres de Sloan (1998) et d’autre part avec celui, modifié, de Parrish & Prausnitz (1972). Ces résultats sont donnés sur la figure 4.10 qui montre bien que le jeu de paramètres “mixte” (lignes interrompues) donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec le jeu de paramètres donné par Sloan (1998) (lignes pleines).

Il faut toutefois noter que, dans le jeu de paramètres proposé par Parrish & Prausnitz (1972) comme dans celui proposé par Sloan (1998), il manque les données correspondant à la molécule de  $\text{CO}$ . Les seuls paramètres disponibles pour cette molécule sont en fait ceux trouvés dans Diaz Peña et al. (1982), et en l’absence de toute autre donnée, ce sont donc ces paramètres de Kihara qui seront utilisés plus loin dans les calculs concernant des clathrates impliquant  $\text{CO}$ .

Pour résumer, le tableau 4.9 présente la synthèse de l’ensemble des paramètres que nous avons utilisés dans l’ensemble de nos calculs consacrés à l’étude de la formation des clathrates sur Mars.

### 4.2.3 Calculs des abondances relatives dans les clathrates de Mars

Afin de vérifier si le méthane martien mesuré par la sonde *Mars Express* peut ou non provenir de clathrates qui se dissocieraient dans le sous-sol de Mars, nous avons utilisé notre approche du modèle de vdWP pour reprendre les calculs de Chas-



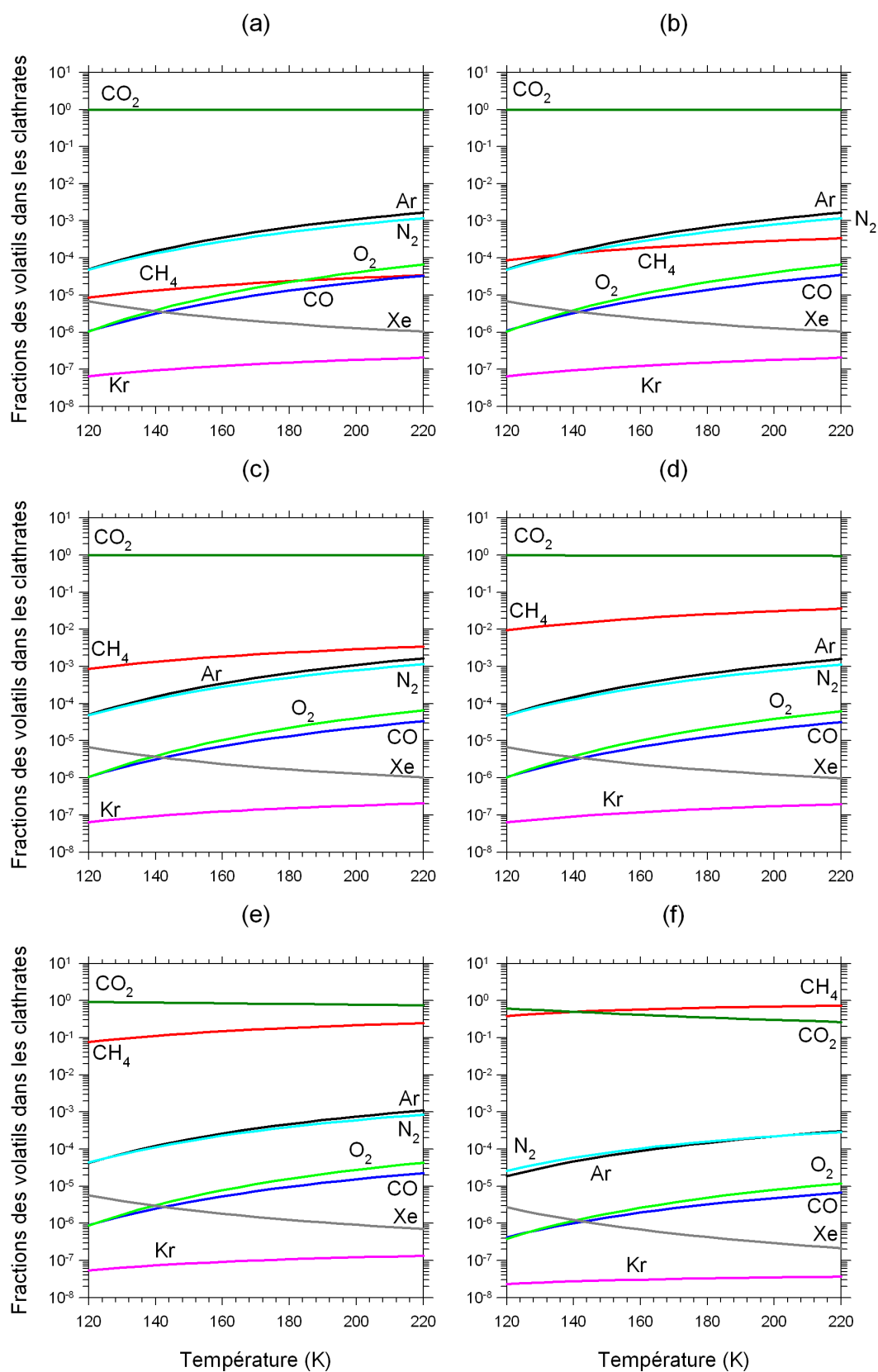
**Fig. 4.10** - Abondances relatives de  $\text{CH}_4$  piégé dans les clathrates, en fonction de la température, et pour différents rapports du mélange  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  dans la phase gaz initiale. Les lignes pleines représentent les résultats obtenus avec les paramètres de Kihara proposés par Sloan (1998). Les lignes interrompues représentent les résultats obtenus avec les paramètres de Kihara proposés par Parrish & Prausnitz (1972) pour toutes les espèces, sauf le paramètre  $a$  du  $\text{CO}_2$ , qui provient de Sloan (1998).

**Tab. 4.9** - Paramètres de Kihara utilisés au cours de ce travail de thèse. À quelques exceptions près, ces paramètres proviennent de Parrish & Prausnitz (1972). (a) se réfère aux paramètres provenant de Sloan (1998), et (b) aux paramètres provenant de Diaz Peña et al. (1982).

Espèces	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$a(\text{Å})$
CH <sub>4</sub>	3,2398	153,17	0,3000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,2941	174,97	0,4000
N <sub>2</sub>	3,2199	127,95	0,3500
Xe	3,1906	201,34	0,2800
Ar	2,9434	170,50	0,1840
Kr	2,9739	198,34	0,2300
CO <sub>2</sub>	2,9681	169,09	0,6805 <sup>(a)</sup>
CO <sup>(b)</sup>	3,101	134,95	0,2840
O <sub>2</sub>	2,7673	166,37	0,3600

tain & Chevrier (2007), mais de façon plus complète. Nous avons en particulier calculé la composition de clathrates formés à partir d'un mélange gazeux plus représentatif de l'atmosphère de Mars, qui dérive des données publiées par Moroz (1998). Étant donnée la détection récente de CH<sub>4</sub> dans l'atmosphère de Mars, et parce que cette abondance pourrait avoir varié au cours du temps, nous avons considéré six abondances initiales pour cette molécule : 0,01 %, 0,1 %, 1 %, 10 %, 50 % et 90 %. Les plus grandes valeurs correspondent à des cas où le CH<sub>4</sub> proviendrait du sous-sol par exemple, sous les clathrates, où il se serait formé lors de processus biologiques ou géologiques. La valeur 1 % est typique d'une ancienne atmosphère riche en méthane (Kasting, 1997). La valeur la plus basse, quant à elle, est plus proche de l'abondance actuelle de méthane dans l'atmosphère de Mars. Dans chaque cas, on suppose que les rapports N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>, Kr/CO<sub>2</sub>, Xe/CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et CO/CO<sub>2</sub> sont égaux à ceux mesurés dans l'atmosphère actuelle, et que la somme des abondances initiales des différentes espèces est égale à 1.

L'évolution avec la température des abondances relatives des différentes espèces piégées dans des clathrates mixtes correspondant aux différentes abondances initiales de CH<sub>4</sub> considérées est donnée par la figure 4.11. Cette figure montre que, dans tous les cas, le piégeage de Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, Kr et CH<sub>4</sub> augmente lorsque la température de formation des clathrates augmente, alors que le piégeage de Xe et, à moindre échelle, celui de CO<sub>2</sub> diminuent. Cette figure met également en évidence le fait que seules l'incorporation du CO<sub>2</sub> et celle du CH<sub>4</sub> dépendent fortement de la composition initiale de la phase gaz. En effet, le méthane est faiblement piégé quand son abondance initiale est inférieure à quelques % (voir figures 4.11 a à d), et, dans ce cas, le CO<sub>2</sub> remplit presque entièrement les clathrates, avec une abondance relative



**Fig. 4.11** - Abondances relatives de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Xe}$  et  $\text{Kr}$  dans les clathrates en fonction de la température. Les graphes (a) à (f) correspondent respectivement à des abondances initiales de  $\text{CH}_4$  dans la phase gaz de 0,01 %, 0,1 %, 1 %, 10 %, 50 % et 90 %.

proche de 1. Au contraire, lorsque la phase gaz initiale est très enrichie en  $\text{CH}_4$ , il y a compétition pour le piégeage entre  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ , qui ont alors des abondances similaires dans les clathrates correspondants (voir figures 4.11 e-f).

Comme pour les applications à Titan, nous avons ici aussi caractérisé le piégeage des volatils dans les clathrates en calculant les rapports d'abondances ( $f_K/x_K$ ). Pour  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ , dans les différentes situations considérées ici, ces rapports sont donnés dans le tableau 4.10, avec les valeurs correspondantes de  $x_K$  et  $f_K$ . Ces rapports ont été calculés pour un point particulier des courbes de dissociation correspondant à la pression atmosphérique moyenne actuelle sur Mars ( $P = 7$  mbar). On notera que ce tableau ne présente que les résultats pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ . En effet, les autres espèces ont des abondances faibles dans les clathrates mixtes formés, et, comme on peut le voir sur la figure 4.11, la variation de l'abondance initiale de  $\text{CH}_4$  n'a quasiment aucune influence sur leur piégeage.

**Tab. 4.10** - Abondances relatives de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  dans la phase gaz initiale ( $x_K$ ) et dans les clathrates ( $f_K$ ). Ces rapports sont calculés à  $P = 7$  mbar, et pour les températures correspondantes sur les courbes de dissociation.

Espèces	$x_K$	$f_K$	$f_K/x_K$
$\text{CH}_4$	$1.10^{-4}$	$1,66.10^{-5}$	0,166
	$1.10^{-3}$	$1,66.10^{-4}$	0,166
	$1.10^{-2}$	$1,67.10^{-3}$	0,167
	0,1	$1,77.10^{-2}$	0,177
	0,5	0,127	0,254
	0,9	0,496	0,551
$\text{CO}_2$	0,957	0,999	1,044
	0,956	0,999	1,045
	0,947	0,998	1,054
	0,861	0,982	1,106
	0,478	0,873	1,826
	0,096	0,504	5,250

Pour ces points particuliers, les résultats présentés dans le tableau 4.10 montrent que le rapport d'abondances de  $\text{CH}_4$  augmente avec  $x_{\text{CH}_4}$  et comme nous l'avons déjà observé sur la figure 4.11, ce résultat montre que le méthane est d'autant mieux piégé qu'il est très abondant dans la phase gaz. Cependant, ce rapport demeure dans tous les cas  $< 1$ , ce qui indique que l'efficacité du piégeage du méthane dans les clathrates mixtes considérés ici reste toujours faible. Au contraire, le rapport d'abondances de  $\text{CO}_2$  est toujours  $> 1$ , ce qui montre la bonne efficacité du piégeage de cette espèce

dans les clathrates. En effet, même lorsque la phase gaz contient moins de 10 % de  $\text{CO}_2$ , les clathrates correspondants contiennent tout de même environ 50 % de  $\text{CO}_2$ . On notera également que, parce que le  $\text{CO}_2$  est préférentiellement piégé dans les clathrates par rapport aux autres espèces, son rapport d'abondances augmente même lorsque son abondance initiale dans la phase gaz diminue. En d'autres termes, bien que le piégeage du  $\text{CH}_4$  soit de plus en plus efficace lorsque la phase gaz est enrichie en  $\text{CH}_4$ , il demeure moins efficace que le piégeage du  $\text{CO}_2$ .

Les résultats de nos calculs montrent en fait que, en présence de  $\text{CO}_2$ , un clathrate riche en  $\text{CH}_4$  ne peut exister que si la phase gaz initiale est très fortement enrichie en méthane. Il est donc impossible de former des clathrates riches en méthane à partir de l'atmosphère actuelle de Mars, qui est très pauvre en méthane (Mumma et al., 2003; Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Geminale et al., 2008). Par conséquent, s'ils existent sur Mars, des clathrates riches en  $\text{CH}_4$  n'ont pu se former (ou ne peuvent actuellement se former) qu'à partir d'une phase gaz très riche en méthane. Celle-ci aurait pu (ou pourrait encore) provenir par exemple d'une source souterraine. En effet, si une source interne d'origine biologique (Krasnopolsky et al., 2004) ou géologique (Oze & Sharma, 2005) a existé (ou existe toujours) dans le sous-sol martien, alors les résultats de nos calculs montrent que des clathrates riches en méthane pourraient (ou peuvent) se former par contact avec la phase gaz riche en méthane lors de sa diffusion vers la surface.







ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Planetary and Space Science 57 (2009) 42–47

**Planetary  
and  
Space Science**
[www.elsevier.com/locate/pss](http://www.elsevier.com/locate/pss)

## Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates

Caroline Thomas\*, Olivier Mouis, Sylvain Picaud, Vincent Ballenegger

*Institut UTINAM, CNRS/INSU, Université de Franche-Comté, UMR 6213, 25030 Besançon Cedex, France*

Received 15 August 2008; received in revised form 3 October 2008; accepted 5 October 2008

Available online 17 October 2008

### Abstract

Recent observations have evidenced traces of methane (CH<sub>4</sub>) heterogeneously distributed in the martian atmosphere. However, because the lifetime of CH<sub>4</sub> in the atmosphere of Mars is estimated to be around 300–600 years on the basis of photochemistry, its release from a subsurface reservoir or an active primary source of methane have been invoked in the recent literature. Among the existing scenarios, it has been proposed that clathrate hydrates located in the near subsurface of Mars could be at the origin of the small quantities of the detected CH<sub>4</sub>. Here, we accurately determine the composition of these clathrate hydrates, as a function of temperature and gas phase composition, by using a hybrid statistical thermodynamic model based on experimental data. Compared to the other recent works, our model allows us to calculate the composition of clathrate hydrates formed from a more plausible composition of the martian atmosphere by considering its main compounds, i.e. carbon dioxide, nitrogen and argon, together with methane. Besides, because there is no low temperature restriction in our model, we are able to determine the composition of clathrate hydrates formed at temperatures corresponding to the extreme ones measured in the polar caps. Our results show that methane enriched clathrate hydrates could be stable in the subsurface of Mars only if a primitive CH<sub>4</sub>-rich atmosphere has existed or if a subsurface source of CH<sub>4</sub> has been (or is still) present.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Mars; Clathrate hydrates; Atmosphere; Methane

### 1. Introduction

The planetary Fourier spectrometer (PFS) onboard the *Mars Express* spacecraft has detected ~10 parts per billion by volume (ppbv) of methane in the atmosphere of Mars (Formisano et al., 2004). Comparable abundances have been reported by Mumma et al. (2003), Krasnopolsky et al. (2004) and very recently by Villanueva et al. (2008) from ground-based observations. Because the photochemical mean lifetime of the atmospheric methane is about 300–600 years (Krasnopolsky et al., 2004; Formisano et al., 2004), its release from a subsurface reservoir or an active primary source of methane have been invoked in the recent literature. It has thus been suggested that the methane observed on Mars could be of biogenic origin and would originate from organisms living in the near subsurface

(Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Krasnopolsky, 2006) or that the olivine hydration in the martian regolith or crust could be a major methane source (Oze and Sharma, 2005). Alternatively, it has been proposed that the methane observed on Mars could be produced from photolysis of water in the presence of CO (Bar-Nun and Dimitrov, 2006).

The atmospheric methane of Mars could also be tied to the possible presence of methane clathrate hydrates that decompose in the near-subsurface (Prieto-Ballesteros et al., 2006; Chastain and Chevrier, 2007). In this case, clathrate hydrates do not bring any constraint on the origin of the martian methane. Indeed, their ability to retain methane over long timescales make them a secondary reservoir which can be filled either by ancient or by current methane sources (Prieto-Ballesteros et al., 2006; Chastain and Chevrier, 2007). In this context, the stability of methane clathrate hydrates under martian conditions has been explored by Chastain and Chevrier (2007) (CC07) with

\*Corresponding author. Tel.: +33 3 81 66 64 78.

E-mail address: [caroline.thomas@univ-fcomte.fr](mailto:caroline.thomas@univ-fcomte.fr) (C. Thomas).

the use of the program CSMHYD developed by Sloan (1998). From these calculations, CC07 determined the plausible composition of methane clathrate hydrates that could be located in the martian crust or in the polar caps. They also discussed the possible sources that may be at the origin of these clathrate hydrates.

However, these authors only considered the formation of binary  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  clathrate hydrates from the martian atmosphere, due to the limited list of available molecules in the CSMHYD program. With a fractional abundance of 95%, carbon dioxide is the main atmospheric compound, but other molecules such as nitrogen and argon, whose abundances reach  $\sim 2.7\%$  and  $1.6\%$ , respectively (Moroz, 1998), have been neglected in the composition and stability calculations of clathrate hydrates by CC07. As shown by Thomas et al. (2007, 2008) in the case of Titan, minor compounds can strongly affect the composition of clathrate hydrates formed from the atmospheric gas phase and also their temperature dependence. Moreover, because the CSMHYD code is not suitable below  $\sim 171\text{ K}$  for  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  gas mixtures relevant to the atmospheric composition of Mars, CC07 did not calculate the composition of clathrate hydrates possibly formed in the polar caps where the in situ temperature can decrease down to  $\sim 130\text{ K}$  (Kieffer et al., 2001).

In the present work, we reinvestigate the assumptions of CC07 and determine more accurately the composition of clathrate hydrates that may form in the near subsurface of Mars as a function of temperature and gas phase composition, by using a statistical thermodynamic model based on experimental data and on the original work of van der Waals and Platteeuw (1959). Compared to the work of CC07, our model allows us to calculate the composition of clathrate hydrates formed from a more plausible composition of the martian atmosphere by considering its main compounds, i.e. carbon dioxide, nitrogen and argon, together with methane. Besides, because there is no low temperature restriction in our model, we are able to determine the composition of clathrate hydrates formed at temperatures corresponding to the extreme ones measured in the polar caps.

## 2. Theoretical background

### 2.1. Model

To calculate the relative abundance of  $\text{CH}_4$  incorporated in clathrate hydrates on Mars, we used the same approach as in our previous studies devoted to the trapping of noble gases by clathrate hydrates on Titan (Thomas et al., 2007, 2008). This approach is based on the statistical model developed by van der Waals and Platteeuw (1959) and it is similar to the one proposed by Sloan (1998) in the CSMHYD program. However, it differs from this latter approach by the use of experimentally determined dissociation curves in our code instead of calculated dissociation pressures (Thomas et al., 2008). This allows us to

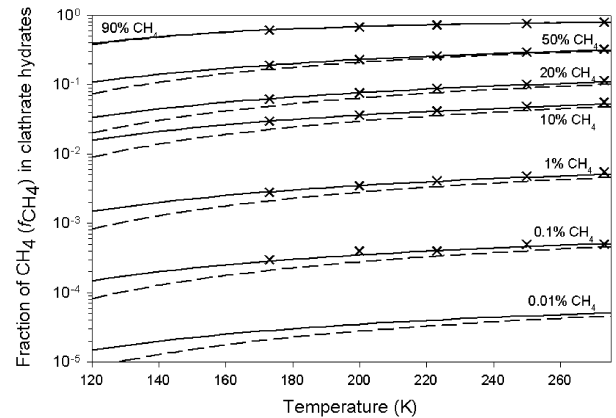


Fig. 1. Fraction of  $\text{CH}_4$  trapped in clathrate hydrates as a function of temperature and of the different  $\text{CH}_4\text{--CO}_2$  mixture ratios adopted in the gas phase (see text). The calculations have been performed using either the CSMHYD program proposed by Sloan (1998) (crosses) or the approach proposed in the present paper (solid and dashed lines). The solid lines represent the results obtained using the parameters of the Kihara potential from Sloan (1998). The dashed lines represent the results obtained using the parameters of the Kihara potential from Parrish and Prausnitz (1972) for all species, except for the parameter  $a$  for  $\text{CO}_2$ , which comes from Sloan (1998).

determine the relative abundances in clathrate hydrates down to very low temperatures whereas the CSMHYD program is for example limited to  $\sim 171\text{ K}$  for the clathrate hydrates considered here.

In order to validate the calculations performed in the present study, we have compared the results issued from our approach to those obtained using the CSMHYD program when considering gas phases containing  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in different initial abundances. As an illustration, we present in Fig. 1 the relative abundances of methane in mixed  $\text{CO}_2\text{--CH}_4$  clathrate hydrates as calculated using our code by considering several initial abundances of  $\text{CH}_4$  in the gas phase, namely 0.01%, 0.1%, 1%, 10%, 20%, 50% or 90% (the relative abundance of  $\text{CO}_2$  in each case is determined as  $x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} = 1$ ). Fig. 1 clearly shows that  $\text{CH}_4$  abundances in clathrate hydrates obtained from our program (full line) using the Kihara parameters and cage geometries given by Sloan (1998) fit very well to those obtained using the CSMHYD program (crosses) down to  $171\text{ K}$ , that is in the range for which this program converges. This comparison demonstrates the validity of our approach and illustrates its advantage for characterizing clathrate hydrates at temperatures outside the range accessible to the CSMHYD program.

### 2.2. Accuracy of the potential parameters

The calculations of the relative abundances of a guest species trapped in clathrate hydrates depend both on the structural characteristics of the clathrate hydrate under consideration and on the accuracy of the corresponding interactions between the trapped molecule and the water

Table 1  
Two different sets of parameters for the Kihara potential

Ref.	Molecule	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k_B$ (K)	$a$ (Å)
(a)	CH <sub>4</sub>	3.2398	153.17	0.300
	N <sub>2</sub>	3.2199	127.95	0.350
	CO <sub>2</sub>	2.9681	169.09	0.360
	Ar	2.9434	170.50	0.184
(b)	CH <sub>4</sub>	3.1650	154.54	0.3834
	N <sub>2</sub>	3.0124	125.15	0.3526
	CO <sub>2</sub>	2.9818	168.77	0.6805
	Ar	–	–	–

$\sigma$  is the Lennard-Jones diameter,  $\varepsilon$  is the depth of the potential well and  $a$  is the radius of the impenetrable core. These parameters derive from (a) Parrish and Prausnitz (1972) and (b) Sloan (1998).

cage (Thomas et al., 2008). As a consequence, the accuracy of the present calculations strongly depends on the choice of the parameters of the Kihara potential.

In our previous study (Thomas et al., 2008), we have shown that an appropriate set of parameters for clathrate hydrate studies on Titan has been given by Parrish and Prausnitz (1972), in which potential and structural parameters have been self-consistently determined on experimentally measured clathrate hydrate properties.

To check the accuracy of these parameters in the present application on Mars, we have compared the relative abundances obtained using the Kihara parameters given by Sloan (1998) (same as in the CSMHYD program) to those calculated using the Kihara parameters given by Parrish and Prausnitz (1972) (Table 1). Surprisingly, calculations performed with the parameters from Parrish and Prausnitz (1972) lead to results at the opposite of those obtained using the parameters given by Sloan (1998). Indeed, the parameters from Parrish and Prausnitz (1972) lead to a better trapping when the clathrate hydrates form at low temperatures than when they form at high temperatures. This appears very puzzling given that parameters from Parrish and Prausnitz (1972) and from Sloan (1998) are very similar, except for the value of the parameter  $a$  for CO<sub>2</sub> (the radius of the impenetrable core), which is almost twice larger in the Sloan's set of parameters than in Parrish and Prausnitz's parameters. Additional tests performed by varying the  $a$  values in our calculations showed that the relative abundances are in fact very sensitive to this  $a$  parameter, as already stated by Papadimitriou et al. (2007). Because more recent sets of Kihara parameters (Jager, 2001; Kang et al., 2001)<sup>1</sup> give a  $a$  value for CO<sub>2</sub> close to that given by Sloan, the value  $a_{\text{CO}_2}$  given by Parrish and Prausnitz (1972) appears rather suspicious. We have thus run again our calculations by using the Kihara set of parameters from Parrish and Prausnitz (1972), in which we have replaced the suspicious

<sup>1</sup>Unfortunately, contrary to the data published by Parrish and Prausnitz (1972), these sets do not provide the complete list of Kihara parameters required by the molecules involved in our system.

$a_{\text{CO}_2}$  value by the one given by Sloan (1998). The corresponding results are given in Fig. 1 which shows that this combined set of parameters (dashed lines) give results which are very similar to those obtained using the whole set of Sloan's parameters for the Kihara potential. However, because Kihara parameters are only given for a reduced set of species in Sloan (1998), we finally choose to use here the parameters given by Parrish and Prausnitz (1972), but with the  $a_{\text{CO}_2}$  value given by Sloan (1998).

### 3. Variability of the methane trapping in clathrate hydrates

The statistical approach presented in the previous section has been used to reinvestigate the work of CC07 and to determine more accurately the composition of clathrate hydrates formed in the near subsurface of Mars as a function of temperature and gas phase composition. In particular, we consider a more plausible composition of the gas phase by taking into account carbon dioxide, nitrogen and argon, namely the most abundant volatiles of the martian atmosphere,<sup>2</sup> together with methane in our calculations. Besides, we determine the composition of clathrate hydrates formed at temperatures corresponding to the extreme ones measured in the polar caps (130 K; Kieffer et al., 2001), whereas the work of CC07 was restricted to higher temperatures due to the limitations of the CSMHYD program.

