

Étude sur l'évaluation du potentiel en hydrogène naturel au Québec

Volet 1

État des connaissances scientifiques actuelles sur les sources et les occurrences d'hydrogène naturel pertinentes pour le contexte géologique du Québec

Stephan **Séjourné**

Félix-Antoine **Comeau**

Michel **Malo**

Rapport de recherche R2181

30 juin 2023

**IN
RS**

Institut national
de la recherche
scientifique

La préparation de ce document a été rendue possible grâce à la contribution financière du Ministère de l'Économie, de l'Innovation et de l'Énergie et à la participation des personnes suivantes :

ANALYSE ET RÉDACTION

Stephan Séjourné, géo., Ph.D.
Président d'Enki GéoSolutions inc.

Félix-Antoine Comeau, géo., M.Sc.
Professionnel de recherche
Institut national de la recherche scientifique

Michel Malo, géo., Ph.D.
Professeur honoraire
Institut national de la recherche scientifique

RÉVISION

Jasmin Raymond, géo., Ph.D.
Professeur titulaire
Institut national de la recherche scientifique

Jean-Daniel Bourgault
Bibliothécaire
Institut national de la recherche scientifique

© Institut national de la recherche scientifique & Ministère de l'Économie, de l'Innovation et de l'Énergie, 2024.

Référence à citer

Séjourné, S, Comeau, F.A., Malo, M., 2023. *Étude sur l'évaluation du potentiel en hydrogène naturel au Québec. Volet 1: État des connaissances scientifiques actuelles sur les sources et les occurrences d'hydrogène naturel pertinentes pour le contexte géologique du Québec*. Préparé pour le Ministère de l'Économie, de l'Innovation et de l'Énergie. Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec. Rapport de recherche R2181, 84 p. <https://espace.inrs.ca/id/eprint/13568/>

Étude sur l'évaluation du potentiel en hydrogène naturel au Québec

Volet 1

État des connaissances scientifiques actuelles sur les sources et les occurrences d'hydrogène naturel pertinentes pour le contexte géologique du Québec

**Stephan Séjourné
Félix-Antoine Comeau
Michel Malo**

**Rapport de recherche R2181
30 juin 2023**

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	9
1. Introduction	11
1.1 Mise en contexte.....	11
1.2 Description du contenu du rapport	11
1.3 Portée et limitations de l'étude.....	12
2. Principales sources	13
2.1 Dégazage du manteau et du noyau	13
2.2 Radiolyse de l'eau	14
2.3 Altération hydrothermale	16
2.4 Décomposition de la matière organique.....	19
2.5 Autres mécanismes géologiques naturels.....	21
2.6 Production microbienne	22
2.7 Phénomènes anthropiques	22
2.7.1 Artéfacts.....	22
2.7.2 Hydrogène orange.....	23
3. Occurrences et accumulations.....	25
3.1 Bilans de masse	25
3.2 Modes de découverte.....	26
3.2.1 Découvertes fortuites	26
3.2.2 Association avec d'autres gaz	28
3.2.3 Anomalies en surface.....	29
3.2.4 Méthodes géophysiques	33
3.3 Caractéristiques de sites représentatifs.....	34
3.3.1 Mali.....	34
3.3.2 Kansas.....	36
3.3.3 Émanations en surface	39
3.3.4 Bouclier canadien	45
3.3.5 Nebraska	51
3.4 De la source au réservoir	54
3.4.1 Migration	55
3.4.2 Couverture	57
3.4.3 Réservoirs	58
3.4.4 Causes de destruction.....	60
4. Conclusions.....	65
5. Remerciements.....	67
6. Références.....	69