Six different initial abundances of methane in the gas phase have been considered in the present study, namely 0.01%, 0.1%, 1%, 10%, 50% and 90%. The largest values are typical of CH<sub>4</sub>-rich conditions in which CH<sub>4</sub> is supplied from below by microbial or geological processes or from above from ancient atmospheres. In contrast, the lowest values are more typical of recent atmospheric compositions. In each case, we assume that the ratios CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>–Ar, N<sub>2</sub>–Ar are equal to those measured in the present martian atmosphere, and  $x_{\text{CH}_4} + x_{\text{Ar}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{N}_2} = 1$ .

The evolution with temperature of the relative abundances  $f_G$  ( $G = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{N}_2$  and Ar) calculated in multiple guest clathrate hydrates corresponding to the various initial abundances of CH<sub>4</sub> considered here is given in Fig. 2. This figure shows that the trapping behavior is the same for each situation, that is the relative abundances of Ar, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> slightly increase in clathrate hydrates when the formation temperature increases, whereas that of CO<sub>2</sub> slightly decreases, irrespective of the initial gas phase abundances. Moreover, Ar and N<sub>2</sub> are always poorly trapped in clathrate hydrates whereas the incorporation of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> strongly depends on the initial composition of the gas phase. Indeed, methane is poorly trapped when its initial abundance in the gas phase is lower than a few percent (see Figs. 2a–d) and, in such a situation, CO<sub>2</sub> fills almost entirely the clathrate hydrates with a relative

<sup>2</sup>The present martian atmosphere contains 95% of CO<sub>2</sub>, 2.7% of N<sub>2</sub> and 1.6% of Ar (Moroz, 1998).

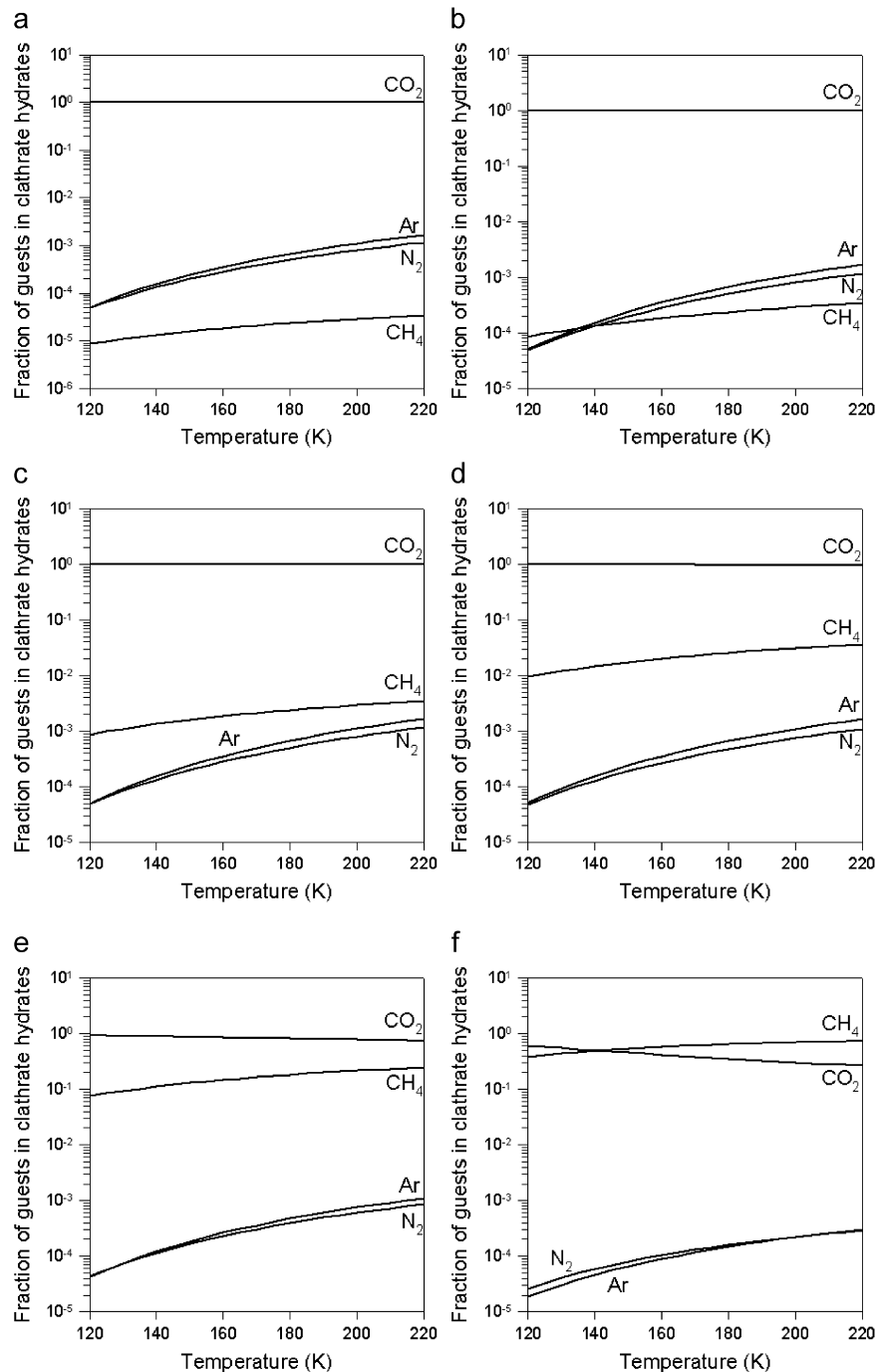


Fig. 2. Relative abundances of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  and Ar in clathrate hydrates as a function of temperature for the different methane abundances considered in the present work: (a) 0.01%  $\text{CH}_4$ , (b) 0.1%  $\text{CH}_4$ , (c) 1%  $\text{CH}_4$ , (d) 10%  $\text{CH}_4$ , (e) 50%  $\text{CH}_4$  and (f) 90%  $\text{CH}_4$ .

abundance  $f_{\text{CO}_2} \approx 1$ . In contrast, when the initial gas phase abundance is enriched in methane, there is a competition between the trapping of  $\text{CO}_2$  and that of  $\text{CH}_4$  which thus have similar abundances in the corresponding clathrate hydrate (Figs. 2e and f).

Another way for characterizing the trapping in clathrate hydrates is to calculate the abundance ratio for the different gases, which is defined as the ratio between the relative abundance  $f_G$  of a given gas in the multiple guest clathrate hydrate and its initial gas phase abundance  $x_G$

Table 2  
Relative abundances of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar and N<sub>2</sub> in the initial gas phase ( $x_G$ ) and in clathrates ( $f_G$ )

Gas	$x_G$	$f_G$	Abundance ratio
CH <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-5}$	0.166
	$1 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-4}$	0.166
	$1 \times 10^{-2}$	$1.67 \times 10^{-3}$	0.167
	0.1	$1.77 \times 10^{-2}$	0.177
	0.5	0.127	0.254
	0.9	0.496	0.551
CO <sub>2</sub>	0.957	0.999	1.044
	0.956	0.999	1.045
	0.947	0.998	1.054
	0.861	0.982	1.106
	0.478	0.873	1.826
	0.096	0.504	5.250
	Ar	$1.61 \times 10^{-2}$	$2.71 \times 10^{-4}$
$1.61 \times 10^{-2}$		$2.71 \times 10^{-4}$	$1.68 \times 10^{-2}$
$1.59 \times 10^{-2}$		$2.69 \times 10^{-4}$	$1.69 \times 10^{-2}$
$1.50 \times 10^{-2}$		$2.62 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-2}$
$0.81 \times 10^{-2}$		$1.69 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-2}$
$0.16 \times 10^{-2}$		$4.56 \times 10^{-5}$	$2.83 \times 10^{-2}$
N <sub>2</sub>	$2.72 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-4}$	$0.81 \times 10^{-2}$
	$2.72 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-4}$	$0.81 \times 10^{-2}$
	$2.69 \times 10^{-2}$	$2.19 \times 10^{-4}$	$0.81 \times 10^{-2}$
	$2.40 \times 10^{-2}$	$2.05 \times 10^{-4}$	$0.85 \times 10^{-2}$
	$1.36 \times 10^{-2}$	$1.54 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-2}$
	$0.27 \times 10^{-2}$	$5.86 \times 10^{-5}$	$2.15 \times 10^{-2}$

These ratios are calculated at  $P = 7$  mbar, and at the corresponding temperature on the dissociation curves.

(Thomas et al., 2007, 2008). The abundances ratios calculated for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar and N<sub>2</sub> in the different situations considered here are given in Table 2 together with the corresponding relative abundances in the initial gas phase ( $x_G$ ) and in clathrate hydrates ( $f_G$ ). Note that we have calculated these abundance ratios at the particular point on the dissociation curves corresponding to the present average atmospheric pressure on Mars, i.e.  $P = 7$  mbar.

For this particular point, the results presented in Table 2 show that the abundance ratio of CH<sub>4</sub> increases with  $x_{CH_4}$ , as a consequence of the larger trapping of methane in the corresponding multiple guest clathrate hydrates (as indicated by the increase in the relative abundance  $f_{CH_4}$ ). However, this ratio remains lower than 1 in all situations, indicating that the trapping efficiency of CH<sub>4</sub> in the multiple guest clathrate hydrates considered here is quite low. On the contrary, the abundance ratio of CO<sub>2</sub> is always larger than 1, showing the high efficiency of the trapping of CO<sub>2</sub> in clathrate hydrates. Indeed, even when the gas phase contains less than 10% of CO<sub>2</sub>, the corresponding multiple guest clathrate hydrate contains about 50% of CO<sub>2</sub>, as indicated by the values of  $f_{CO_2}$  in Table 2. As a consequence of this preferential trapping of CO<sub>2</sub> with respect to the other species of the gas phase, the abundance

ratio of CO<sub>2</sub> given in Table 2 increases when the initial gas phase abundance  $x_{CO_2}$  decreases. In other words, although the trapping of CH<sub>4</sub> is more and more efficient when the initial gas phase is enriched in CH<sub>4</sub>, it remains much less efficient than the trapping of CO<sub>2</sub>. Note that Table 2 also shows that Ar is slightly better trapped than N<sub>2</sub>. However, the abundances of these two gases are almost negligible in the multiple guest clathrate hydrates considered in the present study.

#### 4. Discussion

Here, we have revisited the work of CC07 devoted to the trapping of CH<sub>4</sub> in clathrate hydrates that may exist in the near subsurface of Mars. Our conclusions are similar to those of CC07, although they are based on a more appropriate set of Kihara parameters to describe the interactions between water molecules and guest species. In presence of CO<sub>2</sub>, a CH<sub>4</sub>-rich clathrate hydrate can be thermodynamically stable only if the gas phase is itself strongly enriched in methane. Hence, CH<sub>4</sub>-rich clathrate hydrates cannot be formed from the present martian atmosphere, which has been found to be very poor in methane (Mumma et al., 2003; Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Geminali et al., 2008). As a consequence, if they do exist, CH<sub>4</sub>-rich clathrate hydrates on Mars should have been formed in contact with an early martian atmosphere, much richer in CH<sub>4</sub> than the present one. For example, planetary impacts by comets and meteorites in the past could have enriched the martian atmosphere in CH<sub>4</sub> (Kress and McKay, 2004). Also, the detection of gray crystalline hematite deposits on Mars could be a proof of an early CH<sub>4</sub>-rich martian atmosphere (Tang et al., 2006). As mentioned in the Introduction of the present paper, another possible origin of CH<sub>4</sub>-rich clathrate hydrate could be a subsurface source. Indeed, if an internal source of biological (Krasnopolsky et al., 2004) or geological origin (Oze and Sharma, 2005) has existed (or still exists) in the martian subsurface, the present calculations show that stable subsurface CH<sub>4</sub>-rich clathrate hydrates could form in contact with the produced methane outgassing toward the surface.

#### Acknowledgment

This work was supported in part by the French Centre National d'Etudes Spatiales.

#### References

- Bar-Nun, A., Dimitrov, V., 2006. Methane on Mars: a product of H<sub>2</sub>O photolysis in the presence of CO. *Icarus* 181, 320–322.
- Chastain, B.K., Chevrier, V., 2007. Methane clathrate hydrates as a potential source for martian atmospheric methane. *Planet. Space Sci.* 55, 1246–1256.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., Giuranna, M., 2004. Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758–1761.

- Geminale, A., Formisano, V., Giuranna, M., 2008. Methane in martian atmosphere: average spatial, diurnal, and seasonal behaviour. *Planet. Space Sci.* 56, 1194.
- Jager, M., 2001. High pressure studies of hydrate phase inhibition using Raman spectroscopy. Ph.D. Thesis.
- Kang, S.P., Lee, H., Lee, C.S., Sung, W.M., 2001. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria* 185 (1–2), 101.
- Kieffer, H.H., Titus, T.N., 2001. TES mapping of Mars' north seasonal cap. *Icarus* 154, 162–180.
- Krasnopolsky, V.A., 2006. Some problems related to the origin of methane on Mars. *Icarus* 180, 359–367.
- Krasnopolsky, V.A., Maillard, J.P., Owen, T.C., 2004. Detection of methane in the martian atmosphere: evidence for life? *Icarus* 172, 537–547.
- Kress, M.E., McKay, C.P., 2004. Formation of methane in comet impacts: implications for Earth, Mars, and Titan. *Icarus* 168, 475.
- Moroz, V.I., 1998. Chemical composition of the atmosphere of Mars. *Adv. Space Res.* 22, 449.
- Mumma, M.J., Novak, R.E., DiSanti, M.A., Bonev, B.P., 2003. A sensitive search for methane on Mars. *Bull. Am. Astron. Soc.* 35, 937.
- Oze, C., Sharma, M., 2005. Have olivine, will gas: serpentinization and the abiogenic production of methane on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 32, 10203.
- Papadimitriou, N.I., Tsimpanogiannis, I.N., Yiotis, A.G., Steriotis, T.A., Stubos, A.K., 2007. On the use of the Kihara potential for hydrate equilibrium calculations. In: Kuhs, W. (Ed.), *Physics and Chemistry of Ice*. Proceedings of the 11th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice, vol. 311, pp. 475–482.
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 11 (1), 26–35 Erratum: Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 11 (3), 462.
- Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Farén, A.G., Fernández-Remolar, D.C., Dohm, J.N., Amils, R., 2006. Interglacial clathrate destabilization on Mars: possible contributing source of its atmospheric methane. *Geology* 34, 149–152.
- Sloan Jr., E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, New York.
- Tang, Y., Chen, Q., Huang, Y., 2006. Early Mars may have had a methanol ocean. *Icarus* 180, 88–92.
- Thomas, C., Mousis, O., Ballenegger, V., Picaud, S., 2007. Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 474, L17–L20.
- Thomas, C., Picaud, S., Mousis, O., Ballenegger, V., 2008. A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan. *Planet. Space Sci.* 56, 1607.
- van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., 1959. Clathrate solutions. In: *Advances in Chemical Physics*, vol. 2. Interscience, New York, pp. 1–57.
- Villanueva, G.L., Mumma, M.J., Novak, R.E., Hewagama, T., Bonev, B.P., DiSanti, M.A., 2008. Detection and mapping of methane on Mars. In: *European Planetary Science Congress*, Münster, Germany, 21–26 September 2008, Abstract EPSC2008-A-00284.



#### 4.2.4 Une hypothèse permettant de confirmer la présence de clathrates sur Mars

Les conclusions tirées de notre précédente étude sur les clathrates de Mars (article PSS-09) ne sont évidemment valables que s'il y a effectivement des clathrates sur Mars. Or comme cela a déjà été dit, il n'existe aucune preuve directe de leur présence sur le sol ou dans le sous-sol de cette planète. De plus, les conditions de pression et de température sur Mars étant malheureusement proches de la zone de stabilité des clathrates (Longhi, 2006), il est donc difficile de prévoir s'ils y sont abondants, inexistant, ou toute autre possibilité intermédiaire, sur la seule base de critères thermodynamiques. Comme on ne dispose actuellement d'aucune preuve directe de leur présence sur Mars, nous nous sommes récemment demandé s'il était possible de prévoir leur existence dans le sous-sol martien, à partir de mesures atmosphériques par exemple. En collaboration avec T. Swindle et J.I. Lunine, nous avons ainsi proposé une méthode élégante permettant d'apporter un élément de preuve de la présence de clathrate sur Mars. Celle-ci repose sur la mesure de la variation saisonnière du rapport Xe/Kr dans l'atmosphère de Mars et l'ensemble des détails se rapportant à cette méthode est présenté dans l'article publié dans le journal *Icarus* que le lecteur trouvera à la fin de ce paragraphe.

Pour aboutir aux conclusions proposées dans l'article publié dans *Icarus*, nous avons en fait repris notre précédent travail sur Mars (article PSS-09), en ajoutant à la phase gaz considérée cette fois les espèces minoritaires Kr, Xe, O<sub>2</sub> et CO en plus des espèces précédemment prises en compte (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et Ar). De plus, nous nous sommes focalisés sur les résultats obtenus en ne considérant que de très faibles abondances de méthane, soit typiquement 0, 0,1 % et 1 %. La première valeur correspond plutôt à la situation actuelle où l'abondance de méthane dans l'atmosphère de Mars est très faible (de l'ordre de 10 ppb), alors que la dernière valeur est plutôt compatible avec la composition d'une atmosphère ancienne riche en méthane et à partir de laquelle des clathrates plus riches en méthane auraient pu se former (voir article PSS-09). Les abondances initiales prises en compte pour les différentes espèces considérées dans le mélange gazeux sont données dans le tableau 4.11. Comme précédemment, nous avons utilisé le modèle statistique présenté au deuxième chapitre de ce mémoire de thèse pour calculer les abondances relatives des différentes espèces piégées dans le clathrate mixte correspondant à la phase gaz considérée, pour une pression de 7 mbar et une température lue sur la courbe de dissociation du clathrate en question pour cette valeur de la pression.

Les résultats (abondances relatives dans le clathrate et rapports d'abondances) concernant l'ensemble des espèces considérées sont donnés dans le tableau 4.11. Ils montrent tout d'abord que les rapports d'abondance de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO sont très largement inférieurs à 1, ce qui signifie que ces éléments sont assez mal piégés dans les clathrates. Pour ce qui est des gaz rares, Ar est très faiblement piégé dans les clathrates, alors que l'abondance du Kr dans le clathrate par rapport à son abon-

dance atmosphérique n'est pas négligeable. Les rapports d'abondances calculés pour Xe sont, quant à eux, très élevés (de l'ordre de 34, quelle que soit la composition initiale de la phase gaz considérée ici), ce qui indique que de grandes quantités de Xe peuvent être piégées dans ces clathrates, et donc que la formation de ces clathrates devrait grandement influencer la concentration de Xe dans la phase gaz.

Mais l'information la plus intéressante concerne la différence de rapport Xe/Kr entre la phase gaz et la phase solide (i.e., dans le clathrate). En effet, comme les clathrates considérés ici piègent beaucoup plus Xe que Kr, toute déstabilisation de ces clathrates conduirait à un relargage très important de Xe dans la phase gaz, donc à un changement important dans la concentration atmosphérique du Xe. Au contraire, pour Kr qui est peu piégé dans les clathrates de Mars, la dissociation de ceux-ci ne devrait pas engendrer de grandes modifications de sa concentration atmosphérique. Afin de mieux quantifier l'effet de la dissociation de ces clathrates sur le rapport Xe/Kr, il suffit de se rappeler que nous avons montré que ces clathrates étaient principalement constitués de CO<sub>2</sub>, et donc de considérer les rapports Xe/CO<sub>2</sub> et Kr/CO<sub>2</sub>, plutôt que directement le rapport Xe/Kr. Nos calculs montrent alors (voir l'article Icarus) que des variations saisonnières de température conduisant à un relargage même faible du CO<sub>2</sub> contenu dans les clathrates se traduirait par une modification très significative du rapport Xe/Kr dans la phase gaz. Par exemple, une déstabilisation des clathrates aboutissant à une augmentation de 30 % de la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> conduirait à une multiplication par 9 du rapport Xe/Kr dans la phase gaz. Même une faible augmentation de 10 % de la quantité de CO<sub>2</sub> atmosphérique conduirait encore à une multiplication par 2 du rapport Xe/Kr dans la phase gaz. En d'autres termes, alors que la dissociation partielle de clathrates ne donnerait pas une variation forcément mesurable de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère de Mars, elle pourrait avoir une grande influence sur le rapport Xe/Kr, dont toute variation importante devrait faire suspecter indirectement l'existence de clathrates de CO<sub>2</sub>.

Or, les mesures de la sonde Viking ont montré que la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère de Mars présente des fluctuations saisonnières pouvant atteindre les 30 %. Les calculs présentés ici montrent que si ces variations saisonnières pour CO<sub>2</sub> étaient accompagnées par des variations concomitantes du rapport de concentrations Xe/Kr (à condition qu'on soit capable de les mesurer avec précision, ce qui n'a pas été le cas pour la sonde Viking), alors il y aurait des arguments forts en faveur de la présence de clathrates sur Mars.



**Tab. 4.11** - Abondances relatives de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Ar}$  et  $\text{N}_2$  dans la phase gaz initiale ( $x_K$ ) et dans les clathrates ( $f_K$ ). Ces rapports sont calculés à  $P = 7$  mbar, et aux températures correspondantes sur les courbes de dissociation.

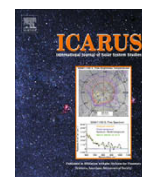
Espèces	$x_K$	$f_K$	$f_K/x_K$
$\text{CH}_4$	0	0	0
	$1,10^{-3}$	$1,66.10^{-4}$	0,166
	$1,10^{-2}$	$1,67.10^{-3}$	0,167
$\text{CO}_2$	0,955	0,999	1,047
	0,956	0,999	1,047
	0,947	0,998	1,056
$\text{N}_2$	$2,71.10^{-2}$	$2,20.10^{-4}$	$0,81.10^{-2}$
	$2,72.10^{-2}$	$2,20.10^{-4}$	$0,81.10^{-2}$
	$2,69.10^{-2}$	$2,19.10^{-4}$	$0,81.10^{-2}$
$\text{Ar}$	$1,61.10^{-2}$	$2,71.10^{-4}$	$1,69.10^{-2}$
	$1,61.10^{-2}$	$2,71.10^{-4}$	$1,68.10^{-2}$
	$1,59.10^{-2}$	$2,69.10^{-4}$	$1,69.10^{-2}$
$\text{Kr}$	$2,01.10^{-7}$	$1,14.10^{-7}$	0,568
	$2,01.10^{-7}$	$1,14.10^{-7}$	0,569
	$1,99.10^{-7}$	$1,14.10^{-7}$	0,571
$\text{Xe}$	$8,04.10^{-8}$	$2,75.10^{-6}$	34,27
	$8,03.10^{-8}$	$2,75.10^{-6}$	34,29
	$7,96.10^{-8}$	$2,75.10^{-6}$	34,59
$\text{O}_2$	$1,31.10^{-3}$	$7,71.10^{-6}$	$0,59.10^{-2}$
	$1,31.10^{-3}$	$7,65.10^{-6}$	$0,59.10^{-2}$
	$1,29.10^{-3}$	$7,60.10^{-6}$	$0,59.10^{-2}$
$\text{CO}$	$7,03.10^{-4}$	$5,45.10^{-6}$	$0,78.10^{-2}$
	$7,03.10^{-4}$	$5,68.10^{-6}$	$0,78.10^{-2}$
	$6,96.10^{-4}$	$5,46.10^{-6}$	$0,79.10^{-2}$





Contents lists available at ScienceDirect

Icarus

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/icarus](http://www.elsevier.com/locate/icarus)

## Incorporation of argon, krypton and xenon into clathrates on Mars

Timothy D. Swindle<sup>a,\*</sup>, Caroline Thomas<sup>b</sup>, Olivier Mouis<sup>a,b</sup>, Jonathan I. Lunine<sup>a</sup>, Sylvain Picaut<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Lunar and Planetary Laboratory, University of Arizona, 1629 E. University Blvd., Tucson, AZ 85721, USA

<sup>b</sup> Université de Franche-Comté, Institut UTINAM, CNRS/INSU, UMR 6213, 25030 Besançon Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 January 2009

Revised 6 April 2009

Accepted 9 April 2009

Available online 8 May 2009

#### Keywords:

Mars, atmosphere

Mars, polar caps

Ices

Abundances, atmospheres

### ABSTRACT

Calculations of the trapping of heavy noble gases within multiple guest clathrates under Mars-like conditions show that a substantial fraction of the martian Xe, perhaps even the vast majority, could be in clathrates. In addition, the Xe/Kr ratio in the clathrates would probably be much higher than in the atmosphere, so the formation or dissociation of a relatively small amount of clathrate could measurably change the atmospheric ratio. Relatively crude (factor of 2) measurements of the seasonal variability in that ratio by in situ spacecraft would be sensitive to ~10% of the seasonal atmospheric CO<sub>2</sub> variability being a result of clathrates, rather than pure CO<sub>2</sub> frost. In addition, sequestration of Xe in clathrates remains a viable mechanism for explaining the variable Xe/Kr ratios seen in different suites of martian meteorites.

© 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

The existence of clathrate hydrates on Mars could be a substantial factor in the distribution and total inventory of that planet's volatiles. Clathrates have been discussed as a potential major reservoir for CO<sub>2</sub> (Dobrovolskis and Ingersoll, 1975), methane (Chastain and Chevrier, 2007; Madden et al., 2007; Thomas et al., 2009), and the noble gases krypton and xenon (Musselwhite and Lunine, 1995; Musselwhite and Swindle, 2002). Various authors have proposed that clathrates could be crucial for understanding martian geomorphology (Kargel et al., 2000, 2007; Komatsu et al., 2000; Max and Clifford, 2000), the presence and abundance of methane in the martian atmosphere (Chastain and Chevrier, 2007; Madden et al., 2007), Mars' atmospheric history as deduced from noble gas outgassing (Musselwhite and Lunine, 1995; Sill and Wilkening, 1978), and the abundance patterns of noble gases in martian meteorites (Musselwhite and Swindle, 2002). However, the thermodynamic stability field of clathrates is such that conditions on Mars are tantalizingly close to the stability boundary (Longhi, 2006), so it is difficult to assess whether clathrates are abundant, nonexistent, or something in between. Hence it is important to determine what their effects on the martian surface and atmospheric composition might be, in part to find ways to test for their presence.

Thomas et al. (2009) presented calculations characterizing the composition of clathrates potentially formed at the martian atmosphere–surface interface. In the present paper, we expand these

calculations to include the important trace noble gases krypton and xenon. These calculations use Kihara parameters that have been self-consistently determined on experimentally measured clathrate properties (see Thomas et al., 2009 for details). This allows us to update the calculations and conclusions of Musselwhite and Lunine (1995) and Musselwhite and Swindle (2002). Perhaps more importantly, the new calculations show that the ratio of krypton to xenon in the martian atmosphere should change if clathrates are forming or dissociating. This means that by monitoring the relative abundances of these trace constituents in the martian atmosphere with time using an instrument suite such as that aboard the Mars Science Laboratory, it should be possible to deduce whether clathrates are involved in the growing and shrinking of the martian polar caps with the seasons in the current martian climate.

### 2. Composition of clathrate hydrates formed from the martian atmosphere

#### 2.1. Model

To calculate the relative abundance of the different species incorporated in clathrate hydrates on Mars, we use an approach based on the statistical model developed by van der Waals and Platteeuw (1959). However, it differs from their approach by the use of experimentally determined dissociation curves in our code instead of calculated dissociation pressures (Thomas et al., 2007, 2008, 2009). This allows us to determine the relative abundances in clathrate hydrates down to very low temperatures whereas

\* Corresponding author. Fax: +1 520 621 4933.

E-mail address: [tswindle@u.arizona.edu](mailto:tswindle@u.arizona.edu) (T.D. Swindle).

existing codes such as the CSMHYD program (Sloan, 1998) are restricted to higher temperatures. Indeed, the dissociation pressure of the multiple guest clathrate in the CSMHYD program is calculated in an iterative way that requires the equality between the chemical potential in the clathrate phase and that in the gas phase. The determination of this equilibrium requires knowledge of the thermodynamics of an empty hydrate, such as the chemical potential, enthalpy and volume difference between ice (chosen as a reference state) and the empty hydrate. The experimental data available at standard conditions ( $T = 273.15$  K,  $P = 1$  atm) allow the CSMHYD program to calculate chemical potentials, and hence dissociation curves, as long as the temperature and pressure is not too far from the reference point. This method fails to converge at temperatures below 140 K for the clathrates considered in this study. Our approach avoids this problem by using experimentally determined dissociation curves, which are valid down to low temperatures. Our approach relies on four key assumptions: the host molecule contribution to the free energy is independent of the clathrate occupancy (this assumption implies in particular that the guest species do not distort the cages), the cages are singly occupied, there are no interactions between guest species in neighboring cages, and classical statistics is valid, i.e., quantum effects are negligible (Sloan, 1998).

In this formalism, the occupancy fraction of a guest species  $G$  for a given type  $t$  ( $t = \text{small or large}$ ) of cage, and for a given type of clathrate structure (I or II) can be written as

$$y_{G,t} = \frac{C_{G,t}P_G}{1 + \sum_J C_{J,t}P_J} \quad (1)$$

where  $C_{G,t}$  is the Langmuir constant of guest species  $G$  in the cage of type  $t$ , and  $P_G$  the partial pressure of guest species  $G$ . Note that this assumes that the sample behaves as an ideal gas. The partial pressure is given by  $P_G = x_G \times P$ , with  $x_G$  the molar fraction of guest species  $G$  in the initial gas phase, and  $P$  the total pressure. The sum  $\sum_J$  in the denominator runs over all species  $J$  present in the initial gas phase.

The Langmuir constants indicate the strength of the interaction between each guest species and each type of cage. This interaction can be accurately described, to a first approximation, on the basis of the spherically-averaged Kihara potential  $w_G(r)$  between the guest species  $G$  and the water molecules forming the surrounding cage (McKoy and Sinanoglu, 1963), written as:

$$w_G(r) = 2z\epsilon_G \frac{\sigma_G^{12}}{R_c^{11}r} \left( \delta_G^{(10)}(r) + \frac{a_G}{R_c} \delta_G^{(11)}(r) \right) - \frac{\sigma_G^6}{R_c^5 r} \left( \delta_G^{(4)}(r) + \frac{a_G}{R_c} \delta_G^{(5)}(r) \right), \quad (2)$$

where  $R_c$  represents the radius of the cavity assumed to be spherical.  $z$  is the coordination number of the cell and  $r$  the distance from the guest molecule to the cavity center,  $\sigma_G(r)$  is the Lennard–Jones diameter, and  $\epsilon_G$  the depth of the potential well. The parameters  $R_c$  and  $z$  depend on the structure of the clathrate and on the type of the cage (small or large), and are given in Table 1. The functions  $\delta_G^{(N)}(r)$  are defined as

$$\delta_G^{(N)}(r) = \frac{1}{N} \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_c} - \frac{a_G}{R_c} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_c} - \frac{a_G}{R_c} \right)^{-N} \right], \quad (3)$$

where  $R_c$  and  $r$  are as above and  $a_G$ , is the radius of the impenetrable core. The Kihara parameters for the interactions between guest species and water adopted for our calculations are given in Table 2. We refer the reader to Thomas et al. (2008, 2009) for a discussion about the choice of these parameters.

The Langmuir constants are then determined by integrating the Kihara potential within the cage as

**Table 1**

Parameters for the cavities.  $R_c$  is the radius of the cavity (values taken from Parrish and Prausnitz, 1972),  $b$  represents the number of small ( $b_s$ ) or large ( $b_l$ ) cages per unit cell for a given structure of clathrate (I or II),  $z$  is the coordination number in a cavity.

Cavity type	Clathrate structure			
	I		II	
	Small	Large	Small	Large
$R_c$ (Å)	3.975	4.300	3.910	4.730
$b$	2	6	16	8
$z$	20	24	20	28

$$C_{G,t} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{R_c} \exp\left(-\frac{W_G(r)}{k_B T}\right) r^2 dr, \quad (4)$$

where  $T$  represents the temperature and  $k_B$  the Boltzmann constant.

Finally, the relative abundance  $f_G$  of a guest species  $G$  in a clathrate (of structure I or II) is defined as the ratio of the average number of guest molecules of species  $G$  in the clathrate over the average total number of enclathrated molecules:

$$f_G = \frac{b_s y_{G,S} + b_l y_{G,L}}{b_s \sum_J y_{J,S} + b_l \sum_J y_{J,L}}, \quad (5)$$

where the sums in the denominator run over all species present in the system, and  $b_s$  and  $b_l$  are the number of small and large cages per unit cell, respectively. Note that the relative abundances of guest species incorporated in a clathrate can differ strongly from the composition of the coexisting gas phase because each molecular species has a different affinity with the clathrate.

The calculations are performed using temperature and pressure conditions at which the multiple guest clathrates are formed. The corresponding temperature and pressure values ( $T = T_{mix}^{diss}$  and  $P = P_{mix}^{diss}$ ) can be read from the dissociation curve of the multiple guest clathrates. Here, the dissociation pressure  $P_{mix}^{diss}$  of a multiple guest clathrate is calculated from the dissociation pressure  $P_G^{diss}$  of a pure clathrate of guest species  $G$  as (Lipenkov and Istomin, 2001):

$$P_{mix}^{diss} = \left( \sum_G \frac{x_G}{P_G^{diss}} \right)^{-1} \quad (6)$$

where  $x_G$  is the molar fraction of species  $G$  in the gas phase. The dissociation  $P_G^{diss}$  pressure is derived from laboratory measurements and follows an Arrhenius law (Miller, 1961):

$$\log\left(P_G^{diss}\right) = A + \frac{B}{T} \quad (7)$$

where  $P_G^{diss}$  and  $T$  are expressed in Pa and K, respectively. The constants  $A$  and  $B$  used in the present study have been fitted to literature data cited by Lunine and Stevenson (1985) and by Sloan (1998) and they are given in Table 3.

**Table 2**

Set of parameters for the Kihara potential used in the present study.  $\sigma$  is the Lennard–Jones diameter,  $\epsilon$  the depth of the potential well, and  $a$  is the radius of the impenetrable core. These parameters derived from (a) Parrish and Prausnitz (1972a,b), (b) Diaz Peña et al. (1982).

Ref.	Molecule	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_B$ (K)	$a$ (Å)
(a)	CH <sub>4</sub>	3.2398	153.17	0.3000
(a)	N <sub>2</sub>	3.2199	127.95	0.3500
(a)	CO <sub>2</sub>	2.9681	169.09	0.6805
(a)	O <sub>2</sub>	2.7673	166.37	0.3600
(b)	CO	3.1010	134.95	0.2840
(a)	Kr	2.9739	198.34	0.2300
(a)	Xe	3.1906	201.34	0.2800
(a)	Ar	2.9434	170.50	0.1840

**Table 3**

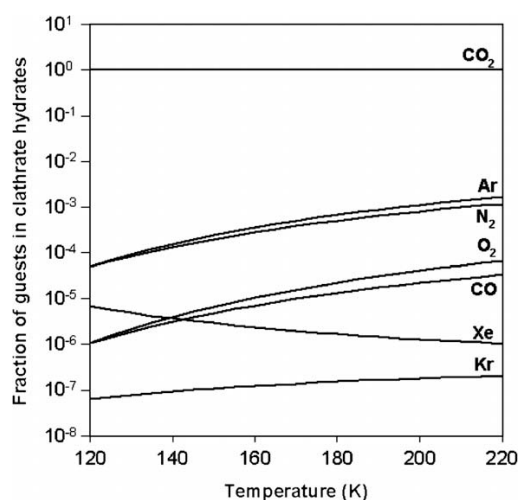
Parameters A and B needed in Eq. (7).

Molecule	A (dimensionless)	B (K)
Ar	9.344	−648.7
CH <sub>4</sub>	9.886	−951.2
CO	9.770	−732.02
CO <sub>2</sub>	10.100	−1112.0
Kr	9.028	−793.7
N <sub>2</sub>	9.860	−728.5
O <sub>2</sub>	10.500	−888.1
Xe	9.547	−1208.0

## 2.2. Results

Here, we consider a martian atmosphere whose composition is dominated by CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, Kr, Xe, O<sub>2</sub> and CO, which derives from the data published by Moroz (1998). Moreover, since methane has recently been detected in the martian atmosphere (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Mumma et al., 2009) and because its abundance might have varied over the ages, we consider three initial gas phase abundances of this molecule, which are namely 0%, 0.1% and 1%. The largest value is typical of methane-rich conditions of ancient atmospheres (Kasting, 1997) from which current clathrate hydrates might have formed (Chastain and Chevrier, 2007; Prieto-Ballesteros et al., 2006; Thomas et al., 2009). In contrast, the lowest value is very close to the recent CH<sub>4</sub> atmospheric detection, which is of the order of 10 parts per billion per volume (Formisano et al., 2004; Krasnopolsky et al., 2004; Mumma et al., 2009). In each case, we assume that the ratios N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>, Kr/CO<sub>2</sub>, Xe/CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, CO/CO<sub>2</sub> are equal to those measured in the present martian atmosphere, and that the sum of the species abundances is equal to one.

The evolution of the relative abundances  $f_G$  (with  $G = \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{O}_2$  and  $\text{CO}$ ) calculated in multiple guest clathrate hydrates as a function of the assumed martian surface temperature and in the case of a zero CH<sub>4</sub> abundance is given in Fig. 1. This figure shows that the multiple guest clathrate hydrate is by far CO<sub>2</sub>-dominated, as can be inferred from the martian atmospheric composition, and that the relative abundances of Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Kr and CO slightly increase in the clathrate hydrate when its formation temperature increases, whereas those of CO<sub>2</sub> and Xe slightly decrease.



**Fig. 1.** Relative abundances of CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, Xe and Kr as a function of temperature in clathrate hydrates formed from the current martian atmosphere.

Similar calculations that include CH<sub>4</sub> abundances of 0.1% and 1% in the gas phase show that the fractions of trapped volatiles are almost the same at a given temperature.

Table 4 gives the ratios between the relative abundances  $f_G$  of the different species in the multiple guest clathrate hydrate and their initial gas phase abundances  $x_G$  for the three afore-mentioned abundances of CH<sub>4</sub>. Note that each abundance ratio has been determined at a given point on the dissociation curve of the multiple guest clathrate, which corresponds to the present average atmospheric pressure on Mars, i.e.,  $P = 7$  mbar. Table 4 shows that, with an abundance ratio still larger than 1, the trapping efficiency of CO<sub>2</sub> is high in the multiple guest clathrate hydrate. On the contrary, the abundance ratios of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO are much lower than 1, meaning that the trapping efficiency of these molecules are quite low in the multiple guest clathrate hydrate, regardless of their initial gas phase abundances. Table 4 shows that, due to the low propensity of CH<sub>4</sub> to be trapped in this multiple guest clathrate hydrate, the variation of its gas phase abundance in the 0–1% range has little influence on the relative fractions of other trapped species.

On the other hand, the trapping efficiency of the noble gases differs as a function of the elemental species considered and the corresponding Kihara parameters that describe the strength of its interaction with the cage. Indeed, Ar is poorly trapped in the multiple guest clathrate hydrate whereas the fraction of enclathrated Kr is not negligible compared to that in the atmosphere. Meanwhile, with an abundance ratio greater than 34 at a clathration pressure of 7 mbar, our calculations show that large amounts of Xe can be trapped in the multiple guest clathrate hydrate.

## 3. Implications of new results

### 3.1. Atmospheric abundances of Kr and Xe

Musselwhite and Lunine (1995) concluded that under the right conditions, as much as 99.99% of the Xe in Mars' combined atmo-

**Table 4**Relative abundances of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, Kr, Xe, Ar and N<sub>2</sub> in the initial gas phase ( $x_G$ ) and in clathrates ( $f_G$ ). These ratios are calculated at  $P = 7$  mbar, and at the corresponding temperature on the multiple guest dissociation curve.

Species	$x_G$	$f_G$	Abundance ratio
CH <sub>4</sub>	0	0	0
	$1 \times 10^{-3}$	$1.66 \times 10^{-4}$	0.166
	$1 \times 10^{-2}$	$1.67 \times 10^{-3}$	0.167
CO <sub>2</sub>	0.955	0.999	1.047
	0.956	0.999	1.047
	0.947	0.998	1.056
N <sub>2</sub>	$2.71 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-4}$	$0.81 \times 10^{-2}$
	$2.72 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-4}$	$0.81 \times 10^{-2}$
	$2.69 \times 10^{-2}$	$2.19 \times 10^{-4}$	$0.81 \times 10^{-2}$
Ar	$1.61 \times 10^{-2}$	$2.71 \times 10^{-4}$	$1.69 \times 10^{-2}$
	$1.61 \times 10^{-2}$	$2.71 \times 10^{-4}$	$1.68 \times 10^{-2}$
	$1.59 \times 10^{-2}$	$2.69 \times 10^{-4}$	$1.69 \times 10^{-2}$
Kr	$2.01 \times 10^{-7}$	$1.14 \times 10^{-7}$	0.568
	$2.01 \times 10^{-7}$	$1.14 \times 10^{-7}$	0.569
	$1.99 \times 10^{-7}$	$1.14 \times 10^{-7}$	0.571
Xe	$8.04 \times 10^{-8}$	$2.75 \times 10^{-6}$	34.27
	$8.03 \times 10^{-8}$	$2.75 \times 10^{-6}$	34.29
	$7.96 \times 10^{-8}$	$2.75 \times 10^{-6}$	34.59
O <sub>2</sub>	$1.31 \times 10^{-3}$	$7.71 \times 10^{-6}$	$0.59 \times 10^{-2}$
	$1.31 \times 10^{-3}$	$7.65 \times 10^{-6}$	$0.59 \times 10^{-2}$
	$1.29 \times 10^{-3}$	$7.60 \times 10^{-6}$	$0.59 \times 10^{-2}$
CO	$7.03 \times 10^{-4}$	$5.45 \times 10^{-6}$	$0.78 \times 10^{-2}$
	$7.03 \times 10^{-4}$	$5.68 \times 10^{-6}$	$0.78 \times 10^{-2}$
	$6.96 \times 10^{-4}$	$5.46 \times 10^{-6}$	$0.79 \times 10^{-2}$

sphere–clathrate system could be in clathrates. Similarly, they found that >99% of Mars' Kr could be stored in clathrates at any given time. The amount stored depended sensitively on the temperature at which the clathrates were assumed to have formed, but the fraction was always greater for Xe than for Kr.

Musselwhite and Swindle (2002), in turn, used these results to suggest an answer to a longstanding puzzle in the martian meteorites. The nakhlites and Allan Hills (ALH) 84001 have Kr/Xe ratios a factor of several smaller than the shergottites. The purest samples of martian atmosphere in the shergottites are clearly implanted by shock, and shock-implantation has been shown to work without elemental fractionation (Bogard et al., 1986; Wiens and Pepin, 1988). Therefore, the elemental abundance pattern in the nakhlites and ALH 84001 has typically been assumed to reflect some sort of elemental fractionation on incorporation, though every model proposed has problems of some sort (Swindle, 2002). Instead, Musselwhite and Swindle (2002) suggested that the variation simply reflected variations in the abundance of clathrates at the time of meteorite ejection from Mars' surface, perhaps as a result of climate change. Assuming the equivalent of 200 mbar of CO<sub>2</sub> currently locked up in clathrates, they found that there could be 50–10<sup>4</sup> times as much Xe as is presently in the atmosphere, and 2–100 times as much Kr. Furthermore, they found a bulk Kr/Xe ratio differing from the present atmosphere by a factor of 25–100. We now address these questions with calculations that are updated over those of Musselwhite and Lunine (1995), as discussed in Section 1.

We find, consistent with the previous work, that a significant amount of Kr and Xe can be trapped, and that they will be significantly fractionated in the clathrate relative to the atmosphere. For Xe, at a pressure typical of current Mars, 7 mbar, the Xe/CO<sub>2</sub> ratio in the clathrate will be 33 times that in the atmosphere (Table 4). This corresponds to a temperature of ~153 K. At other temperatures (and hence other pressures, since the temperature of formation depends on the pressure), the fractionation will be different, but still exists (Fig. 1): for Xe, it ranges from ~12 (220 K) to ~81 (120 K). Assuming the 200 mbar of CO<sub>2</sub> in clathrate assumed by Musselwhite and Swindle (2002) and formation under current *P*–*T* conditions, we would still have 99.9% of the Xe in clathrates. For Kr, the Kr/CO<sub>2</sub> ratio in clathrate formed at 7 mbar is ~54% that in the atmosphere, meaning the Kr/Xe ratio is only about 1.6% of that in the atmosphere. As is the case for Xe, the amount of fractionation relative to CO<sub>2</sub> is variable with temperature/pressure of formation (although the variation is only a factor of ~3 for Kr), and the fractionation factor between Kr and Xe varies over an order of magnitude ( $3.8 \times 10^{-3}$  at 120 K;  $7.9 \times 10^{-2}$  at 220 K). Hence dissociating or forming enough clathrate to change the Kr/Xe ratio in the atmosphere by a factor of ~5, the difference between the different types of martian meteorites, is clearly feasible if enough clathrates exist, even if the numbers are not quite as dramatic as in Musselwhite and Swindle (2002). Even though our findings lead to maximum changes an order of magnitude less than the original Musselwhite and Lunine (1995) calculations, the conclusions remain unchanged.

### 3.2. A test for the existence of clathrates

Musselwhite and Swindle (2002) primarily considered large-scale clathrate formation or dissociation, driven by obliquity changes or large-scale volcanic outgassing. However, measurements by the Viking landers showed that the CO<sub>2</sub> abundance in the martian atmosphere varies with season (Tillman, 1988), with the maximum CO<sub>2</sub> abundance ~30% greater than the minimum. Given the large abundance ratio for Xe in Table 4, if some or all of that CO<sub>2</sub> is in clathrates, the Xe/CO<sub>2</sub> and Xe/Kr ratios should be changing with season. In a detailed study of whether clathrates

could be forming on present-day Mars, Longhi (2006) concluded that some clathrates could be forming in the seasonal cycles, although much of the CO<sub>2</sub> would probably condense in the form of pure CO<sub>2</sub> frost.

To be more quantitative, if all of the CO<sub>2</sub> released to the atmosphere at the time of maximum annual CO<sub>2</sub> pressure were released from clathrate, this would represent an addition of 0.3 times the minimum abundance of CO<sub>2</sub>, and  $0.3 \times 33 = 10$  times the minimum abundance of Xe would be released. Overall, the Xe/CO<sub>2</sub> ratio would increase by a factor of  $(10 + 1)/(1 + 0.3) \approx 8.5$  and Xe/Kr by a factor of ~9 (right axis of Fig. 2). If only 10% of the annual variability in CO<sub>2</sub> comes from CO<sub>2</sub> in clathrates, the Xe/Kr ratio would still change by roughly a factor of two. Since such a small fraction of Ar is trapped by clathrates, the ratio of Ar to any other species would also change, by roughly the amount of the other species added to the atmosphere (Fig. 2). The early reports on the results from the Viking lander measurements of noble gases and other trace species in the martian atmosphere reported no detection of “a seasonal variation in the abundance of any atmospheric component during the lifetime of the mission” (Owen et al., 1977), but the error bars on the abundances of Kr and Xe are each roughly one order of magnitude, and the most commonly quoted uncertainty in the Viking Kr/Xe ratio measurement is that <sup>84</sup>Kr/<sup>132</sup>Xe is between 2 and 35 (Pollack and Black, 1982). The uncertainty in the variation in the ratio may be less, which would set some limits on the amount that clathrates participate in the seasonal change of CO<sub>2</sub>, but a more important measurement to focus on is probably the mass spectrometer in the Sample Analysis at Mars (SAM) instrument suite onboard the upcoming MSL mission. If the SAM mass spectrometer can measure seasonal variations in the Xe/Kr (or Xe/CO<sub>2</sub>) ratio of a factor of two, those measurements will be sensitive to 10% of the seasonal CO<sub>2</sub> change being the result of clathrates. Better measurements lead to even higher sensitivities.

If no variations in the Xe/Kr ratio are detected, this does not rule out the possibility of clathrates on Mars. First, the kinetics for Xe could be different from those of CO<sub>2</sub>, an effect we have not modeled. Second, even if clathrates do not participate in the seasonal

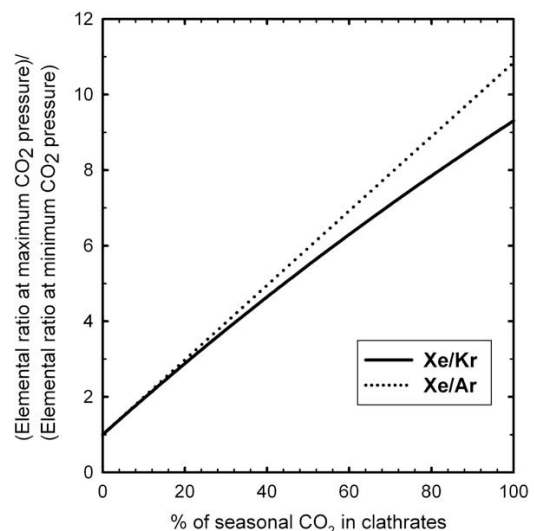


Fig. 2. Change in the ratio of Xe to Kr or Ar as a function of the fraction of the seasonal change in CO<sub>2</sub> pressure that is the result of clathrate formation/dissociation. Relative abundances of CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, Xe and Kr as a function of temperature in clathrate hydrates formed from the current martian atmosphere. This assumes that the maximum CO<sub>2</sub> pressure is 30% higher than the minimum (Tillman, 1988).



CO<sub>2</sub> variations, that does not rule out the possibility of clathrates in more stable environments, such as deep within the regolith or polar caps. Nor would it preclude such clathrates being a significant factor in long-term CO<sub>2</sub> storage and having significant effects on martian geomorphology. In any case, measurements of the seasonal variability of the Kr/Xe ratio in the martian atmosphere would make it possible to begin to discuss at least a part of the clathrate question based on quantitative data from Mars.

#### 4. Conclusions

Improved calculations of the trapping of noble gases within multiple guest clathrates under Mars-like conditions are consistent with the conclusions of *Musselwhite and Lunine (1995)* that a substantial fraction of the martian Xe, perhaps even the vast majority, could be in clathrates. In addition, these calculations refine the conclusions of *Musselwhite and Swindle (2002)* that the Xe/Kr ratio in the clathrates would probably be much higher than in the atmosphere, so the formation or dissociation of a relatively small amount of clathrate could measurably change the atmospheric ratio. The behavior of the noble gases is insensitive to the amount of methane in the atmosphere. There are two major consequences of all this: (1) sequestration of Xe in clathrates remains a viable mechanism for explaining the variable Xe/Kr ratios seen in different suites of martian meteorites, and (2) relatively crude (factor of 2) measurements of the seasonal variability in that ratio should be sensitive to ~10% of the seasonal atmospheric CO<sub>2</sub> variability being a result of clathrates, rather than pure CO<sub>2</sub> frost.

#### Acknowledgment

This work was supported in part by NASA Grant NNX06AB28G (to T.D.S.).