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Principales réactions se produisant au cours des trois étapes de la radiolyse de l'eau.	15
Figure 2. Carte de localisation des occurrences d'hydrogène naturel à des concentrations supérieures à 10% en volume	28
Figure 3. Exemples de dépressions de surface associées à des flux continus d'hydrogène dans le sol en Caroline du Nord	31
Figure 4. Coupes stratigraphiques à travers deux anomalies de végétation circulaires au nord de Timmins, en Ontario	32
Figure 5. Coïncidence entre des failles et des dépressions de surface riches en hydrogène	33
Figure 6. Géométrie du gisement de Bourakebougou au Mali	35
Figure 7. Localisation des puits d'hydrocarbures dans lesquels de l'hydrogène a été documenté au Kansas, en Iowa et au Nebraska	37
Figure 8. Coupe illustrant le contexte tectonostratigraphique des puits dans lesquels de l'hydrogène a été documenté au Kansas ainsi que les chemins de circulation possibles des aquifères principaux	38
Figure 9. Stratigraphie des puits Scott #1 et Sue Duroche #2	39
Figure 10. Apparition d'une dépression circulaire en l'espace d'une année et mesures de la concentration en hydrogène dans cette dépression	41
Figure 11. Ligne sismique interprétée passant par le site de <i>Campinas</i> au Brésil	43
Figure 12. Mesures d'hydrogène dans les sols de dépressions de surface dans la région d'Okakarara en Namibie	44
Figure 13. Localisation des mines souterraines implantées dans le Bouclier canadien	46
Figure 14. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ du méthane échantillonné dans les mines canadiennes et finlandaises pour lesquelles une origine abiotique claire est identifiée	47
Figure 15 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ du méthane échantillonné dans les mines canadiennes et finlandaises	48
Figure 16. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du méthane et indice de sécheresse des gaz échantillonnés dans les mines canadiennes et finlandaises	49
Figure 17. Modèle conceptuel du mélange de fluides contrôlé par la connexion de fractures hydrauliquement isolées, menant à la consommation de l'hydrogène abiotique et la production de méthane biogénique	51
Figure 18. Localisation du site de forage du puits Hoarty NE3 au Nebraska	52
Figure 19. Coupe schématique du puits Hoarty NE3 et de la géologie traversée	53
Figure 20. Photographies en lumière normale et avec caméra infrarouge de la flamme d'hydrogène obtenue durant le pistonnage du puits Hoarty NE3	54
Figure 21. Variation de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la profondeur et de la salinité de l'aquifère	55
Figure 22. Comparaison de la solubilité de l'hydrogène et du méthane en fonction de la profondeur	56

Figure 23. Géométrie et dispositif de collecte des tentes à émanations installées dans le Chenal de Santa Barbara	60
Figure 24. Principaux produits du métabolisme respiratoire de différents groupes de micro-organismes en présence d'hydrogène	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Compilation des estimations des sources géologiques de l'hydrogène naturel	26
Tableau 2. Compilation des principaux gaz associés à l'hydrogène naturel dans quatre environnements géologiques pertinents pour le Québec	29
Tableau 3. Valeurs représentatives pour la consommation d'hydrogène et les conditions de croissance optimales et critiques de différents groupes de micro-organismes	62

RÉSUMÉ

L'hydrogène naturel a été documenté dans de nombreux environnements géologiques depuis le début du XXe siècle de manière occasionnelle ou accidentelle, mais il n'a commencé à retenir l'attention des milieux académique, gouvernemental et industriel que depuis la fin des années 2010. L'essor récent de ces recherches requiert donc une mise à jour périodique de l'état des connaissances sur le sujet, en préalable à tout effort d'exploration dans le contexte géologique du Québec. Le présent rapport vise à dresser l'inventaire de ces connaissances, en se concentrant sur les environnements géologiques les plus pertinents pour la province. Cette étude est destinée à supporter les efforts d'exploration pour l'hydrogène naturel au Québec.

Parmi les différents mécanismes géologiques connus comme pouvant produire de l'hydrogène naturel, les plus pertinents en contexte québécois incluent : 1) le dégazage du manteau et du noyau; 2) la radiolyse de l'eau en présence de roches faiblement radioactives, tels les granites; 3) l'altération hydrothermale et principalement le processus de serpentinitisation des roches mafiques et ultramafiques; ainsi que 4) la décomposition de la matière organique des shales par enfouissement ou par métamorphisme de contact. D'autres phénomènes peuvent également produire de l'hydrogène naturel dans toutefois des quantités moindres, notamment la friction associée au mouvement des failles, la production par les micro-organismes ou l'activité humaine liée aux forages. Enfin, la possibilité de provoquer artificiellement la production d'hydrogène dans certains environnements géologiques naturels commence à être envisagée (hydrogène orange).

Le principal mode de découverte de l'hydrogène naturel a longtemps été de manière fortuite. Les découvertes les plus récentes et les travaux scientifiques récents et en cours contribuent à rationaliser la démarche exploratoire, notamment par une meilleure compréhension des associations avec d'autres gaz non-combustibles, de la nature de certaines dépressions de surface, et des caractéristiques géophysiques de certaines accumulations. Les principaux sites dans lesquels l'hydrogène naturel est documenté ont toutefois des caractéristiques très disparates, de sorte qu'une typologie des environnements propices à l'accumulation d'hydrogène naturel demeure encore difficile à établir. En particulier, de nombreuses lacunes de connaissance demeurent à propos des propriétés hydrauliques des roches réservoirs et couvertures par rapport à l'hydrogène, ainsi qu'à propos des réactions chimiques qui peuvent nuire ou favoriser la circulation ou le piégeage de l'hydrogène. Des enseignements peuvent toutefois être tirés des travaux en cours sur le stockage géologique d'hydrogène manufacturé et des travaux d'exploration pour l'hélium, un atome dont la taille est comparable à celle de la molécule de dihydrogène.