#### References

- Bogard, D.D., Hörz, F., Johnson, P., 1986. Shock-implanted noble gases: An experimental study with implications for the origin of martian gases in shergottite meteorites. *J. Geophys. Res.* 91, E99–E114.
- Chastain, B.K., Chevrier, V., 2007. Methane clathrate hydrates as a potential source for martian atmospheric methane. *Planet. Space Sci.* 55, 1246–1256.
- Diaz Peña, M., Pando, C., Renuncio, J.A.R., 1982. Combination rules for intermolecular potential parameters. I. Rules based on approximations for the long-range dispersion energy. *J. Chem. Phys.* 76, 325–332.
- Dobrovolskis, A., Ingersoll, A.P., 1975. Carbon dioxide–water clathrate as a reservoir of CO<sub>2</sub> on Mars. *Icarus* 26, 353–357.
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., Giuranna, M., 2004. Detection of methane in the atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758–1761.
- Kargel, J.S., Tanaka, K.L., Baker, V.R., Komatsu, G., MacAyeal, D.R., 2000. Formation and dissociation of clathrate hydrates on Mars: Polar caps, northern plains, and highlands. *Lunar Planet. Sci. XXXI*. Abstract #1891.
- Kargel, J.S., Furfaro, R., Prieto-Ballesteros, O., Rodriguez, J.A.P., Montgomery, D.R., Gillespie, A.R., Marion, G.M., Wood, S.E., 2007. Martian hydrogeology sustained by thermally insulating gas and salt hydrates. *Geology* 35, 975–978.
- Kasting, J.F., 1997. Warming early Earth and Mars. *Science* 276, 1213–1215.
- Komatsu, G., Kargel, J.S., Baker, V.R., Strom, R.G., Ori, G.G., Mosangini, C., Tanaka, K.L., 2000. A chaotic terrain formation hypothesis: Explosive outgas and outflow by dissociation of clathrate on Mars. *Lunar Planet. Sci. XXXI*. Abstract #1434.
- Krasnopolsky, V.A., Maillard, J.P., Owen, T.C., 2004. Detection of methane in the martian atmosphere: Evidence for life? *Icarus* 172, 537–547.
- Lipenkov, V.Y., Istomin, V.G., 2001. On the stability of air clathrate-hydrate crystals in subglacial Lake Vostok, Antarctica. *Materiyaly Glyatsiol. Issled.* 91, 129–133.
- Longhi, J., 2006. Phase equilibrium in the system CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: Application to Mars. *J. Geophys. Res.* 111. E06011.
- Lunine, J.I., Stevenson, D.J., 1985. Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer Solar System. *Astrophys. J. Suppl.* 58, 493–531.
- Madden, M.E.E., Ulrich, S.M., Onstott, T.C., Phelps, T.J., 2007. Salinity-induced hydrate dissociation: A mechanism for recent CH<sub>4</sub> release on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Max, M.D., Clifford, S.M., 2000. The initiation of martian outflow channels through the catastrophic decomposition of methane hydrate. *Lunar Planet. Sci. XXXI*. Abstract #2094.
- McKoy, V., Sinanoglu, O., 1963. Theory of dissociation pressures of some gas hydrates. *J. Chem. Phys.* 38, 2946–2956.
- Miller, S.L., 1961. The occurrence of gas hydrates in the Solar System. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 47, 1798–1808.
- Moroz, V.I., 1998. Chemical composition of the atmosphere of Mars. *Adv. Space Res.* 22, 449–457.
- Mumma, M.J., Villanueva, G.L., Novak, R.E., Hewagama, T., Bonev, B.P., DiSanti, M.A., Mandell, A.M., Smith, M.D., 2009. Strong release of methane on Mars in northern summer 2003. *Science* 323, 1041–1045.
- Musselwhite, D., Lunine, J.I., 1995. Alteration of volatile inventories by polar clathrate formation on Mars. *J. Geophys. Res.* 100, 23301–23306.
- Musselwhite, D.S., Swindle, T.D., 2002. Is polar clathrate storage fractionation of the martian atmosphere the cause of the nakhlite Kr to Xe ratio? *Icarus* 154, 207–216.
- Owen, T., Biemann, K., Rushneck, D.R., Howarth, D.W., Laffleur, A.L., 1977. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *J. Geophys. Res.* 82, 4635–4640.
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972a. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem.: Process Des. Dev.* 11, 26–35.
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972b. Erratum. *Ind. Eng. Chem.: Process Des. Dev.* 11, 462.
- Pollack, J.B., Black, D.C., 1982. Noble gases in planetary atmospheres: Implications for the origin and evolution of atmospheres. *Icarus* 51, 169–198.
- Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J.S., Fairén, A.G., Fernandez-Remolar, D.C., Dohm, J.M., Amils, R., 2006. Interglacial clathrate destabilization on Mars: Possible contributing source of its atmospheric methane. *Geology* 34, 149–152.
- Sill, G.T., Wilkening, L.L., 1978. Ice clathrate as a possible source of the atmospheres of the terrestrial planets. *Icarus* 33, 13–22.
- Sloan, E.D.J., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker, New York.
- Swindle, T.D., 2002. Martian noble gases. *Rev. Min. Geochem.* 46, 171–190.
- Thomas, C., Mousis, O., Ballenegger, V., Picaud, S., 2007. Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere. *Astron. Astrophys.* 474, L17–L20.
- Thomas, C., Picaud, S., Mousis, O., Ballenegger, V., 2008. A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan. *Planet. Space Sci.* 56, 1607–1617.
- Thomas, C., Mousis, O., Picaud, S., Ballenegger, V., 2009. Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates. *Planet. Space Sci.* 57, 42–47.
- Tillman, J.E., 1988. Mars global atmospheric oscillations: Annually synchronized, transient normal mode oscillations and the triggering of global dust storms. *J. Geophys. Res.* 93, 9433–9451.
- van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., 1959. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.* 2, 1–57.
- Wiens, R.C., Pepin, R.O., 1988. Laboratory shock emplacement of noble gases, nitrogen, and carbon dioxide into basalt, and implications for trapped gases in shergottite EETA 79001. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 295–307.

## 4. APPLICATIONS

---



# Chapitre 5

## Influence du degré de précision des calculs sur les valeurs des fractions d'occupation

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Calcul des interactions hôte-clathrate . . . . .</b>	<b>144</b>
5.1.1	Rappel des expressions analytiques . . . . .	144
5.1.2	Les différents types de modèles utilisés . . . . .	145
5.1.3	Précision souhaitée dans le calcul des interactions . . . . .	146
<b>5.2</b>	<b>Étude détaillée des clathrates de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> purs .</b>	<b>151</b>
5.2.1	Quelques points techniques . . . . .	153
5.2.2	Fractions d'occupation calculées . . . . .	155
<b>5.3</b>	<b>Application à Mars . . . . .</b>	<b>161</b>

---

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le calcul des fractions d'occupation dans un clathrate dépendait fortement de l'énergie potentielle d'interaction hôte-clathrate par l'intermédiaire de la constante de Langmuir (équation 3.39). Nous avons déjà étudié au travers d'un certain nombre d'applications l'influence que le choix d'un jeu de paramètres pour décrire ces interactions peut avoir sur les résultats obtenus. Dans le présent chapitre, nous nous intéressons cette fois à l'influence de la méthode de calcul de ces interactions sur la détermination des fractions d'occupation, en nous focalisant plus spécialement sur le choix du type de formalisme pour représenter les interactions hôte-clathrate (Lennard-Jones ou Kihara par exemple), le choix du type de description pour les molécules hôtes et les molécules d'eau du clathrate (représentation ponctuelle, prise en compte explicite des différents atomes, . . .), ou encore la précision qu'il est nécessaire d'atteindre dans les calculs (choix du nombre de molécules d'eau à prendre en compte par exemple).

Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, cette partie de mon travail constitue une extension des premiers travaux de Klauda & Sandler (2002 ; 2003) qui avaient calculé les taux d'occupation des différentes cages pour des clathrates de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>, en fonction du type de modèle choisi pour représenter les interactions hôte-clathrate. Ici, nous nous focaliserons plus spécifiquement sur des calculs très détaillés pour les clathrates de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, dans le cadre d'une application au cas des clathrates sur Mars.

## 5.1 Calcul des interactions hôte-clathrate

### 5.1.1 Rappel des expressions analytiques

L'énergie potentielle d'interaction entre une molécule hôte et les molécules d'eau constituant le clathrate peut être écrite comme la somme d'interactions par paires décrivant les interactions de dispersion-répulsion et les interactions électrostatiques (cf. chapitre 3)

$$W_{K,c}^{\text{cage}} = \sum_{i=1}^{N_H} \sum_{n=1}^{N_W} \sum_{j=1}^{N_E} \left( w_{i,nj}^{\text{disp-rep}} + w_{i,nj}^{\text{elec}} \right) \quad (5.1)$$

où  $N_H$  et  $N_E$  sont les nombres maximum de sites utilisés pour décrire respectivement la molécule hôte et chaque molécule d'eau, alors que  $N_W$  représente le nombre maximum de molécules d'eau prises en compte dans le calcul pour décrire l'environnement de la molécule hôte située dans une cage  $c$  donnée (petite ou grande cage).

Deux types de modèles sont utilisés pour représenter les interactions de dispersion-répulsion : Lennard-Jones (LJ) (équation 3.40)

$$w_{LJ}(r_{i,nj}) = 4\epsilon_{i,j} \left[ \frac{\sigma_{i,j}^{12}}{r_{i,nj}^{12}} - \frac{\sigma_{i,nj}^6}{r_{i,nj}^6} \right] \quad (5.2)$$

ou Kihara (K) (équation 3.42)

$$w_K(r_{i,nj}) = 4\epsilon_{i,j} \left[ \frac{\sigma_{i,j}^{12}}{(r_{i,nj} - 2a_{i,j})^{12}} - \frac{\sigma_{i,j}^6}{(r_{i,nj} - 2a_{i,j})^6} \right] \quad (5.3)$$

dans lesquels  $r_{i,nl}$  représente la distance entre le site  $i$  de la molécule hôte et le site  $j$

de la  $n$ ème molécule d'eau considérée. Pour Kihara, l'équation 5.3 n'est valable que pour  $r_{i,nj} > 2a_{i,j}$ . Si  $r_{i,nj} \leq 2a_{i,j}$ , alors on a  $w_K(r_{i,nj}) = \infty$ .

Lorsque la molécule hôte considérée est une molécule polaire, il est de plus indispensable de prendre en compte l'interaction électrostatique entre ses multipôles électriques permanents et ceux des molécules d'eau. Ces interactions peuvent être en général relativement bien décrites par une somme d'interactions de Coulomb entre différentes charges partielles distribuées sur les molécules considérées et la forme analytique de l'interaction électrostatique se réduit donc à l'équation suivante

$$w_C(r_{i,nj}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{i,nj}} \quad (5.4)$$

où  $q_i$  est la charge portée par le site  $i$  de la molécule hôte et  $q_j$  la charge portée par le site  $j$  de la molécule d'eau.

### 5.1.2 Les différents types de modèles utilisés

Pour calculer les interactions entre CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> et les molécules d'eau du clathrate, nous avons considéré plusieurs modèles différents. L'interaction CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est ainsi représentée par la somme d'une contribution de dispersion-répulsion et d'une contribution électrostatique prenant en compte le caractère polaire des molécules CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les paramètres de ces différentes contributions proviennent soit de Klauda & Sandler (2002 ; 2003), soit de Sun & Duan (2005). La contribution électrostatique du modèle de Klauda & Sandler est basée sur une distribution de charges partielles sur tous les atomes des molécules en interaction (O<sub>W</sub> et H<sub>W</sub> pour H<sub>2</sub>O et C et O pour CO<sub>2</sub>), alors que la contribution de dispersion-répulsion n'est calculée qu'à partir des interactions C-O<sub>W</sub> et O<sub>W</sub> (O<sub>W</sub> représente l'atome d'oxygène de la molécule d'eau). Dans les paragraphes suivants, ce premier modèle sera noté KS-CO<sub>2</sub>. On notera que les paramètres de ce modèle KS-CO<sub>2</sub> ont été ajustés à partir de calculs ab initio, et qu'ils dépendent du type de cage occupée par la molécule de CO<sub>2</sub> (Klauda & Sandler, 2002 ; 2003). Le modèle proposé par Sun & Duan (2005) (référéncé à présent comme le modèle SD-CO<sub>2</sub>) est aussi basé sur un ajustement de calculs ab initio, mais cette fois, les atomes H<sub>W</sub> des molécules d'eau sont également pris en compte (en plus des atomes O<sub>W</sub>) dans le calcul des interactions de dispersion-répulsion, avec les atomes C et O de CO<sub>2</sub>. De plus, dans ce modèle SD-CO<sub>2</sub>, la géométrie et les charges partielles des molécules d'eau sont celles du modèle standard TIP4P de Jorgensen (Jorgensen et al., 1983), qui considère que les charges partielles se trouvent sur les atomes H<sub>W</sub> et sur un site M<sub>W</sub> légèrement décalé par rapport à l'atome O<sub>W</sub>. Par ailleurs, le caractère polaire de la molécule CO<sub>2</sub> est aussi représenté par un jeu de trois charges partielles distribuées sur les atomes C et O.

Nous avons également considéré les différents modèles proposés par Klauda & Sandler (2002 ; 2003) et Sun & Duan (2005) pour les calculs des interactions entre la matrice d'eau du clathrate et  $\text{CH}_4$ . Le modèle de Sun & Duan est basé sur la somme d'un terme de Lennard-Jones impliquant tous les atomes C, H,  $\text{O}_W$  et  $\text{H}_W$  des paires en interaction, et d'une contribution électrostatique entre des charges partielles réparties sur les 5 atomes de  $\text{CH}_4$ , et sur les sites  $\text{M}_W$  et  $\text{H}_W$  de la molécule d'eau de géométrie TIP4P (Jorgensen et al., 1983) (modèle référencé SD- $\text{CH}_4$ ). Cependant, la molécule  $\text{CH}_4$  étant une molécule faiblement polaire en raison de sa symétrie, on peut s'attendre à ce que la contribution électrostatique  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  soit très faible, et Klauda & Sandler (2002 ; 2003) n'ont d'ailleurs considéré dans leurs différents modèles que les termes de dispersion-répulsion pour représenter les interactions entre la molécule de  $\text{CH}_4$  et la matrice d'eau. Ces auteurs proposent ainsi différents jeux de paramètres pour représenter les interactions de dispersion-répulsion, en fonction du nombre de sites considérés dans le modèle. Plus précisément, Klauda & Sandler (2002, 2003) considèrent des interactions de type LJ entre :

- l'atome C de  $\text{CH}_4$  et l'atome  $\text{O}_W$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (modèle KS- $\text{CH}_4^{(1)}$ )
- les 5 atomes de la molécule  $\text{CH}_4$  et le seul atome  $\text{O}_W$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (modèle KS- $\text{CH}_4^{(2)}$ )
- l'atome C de  $\text{CH}_4$  et les trois atomes de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  (modèle KS- $\text{CH}_4^{(3)}$ )

Un modèle supplémentaire (KS- $\text{CH}_4^{(4)}$ ) a également été proposé dans lequel les interactions de dispersion-répulsion sont représentées par un potentiel de Kihara (et non plus Lennard-Jones) et impliquent uniquement l'atome C de  $\text{CH}_4$  et l'atome  $\text{O}_W$  de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Par ailleurs, comme de nombreuses études précédentes ont été basées sur la théorie de Lennard-Jones & Devonshire dans laquelle le terme de dispersion-répulsion est réduit à une interaction très simplifiée (basée sur les expressions analytiques de LJ ou K) entre les molécules hôtes, représentées de manière ponctuelle, et la cage d'eau considérée comme une enveloppe continue, nous avons aussi pris en compte ces modèles simplifiés dans nos études comparatives. Pour ces calculs, les paramètres utilisés sont ceux provenant de Parrish & Prausnitz (1972) (modèle PP- $\text{CH}_4$ )

Les tableaux 5.1 et 5.2 rassemblent l'ensemble des paramètres des interactions de dispersion-répulsion ( $\epsilon_{i,j}$ ,  $\sigma_{i,j}$ , et  $a_{i,j}$ ) et électrostatiques ( $q_i$ ) correspondant aux différents modèles détaillés ci-dessus, pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ .

### 5.1.3 Précision souhaitée dans le calcul des interactions

Dans la plupart des calculs concernant les clathrates, le modèle le plus souvent utilisé pour calculer les interactions hôte-clathrate est basé sur un potentiel de Kihara moyenné sphériquement et ne prenant donc en compte que les molécules d'eau plus

**Tab. 5.1** - Paramètres pour les énergies potentielles de type dispersion-répulsion. Ces paramètres sont donnés pour les différents modèles étudiés (voir texte), pour les interactions entre  $H_2O$  et  $CH_4$ , et  $H_2O$  et  $CO_2$ . Ces paramètres peuvent dépendre du type de cage dans laquelle est piégée la molécule hôte.

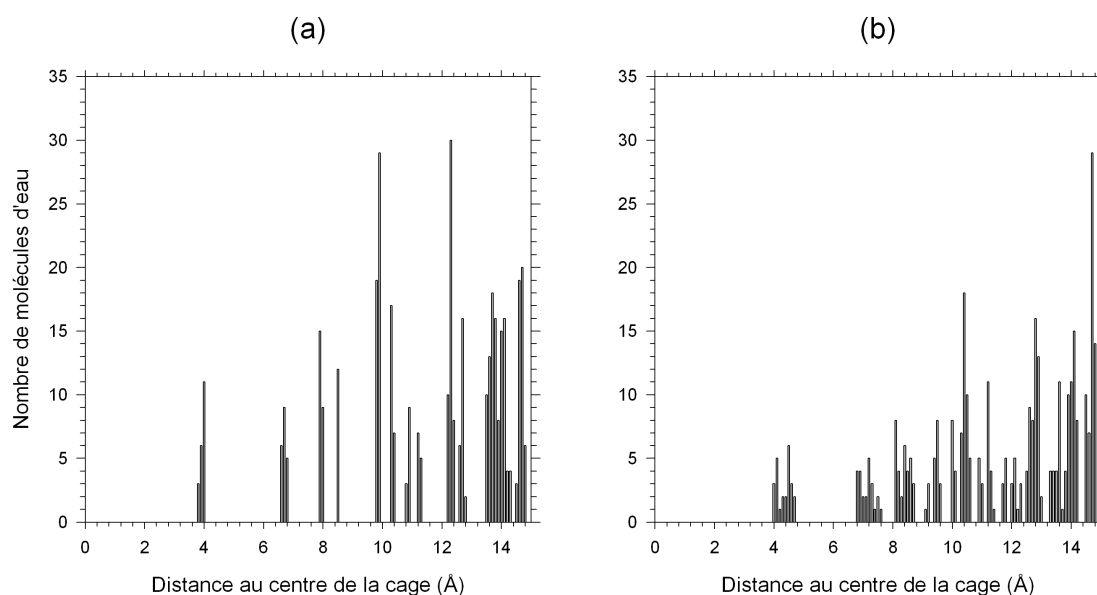
Modèle	Site de l'hôte	Site de l'eau	$\epsilon/k$ (K)		$\sigma$ (Å)		$a$ (Å)
			petite cage	grande cage	petite cage	grande cage	
KS- $CH_4^{(1)}$	C	$O_W$	123,062	123,747	3,501	3,512	-
KS- $CH_4^{(2)}$	C	$O_W$	123,976		3,451		-
	H	$O_W$	1,494		3,207		-
KS- $CH_4^{(3)}$	C	$O_W$	113,574		3,525		-
	C	$H_W$	33,014		2,236		-
KS- $CH_4^{(4)}$	C	$O_W$	123,900		3,119		0,383
PP- $CH_4$	C	$O_W$	153,170		3,2398		0,300
SD- $CH_4$	C	$O_W$	61,400		3,627		-
	C	$H_W$	22,400		2,200		-
	H	$O_W$	40,790		2,777		-
	H	$H_W$	15,100		1,500		-
KS- $CO_2$	C	$O_W$	103,976	120,664	3,480	2,716	-
	O	$O_W$	17,211	78,482	3,129	3,071	-
SD- $CO_2$	C	$O_W$	53,400		2,955		-
	C	$H_W$	25,160		2,400		-
	O	$O_W$	90,230		3,034		-
	O	$H_W$	42,560		2,480		-

proches voisines (c'est-à-dire uniquement la première couche d'eau autour de la molécule hôte). Il existe cependant dans la littérature quelques études qui montrent que la contribution à l'énergie d'interaction totale des molécules d'eau situées au-delà de cette première couche peut être significative (John & Holder, 1982 ; Sparks & Tester, 1992 ; Sparks et al., 1999).

Il nous est donc apparu essentiel de quantifier, pour chacun des modèles présentés ci-dessus, et pour les molécules hôtes  $CO_2$  et  $CH_4$ , l'importance de la contribution des couches d'eau successives autour de la molécule hôte. Pour cela, nous avons donc commencé par construire une structure de clathrate infiniment périodique, et nous avons calculé la fonction de distribution radiale des molécules d'eau par rapport au centre de la cage (petite ou grande) occupée par la molécule hôte. Cette fonction de distribution est caractérisée par un certain nombre de pics correspondant au nombre de molécules d'eau trouvées à une distance donnée du centre de la cage. Elle permet par conséquent de définir les différentes couches de molécules d'eau qui entourent la molécule hôte (voir figure 5.1).

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION

---



**Fig. 5.1** - Répartition des molécules d'eau par rapport au centre d'une petite cage (a) ou d'une grande cage (b). Pour les petites cages, on trouve une première couche de molécules d'eau à environ 4 Å du centre de la cage (ce qui est cohérent avec le rayon moyen  $R_c$  d'une petite cage de structure I). La deuxième couche se situe entre 6 et 7 Å, la troisième entre 7 et 9 Å. On peut considérer que la quatrième couche comprend les molécules d'eau qui se trouvent entre 9 et 12 Å du centre de la cage, et la cinquième, celles qui se trouvent entre 12 et 13 Å. Les couches suivantes sont plus difficiles à délimiter, ce qui nous a poussé à considérer une distribution continue de molécules d'eau au-delà de cette distance.

**Tab. 5.2** - Charges partielles des différents sites des molécules  $H_2O$ ,  $CH_4$  et  $CO_2$ , pour les différents modèles considérés pour les paramètres du potentiel de dispersion-répulsion. Ces paramètres peuvent dépendre du cas où la molécule hôte est piégée dans une petite ou une grande cage.

Modèle	Espèces	Site	Charges	
			petite cage	grande cage
KS	$H_2O$	$H_W$	0,458	0,458
		$O_W$	-0,916	-0,916
	$CO_2$	C	0,649	0,652
		O	-0,3245	-0,326
SD	$H_2O$	$H_W$	0,52	
		$M_W$	-1,04	
	$CH_4$	C	-0,48	
		H	0,12	
	$CO_2$	C	0,652	
		O	-0,326	

Cependant, au-delà d'une certaine distance (typiquement au-delà de 15 Å sur la figure 5.1), il devient très difficile d'effectuer une séparation nette entre les différentes couches d'eau, et il est donc indispensable d'introduire une distribution continue de molécules d'eau. Ainsi, s'il est parfaitement possible de faire une sommation discrète sur les molécules d'eau des premières couches entourant la molécule hôte dans l'application des équations 5.2 (ou 5.3) et 5.4, il est nécessaire d'introduire dans ces équations une contribution supplémentaire liée à la description continue des molécules d'eau au-delà d'une certaine distance  $r_c$ .

Ce terme de correction, calculé au-delà de  $r_c$ , s'écrit alors pour les interactions de dispersion-répulsion

$$\begin{aligned}
 \Delta w &= \int_{r_c}^{\infty} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \rho 4\pi r^2 dr \\
 &= 16\pi\rho\epsilon\sigma^6 \left[ \frac{\sigma^6}{9r_c^9} - \frac{1}{3r_c^3} \right]
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

où  $\rho$  correspond au nombre de molécules d'eau par unité de volume. Pour des grandes valeurs de  $r_c$ , on peut négliger le terme en  $\sigma^6/9r_c^9$ , et l'équation 5.5 devient alors

$$\Delta w = -\frac{16}{3}\pi\rho\epsilon\frac{\sigma^6}{r_c^3} \quad (5.6)$$

Ce terme de correction s'ajoute alors au calcul explicite de la contribution de dispersion-répulsion dans l'équation 5.2 (et 5.3).

En ce qui concerne la contribution électrostatique, nous avons choisi de calculer le terme de correction en nous basant sur la méthode dite du *reaction field* qui considère qu'au-delà de  $r_c$  les molécules d'eau peuvent être représentées par un milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon_1$  (Allen & Tildesley, 1987). L'interaction électrostatique entre la molécule hôte et ce milieu diélectrique s'écrit alors

$$w_C(r_{i,j}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} q_i q_j \left( \frac{1}{r_{i,j}} + \frac{B_0}{2r_c^3} r_{i,j}^2 \right) \quad (5.7)$$

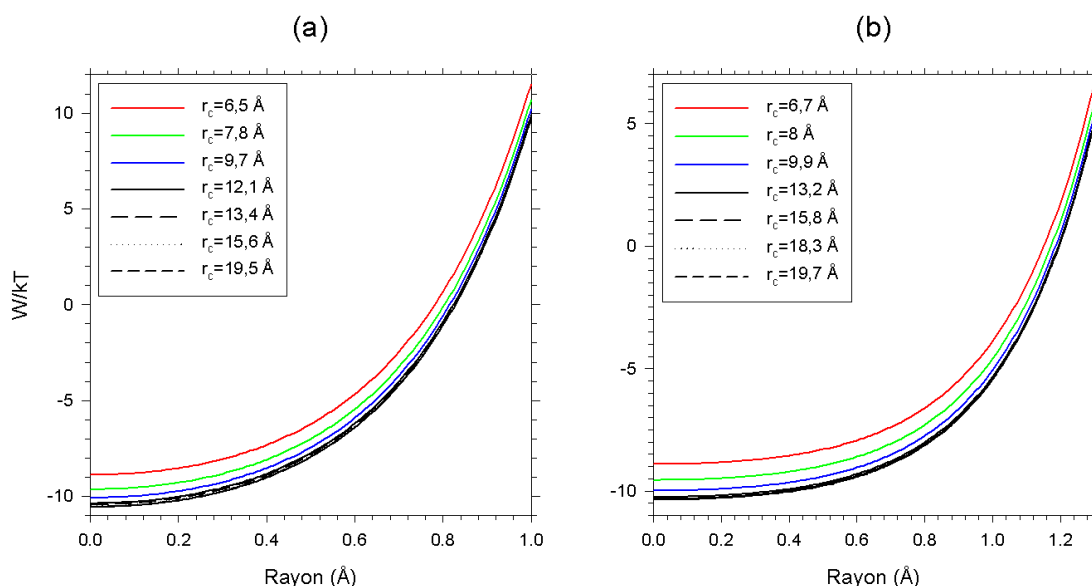
avec

$$B_0 = \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{2\epsilon_1 + 1} \quad (5.8)$$

Pour les clathrates considérés dans notre étude,  $\epsilon_1 = 58$  (Sloan & Koh, 2007) (voir tableau 2.2).