Présentement, l'exploration pour l'hydrogène naturel est principalement concentrée dans les bassins sédimentaires, d'une part parce que les données de l'industrie pétrolière permettent d'évaluer rapidement la présence de différents types de gaz en sous-surface, tel l'hydrogène, d'autre part parce que les bassins sédimentaires contiennent des roches couvertures à même de retenir au moins en partie l'hydrogène, dans des quantités plus ou moins importantes, de la même manière que les hydrocarbures. D'autres types de réservoirs potentiels peuvent toutefois être envisagés et commencent à retenir l'attention pour l'exploration, en particulier les roches cristallines du socle, qui sont aussi souvent elles-mêmes des roches sources pour l'hydrogène naturel. Dans ce type d'environnement, la présence de fractures naturelles est nécessaire au développement d'un réservoir. Enfin, un exemple de capture et de commercialisation de gaz

naturel provenant d'émanations de méthane à la sortie d'événements naturels ouvre la perspective d'une production d'hydrogène naturel directement à partir des émanations de surface.

La conceptualisation d'un « système hydrogène » est en cours de maturation. Un système hydrogène typique inclut une roche source, un conduit de migration, une roche réservoir et sa couverture imperméable, à l'instar des systèmes pétroliers conventionnels. Cette analogie n'est toutefois pas satisfaisante et peut induire en erreur, car les différences entre les deux ressources sont significatives. L'une des différences fondamentales est que, contrairement aux réservoirs d'hydrocarbures qui s'épuisent à mesure qu'on les produit, la charge en gaz des réservoirs d'hydrogène apparaît au contraire transitoire, le réservoir étant souvent encore alimenté aujourd'hui par la source. Dans certaines conditions, il est envisageable que cette recharge soit renouvelable à l'échelle humaine.

1. INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Le dihydrogène (ou simplement « hydrogène », H₂) est depuis peu inclus dans l'équation énergétique de nombreux pays. L'hydrogène vert, en particulier, permettrait d'accélérer la décarbonation de nos sources d'énergie. Bien qu'elle soit souhaitable et doive être encouragée, la production d'hydrogène vert par électrolyse est toutefois un processus énergivore et coûteux qui nécessite des infrastructures et des investissements importants. Dans cette optique, l'hydrogène naturel pourrait représenter une source d'approvisionnement complémentaire à l'hydrogène vert.

L'hydrogène naturel, aussi parfois appelé hydrogène blanc ou hydrogène doré (« *gold hydrogen* »), est de l'hydrogène qui est généré naturellement dans la croûte terrestre. Différents processus géologiques peuvent générer cet hydrogène naturel, en particulier l'hydrolyse de l'eau dans des roches faiblement radioactives telles que des granites ou des gisements d'uranium, ou la réaction avec l'eau de certains minéraux riches en fer que l'on trouve dans les roches mafiques et ultramafiques.

Si l'hydrogène naturel a été identifié et documenté depuis très longtemps de manière occasionnelle ou accidentelle dans de nombreux environnements géologiques (Zgonnik, 2020), ce n'est que depuis quelques années qu'il a commencé à retenir l'attention des milieux académique, gouvernemental et industriel. L'essor récent de ces recherches requiert une mise à jour régulière de l'état des connaissances sur le sujet, en préalable à tout effort d'exploration dans une nouvelle région. Le présent rapport vise précisément à dresser l'inventaire de ces connaissances, en se concentrant sur les environnements géologiques qui sont pertinents pour le Québec.

1.2 Description du contenu du rapport

Ce rapport s'articule autour de deux grandes sections qui documentent les principales sources et occurrences connues d'hydrogène naturel. Les principales sources documentées ici sont le dégazage du manteau et du noyau, la radiolyse de l'eau en présence de roches faiblement radioactives, l'altération hydrothermale et principalement le processus de serpentinitisation, ainsi que la décomposition de la matière organique. D'autres phénomènes peuvent également produire de l'hydrogène naturel dans des quantités moindres : les mieux documentés sont brièvement décrits à titre indicatif, essentiellement pour attirer l'attention sur le risque de faux positifs qui peut résulter de la découverte d'hydrogène produit par ces mécanismes.