À titre d'exemple, nous avons considéré tout d'abord le cas d'un clathrate de méthane pur présentant une structure I, pour lequel les interactions  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  sont représentées par le modèle  $\text{KS-CH}_4^{(1)}$ . Les résultats du calcul de ces interactions sont donnés sur la figure 5.2 pour les petites et les grandes cages, en fonction de la valeur  $r_c$  considérée. Cette figure montre clairement que les interactions  $\text{CH}_4\text{-clathrate}$  convergent relativement bien au-delà de la quatrième couche définie par  $r_c = 12 \text{ \AA}$  ou  $r_c = 13 \text{ \AA}$  selon que  $\text{CH}_4$  est situé dans une petite ou une grande cage. Cependant, on rappellera ici que le calcul de ces interactions n'est pas un but en soi, mais simplement une étape préalable au calcul des fractions d'occupation par le biais des constantes de Langmuir  $C_K$  (équation 3.39). Il est donc plus significatif de regarder l'influence de la convergence de nos calculs sur ces constantes de Langmuir plutôt que sur les interactions elles-mêmes. La figure 5.3 donne ainsi la valeur obtenue pour la constante de Langmuir dans le cas du clathrate de méthane étudié ici, en fonction de la valeur de  $r_c$ . Dans le cas du calcul prenant en compte explicitement toutes les molécules d'eau sans correction, cette figure montre qu'il faut aller jusqu'à des très grandes valeurs de  $r_c$  (c'est-à-dire qu'il faut considérer un très grand nombre de molécules d'eau) pour obtenir la convergence de la valeur de  $C_K$ . Elle indique de plus qu'un calcul ne prenant en compte que la première couche d'eau ( $r_c = 7 \text{ \AA}$ ) est réellement mauvais puisque la valeur de  $C_K$  est typiquement un ordre





**Fig. 5.2** - Valeurs de l'énergie potentielle d'interaction ( $W/kT$ ) pour un clathrate de méthane pur de structure I pour lequel les interactions  $CH_4-H_2O$  sont représentées par le modèle  $KS-CH_4^{(1)}$ , en fonction de la position de la molécule hôte par rapport au centre de la petite cage (a) ou de la grande cage (b). Ces courbes sont obtenues en considérant un nombre plus ou moins important de molécules d'eau autour de la molécule hôte (c'est-à-dire une valeur de  $r_c$  plus ou moins grande).

de grandeur plus faible que la valeur convergée. Nous avons également reporté sur cette figure 5.3 les valeurs obtenues pour la constante de Langmuir lorsqu'on ajoute les termes correctifs pour les interactions calculées au-delà de la distance  $r_c$  (équation 5.6). Les résultats montrent clairement que la convergence des valeurs de  $C_K$  est obtenue beaucoup plus rapidement que dans le calcul explicite précédent, puisque cette fois-ci les calculs convergent dès la quatrième couche.

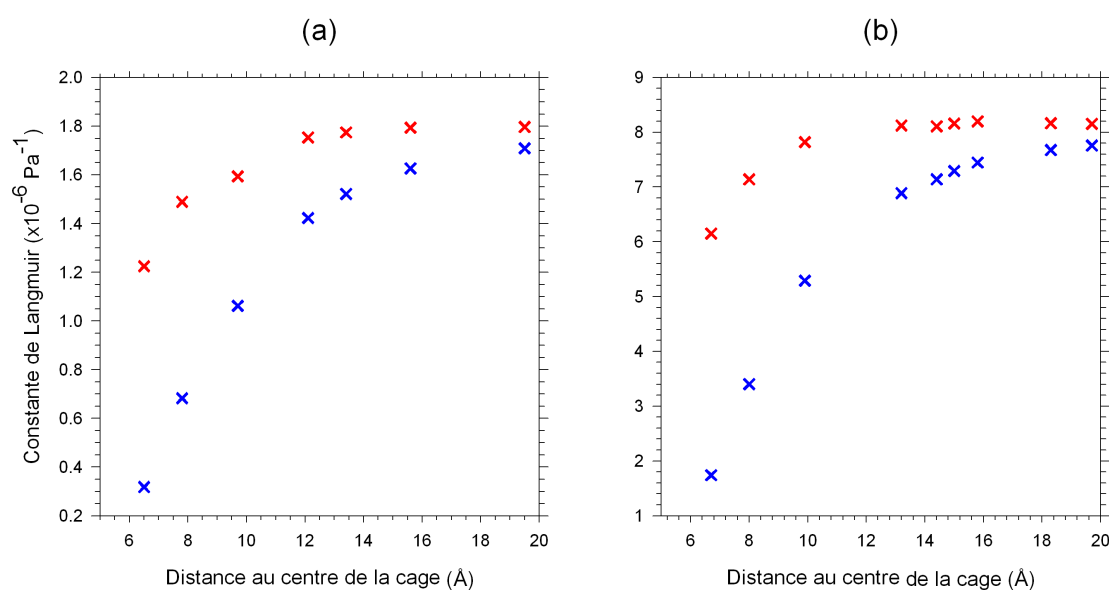
## 5.2 Étude détaillée des clathrates de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> purs

Nous avons ensuite calculé les fractions d'occupation dans des clathrates purs de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> pour les différents modèles présentés ci-avant. Ces calculs ont été réalisés à 273 K, le long de la courbe de dissociation du clathrate correspondant, afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de Klauda & Sandler (2002 ; 2003).

Comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent, ces calculs nécessitent de faire au préalable une étude de convergence sur les valeurs des constantes de Langmuir (indispensables à la détermination des fractions d'occupation) portant sur le nombre de molécules d'eau à prendre en compte pour calculer correctement les interactions hôte-clathrate. En fait, les constantes  $C_K$  étant obtenues par le biais d'une intégrale

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION

---



**Fig. 5.3** - Valeurs des constantes de Langmuir obtenues pour un clathrate de méthane pur de structure I pour lequel les interactions  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  sont représentées par le modèle  $\text{KS-CH}_4^{(1)}$ , en fonction du nombre de molécules d'eau considérées autour de la molécule hôte, selon que  $\text{CH}_4$  se trouve dans une petite cage (a) ou dans une grande cage (b). Les croix bleues correspondent aux valeurs de la constante de Langmuir obtenues en ne considérant que les molécules d'eau présentes dans une sphère de rayon  $r_c$ . Les croix en rouge correspondent aux valeurs obtenues si on considère en plus les termes correctifs pour les interactions calculées au-delà de  $r_c$ .

(équation 3.39), d'autres tests de convergence sont nécessaires pour s'assurer que cette intégrale est bien calculée numériquement. Les détails de ces tests sont donnés dans le paragraphe ci-dessous.

### 5.2.1 Quelques points techniques

Comme indiqué dans le chapitre 3, la constante de Langmuir se calcule à partir de l'énergie potentielle d'interaction hôte-clathrate par le biais de l'intégrale suivante

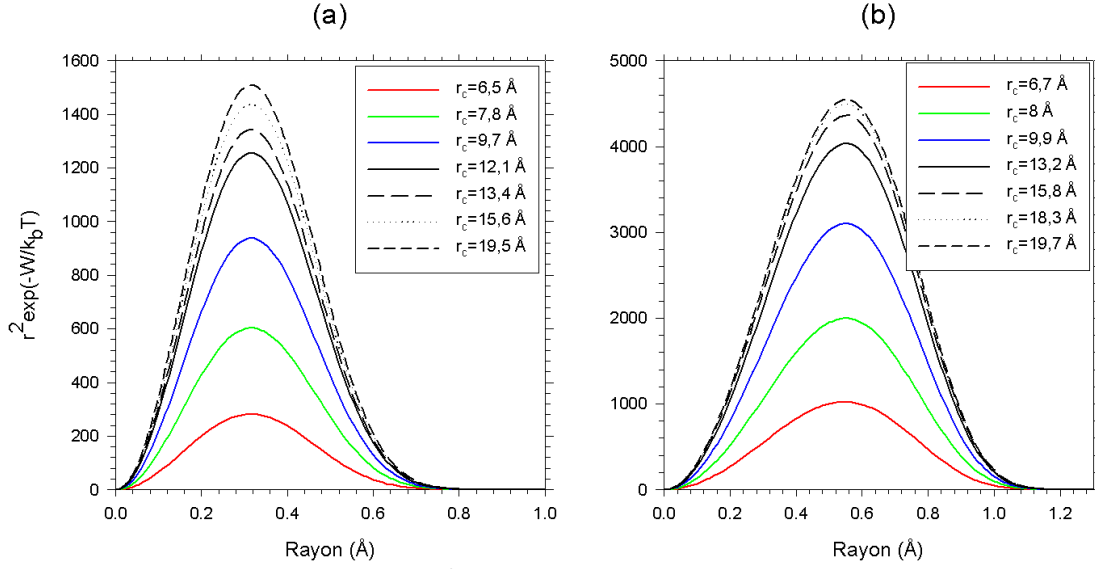
$$C_{K,c} = \frac{1}{kT} \int \exp\left(\frac{-W_{K,c}^{\text{cage}}}{kT}\right) d\mathbf{r}d\mathbf{\Omega} \quad (5.9)$$

où l'intégration porte sur l'espace des configurations accessibles à la molécule hôte, c'est-à-dire du centre jusqu'aux bords de la cage occupée par la molécule hôte en ce qui concerne le vecteur position  $\mathbf{r}$ , et sur toutes les orientations  $\mathbf{\Omega}$  possibles lorsque la molécule comporte plusieurs sites pris en compte explicitement dans le calcul des interactions.

Considérons tout d'abord l'intégrale sur les positions. Celle-ci peut être exprimée en fonction des coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  de la molécule hôte mais il est préférable d'utiliser les coordonnées polaires  $(r, \theta, \phi)$  à cause de la géométrie des cages. Dans ce cas, si les angles  $\theta$  et  $\phi$  peuvent prendre toutes les valeurs possibles entre 0 et  $\pi$  (pour  $\theta$ ) ou  $2\pi$  (pour  $\phi$ ), la valeur de  $r$  qui, en théorie, peut varier de 0 à  $R_c$  (valeur du rayon moyen de la cage) est en fait limitée à cause des interactions répulsives lorsque la molécule hôte s'approche du bord de la cage. Ainsi par exemple, la figure 5.2(b) montre que, dans le cas du clathrate de CH<sub>4</sub> étudié à l'aide du modèle KS-CH<sub>4</sub><sup>(1)</sup>, la valeur de l'énergie d'interaction  $W/kT$  devient très fortement positive au-delà de  $r = 1,2 \text{ \AA}$  (si CH<sub>4</sub> se trouve dans une grande cage). Reportées dans l'équation 5.9, ces variations de l'énergie potentielle en fonction de  $r$  conduisent alors à des valeurs de la fonction  $r^2 \exp(-W/kT)$  négligeables typiquement au-delà de  $0,8 \text{ \AA}$  pour une petite cage et  $1,2 \text{ \AA}$  pour une grande cage (voir figure 5.4). Ce résultat montre qu'il existe donc une limite  $r_{\text{max}}$  au-delà de laquelle le calcul de l'énergie n'est pas nécessaire puisque les valeurs correspondantes comptent pour quantités négligeables dans la constante de Langmuir. Cette première constatation nous permet par conséquent d'obtenir une bonne convergence de la partie radiale de l'exponentielle tout en limitant l'espace aux valeurs de  $r$  comprises entre 0 et  $r_{\text{max}}$ , ce qui limite d'autant les temps de calcul.

Une autre limitation provient cette fois du nombre de points  $N_r$  à considérer entre 0 et  $r_{\text{max}}$  pour que l'intégrale de l'équation 5.9 converge, numériquement parlant. En effet, le calcul d'une telle intégrale par l'ordinateur repose sur une discrétisation de l'espace entre 0 et  $r_{\text{max}}$ . Dans le même temps, l'intégrale de l'équation 5.9 fait

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION



**Fig. 5.4** - Valeurs de la fonction  $r^2 \exp(-W/kT)$  de l'équation 5.9 pour un clathrate de méthane pur de structure I pour lequel les interactions  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  sont représentées par le modèle  $\text{KS-CH}_4^{(1)}$ , en fonction de la position de la molécule hôte par rapport au centre de la petite cage (a) ou de la grande cage (b). Ces courbes sont obtenues en considérant un nombre plus ou moins important de molécules d'eau autour de la molécule hôte (c'est-à-dire une valeur de  $r_c$  plus ou moins grande).

intervenir les coordonnées polaires  $\theta$  et  $\phi$  pour lesquelles l'intervalle entre 0 et  $\pi$  (ou  $2\pi$ ) doit également être discrétisé. Cependant, on notera que plus la valeur de  $r$  est grande, et plus le nombre de points considérés en  $\theta$  et  $\phi$  doit être grand pour obtenir un bon échantillonnage de l'espace. Par conséquent, nous avons choisi de lier le nombre de points pris en compte pour l'intégration sur  $\theta$  et  $\phi$  à la valeur de  $r$  considérée, afin d'optimiser les temps de calcul.

Par ailleurs, lorsqu'on a affaire à une molécule représentée par plusieurs sites d'interaction, le calcul des constantes de Langmuir fait intervenir toutes les orientations  $\Omega$  possibles de la molécule dans l'intégrale de l'équation 5.9. Ces orientations sont définies par les trois angles d'Euler usuels (précession, nutation et rotation propre) pour lesquels une discrétisation est également nécessaire dans le calcul numérique. Il est donc là encore indispensable de faire une étude sur la convergence des résultats en fonction du nombre de points ( $N_{\text{précess}}$ ,  $N_{\text{nutation}}$  et  $N_{\text{rotation}}$ ) considérés pour échantillonner chacun de ces trois angles.

Afin d'illustrer ces différents tests de convergence, la figure 5.5 présente les valeurs de la constante de Langmuir calculée pour un clathrate de  $\text{CH}_4$  (structure 1, petite cage) en utilisant le modèle d'interaction  $\text{KS-CH}_4^{(3)}$ . Le premier exemple (figure 5.5(a)) correspond à un test sur le nombre de points  $N_r$  nécessaire pour assurer la convergence dans l'intégration sur les distances. Le calcul de la constante de Langmuir dans ce premier test a été réalisé en considérant un nombre de pas compris entre 10 et 150 pour l'intégration sur  $r$ , et un nombre de pas constants pour l'intégration sur

les angles d'Euler ( $N_{\text{précess}} = 20$  pas pour l'angle de précession,  $N_{\text{nut}} = 11$  pas pour l'angle de nutation, et  $N_{\text{rot}} = 20$  pas pour l'angle de rotation propre). La figure 5.5a montre clairement que la convergence du calcul de la constante de Langmuir nécessite dans ce cas précis au moins 100 pas pour réaliser correctement l'intégration sur  $r$  (avec une valeur de la constante de Langmuir qui peut être jusqu'à environ 1,4 fois plus grande que la valeur convergée si le nombre de pas en  $r$  est trop faible).

Le second exemple (figure 5.5(b)) correspond cette fois à un test sur le nombre de points ( $N_{\text{précess}}$ ,  $N_{\text{nut}}$  et  $N_{\text{rot}}$ ) nécessaire pour assurer la convergence dans l'intégration sur les angles d'Euler. Le calcul de la constante de Langmuir dans ce second test a été réalisé en considérant  $N_r = 100$ , et un nombre de pas variant de 20 à 120 pour les angles de précession et rotation propre, et de 11 à 61 pour l'angle de nutation. Les résultats obtenus indiquent alors que la convergence du calcul de la constante de Langmuir est en fait obtenue très rapidement puisque  $20 \times 20 \times 11$  pas (c'est-à-dire premier point sur la figure 5.5(b)) sont suffisants pour réaliser correctement l'intégration sur les angles d'Euler.

Des tests du même genre ont été réalisés pour chacun des calculs entrepris par la suite et ont donné à chaque fois des conclusions similaires, à savoir que la convergence pour l'intégration sur les angles d'Euler ne nécessite qu'un nombre limité de pas pour chaque angle (typiquement  $20 \times 20 \times 11$  calculs), et un nombre assez conséquent de pas pour l'intégration sur  $r$  (typiquement de 100 à 200 pas selon la molécule et le modèle d'interaction considérés).

### 5.2.2 Fractions d'occupation calculées

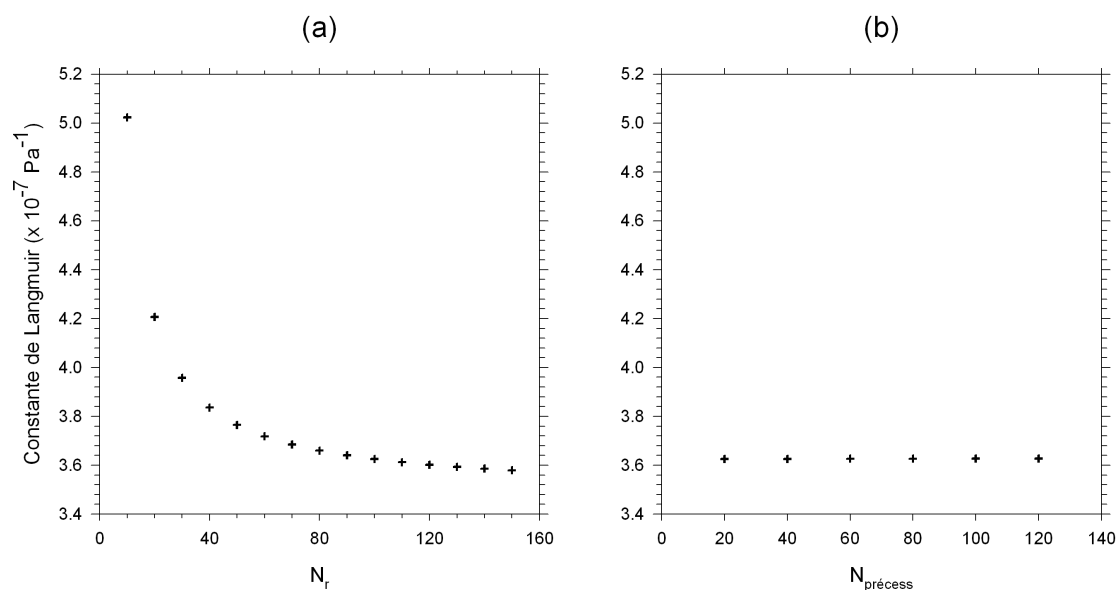
Les valeurs des fractions d'occupation  $y_K$  obtenues avec les différents modèles considérés dans cette étude sont données dans les tableaux 5.3 (petite cage) et 5.4 (grande cage) pour le clathrate de CH<sub>4</sub> et dans les tableaux 5.5 (petite cage) et 5.6 (grande cage) pour le clathrate de CO<sub>2</sub>. On notera que dans ces tableaux nous avons également reporté les valeurs calculées des constantes de Langmuir  $C_K$ .

La lecture de cet ensemble de résultats peut se faire de deux façons : horizontalement, c'est-à-dire que pour un modèle d'interaction donné, nous avons reporté dans les tableaux les valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  obtenues en prenant en compte de plus en plus de molécules d'eau dans les calculs (1 couche, 2 couches, ..., jusqu'à 4 couches avec les termes de correction prenant en compte de manière globale l'ensemble des molécules d'eau au-delà de la 4ème couche) ; verticalement, c'est-à-dire que pour un même nombre de couches d'eau prises en compte, les résultats sont comparés pour différents types de modèles d'interaction.

À titre d'exemple pour la lecture horizontale de ces tableaux, considérons tout d'abord le cas d'un clathrate de CH<sub>4</sub> pur (petite cage) étudié à l'aide du modèle

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION

---



**Fig. 5.5** - Valeurs de la constante de Langmuir obtenues pour un clathrate de méthane pur de structure I pour lequel les interactions  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  sont représentées par le modèle  $\text{KS-CH}_4^{(3)}$ , en fonction du nombre de pas ( $N_r$ ) considérés pour échantillonner l'espace entre 0 et  $r_{\text{max}}$  (a), ou en fonction du nombre de pas ( $N_{\text{précess}}$ ,  $N_{\text{nut}}$  et  $N_{\text{rot}}$ ) considérés pour l'échantillonnage des angles d'Euler (b). Pour déterminer  $N_r$ , nous avons imposé  $N_{\text{précess}}=N_{\text{rot}}=20$  et  $N_{\text{nut}}=11$ . Le graphe (b) a été obtenu en faisant varier le nombre de pas selon l'angle de précession  $N_{\text{précess}}$  (et donc selon les deux autres angles :  $N_{\text{rot}} = N_{\text{precess}}$  et  $N_{\text{nut}} = 1 + N_{\text{precess}}/2$ ), pour un nombre de pas optimal selon  $r$   $N_r = 100$ .

**Tab. 5.3** - Valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  (en Pa<sup>-1</sup>) obtenues avec les différents modèles considérés, pour des petites cages de clathrates purs de CH<sub>4</sub> de structure I. Les résultats présentés dans la dernière colonne correspondent aux valeurs obtenues en considérant les termes correctifs sur les interactions de dispersion-répulsion et électrostatiques.

Modèle		1 couche	2 couches	3 couches	4 couches	4 couches avec correction
PP-CH <sub>4</sub>	$C_K$	1,4609.10 <sup>-6</sup>	3,2129.10 <sup>-6</sup>	4,9589.10 <sup>-6</sup>	6,5194.10 <sup>-6</sup>	7,6763.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	78,6 %	89,0 %	92,6 %	94,3 %	95,1 %
KS-CH <sub>4</sub> <sup>(4)</sup>	$C_K$	3,7757.10 <sup>-7</sup>	6,6506.10 <sup>-7</sup>	9,0359.10 <sup>-7</sup>	1,0930.10 <sup>-6</sup>	1,2173.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	48,8 %	62,6 %	69,5 %	73,4 %	75,4 %
KS-CH <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>	$C_K$	3,1817.10 <sup>-7</sup>	6,8275.10 <sup>-7</sup>	1,0623.10 <sup>-6</sup>	1,4231.10 <sup>-6</sup>	1,7539.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	44,5 %	63,3 %	72,8 %	78,2 %	81,6 %
KS-CH <sub>4</sub> <sup>(2)</sup>	$C_K$	3,6251.10 <sup>-7</sup>	7,5371.10 <sup>-7</sup>	1,1502.10 <sup>-6</sup>	1,5205.10 <sup>-6</sup>	1,8555.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	47,8 %	65,5 %	74,4 %	79,3 %	82,4 %
KS-CH <sub>4</sub> <sup>(3)</sup>	$C_K$	3,1831.10 <sup>-7</sup>	6,8540.10 <sup>-7</sup>	1,0666.10 <sup>-6</sup>	1,4286.10 <sup>-6</sup>	1,7600.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	44,5 %	63,3 %	72,9 %	78,3 %	81,6 %
SD-CH <sub>4</sub>	$C_K$	6,0507.10 <sup>-7</sup>	1,3248.10 <sup>-6</sup>	2,0689.10 <sup>-6</sup>	2,7675.10 <sup>-6</sup>	3,3932.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	60,4 %	77,0 %	83,9 %	87,5 %	89,5 %

KS-CH<sub>4</sub><sup>(3)</sup> (5ème ligne du tableau 5.3). Les résultats de nos calculs montrent que la valeur de la constante de Langmuir est multipliée par plus d'un facteur 4 lorsque le nombre de couches de molécules d'eau pris en compte passe d'une couche à 4 couches. Cette valeur de  $C_K$  est encore multipliée par 1,2 lorsqu'on ajoute les termes correctifs représentant l'ensemble des molécules d'eau au-delà de la 4ème couche. On notera que la correction porte essentiellement sur le terme de dispersion-répulsion, celle sur le terme électrostatique étant quasiment nulle pour des questions de symétrie. Ce qui est cependant plus marquant par rapport au cadre de cette étude, c'est que la fraction d'occupation (qui correspond en fait à l'observable dans nos études) passe de 47,8 % à 82,4 % lorsqu'on augmente le nombre de molécules d'eau prises en compte dans les calculs. Des variations encore plus spectaculaires sont obtenues pour le clathrate de CO<sub>2</sub> (avec le modèle KS-CO<sub>2</sub>, similaire au modèle KS-CH<sub>4</sub><sup>(3)</sup>, toujours pour une occupation des petites cages, 1ère ligne du tableau 5.5) puisque  $y_K$  passe de 25,2 % lorsqu'on ne prend en compte qu'une seule couche de molécules d'eau dans les calculs de l'énergie d'interaction hôte-clathrate à 73,2 % lorsque toutes les molécules d'eau du clathrate sont prises en compte (soit une multiplication par un

5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION

**Tab. 5.4** - Valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  (en  $\text{Pa}^{-1}$ ) obtenues avec les différents modèles considérés, pour des grandes cages de clathrates purs de  $\text{CH}_4$  de structure I. Les résultats présentés dans la dernière colonne correspondent aux valeurs obtenues en considérant les termes correctifs sur les interactions de dispersion-répulsion et électrostatiques.

Modèle		1 couche	2 couches	3 couches	4 couches	4 couches avec correction
PP- $\text{CH}_4$	$C_K$	$7,6929.10^{-6}$	$1,4936.10^{-5}$	$2,2662.10^{-5}$	$2,8743.10^{-5}$	$3,2597.10^{-5}$
	$y_K$	95,1 %	97,4 %	98,3 %	98,6 %	98,8 %
KS- $\text{CH}_4^{(4)}$	$C_K$	$1,1671.10^{-6}$	$1,8788.10^{-6}$	$2,5209.10^{-6}$	$2,9731.10^{-6}$	$3,2304.10^{-6}$
	$y_K$	74,6 %	82,6 %	86,4 %	88,2 %	89,1 %
KS- $\text{CH}_4^{(1)}$	$C_K$	$1,7425.10^{-6}$	$3,4036.10^{-6}$	$5,2912.10^{-6}$	$6,8891.10^{-6}$	$8,1245.10^{-6}$
	$y_K$	81,5 %	89,6 %	93,0 %	94,6 %	95,3 %
KS- $\text{CH}_4^{(2)}$	$C_K$	$1,6031.10^{-6}$	$3,0001.10^{-6}$	$4,5290.10^{-6}$	$5,7917.10^{-6}$	$6,7520.10^{-6}$
	$y_K$	80,2 %	88,3 %	91,9 %	93,6 %	94,4 %
KS- $\text{CH}_4^{(3)}$	$C_K$	$1,6293.10^{-6}$	$3,1455.10^{-6}$	$4,8404.10^{-6}$	$6,2618.10^{-6}$	$7,3530.10^{-6}$
	$y_K$	80,4 %	88,8 %	92,4 %	94,0 %	94,9 %
SD- $\text{CH}_4$	$C_K$	$3,5570.10^{-6}$	$6,9349.10^{-6}$	$1,0682.10^{-5}$	$1,3791.10^{-5}$	$1,6135.10^{-5}$
	$y_K$	90,0 %	94,6 %	96,4 %	97,2 %	97,6 %

facteur 3 de la fraction d'occupation!). Des résultats similaires, même s'ils ne sont pas aussi frappants, sont obtenus pour tous les autres cas considérés ici, avec des valeurs des fractions d'occupation qui varient considérablement avec le nombre de molécules d'eau prises en compte.

La conclusion de cette lecture horizontale de nos tableaux est qu'il est clairement indispensable de prendre en compte un très grand nombre de molécules d'eau pour le calcul des fractions d'occupation lorsqu'on utilise des modèles d'interaction basés sur des calculs atomes-atomes.

La lecture verticale de ces mêmes tableaux (en particulier pour la dernière colonne qui donne les résultats les plus fiables en terme de nombre de molécules d'eau considérées) montre de plus que les valeurs de  $C_K$ , et donc de  $y_K$ , peuvent différer notablement selon le type de modèle d'interaction choisi. Typiquement, pour un clathrate de  $\text{CH}_4$  pur (avec occupation des grandes cages, dernière colonne du tableau 5.4) par exemple, la valeur de  $y_K$  passe de  $y_K = 89.1$  % avec le modèle KS- $\text{CH}_4^{(4)}$  à



**Tab. 5.5** - Valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  (en Pa<sup>-1</sup>) obtenues avec les différents modèles considérés, pour des petites cages de clathrates purs de CO<sub>2</sub> de structure I. Les résultats présentés dans la dernière colonne correspondent aux valeurs obtenues en considérant les termes correctifs sur les interactions de dispersion-répulsion et électrostatiques.

Modèle		1 couche	2 couches	3 couches	4 couches	4 couches avec correction
KS-CO <sub>2</sub>	$C_K$	3,1635.10 <sup>-7</sup>	8,3285.10 <sup>-7</sup>	1,4553.10 <sup>-6</sup>	2,1021.10 <sup>-6</sup>	2,5677.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	25,2 %	47,0 %	60,7 %	69,1 %	73,2 %
SD-CO <sub>2</sub>	$C_K$	3,1236.10 <sup>-6</sup>	9,2936.10 <sup>-6</sup>	1,6798.10 <sup>-5</sup>	2,4652.10 <sup>-5</sup>	3,0352.10 <sup>-5</sup>
	$y_K$	76,9 %	90,8 %	94,7 %	96,3 %	97,0 %

**Tab. 5.6** - Valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  (en Pa<sup>-1</sup>) obtenues avec les différents modèles considérés, pour des grandes cages de clathrates purs de CO<sub>2</sub> de structure I. Les résultats présentés dans la dernière colonne correspondent aux valeurs obtenues en considérant les termes correctifs sur les interactions de dispersion-répulsion et électrostatiques.

Modèle		1 couche	2 couches	3 couches	4 couches	4 couches avec correction
KS-CO <sub>2</sub>	$C_K$	6,2343.10 <sup>-7</sup>	1,2316.10 <sup>-6</sup>	1,8188.10 <sup>-6</sup>	2,3874.10 <sup>-6</sup>	2,7851.10 <sup>-6</sup>
	$y_K$	39,9 %	56,7 %	65,9 %	71,7 %	74,8 %
SD-CO <sub>2</sub>	$C_K$	1,0330.10 <sup>-5</sup>	2,2742.10 <sup>-5</sup>	3,5415.10 <sup>-5</sup>	4,7286.10 <sup>-5</sup>	5,5504.10 <sup>-5</sup>
	$y_K$	91,7 %	96,08 %	97,4 %	98,1 %	98,3 %

$y_K = 98.8$  % avec le modèle PP-CH<sub>4</sub>. Pour un clathrate pur de CO<sub>2</sub> (occupation des grandes cages, dernière colonne du tableau 5.6)  $y_K$  passe de 74,8 % avec le modèle KS-CO<sub>2</sub> à 98,3 % avec le modèle SD-CO<sub>2</sub>.

On notera néanmoins que les variations dans les valeurs de  $y_K$  selon le modèle considéré (lecture verticale des tableaux) sont moins conséquentes que celles obtenues en changeant le nombre de molécules d'eau prises en compte dans les calculs (lecture horizontale des tableaux). Ceci signifie que lorsqu'on calcule des fractions d'occupation sur la base d'interactions atome-atome, il est très certainement plus important de bien faire converger le calcul des interactions hôte-clathrate que de raffiner les modèles d'interaction. En d'autres termes, une approche classique basée sur des paramètres plus ou moins "empiriques" mais permettant de prendre en compte un maximum de couches d'eau dans le calcul des interactions est sûrement tout aussi fiable qu'une approche quantique très précise mais n'incluant qu'un nombre restreint de molécules d'eau.

Enfin, nous avons comparé les résultats les plus précis obtenus pour chaque type de cage (petite ou grande) de chaque type de clathrate donné (CH<sub>4</sub> pur ou CO<sub>2</sub>

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION

---

pur) (c'est-à-dire les résultats correspondant à la dernière colonne de chacun des tableaux 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6) aux valeurs de  $f_K$  et  $C_K$  obtenues en calculant les interactions hôte-clathrate à l'aide du potentiel de Kihara moyenné sphériquement, utilisé avec les paramètres de Kihara proposés par Parrish & Prausnitz (1972) (voir tableau 4.9). Toutes les valeurs correspondant à ces calculs sont présentées dans les tableaux 5.7 et 5.8, respectivement pour les clathrates de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ . Les résultats reportés dans ces tableaux pour les modèles atome-atome étant issus des calculs les plus précis (en terme de nombre de molécules d'eau considérées dans les calculs), il est raisonnable de penser qu'ils donnent un intervalle de fiabilité crédible pour les valeurs de  $C_K$  et  $f_K$ . Il est par conséquent rassurant pour toutes nos études antérieures de constater que les valeurs obtenues avec le potentiel moyenné sont dans tous les cas étudiés ici, comprises dans cet intervalle. Cette comparaison entre différentes approches montre qu'un modèle simplifié, utilisant des paramètres bien ajustés pour rendre compte des données expérimentales obtenues pour les clathrates purs, peut s'avérer *in fine* tout aussi fiable que des modèles bien plus compliqués et coûteux en temps de calcul. On notera cependant que seule une comparaison avec des résultats expérimentaux pourrait permettre de déterminer quel modèle est le plus fiable pour nos études sur les clathrates.

Il existe justement quelques résultats expérimentaux dans la littérature qui pourraient nous permettre de discuter de la fiabilité des modèles utilisés dans ce manuscrit pour décrire les interactions hôte-clathrate. Ces résultats concernent en particulier le clathrate de méthane pur, pour lequel les taux d'occupation ont été obtenus en utilisant la spectroscopie Raman (Sum et al, 1997 ; Uchida et al., 1999), en fonction de la pression. Malheureusement, les données expérimentales sont incompatibles entre elles pour les petites cages, et à défaut de pouvoir juger la validité de ces résultats, nous les avons tous reportés sur la figure 5.6 avec les points issus de nos calculs pour un clathrate de méthane pur, à 273 K, et en utilisant les différents modèles d'interaction détaillés ci-dessus et la méthode de calcul prenant en compte l'ensemble des molécules d'eau du clathrate. Les figures correspondantes, qui représentent la fraction d'occupation des petites et des grandes cages pour un clathrate de méthane pur en fonction de la pression, montrent clairement que les différents modèles utilisés dans notre étude donnent des résultats compatibles avec les points expérimentaux et leurs barres d'erreur. Un examen plus attentif de ces résultats permet cependant de dire que le modèle PP- $\text{CH}_4$  est sans doute le plus mauvais des 5 modèles considérés ici, car il donne dans tous les cas des fractions d'occupation supérieures aux mesures expérimentales. Il est plus difficile de discuter la validité des autres modèles, puisque le modèle KS- $\text{CH}_4^{(4)}$  semble donner de très bons résultats aux pressions les plus basses pour les petites cages, mais apparaît plus mauvais aux hautes pressions. De plus, il donne des résultats assez éloignés des valeurs expérimentales pour les grandes cages. Les autres modèles KS- $\text{CH}_4^{(1)}$ , KS- $\text{CH}_4^{(2)}$  et KS- $\text{CH}_4^{(3)}$  apparaissent au contraire très bons pour les grandes cages, et un peu moins performants dans la comparaison avec les résultats expérimentaux pour les petites cages. On notera que les résultats obtenus avec le modèle simplifié utilisé dans les applications, présenté aux chapitres 3 et 4 (c'est-à-dire le modèle basé sur un potentiel de Kihara moyenné

**Tab. 5.7** - Comparaison entre les meilleurs résultats présentés dans les tableaux 5.3 et 5.4 (résultats correspondant à la prise en compte dans les calculs d'interactions de 4 couches de molécules d'eau, plus les corrections dues aux molécules d'eau situées au-delà de  $r_c$ ), et les valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  (en  $\text{Pa}^{-1}$ ) obtenues pour les petites et les grandes cages d'un clathrate pur de  $\text{CH}_4$  de structure I en utilisant le potentiel de Kihara moyenné sphériquement avec les paramètres de Parrish & Prausnitz (1972) (voir tableau 4.9).

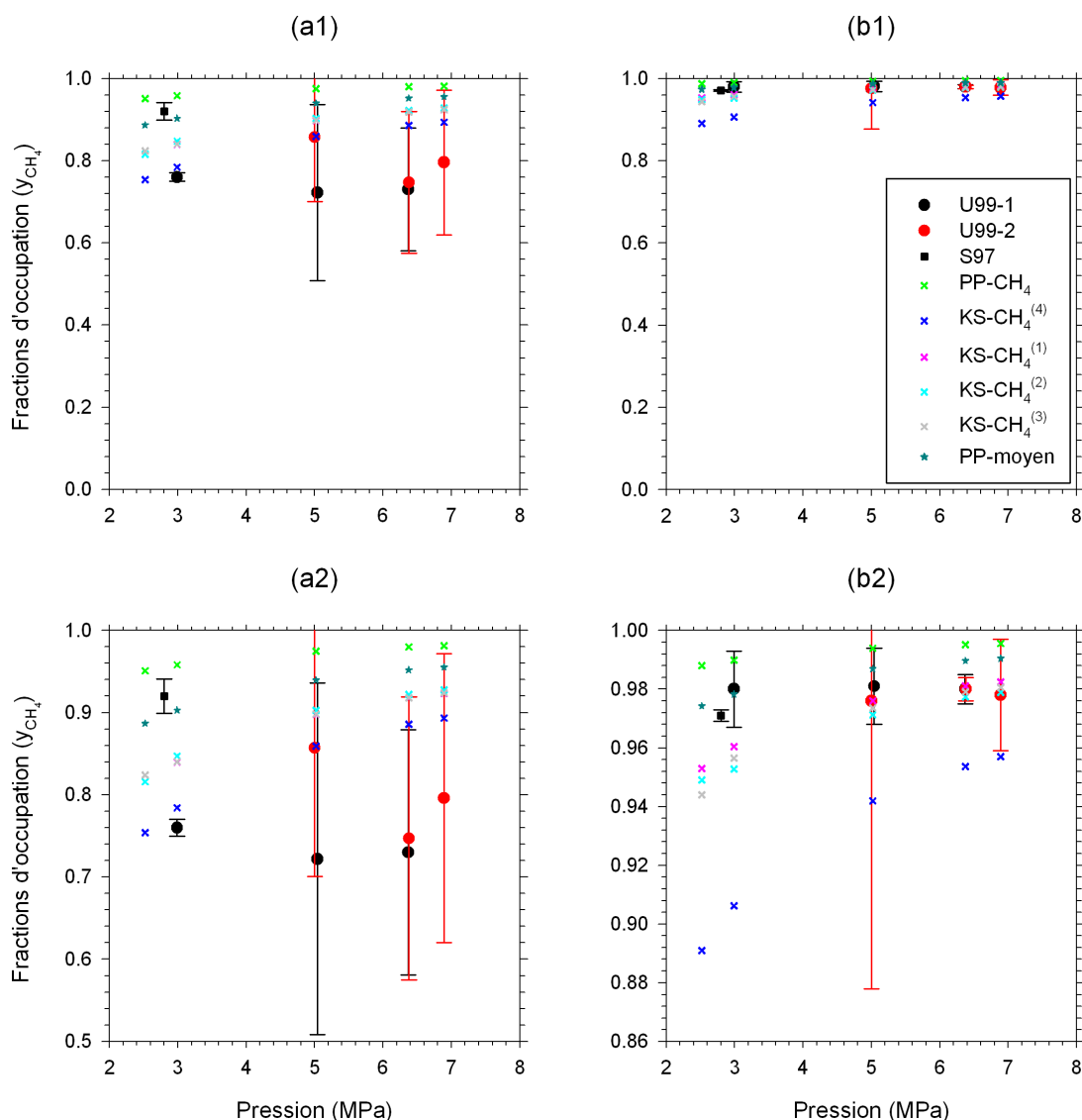
	Modèle		Petites cages	Grandes cages
4 couches avec correction	PP- $\text{CH}_4$	$C_K$	$7,6763.10^{-6}$	$3,2597.10^{-5}$
		$y_K$	95,1 %	98,8 %
	KS- $\text{CH}_4^{(4)}$	$C_K$	$1,2173.10^{-6}$	$3,2304.10^{-6}$
		$y_K$	75,4 %	89,1 %
	KS- $\text{CH}_4^{(1)}$	$C_K$	$1,7539.10^{-6}$	$8,1245.10^{-6}$
		$y_K$	81,6 %	95,3 %
	KS- $\text{CH}_4^{(2)}$	$C_K$	$1,8555.10^{-6}$	$6,7520.10^{-6}$
		$y_K$	82,4 %	94,4 %
	KS- $\text{CH}_4^{(3)}$	$C_K$	$1,7600.10^{-6}$	$7,3530.10^{-6}$
		$y_K$	81,6 %	94,9 %
	SD- $\text{CH}_4$	$C_K$	$3,3932.10^{-6}$	$1,6135.10^{-5}$
		$y_K$	89,5 %	97,6 %
Potentiel		$C_K$	$3,1142.10^{-6}$	$1,5054.10^{-5}$
moyenné		$y_K$	88,7 %	97,4 %

sphériquement et utilisant les paramètres de Parrish & Prausnitz, 1972 - dénoté PP-moyen sur la figure) sont eux aussi comparables aux données expérimentales.

### 5.3 Application à Mars

L'étude que nous venons de développer ayant montré que la précision de la méthode de calcul des interactions hôte-clathrate peut avoir une influence très sensible sur la valeur des abondances relatives calculées, nous avons voulu quantifier cette influence dans un cas réel. Pour cela, nous avons choisi de reconsidérer le cas des clathrates Martiens précédemment étudié avec l'approche simplifiée présentée au chapitre 3 de ce manuscrit. On rappelle que les résultats correspondants ont été détaillés au chapitre 4 et dans Swindle et al. (2009).

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION



**Fig. 5.6** - Comparaison de fractions d'occupation théoriques (obtenues à partir des différents modèles que nous avons étudiés) avec des données expérimentales, pour des petites cages (a) et des grandes cages (b), dans le cas d'un clathrate de méthane pur. Les fractions d'occupation sont représentées en fonction de la pression. Les résultats expérimentaux proviennent de Uchida et al. (1999) et de Sum et al. (1997). Les points noirs représentent les fractions d'occupation mesurées par Uchida et al. à 273,6 K (U99-1), et les points rouges correspondent à une température de 273,8 K (U99-2). Les carrés noirs représentent les fractions d'occupation mesurées par Sum et al. à 273,6 K (S97). Les résultats théoriques sont représentés par des croix. En vert, les résultats obtenus en utilisant le modèle PP-CH<sub>4</sub>, en bleu, ceux obtenus à partir de KS-CH<sub>4</sub><sup>(4)</sup>, en rose, ceux obtenus à partir de KS-CH<sub>4</sub><sup>(1)</sup>, en cyan, ceux obtenus à partir de KS-CH<sub>4</sub><sup>(2)</sup>, et en gris, ceux obtenus à partir de KS-CH<sub>4</sub><sup>(3)</sup>. Les étoiles correspondent aux résultats obtenus à partir du potentiel de Kihara moyenné sphériquement utilisé avec les paramètres de Parrish & Prausnitz (1972 - dénoté ici PP-moyen). Pour plus de clarté, les graphes (a2) et (b2) correspondent à un agrandissement des graphes (a1) et (b1)

**Tab. 5.8** - Comparaison entre les meilleurs résultats présentés dans les tableaux 5.5 et 5.6 (résultats correspondant à la prise en compte dans les calculs d'interactions de 4 couches de molécules d'eau, plus les corrections dues aux molécules d'eau situées au-delà de  $r_c$ ), et les valeurs de  $y_K$  et  $C_K$  (en  $\text{Pa}^{-1}$ ) obtenues pour les petites et les grandes cages d'un clathrate pur de  $\text{CO}_2$  de structure I en utilisant le potentiel de Kihara moyenné sphériquement avec les paramètres de Parrish & Prausnitz (1972) (voir tableau 4.9).

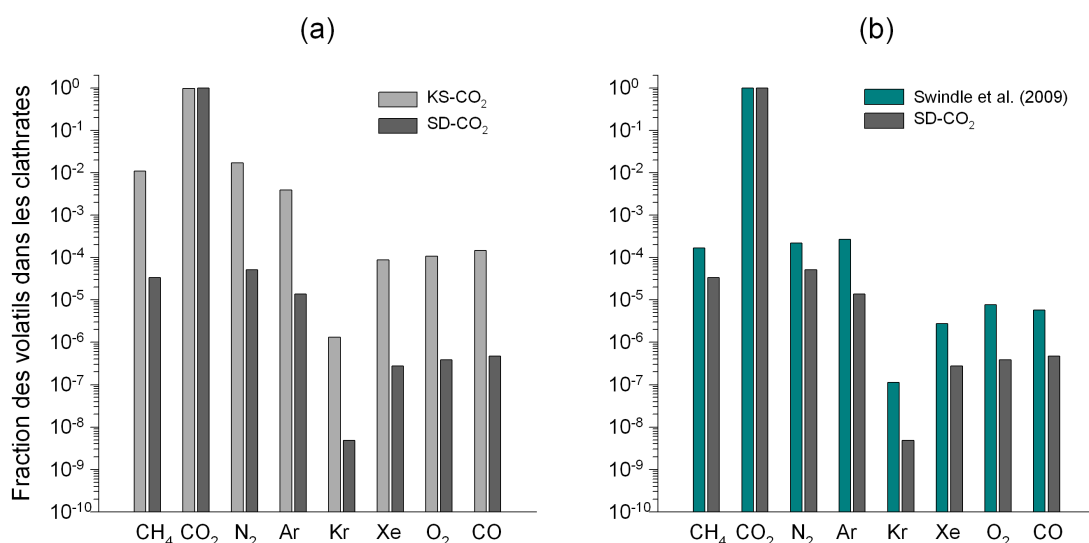
	Modèle		Petites cages	Grandes cages
4 couches avec correction	KS-CO <sub>2</sub>	$C_K$	$2,5677.10^{-6}$	$2,7851.10^{-6}$
		$y_K$	73,2 %	74,8 %
	SD-CO <sub>2</sub>	$C_K$	$3,0352.10^{-5}$	$5,5504.10^{-5}$
		$y_K$	97,0 %	98,3 %
Potentiel		$C_K$	$3,9194.10^{-6}$	$4,1994.10^{-5}$
moyenné		$y_K$	80,6 %	97,8 %

Dans cette application à Mars, nous avons considéré une phase gaz qui contient comme espèce très majoritaire  $\text{CO}_2$ , et comme autres espèces  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ , et  $\text{Xe}$ .

Si pour toutes les espèces minoritaires, on peut dans une première approximation penser qu'un calcul simplifié des interactions hôte-clathrate avec le modèle de potentiel Kihara moyenné devrait suffire (modèle utilisé dans Swindle et al., 2009), il paraît raisonnable que l'interaction  $\text{CO}_2$ -clathrate soit calculée de la façon la plus précise possible. Ainsi, pour calculer cette interaction  $\text{CO}_2$ -clathrate, nous avons utilisé l'approche qui consiste à prendre en compte dans le calcul des interactions une infinité de molécules d'eau (4 couches de molécules prises en compte explicitement et toutes les autres molécules au-delà de la 4ème couche représentées par une distribution continue). Deux jeux de paramètres différents ont également été utilisés, issus soit du modèle KS-CO<sub>2</sub> (Klauda & Sandler, 2002 ; 2003), soit du modèle SD-CO<sub>2</sub> (Sun & Duan, 2005). Les résultats des calculs des abondances relatives dans des clathrates pour les différents gaz considérés dans cette étude sont donnés dans le tableau 5.9. On notera que nous n'avons considéré ici que le cas d'une faible abondance de  $\text{CH}_4$  dans la phase gaz ( $x_K=1.10^{-3}$ ).

Afin de faciliter la lecture de ces résultats, nous les avons également présentés sous forme d'un graphe en bâtons qui représente (en échelle logarithmique) la fraction dans le clathrate de chacun des volatils considérés (on rappelle que la somme totale de toutes les fractions est égale 1) selon le modèle choisi pour représenter l'interaction hôte-clathrate (figure 5.7(a)). Cette double présentation des résultats (tableau et graphe) permet de mettre immédiatement en évidence l'influence du choix du modèle d'interaction. En effet, si à première vue la fraction d'occupation calculée pour l'espèce ultra-majoritaire dans le clathrate ( $\text{CO}_2$ ) ne semble pas dépendre dras-

## 5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION



**Fig. 5.7** - Abondances relatives  $f_K$  des différents éléments piégés dans un clathrate mixte formé à partir d'une phase gazeuse contenant 0,1 % de CH<sub>4</sub>, 95,6 % de CO<sub>2</sub>, 2,72 % de N<sub>2</sub>, 1,61 % d'Ar,  $2,01 \cdot 10^{-5}$  % de Kr,  $8,03 \cdot 10^{-6}$  % de Xe,  $1,31 \cdot 10^{-1}$  % d'O<sub>2</sub> et  $7,03 \cdot 10^{-2}$  % de CO. Les résultats obtenus à partir des modèles KS-CO<sub>2</sub> et SD-CO<sub>2</sub> sont comparés sur le graphe (a). Le graphe (b) présente une comparaison entre les résultats donnés dans Swindle et al. (2009) et ceux déterminés à partir du modèle SD-CO<sub>2</sub>

tiquement du modèle choisi, il apparaît clairement que le choix du modèle influence grandement les fractions d'occupation des espèces minoritaires. Or, notre choix de modèles d'interaction s'étant restreint à considérer deux modèles différents pour CO<sub>2</sub> seulement, toutes les différences observées sur les espèces minoritaires proviennent en fait de la différence obtenue entre ces deux modèles sur la valeur  $f_K$  de l'espèce majoritaire (CO<sub>2</sub>). Un examen plus attentif montre qu'effectivement la valeur de  $f_K$  passe de 0,9674607 avec le modèle KS-CO<sub>2</sub> à la valeur  $f_K = 0,9998999$  pour le modèle SD-CO<sub>2</sub>. Ce sont ces variations de la valeur de  $f_K$  au deuxième chiffre après la virgule qui affectent les fractions des espèces minoritaires qui se retrouvent alors toutes un peu mieux piégées dans les clathrates lorsque CO<sub>2</sub> y est moins abondant (modèle KS-CO<sub>2</sub>) et inversement (modèle SD-CO<sub>2</sub>).