Les principales occurrences et accumulations d'hydrogène naturel documentées dans le monde sont ensuite décrites, en commençant par leurs modes de découverte du plus simple au plus sophistiqué (découvertes fortuites, analyse de bases de données, anomalies de surface et méthodes géophysiques). Un échantillon représentatif de sites et de réservoirs est ensuite décrit plus en détail afin d'illustrer la diversité des environnements de découverte, et les problématiques associées. Enfin, les principaux attributs d'un « système hydrogène » sont présentés sur la base des connaissances actuelles, qui demeurent limitées : les mécanismes de migration, la nature des

roches couvertures et des réservoirs potentiels, ainsi que les causes principales de destruction de l'hydrogène.

1.3 Portée et limitations de l'étude

Ce rapport vise à dresser un inventaire non-exhaustif des connaissances actuelles sur l'hydrogène naturel dans le monde. L'essor des recherches sur le sujet fait en sorte qu'un tel inventaire mériterait d'être mis à jour sur une base régulière. La ligne éditoriale qui a été retenue ici consiste à sélectionner et présenter un corpus représentatif de sources bibliographiques qui donnent une vision d'ensemble de chacune des thématiques abordées, de manière équilibrée autant que possible, mais sans prétention encyclopédique.

Par ailleurs, ce rapport est destiné à supporter l'exploration pour l'hydrogène au Québec, de sorte que seuls les environnements géologiques les plus pertinents sont considérés dans l'inventaire des roches sources potentielles. À titre d'exemple, l'hydrothermalisme associé au volcanisme actif et les rides médio-océaniques ne sont pas traités.

2. PRINCIPALES SOURCES

2.1 Dégazage du manteau et du noyau

D'un point de vue pratique, seul l'hydrogène présent dans la croûte terrestre continentale présente un potentiel de captation et d'exploitation. Toutefois, la croûte ne représente que 0,5% de la masse de la Terre et la possibilité que de l'hydrogène soit présent dans le manteau et le noyau doit être évaluée, car il pourrait constituer une source significative si son dégazage conduit à des accumulations dans la croûte sus-jacente.

L'idée que de l'hydrogène soit présent dans le manteau ou le noyau n'est pas récente (Chamberlin, 1909; Vernadski, 1960; Craig et Lupton, 1976; Larin, 1993), mais a longtemps fait figure de rapport minoritaire, car elle paraît peu compatible avec le modèle d'accrétion planétaire communément accepté. Ce modèle n'est toutefois pas parfait et implique que le noyau ait une densité environ 10% plus élevée que celle effectivement mesurée par des méthodes géophysiques. La présence d'éléments légers constituant un alliage avec le fer et le nickel du noyau est nécessaire pour expliquer cette différence (Poirier, 1994) et à ce titre, les hydrures de fer sont considérés comme un élément potentiellement important de la composition du noyau (Isaev et al., 2007), ce que tendent à supporter des travaux de modélisation récents (Isaev et al., 2007; Caracas, 2015; Murphy, 2016; Tagawa et al., 2016; Ikuta et al., 2019). Les études sur le sujet attirent de plus en plus l'attention de la communauté scientifique et des modèles commencent à être proposés pour réconcilier le processus d'accrétion planétaire avec la présence possible de grandes quantités d'hydrogène dans le manteau et le noyau primitifs (environ 4% en poids selon Toulhoat et Zgonnik, 2022).

La question de la présence d'hydrogène dans le manteau est en partie abordée par la problématique de l'hydrogène dans le noyau : de l'hydrogène dit primordial serait ainsi présent dans le manteau soit par dégazage du noyau soit par capture au moment de l'accrétion planétaire. Une seconde source doit également être envisagée, à savoir l'hydratation de l'asthénosphère dans les zones de subduction (Williams et Hemley, 2001). En particulier, dans le cas d'une subduction océanique, de l'eau est libérée dans l'asthénosphère par le métamorphisme et la déshydratation des minéraux de la croûte océanique plongeante. L'essentiel de cette eau percole vers la base de la plaque sus-jacente, mais une partie peut également résider plus longtemps dans l'asthénosphère en fonction des mouvements de convection qui l'animent. Lorsque des produits de subduction atteignent la limite entre le manteau et le noyau externe sans avoir été totalement déshydratés, l'eau résiduelle peut contribuer à extraire du carbone du noyau tout en enrichissant le noyau en hydrogène (Ko et al., 2022).