Le tableau 5.9 rappelle également les résultats donnés dans l'article de Swindle et al. (2009) obtenus en utilisant un modèle simplifié pour décrire les interactions CO<sub>2</sub>-clathrate. En regardant tout d'abord ce qui concerne l'espèce majoritaire, la lecture de ce tableau montre clairement que, pour CO<sub>2</sub>, la valeur de  $f_K$  calculée avec le modèle KS-CO<sub>2</sub> est très différente des valeurs obtenues avec les deux autres modèles (Swindle et al., SD-CO<sub>2</sub>). Le modèle utilisé dans Swindle et al. (2009) étant un modèle dont les paramètres ont été ajustés directement sur des résultats expérimentaux, il est tentant de conclure que le modèle SD-CO<sub>2</sub>, qui donne des résultats similaires et qui, conceptuellement, est un modèle atome-atome plus sophistiqué, est meilleur que le modèle KS-CO<sub>2</sub>. Mais il est évident que seule la comparaison avec la mesure directe des abondances relatives dans les conditions de nos calculs permettrait de trancher sur la validité des différents modèles considérés ici. Cependant, même si les

modèles Swindle et al. et SD-CO<sub>2</sub> donnent des résultats très similaires pour CO<sub>2</sub>, l'utilisation de l'un ou l'autre de ces modèles conduit encore à des différences notables en ce qui concerne les abondances calculées des espèces minoritaires, comme l'indique le graphe de la figure 5.7(b).

Les variations assez fortes obtenues dans les différentes valeurs des abondances  $f_K$  se traduisent alors par des rapports d'abondances qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur selon l'espèce minoritaire considérée, comme le montre la dernière colonne du tableau 5.9. Néanmoins, quel que soit le modèle utilisé, nos calculs montrent que CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et Ar sont peu piégés dans les clathrates Martiens avec des rapports d'abondance qui restent toujours largement inférieurs à l'unité. Xe est de même toujours très fortement piégé par rapport à la phase gaz, quel que soit le modèle utilisé, bien que les valeurs calculées de son rapport d'abondances varient considérablement d'un modèle à l'autre. La situation est par contre plus problématique pour CH<sub>4</sub> et Kr, qui, selon le modèle utilisé, ont un rapport d'abondances inférieur ou supérieur à un, c'est-à-dire que la conclusion sur le piégeage de ces deux espèces dépend fortement du modèle utilisé. Cette incertitude sur la conclusion de notre étude pourrait (peut-être) être levée en utilisant des modèles plus sophistiqués pour décrire l'interaction entre ces deux espèces et les molécules d'eau, ce qui constituera l'une des suites les plus immédiates de ce travail de thèse.

5. INFLUENCE DU DEGRÉ DE PRÉCISION DES CALCULS SUR LES VALEURS DES FRACTIONS D'OCCUPATION

---

**Tab. 5.9** - Abondances relatives de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ ,  $Ar$  dans la phase gaz initiale ( $x_K$ ) et dans les clathrates Martiens ( $f_K$ ). Ces valeurs, ainsi que les rapports d'abondances correspondent à une pression moyenne de 7 mbar, et donc à une température de 152,9 K (d'après les courbes de dissociation).

Espèces	Modèles	$x_K$	$f_K$	$f_K/x_K$
$CH_4$	S09	$1.10^{-3}$	$1,66.10^{-4}$	0,166
	KS-CO <sub>2</sub>		$1,10.10^{-2}$	10
	SD-CO <sub>2</sub>		$3,34.10^{-5}$	$3,34.10^{-2}$
$CO_2$	S09	0,956	0,9993266	1,0453207
	KS-CO <sub>2</sub>		0,9674607	1,0119882
	SD-CO <sub>2</sub>		0,9998999	1,0459204
$N_2$	S09	$2,72.10^{-2}$	$2,20.10^{-4}$	$0,81.10^{-2}$
	KS-CO <sub>2</sub>		$1,72.10^{-2}$	0,63
	SD-CO <sub>2</sub>		$5,17.10^{-5}$	$1,90.10^{-3}$
$Ar$	S09	$1,61.10^{-2}$	$2,71.10^{-4}$	$1,68.10^{-2}$
	KS-CO <sub>2</sub>		$3,94.10^{-3}$	0,24
	SD-CO <sub>2</sub>		$1,39.10^{-5}$	$8,63.10^{-4}$
$Kr$	S09	$2,01.10^{-7}$	$1,14.10^{-7}$	0,569
	KS-CO <sub>2</sub>		$1,31.10^{-6}$	6,52
	SD-CO <sub>2</sub>		$4,84.10^{-9}$	$2,41.10^{-2}$
$Xe$	S09	$8,03.10^{-8}$	$2,75.10^{-6}$	34,29
	KS-CO <sub>2</sub>		$8,69.10^{-5}$	1082
	SD-CO <sub>2</sub>		$2,76.10^{-7}$	3,44
$O_2$	S09	$1,31.10^{-3}$	$7,65.10^{-6}$	$0,59.10^{-2}$
	KS-CO <sub>2</sub>		$1,08.10^{-4}$	$8,24.10^{-2}$
	SD-CO <sub>2</sub>		$3,83.10^{-7}$	$2,92.10^{-4}$
$CO$	S09	$7,03.10^{-4}$	$5,68.10^{-6}$	$0,78 \times 10^{-2}$
	KS-CO <sub>2</sub>		$1,45.10^{-4}$	0,21
	SD-CO <sub>2</sub>		$4,69.10^{-7}$	$6,67.10^{-4}$



# Chapitre 6

## Conclusions et perspectives

Dans ce mémoire, j'ai présenté une étude théorique du piégeage des volatils dans les clathrates pouvant exister dans le système solaire, avec des applications plus spécifiques à Titan et Mars. Cette étude a reposé à la fois sur une approche statistique du phénomène de piégeage d'espèces gazeuses par la matrice de glace constituant le clathrate et sur des calculs à l'échelle moléculaire des interactions entre hôtes et molécules d'eau. Ce travail s'est inscrit dans le développement d'une nouvelle thématique au sein de l'Institut UTINAM et il a été fortement motivé par de nombreuses et fructueuses discussions entre physiciens et astrophysiciens.

Mon travail de thèse s'est naturellement scindé en deux axes complémentaires : i) le calcul, par une approche statistique, des fractions d'occupation de différentes espèces gazeuses à l'intérieur de clathrates en utilisant une description simplifiée de l'interaction hôte-clathrate et ii) la même approche statistique reposant cette fois sur un calcul précis à l'échelle moléculaire des interactions. Alors que le premier de ces axes de recherche a donné lieu à des applications directes en astrophysique avec en particulier la caractérisation des clathrates sur Titan et Mars, le second axe correspond plutôt à l'éclairage que la physique moléculaire peut apporter sur la pertinence de certains calculs par ailleurs couramment effectués dans la communauté des scientifiques qui s'intéressent aux clathrates. Ce double aspect se retrouve dans les résultats obtenus qui sont de ce fait beaucoup plus nombreux dans le premier axe et ses applications (5 articles publiés), que dans le deuxième, où nous nous sommes pour l'instant limités à une étude de la sensibilité du calcul des fractions d'occupation en fonction de la méthode utilisée pour déterminer l'énergie d'interaction hôte-clathrate, avec une application à Mars (2 articles en cours de rédaction). Les résultats obtenus dans ce deuxième axe ont néanmoins permis de mettre en évidence le rôle fondamental de la méthode et des paramètres utilisés pour le calcul des interactions, et par conséquent la nécessité de s'appuyer sur des résultats expérimentaux pour valider l'approche théorique et les paramètres qu'elle utilise.

### Rappel des principaux résultats obtenus

- Ce travail s’est tout d’abord basé sur une approche semblable à celle développée par Parrish & Prausnitz (1972), utilisant le modèle statistique standard de van der Waals & Platteeuw (1959). Cette approche est à première vue similaire à celle proposée par Sloan (1998) dans le code désormais usuel appelé CSMHYD. Cependant, les limitations de ce code, en particulier dans le domaine des basses températures applicables aux atmosphères de Titan et des pôles de Mars, m’ont conduit à modifier significativement la manière d’obtenir les pressions de dissociation des différentes espèces prises en compte dans le mélange gazeux considéré, et à construire in fine mon propre code de calcul. Ce code de calcul a ensuite été appliqué aux espèces gazeuses présentes dans l’atmosphère de Titan et a permis de montrer que la présence de clathrates sur Titan peut expliquer le déficit en Xe et Kr qui a été constaté lors de la mission Cassini-Huygens.
- J’ai ensuite étudié de manière très détaillée l’influence sur ces résultats de deux ingrédients des calculs : les jeux de paramètres utilisés pour calculer les interactions hôtes-clathrates et les possibles variations de la taille des cages en fonction de la température et du type de molécule piégée. Mes travaux ont montré que, si les variations de la taille des cages n’ont pas besoin d’être connues avec précision dans la plupart des cas, il est par contre fondamental de disposer de paramètres d’interaction fiables (ajustés par exemple grâce à des résultats d’études expérimentales).
- Dans le cadre d’une collaboration internationale, nous avons proposé un scénario de formation de Titan qui repose sur l’accrétion de solides initialement formés dans la nébuleuse solaire. Pendant leur migration vers Saturne, et avant leur accrétion conduisant à la formation de Titan, ces solides ont rencontré des conditions de température et de pression suffisamment élevées pour perdre par sublimation la plus grande partie de CO et Ar, mais cependant suffisamment basses pour maintenir piégés CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, Kr et Xe. Alors que la perte de l’Ar peut s’expliquer par les conditions thermodynamiques rencontrées lors de la formation de Titan, l’absence de Xe et Kr dans l’atmosphère actuelle de ce satellite s’explique très bien par la présence des clathrates qui, selon les résultats des calculs effectués avec le code développé dans mon travail de thèse, piègent très fortement ces deux gaz rares sur Titan.
- J’ai ensuite considéré le cas de l’atmosphère de Mars, en me focalisant tout d’abord sur la problématique du méthane dont de faibles quantités ont été mesurées récemment sans en connaître précisément l’origine. Les résultats de mes calculs ont montré que la présence de clathrates sur Mars pouvait alors expliquer la faible quantité de méthane mesurée dans l’atmosphère, à condition que ces clathrates soient riches en méthane. Ceci suppose que ces clathrates sont (ou ont été) en contact avec une phase gaz riche en méthane qui pourrait

provenir par exemple d'une source souterraine.

- En collaboration avec T. Swindle et J.I. Lunine, nous avons proposé une méthode élégante permettant d'apporter un élément de preuve de la présence de clathrates sur Mars. Celle-ci repose sur la mesure du rapport Xe/Kr dans l'atmosphère de Mars dont toute variation saisonnière importante devrait faire suspecter indirectement l'existence de clathrates de CO<sub>2</sub>.
- La plupart des études réalisées dans la littérature reposent actuellement sur le modèle de van der Waals & Platteeuw dans lequel est introduite une méthode simple de calcul des interactions hôte-clathrate. Mes premiers travaux sur Titan ayant mis en évidence une dépendance forte des valeurs calculées des fractions d'occupation en fonction des paramètres de ces interactions, je me suis intéressée également, dans la dernière partie de cette thèse, à l'influence de la méthode de calcul de ces interactions. J'ai donc entrepris de calculer ces interactions à l'échelle moléculaire, à l'aide de modèles atome-atome. Mes calculs ont montré alors que cette approche, a priori plus précise que celle reposant sur les modèles moyennés comme auparavant, nécessite en fait de prendre en compte un grand nombre de molécules d'eau dans le calcul des interactions hôte-clathrate. En ce sens, un calcul classique de ces interactions reposant sur des paramètres plus ou moins "empiriques", obtenus à partir d'une bonne comparaison avec des données expérimentales, est sûrement tout aussi fiable qu'une approche très précise, quantique par exemple, mais n'incluant qu'un nombre restreint de molécules d'eau.

### Suites immédiates de ce travail et perspectives ouvertes

Bien que l'approche statistique utilisée dans une grande partie de ce travail repose sur des modèles d'interaction simplifiés, elle a montré suffisamment de fiabilité pour pouvoir être immédiatement utilisée pour l'étude des clathrates sur d'autres corps du système solaire où la présence de molécules d'eau est avérée. En particulier, Europe, Triton et Pluton vont être l'objet de nos prochains calculs.

En effet, la surface glacée d'Europe est radiolytiquement altérée par les bombardements d'électrons à haute énergie et d'ions, et photolytiquement modifiée par les photons ultraviolets. Les observations de *Galileo* et du télescope Hubble, combinées aux expériences en laboratoire suggèrent que ces réactions chimiques conduisent à la présence d'oxydants à la surface d'Europe, tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Hand et al. (2006) ont suggéré que, une fois produits, certains de ces composés pouvaient se retrouver piégés dans des clathrates, puis entraînés en profondeur à travers la couche de glace en raison d'impacts météoritiques réguliers ou de processus de re-surfage. Selon eux, les oxydants produits à la surface d'Europe et apportés à son océan souterrain pourraient ainsi favoriser l'émergence de la vie dans cet environ-

nement. Cependant, afin d'étudier l'apport d'oxydants à l'océan interne d'Europe, Hand et al. ont émis l'hypothèse que la composition des clathrates formés à la surface d'Europe était proportionnelle au taux de production de chaque oxydant. Or nos études de la formation de clathrates aux interfaces surface-atmosphère de Mars et de Titan ont montré qu'un fractionnement important pouvait se produire entre les espèces piégées. Par conséquent, nous nous proposons d'étudier plus en détails la composition des clathrates susceptibles d'être produits à la surface d'Europe, afin de savoir s'il est plausible ou non que les oxydants puissent être piégés dans les clathrates, puis apportés à l'océan interne.

Par ailleurs, Triton et Pluton sont deux objets dont les atmosphères présentent des compositions analogues et dominées par  $N_2$ ,  $CH_4$  et  $CO$ . Nous avons l'intention d'étudier plus en détails la composition de clathrates formés à la surface de Pluton et Charon pour déterminer s'il existe une corrélation entre les variations saisonnières de température à leur surface et les conditions de stabilité de ces clathrates. En effet, certaines augmentations de pression atmosphérique pourraient être imputées à la dissociation des clathrates. Par ailleurs, la possibilité d'un fractionnement entre la composition atmosphérique et celle des clathrates pourrait entraîner une variation de la composition de l'atmosphère en fonction des cycles de formation et de dissociation successifs de ces clathrates. Il sera également intéressant de regarder l'influence de la présence éventuelle de gaz rares dans l'atmosphère de Pluton et Triton sur la composition des clathrates formés à leur surface. Si le lien entre la composition atmosphérique de Pluton et celle des clathrates formés à sa surface est avéré, certaines prédictions pourront éventuellement être testées par les méthodes de sondages des atmosphères par le biais d'occultations d'étoiles, ou encore par les mesures de la composition atmosphérique qui seront réalisées en 2015 par la mission NASA New-Horizons (<http://pluto.jhuapl.edu/index.php>).

Par ailleurs, j'ai montré l'intérêt des approches à l'échelle moléculaire pour calculer les abondances relatives de différentes espèces dans les clathrates. Outre une bonne paramétrisation des interactions hôte-molécules d'eau, une telle approche nécessite sans doute de prendre en compte les interactions hôte-hôte dans le clathrate. Celles-ci sont malheureusement exclues d'emblée dans la théorie de van der Waals & Platteeuw, et leur prise en compte devrait donc nécessiter de nouveaux développements analytiques. Il est cependant possible de choisir une voie intermédiaire, qui repose sur l'approximation que chaque hôte est plongé dans un champ d'interaction moyen créé par toutes les autres espèces hôtes. On peut alors démontrer que ces interactions hôte-hôte moyennées n'apparaissent que comme un terme multiplicatif supplémentaire dans le calcul des constantes de Langmuir définies par la théorie de van der Waals & Platteeuw. La problématique se ramène alors à celle que nous avons développée dans le chapitre 5 de ce manuscrit, c'est-à-dire à l'étude détaillée du meilleur choix possible de paramètres et de méthodes pour calculer ces interactions hôte-hôte moyennées.

Une autre possibilité de faire un calcul précis consiste à s'affranchir complètement

de l'approche semi-analytique de van der Waals & Platteeuw et à utiliser les techniques de simulation numérique les plus modernes. Ainsi, la technique du Monte Carlo dans l'Ensemble Grand Canonique qui permet de simuler l'équilibre thermodynamique d'un système en contact avec une phase gaz pour un potentiel chimique donné, apparaît comme un outil privilégié pour obtenir les fractions d'occupation à l'intérieur d'un clathrate lorsque la phase gaz contient plusieurs espèces. En effet, le remplissage du clathrate par les différentes espèces présentes dans la phase gaz peut être obtenu directement comme résultat du calcul Monte Carlo Grand Canonique puisque celui-ci donnera le nombre de molécules de chaque espèce devant être présentes dans le clathrate à l'équilibre thermodynamique. L'acquisition de la maîtrise d'un tel outil numérique est en cours au laboratoire, et des premiers essais de calcul vont être bientôt effectués, dans le cadre du démarrage d'une nouvelle thèse.

La dynamique moléculaire est un autre outil numérique qui pourrait également être utilisé afin d'étudier la stabilité en pression et température d'un clathrate donné, issu par exemple des calculs Monte Carlo Grand Canonique évoqués ci-dessus. De plus, dans la mesure où cette technique de simulation permet de traiter la dynamique de toutes les molécules du système étudié, la dynamique moléculaire permettrait également de prendre en compte les déformations éventuelles des cages avec la taille de l'espèce hôte, la température et la pression.

Enfin, il est utile de noter que les approches développées dans mon travail de thèse ne sont pas exclusivement réduites aux atmosphères extra-terrestres. Elles peuvent tout à fait s'appliquer aux problématiques environnementales liées à la présence des clathrates sur notre planète Terre.

## 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

# Bibliographie

- Alavi, S., Dornan, P. & Woo, T. K. 'Determination of NMR Lineshape Anisotropy of Guest Molecules within Inclusion Complexes from Molecular Dynamics Simulations', *ChemPhysChem*, vol. 9, 911–919 (2008).
- Alibert, Y., Mordasini, C., Benz, W. & Winisdoerffer, C. 'Models of giant planet formation with migration and disc evolution', *Astronomy and Astrophysics*, vol. 434, 343–353 (2005).
- Alibert, Y. & Mousis, O. 'Formation of Titan in Saturn's subnebula : constraints from Huygens probe measurements', *Astronomy and Astrophysics*, vol. 465, 1051–1060 (2007).
- Allen, M. P. & Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, chapitre The Reaction Field Method, pages 162–163 (Oxford Science Publications, 1987).
- Bar-Nun, A. & Dimitrov, V. 'Methane on Mars : A product of H<sub>2</sub>O photolysis in the presence of CO', *Icarus*, vol. 181, 320–322 (2006).
- Belosludov, V. R., Inerbaev, T. M., Subbotin, O. S., Belosludov, R. V., Kudoh, J. & Kawazoe, Y. 'Thermal expansion and lattice distortion of clathrate hydrates of cubic structures I and II', *Journal of Supramolecular Chemistry*, vol. 2, 453 – 458 (2002).
- Bertie, J. E., Bates, F. E. & Hendricksen, D. K. 'The Far Infrared Spectra and X-Ray Powder Diffraction Patterns of the Structure I Hydrates of Cyclopropane and Ethylene Oxide at 100 K', *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 53, 71–75 (1975).
- Bertie, J. E. & Jacobs, S. M. 'Infrared spectra from 300 to 10 cm<sup>-1</sup> of structure II clathrate hydrates at 4.3 K', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, 4105–4113 (1978).
- Blunier, T., Chapellaz, J., Schwander, J., Stauffer, B. & Raynaud, D. 'Variations in methane concentration during the Holocene epoch', *Nature*, vol. 374, 46–49 (1995).
- Brook, E. J., Sowers, T. & Orchardo, J. 'Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110000 years', *Science*, vol. 273, 1087–1091 (1996).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Cailletet, L. & Bordet, R. 'Sur divers hydrates qui se forment par la pression et la détente', *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, vol. 1, 456–459 (1882).
- Chapellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J. M., Schwander, J. & Stauffer, B. 'Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr ago', *Nature*, vol. 366, 443–445 (1993).
- Chappellaz, J. A., Fung, I. Y. & Thompson, A. M. 'The atmospheric CH<sub>4</sub> increase since the Last Glacial Maximum : (1). Source estimates', *Tellus*, vol. 45B, 228–241 (1993).
- Chastain, B. K. & Chevrier, V. 'Methane clathrate hydrates as a potential source for martian atmospheric methane', *Planetary and Space Science*, vol. 55, 1246–1256 (2007).
- Chazallon, B. & Kuhs, W. F. 'In situ structural properties of N<sub>2</sub>-, O<sub>2</sub>-, and air-clathrates by neutron diffraction', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, 308–320 (2002).
- Chick, K. M. & Cassen, P. 'Thermal Processing of Interstellar Dust Grains in the Primitive Solar Environment', *Astrophysical Journal*, vol. 477, 398–409 (1997).
- Circone, S., Stern, L. A., Kirby, S. H., Durham, W. B., Chakoumakos, B. C., Rawn, C. J., Rondinone, A. J. & Ishii, Y. 'CO<sub>2</sub> Hydrate : Synthesis, Composition, Structure, Dissociation Behavior, and a Comparison to Structure I CH<sub>4</sub> Hydrate', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, 5529–5539 (2003).
- Claussen, W. F. 'Erratum : Suggested Structures of Water in Inert Gas Hydrates', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, 662–662 (1951).
- Claussen, W. F. 'A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 11, 1425–1426 (1951).
- Claussen, W. F. 'Suggested Structures of Water in Inert Gas Hydrates', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, no. 2, 259–260 (1951).
- Claussen, W. F. & Polglase, M. F. 'Solubilities and Structures in Aqueous Aliphatic Hydrocarbon Solutions', *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, 4817–4819 (1952).
- Davidson, D. W., *Water : a Comprehensive Treatise*, volume 2, chapitre Clathrate Hydrates, page 115 (New York : Plenum Press, 1973).
- Davidson, D. W., Handa, Y. P., Ratcliffe, C. I., Tse, J. S. & Powell, B. M. 'The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II', *Nature*, vol. 311, 142–143 (1984).
- Davy, H. 'On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas', *Philosophical Transactions of the Royal Society*, vol. 101, 155–162 (1811).



- De Forcrand, R., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 135, 959 (1902).
- Deaton, W. M. & Frost, E. M., *Gas Hydrates and their Relations to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines* (U. S. Bureau of Mines Monograph 8, 1946).
- Delsemme, A. H. & Miller, D. C. 'Physico-chemical phenomena in comets-II. Gas adsorption in the snows of the nucleus', *Planetary and Space Science*, vol. 18, 717–730 (1970).
- Delsemme, A. H. & Swings, P. 'Hydrates de gaz dans les noyaux cométaires et les grains interstellaires', *Annales d'Astrophysique*, vol. 15, 1–6 (1952).
- Delsemme, A. H. & Wenger, A. 'Physico-chemical phenomena in comets-I. Experimental study of snows in a cometary environment', *Planetary and Space Science*, vol. 18, 709–715 (1970).
- Diaz Peña, M., Pando, C. & Renuncio, J. A. R. 'Combination rules for intermolecular potential parameters. I. Rules based on approximation for the long-range dispersion energy', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, 325–332 (1982).
- Dobrovolskis, A. & Ingersell, A. P. 'Carbon dioxide-water clathrate as a reservoir of CO<sub>2</sub> on Mars', *Icarus*, vol. 26, 353–357 (1975).
- Durham, W. B., Stern, L. A. & Kirby, S. H. 'Ductile flow of methane hydrate', *Canadian Journal of Physics*, vol. 81, 373–380 (2003).
- Dyadin, Y. A., Aladko, E. Y. & Larionov, E. G. 'Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar', *Mendeleev Communications*, vol. 7, 34 – 35 (1997).
- Dyadin, Y. A., Larionov, E. G., Aladko, E., Manakov, A., Zhurko, F., Mikina, T., Komarov, V. & Grachev, E. 'Clathrate formation in water-noble gas (Hydrogen) systems at high pressures', *Journal of Structural Chemistry*, vol. 40, 790–795 (1999).
- Fletcher, L. N., Orton, G. S., Teanby, N. A., Irwin, P. G. J. & Bjoraker, G. L. 'Methane and its isotopologues on Saturn from Cassini/CIRS observations', *Icarus*, vol. 199, 351–367 (2009).
- Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N. & Giuranna, M. 'Detection of Methane in the Atmosphere of Mars', *Science*, vol. 306, 1758–1761 (2004).
- Fortes, A. D. 'Metasomatic clathrate xenoliths as a possible source for the south polar plumes of Enceladus', *Icarus*, vol. 191, 743–748 (2007).
- Gautier, D., Hersant, F., Mousis, O. & Lunine, J. I. 'Enrichments in Volatiles in Jupiter : A New Interpretation of the Galileo Measurements', *Astrophysical Journal Letters*, vol. 550, L227–L230 (2001).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Gautier, D., Hersant, F., Mousis, O. & Lunine, J. I. 'Erratum : Enrichments in Volatiles in Jupiter : A New Interpretation of the Galileo Measurements', *Astrophysical Journal Letters*, vol. 559, L183–L183 (2001).
- Gautier, D. & Raulin, F. 'Chemical Composition of Titan's Atmosphere', dans Wilson, A., éditeur, *ESA Special Publication*, volume 1177 de *ESA Special Publication*, page 359 (1997).
- Geminale, A., Formisano, V. & Giuranna, M. 'Methane in Martian atmosphere : Average spatial, diurnal, and seasonal behaviour', *Planetary and Space Science*, vol. 56, 1194–1203 (2008).
- Griffith, C. A., Penteado, P., Rannou, P., Brown, R., Boudon, V., Baines, K. H., Clark, R., Drossart, P., Buratti, B., Nicholson, P., McKay, C. P., Coustenis, A., Negrao, A. & Jaumann, R. 'Evidence for a Polar Ethane Cloud on Titan', *Science*, vol. 313, 1620–1622 (2006).
- Guillot, T. 'The composition of transiting giant extrasolar planets', *Physica Scripta Volume T*, vol. 130, 014023 (2008).
- Hammerschmidt, E. G. 'Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission', *Industrial & Engineering chemistry*, vol. 26, 851–855 (1934).
- Hammerschmidt, E. G. 'Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines', *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 26, 851–855 (1934).
- Hand, D. P., Chyba, C. F., Carlson, R. W. & Cooper, J. F. 'Clathrate Hydrates of Oxidants in the Ice Shell of Europa', *Astrobiology*, vol. 6, 463–482 (2006).
- Hersant, F., Gautier, D., Lunine, J. I. & Tobie, G. 'Volatiles in Saturn and Titan : The new lights from Cassini-Huygens', dans *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 37 de *Bulletin of the American Astronomical Society*, page 675 (2005).
- Hersant, F., Gautier, D., Tobie, G. & Lunine, J. I. 'Interpretation of the carbon abundance in Saturn measured by Cassini', *Planetary and Space Science*, vol. 56, 1103–1111 (2008).
- Hester, K. C., *Probing Hydrate Stability and Structural Characterization of both Natural and Synthetic Clathrate Hydrates*, Thèse de doctorat, Colorado School of Mines (Golden, CO, 2007).
- Hester, K. C., Huo, Z., Ballard, A. L., Koh, C. A., Miller, K. T. & Sloan, E. D. 'Thermal Expansivity for sI and sII Clathrate Hydrates', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, 8830–8835 (2007).
- Ikeda, T., Mae, S., Yamamuro, O., Matsuo, T., Ikeda, S. & Ibberson, R. M. 'Distortion of Host Lattice in Clathrate Hydrate as a Function of Guest Molecule and Temperature', *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, 10623–10630 (2000).

- Ikeda, T., Yamamuro, O., Matsuo, T., Mori, K., Torii, S., Kamiyama, T., Izumi, F., Ikeda, S. & Mae, S. 'Neutron diffraction study of carbon dioxide clathrate hydrate', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 60, 1527 – 1529 (1999).
- Iro, N., Gautier, D., Hersant, F., Bockelée-Morvan, D. & Lunine, J. I. 'An interpretation of the nitrogen deficiency in comets', *Icarus*, vol. 161, 511–532 (2003).
- Jacovi, R., Laufer, D., Dimitrov, V. & Bar-Nun, A. 'Trapping of the Noble Gases Ar, Kr and Xe in aerosols formed by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + HCN photolysis - implications to Titan', dans *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 37 de *Bulletin of the American Astronomical Society*, page 719 (2005).
- Jager, M. D., *High pressure studies of hydrate phase inhibition using Raman spectroscopy*, Thèse de doctorat, Colorado School of Mines (2001).
- Jeffrey, G. A. 'Hydrate inclusion compounds', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 1, 211–222 (1984).
- John, V. T. & Holder, G. D. 'Contribution of second and subsequent water shells to the potential energy of guest-host interactions in clathrate hydrates', *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, 455–459 (1982).
- Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. & Klein, M. L. 'Comparison of simple potential functions for simulating liquid water', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, 926–935 (1983).
- Kang, S. P., Lee, H., Lee, C. S. & Sung, W. M. 'Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and tetrahydrofuran', *Fluid Phase Equilibria*, vol. 185, 101 – 109 (2001).
- Kargel, J. S., Prieto-Ballesteros, O. & Tanaka, K. L. 'Is clathrate hydrate dissociation responsible for chaotic terrains on Earth, Mars, Europa, and Triton?', Numéro 14252, EGS - AGU - EUG Joint Assembly (2003).
- Kasting, J. F. 'Planetary Atmospheres : Warming Early Earth and Mars', *Science*, vol. 276 (1997).
- Kieffer, H. H. & Titus, T. N. 'TES Mapping of Mars' North Seasonal Cap', *Icarus*, vol. 154, 162–180 (2001).
- Kieffer, S. W., Lu, X., Bethke, C. M., Spencer, J. R., Marshak, S. & Navrotsky, A. 'A Clathrate Reservoir Hypothesis for Enceladus' South Polar Plume', *Science*, vol. 314, 1764–1766 (2006).
- Klauda, J. B. & Sandler, S. I. 'Ab Initio Intermolecular Potentials for Gas Hydrates and Their Predictions', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, 5722–5732 (2002).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Klauda, J. B. & Sandler, S. I. 'Phase behavior of clathrate hydrates : a model for single and multiple gas component hydrates', *Chemical Engineering Science*, vol. 58, 27–41 (2003).
- Klauda, J. B. & Sandler, S. I. 'Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment', *Energy & Fuels*, vol. 19, 459–470 (2005).
- Kouchi, A., Yamamoto, T., Kozasa, T., Kuroda, T. & Greenberg, J. M. 'Conditions for condensation and preservation of amorphous ice and crystallinity of astrophysical ices', *Astronomy and Astrophysics*, vol. 290, 1009–1018 (1994).
- Krasnopolsky, V. A. 'Some problems related to the origin of methane on Mars', *Icarus*, vol. 180, 359–367 (2006).
- Krasnopolsky, V. A., Maillard, J. P. & Owen, T. C. 'Detection of methane in the martian atmosphere : evidence for life?', *Icarus*, vol. 172, 537–547 (2004).
- Kuhs, W. F., Chazallon, B., Radaelli, P. G. & Pauer, F. 'Cage Occupancy and Compressibility of Deuterated N<sub>2</sub>-Clathrate Hydrate by Neutron Diffraction', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 29, 65–77 (1997).
- Kvenvolden, K. A. 'Gas hydrates - geological perspective and global change', *Reviews of Geophysics*, vol. 31, 173–187 (1993).
- Kvenvolden, K. A. 'A primer on the geological occurrence of gas hydrate', *Journal of the Geological Society, Special publication*, vol. 137, 9–30 (1998).
- Lide, D. R., *CRC Handbook of chemistry and physics, 83rd edition* (CRC Press, 2002).
- Lipenkov, V. Y. & Istomin, V. A. 'On the stability of air clathrate-hydrate crystals in subglacial Lake Vostok, Antarctica.', *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledovaniy*, vol. 91, 138–149 (2001).
- Lodders, K. 'Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements', *Astrophysical Journal*, vol. 591, 1220–1247 (2003).
- Longhi, J. 'Phase equilibrium in the system CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O : Application to Mars', *Journal of Geophysical Research (Planets)*, vol. 111, E06011 (2006).
- Lunine, J. I. & Stevenson, D. J. 'Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system', *Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 58, 493–531 (1985).
- Lunine, J. I. & Tittlemore, W. C. 'Origins of outer-planet satellites', dans Levy, E. H. & Lunine, J. I., éditeurs, *Protostars and Planets III*, pages 1149–1176 (1993).
- Madden, M. E. E., Ulrich, S. M., Onstott, T. C. & Phelps, T. J. 'Salinity-induced hydrate dissociation : A mechanism for recent CH<sub>4</sub> release on Mars', *Geophysical Research Letters*, vol. 34, L11202 (2007).

- Makogon, Y. F. 'Hydrate formation in gas bearing strata under permafrost', *Gazov. Promst.*, vol. 5, 14–15 (1965).
- Mao, W. L., Mao, H., Goncharov, A. F., Struzhkin, V. V., Guo, Q., Hu, J., Shu, J., Hemley, R. J., Somayazulu, M. & Zhao, Y. 'Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate', *Science*, vol. 297, 2247–2249 (2002).
- Matsumoto, R. 'Causes of the  $\delta^{13}\text{C}$  anomalies of carbonates and a new paradigm 'Gas Hydrate Hypothesis'', *The Journal of the Geological Society of Japan*, vol. 101, 902–924 (1995).
- Max, M. D. & Clifford, S. M. 'The state, potential distribution, and biological implications of methane in the Martian crust', *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, 4165–4172 (2000).
- Max, M. D. & Clifford, S. M. 'Initiation of Martian outflow channels : Related to the dissociation of gas hydrate?', *Geophysical Research Letters*, vol. 28, 1787–1790 (2001).
- McKoy, V. & Sinanoğlu, O. 'Theory of dissociation pressures of some gas hydrates', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, 2946–2956 (1963).
- Miller, S. L. 'The Occurrence of Gas Hydrates in the Solar System', *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. 47, 1798–1808 (1961).
- Moroz, V. I. 'Chemical composition of the atmosphere of Mars', *Advances in Space Research*, vol. 22, 449–457 (1998).
- Mousis, O., *Rôle des hydrates dans la formation de Titan et des satellites réguliers*, Thèse de doctorat, AA(Université de Paris 7) (2001).
- Mousis, O., Alibert, Y. & Benz, W. 'Saturn's internal structure and carbon enrichment', *Astronomy and Astrophysics*, vol. 449, 411–415 (2006).
- Mousis, O., Gautier, D., Bockelée-Morvan, D., Robert, F., Dubrulle, B. & Drouart, A. 'Constraints on the Formation of Comets from D/H Ratios Measured in  $\text{H}_2\text{O}$  and HCN', *Icarus*, vol. 148, 513–525 (2000).
- Mousis, O., Lunine, J. I., Thomas, C., Pasek, M., Marboeuf, U., Alibert, Y., Balenogger, V., Cordier, D., Ellinger, Y., Pauzat, F. & Picaud, S. 'Clathration of Volatiles in the Solar Nebula and Implications for the Origin of Titan's Atmosphere', *Astrophysical Journal*, vol. 691, 1780–1786 (2009b).
- Mousis, O., Lunine, J. I., Tinetti, G., Griffith, C. A., Showman, A. P., Alibert, Y. & Beaulieu, J. P. 'Elemental abundances and minimum mass of heavy elements in the envelope of HD 189733b', A&A preprint, doi <http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361/200913160> (2009c).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Mousis, O., Marboeuf, U., Lunine, J. I., Alibert, Y., Fletcher, L. N., Orton, G. S., Pauzat, F. & Ellinger, Y. ‘Determination of the Minimum Masses of Heavy Elements in the Envelopes of Jupiter and Saturn’, *Astrophysical Journal*, vol. 696, 1348–1354 (2009a).
- Mousis, O., Pauzat, F., Ellinger, Y. & Ceccarelli, C. ‘Sequestration of Noble Gases by  $\text{H}_3^+$  in Protoplanetary Disks and Outer Solar System Composition’, *Astrophysical Journal*, vol. 673, 637–646 (2008).
- Mousis, O. & Schmitt, B. ‘Sequestration of Ethane in the Cryovolcanic Subsurface of Titan’, *Astrophysical Journal Letters*, vol. 677, L67–L70 (2008).
- Mumma, M. J., Novak, R. E., DiSanti, M. A. & Bonev, B. P. ‘A Sensitive Search for Methane on Mars’, dans *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 35 de *Bulletin of the American Astronomical Society*, page 937 (2003).
- Musselwhite, D. & Lunine, J. I. ‘Alteration of volatile inventories by polar clathrate formation on Mars’, *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, 23301–23306 (1995).
- Musselwhite, D. S. & Swindle, T. D. ‘Is Release of Martian Atmosphere from Polar Clathrate the Cause of the Nakhlite and ALH84001 Ar/Kr/Xe Ratios?’, *Icarus*, vol. 154, 207–215 (2001).
- Niemann, H. B., Atreya, S. K., Bauer, S. J., Carignan, G. R., Demick, J. E., Frost, R. L., Gautier, D., Haberman, J. A., Harpold, D. N., Hunten, D. M., Israel, G., Lunine, J. I., Kasprzak, W. T., Owen, T. C., Paulkovich, M., Raulin, F., Raaen, E. & Way, S. H. ‘The abundances of constituents of Titan’s atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe’, *Nature*, vol. 438, 779–784 (2005).
- Osegovic, J. P. & Max, M. D. ‘Compound clathrate hydrate on Titan’s surface’, *Journal of Geophysical Research (Planets)*, vol. 110, E08004 (2005).
- Owen, T. ‘The composition and origin of Titan’s atmosphere’, *Planetary and Space Science*, vol. 30, 833–838 (1982).
- Owen, T., Bar-Nun, A. & Kleinfeld, I. ‘Possible cometary origin of heavy noble gases in the atmospheres of Venus, earth, and Mars’, *Nature*, vol. 358, 43–46 (1992).
- Owen, T., Mahaffy, P., Niemann, H. B., Atreya, S., Donahue, T., Bar-Nun, A. & de Pater, I. ‘A low-temperature origin for the planetesimals that formed Jupiter’, *Nature*, vol. 402, 269–270 (1999).
- Owen, T. C. ‘The Origin of Nitrogen Atmospheres on Earth and Titan’, page A5, AGU Fall Meeting Abstracts (2006).
- Oze, C. & Sharma, M. ‘Have olivine, will gas : Serpentinization and the abiogenic production of methane on Mars’, *Geophysical Research Letters*, vol. 32, L10203 (2005).

- Papadimitriou, N. I., Tsimpanogiannis, I. N., Yiotis, A. G. & Steriotis, T. A. Stubos, A.K 'On the use of the Kihara potential for hydrate equilibrium calculations', dans Kuhs, W., éditeur, *Physics and Chemistry of Ice. Proceedings of the 11th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice*, pages 475–482 (2007).
- Parrish, W.R. & Prausnitz, J.M. 'Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures', *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, vol. 11, 26–35 (1972).
- Parrish, W.R. & Prausnitz, J.M. 'Erratum : Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures (Industrial & Engineering Chemistry : Process Design and Development (1972) 11 (26))', *Industrial and Engineering Chemistry : Process Design and Development*, vol. 11, 462 (1972).
- Pauling, L. & Marsh, R. E. 'The Structure of Chlorine Hydrate', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 38, 112–118 (1952).
- Paull, C. K., Ussler, W. III & Dillon, W. P. 'Is the extent of glaciation limited by marine gas hydrates?', *Geophysical Research Letters*, vol. 18, 432–434 (1991).
- Powell, H. M. 'The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds', *Journal of the Chemical Society*, pages 61–73 (1948).
- Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J. S., Fairén, A. G., Fernández-Remolar, D. C., Dohm, J. M. & Amils, R. 'Interglacial clathrate destabilization on Mars : Possible contributing source of its atmospheric methane', *Geology*, vol. 34, 149–152 (2006).
- Prieto-Ballesteros, O., Kargel, J. S., Fernández-Sampedro, M., Selsis, F., Martínez, E. S. & Hogenboom, D. L. 'Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor', *Icarus*, vol. 177, 491–505 (2005).
- Rawn, C. J., Rondinone, A. J., Chakoumakos, B. C., Circone, S., Stern, L. A., Kirby, S. H. & Ishii, Y. 'Neutron powder diffraction studies as a function of temperature of structure II hydrate formed from propane', *Canadian Journal of Physics*, vol. 81, 431–438 (2003).
- Ripmeester, J. A., Tse, J. S., Ratcliffe, C. I. & Powell, B. M. 'A new clathrate hydrate structure', *Nature*, vol. 325, 135–136 (1987).
- Roberts, R. B., Andrikidis, C., Tainish, R. J. & White, G. K., dans *Proceedings of the Tenth International Cryogenic Engineering Conference*, page 499 (Helsinki, 1984).
- Roozeboom, H. W. B., *Recueil des Travaux Chimiques de Pays-Bas*, vol. 3, 26 (1884).
- Roozeboom, H. W. B., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 4, 65 (1885).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Sassen, R. & MacDonald, I. R. 'Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope', *Organic Chemistry*, vol. 22, 1029–1032 (1994).
- Satoh, M., Maekawa, T. & Okuda, Y. 'Estimation of amount of methane and resources of gas hydrates in the world and around Japan', *The Journal of the Geological Society of Japan*, vol. 102, 959–971 (1996).
- Schmitt, B., Espinasse, S., Grim, R. J. A., Greenberg, J. M. & Klinger, J. 'Laboratory studies of cometary ice analogues', dans J. J. Hunt & T. D. Guyenne, éditeur, *Physics and Mechanics of Cometary Materials*, volume 302 de *ESA Special Publication*, pages 65–69 (1989).
- Sekine, Y., Sugita, S., Shido, T., Yamamoto, T., Iwasawa, Y., Kadono, T. & Matsui, T. 'The role of Fischer Tropsch catalysis in the origin of methane-rich Titan', *Icarus*, vol. 178, 154–164 (2005).
- Shimizu, H., Kumazaki, T., Kume, T. & Sasaki, S. 'Elasticity of single-crystal methane hydrate at high pressure', *Physical Review B*, vol. 65, 212102 (2002).
- Shpakov, V. P., Tse, J. S., Tulk, C. A., Kvamme, B. & Belosludov, V. R. 'Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate', *Chemical Physics Letters*, vol. 282, 107 – 114 (1998).
- Sloan, E. D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases/Book and Disk*, Chemical Industries, first edition édition (Marcel Dekker, Inc., 1989).
- Sloan, E. D. & Koh, C. A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Chemical Industries, third edition édition (CRC Press, 2007).
- Sloan, E. Dendy, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Chemical Industries, second edition édition (Marcel Dekker, Inc., 1998).
- Soloviev, V. A. 'Global estimation of gas content in submarine gas hydrate accumulations', *Russian Geology and Geophysics*, vol. 43, 648–662 (2002).
- Sparks, K. A. & Tester, J. W. 'Intermolecular potential energy of water clathrates : the inadequacy of the nearest-neighbor approximation', *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, 11022–11029 (1992).
- Sparks, K. A., Tester, J. W., Cao, Z. & Trout, B. L. 'Configurational Properties of Water Clathrates : Monte Carlo and Multidimensional Integration versus the Lennard-Jones and Devonshire Approximation', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, 6300–6308 (1999).
- Stoll, R. D. & Bryan, G. M. 'Physical Properties of Sediments Containing Gas Hydrates', *Journal of Geophysical Research*, vol. 84, 1629–1634 (1979).
- Sum, A. K., Burruss, R. C. & Sloan, E. D. 'Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, 7371–7377 (1997).



- Sun, R. & Duan, Z. 'Prediction of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, 4411 – 4424 (2005).
- Swain, M. R., Vasisht, G., Tinetti, G., Bouwman, J., Chen, P., Yung, Y., Deming, D. & Deroo, P. 'Molecular Signatures in the Near-Infrared Dayside Spectrum of HD 189733b', *Astrophysical Journal Letters*, vol. 690, L114–L117 (2009).
- Swindle, T. D., Thomas, C., Mousis, O., Lunine, J. I. & Picaud, S. 'Incorporation of argon, krypton and xenon into clathrates on Mars', *Icarus*, vol. 203, 66–70 (2009).
- Takeya, S., Kida, M., Minami, H., Sakagami, H., Hachikubo, A., Takahashi, N., Shoji, H., Soloviev, V., Wallmann, K., Biebow, N., Obzhirov, A., Salomatin, A. & Poort, J. 'Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrates', *Chemical Engineering Science*, vol. 61, 2670 – 2674 (2006).
- Tanaka, H., Tamai, Y. & Koga, K. 'Large Thermal Expansivity of Clathrate Hydrates', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, 6560–6565 (1997).
- Taylor, S. R., *Solar System Evolution : a new Perspective* (Cambridge University Press, 1992).
- Thomas, C., Mousis, O., Ballenegger, V. & Picaud, S. 'Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere', *Astronomy and Astrophysics*, vol. 474, L17–L20 (2007).
- Thomas, C., Mousis, O., Picaud, S. & Ballenegger, V. 'Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates', *Planetary and Space Science*, vol. 57, 42–47 (2009).
- Thomas, C., Picaud, S., Mousis, O. & Ballenegger, V. 'A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan', *Planetary and Space Science*, vol. 56, 1607–1617 (2008).
- Tobie, G., Lunine, J. I. & Sotin, C. 'Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan', *Nature*, vol. 440, 61–64 (2006).
- Toudic, B., Garcia, P., Odin, C., Rabiller, P., Ecolivet, C., Collet, E., Bourges, P., McIntyre, G. J., Hollingsworth, M. D. & Breczewski, T. 'Hidden Degrees of Freedom in Aperiodic Materials', *Science*, vol. 319, 69–71 (2008).
- Trofimuk, A. A., Cherskiy, N. V., Lebedev, V. S. & Semin, V. I., *Geol. Geofiz.*, vol. 2, 3 (1973).
- Tse, J. S., dans Sloan, E. D., Happel J. Hnatow M. A., éditeur, *Proceedings of the First International Conference on Natural Gas Hydrates*, volume 715 de *Annals of the New York Academy of Sciences*, page 187 (1994).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Tse, J. S., McKinnon, W. R. & Marchi, M. 'Thermal expansion of structure I ethylene oxide hydrate', *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, 4188–4193 (1987).
- Uchida, T., Hirano, T., Ebinuma, T., Narita, H., Gohara, K., Mae, S. & Matsumoto, R. 'Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates', *AIChE Journal*, vol. 45, 2641–2645 (1999).
- Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I., Enright, G. D. & Ripmeester, J. A. 'Structure H Hydrate : A Single Crystal Diffraction Study of 2,2-dimethylpentane·5(Xe, H<sub>2</sub>S)·34H<sub>2</sub>O', *Supramolecular Chemistry*, vol. 8, 173–176 (1997).
- Udachin, K. A., Ratcliffe, C. I. & Ripmeester, J. A. 'Structure, Composition, and Thermal Expansion of CO<sub>2</sub> Hydrate from Single Crystal X-ray Diffraction Measurements', *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, 4200–4204 (2001).
- Van der Waals, J. H. & Platteeuw, J. C. 'Clathrate solutions', dans *Advances in Chemical Physics* (Interscience New-York, 1959).
- Villanueva, G. L., Mumma, M. J., Novak, R. E., Hewagama, T., Bonev, B. P. & DiSanti, M. A. 'Detection and Mapping of Methane on Mars', dans *European Planetary Science Congress*, numéro A-00284 (2008).
- Villard, P., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 106, 1602 (1888).
- Villard, P., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 120, 1262 (1895).
- Von Stackelberg, M. 'Feste Gashydrate', *Naturwissenschaften*, vol. 36, 327–333 (1949).
- Von Stackelberg, M. 'Feste Gashydrate', *Naturwissenschaften*, vol. 36, 359–362 (1949).
- Von Stackelberg, M. & Müller, H. R. 'Zur Struktur der Gashydrate', *Naturwissenschaften*, vol. 38, 456 (1951).
- Von Stackelberg, M. & Muller, H. R. 'On the Structure of Gas Hydrates', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, 1319–1320 (1951).
- Yousuf, M., Qadri, S. B., Knies, D. L., Grabowski, K. S., Coffin, R. B. & Pohlman, J. W. 'Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates', *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, vol. 78, 925–939 (2004).
- Yu, A., Manakov, A. Y., Voronin, V. I., Teplykh, A. E. a, d Kurnosov A. V., Goryainov, S. V., Ancharov, A. I. & Likhacheva, A. Y., dans *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, page 630 (2002).

## RÉSUMÉ

L'objet de ce travail de thèse a été l'étude du piégeage de volatils dans les clathrates hydrates.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de ces clathrates hydrates sur la composition des atmosphères planétaires en utilisant un modèle statistique dans lequel l'interaction hôte-clathrate est décrite de manière simplifiée. Cette approche a tout d'abord permis de démontrer que Kr et Xe, absents de l'atmosphère de Titan, ont pu être piégés dans des clathrates à la surface de ce satellite de Saturne. Puis, après avoir démontré que le choix du jeu de paramètres de l'interaction hôte-clathrate peut influencer notablement les résultats du calcul de la composition des clathrates, nous avons appliqué notre modèle à l'étude de l'atmosphère de Mars. Nos résultats ont tout d'abord montré que la présence de clathrates sur Mars pouvait expliquer la faible quantité de méthane présente dans l'atmosphère, à condition que ces clathrates aient été (ou soient encore) en contact avec une phase gazeuse beaucoup plus riche en méthane que ne l'est l'atmosphère actuelle (source souterraine par exemple). En étudiant par la suite le piégeage des gaz rares, nous avons démontré que la mesure de la variation saisonnière du rapport Xe/Kr dans l'atmosphère de Mars pourrait être utilisée comme preuve de l'existence de clathrates dans le sous-sol martien.

Enfin, nous avons considéré dans notre modèle statistique une description atome-atome des interactions espèce piégée - clathrate, au lieu des approches moyennées sphériquement utilisées précédemment. Nous avons alors étudié la sensibilité du calcul de la composition des clathrates en fonction du modèle atome-atome utilisé et du nombre de molécules d'eau prises en compte dans les calculs dans le cadre d'une application à Mars et montré la grande variabilité des fractions d'abondance calculées, en particulier pour les espèces minoritaires.

## MOTS CLÉS

clathrates hydrates – atmosphères – Titan – Mars – gaz rares – méthane

## ABSTRACT

The goal of this work was to study the trapping of volatiles in clathrate hydrates.

First, using a statistical model in which the interactions between host and clathrate are described in a simplified way, we have studied how those clathrates could affect the composition of planetary atmospheres. With this approach, we have shown that Kr and Xe, absent from the atmosphere of Titan, could have been trapped in clathrates at the surface of this Saturne's satellite. Then, after having demonstrated that the set of interaction parameters chosen could have a strong influence on the results of the calculations of clathrate's composition, we have used our model to study the atmosphere of Mars. Our results show that the presence of clathrates on Mars could be an explanation to the low amount of methane detected in its atmosphere, provided that these clathrates have been (or are still) in contact with a gas phase richer in methane than the present one (e.g. a subsurface source). Studying next the trapping of noble gases, we have shown that a measurement of a seasonal variation in the Xe/Kr ratio in the martian atmosphere could be considered as a proof of the existence of clathrates in the martian subsurface.

Finally, we have considered, in our statistical model, an atomistic description of the intermolecular guest-water interaction potential, instead of the spherically averaged approach used previously. In an application to Mars, we have then studied the sensitivity of the calculation of clathrates composition as a function of the intermolecular guest-water interaction and of the number of water molecules taken into account. We have shown the huge sensitivity of the calculated occupancy fractions, in particular for the less abundant species.

## KEY-WORDS

clathrate hydrates – atmospheres – Titan – Mars – noble gases – methane