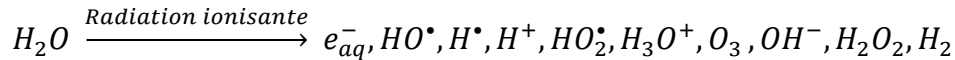
Des observations directes supportent par ailleurs la présence d'eau – donc d'hydrogène – dans le manteau. D'une manière générale, Williams et Hemley (2001) notent que les magmas d'origine profonde, de type point-chaud, sont davantage hydratés que le manteau supérieur océanique, et en déduisent que la teneur en hydrogène dans le manteau augmente avec la profondeur. Cette teneur en hydrogène devait également être plus élevée dans le manteau ancien comparativement au manteau actuel, car on observe que les komatiites sont enrichies en hydrogène par rapport aux roches ultramafiques plus jeunes (Williams et Hemley, 2001). De même, des inclusions fluides contenant de l'eau sont documentées dans des diamants présents dans certaines kimberlites et

lamproïtes (Melton et Giardini, 1981; Schrauder et Navon, 1994; Kagi et al., 2000; Weiss et al., 2022), ce qui confirme la présence d'eau dans le manteau supérieur à des profondeurs de l'ordre de 150 à 200 km. Certaines inclusions contiennent même du méthane et de l'hydrogène gazeux associés à des alliages métalliques typiques d'environnements réducteurs (Smith et al., 2016). Dans ce type d'environnement, les phases fluides stables sont dominées par les espèces réduites CH_4 et H_2 (Matveev et al., 1997; Rohrbach et al., 2011), et l'eau et l'hydrogène moléculaire (H_2) coexistent sous la forme de deux phases immiscibles (Bali et al., 2013). Zgonnik (2020) dresse un inventaire détaillé des études ayant conduit à proposer une source mantellique pour l'origine de l'hydrogène documenté dans différents environnements géologiques.

Enfin l'analyse isotopique de l'hydrogène permet de discriminer des sources dont l'origine est vraisemblablement mantellique, lorsque le rapport deutérium/protium ($\delta^2\text{H-H}_2$) est supérieur à -650‰ et *a fortiori* d'origine primordiale lorsque ce rapport est supérieur à -350‰ dans les environnements volcaniques et les rides médio-océaniques (Milkov, 2022), mais cet auteur met aussi en garde sur l'ambiguïté des interprétations possibles.

2.2 Radiolyse de l'eau

La décomposition de l'eau par radiolyse consiste en la dissociation de cette molécule en différents produits radiolytiques sous l'effet d'une radiation ionisante. Le processus de radiolyse, très rapide, se produit en trois étapes, physique, physico-chimique et enfin chimique (**Figure 1**), dont le résultat peut être résumé ainsi :



Avec : e_{aq}^- = électron hydraté et x^\bullet = radical libre.

La plupart des produits de cette réaction sont instables et réagissent rapidement entre eux – Lin et al. (2005a) comptabilisent jusqu'à 37 réactions différentes – parfois pour se recombinaison en H_2O . Zgonnik (2020) décrit en détail comment ces réactions compétitives peuvent nuire à la production et à l'accumulation d'hydrogène, ainsi que certains biais méthodologiques qui peuvent conduire à surestimer la masse d'hydrogène produit par ce processus.

Certains minéraux peuvent agir comme agents catalytiques de la radiolyse, notamment la pyrite, la calcite et divers oxydes (Lefticariu et al., 2010; Kumagai et al., 2013; LaVerne et al., 2003; Essehli et al., 2011; Costagliola et al., 2017). Fait notable, lorsque la radiolyse est induite par la désintégration α , un noyau d'hélium 4 est émis par le radionucléide en même temps qu'une particule ionisante.

Dans l'environnement géologique, ce sont principalement ^{238}U , ^{232}Th et ^{40}K qui sont susceptibles d'initier la radiolyse, mais aussi certains de leurs sous-produits de désintégration tels ^{40}Ca et ^{87}Sr (Zgonnik, 2020). De fait, une origine radiolytique pour l'hydrogène est présumée ou avérée dans plusieurs gisements d'uranium (Levinson, 1977; Dubessy et al., 1989; Truche et al., 2018). D'une manière plus générale, on retrouve ces éléments radioactifs en plus faible concentration dans les roches magmatiques et particulièrement les granites potassiques, mais aussi dans des basaltes

(Vovk, 1987; Lin et al., 2005b; Dzaugis et al., 2016; Parnell et Blamey, 2017a). Ils sont également présents dans certains produits d'érosion, notamment les shales, dans certaines évaporites où ^{40}K est concentré directement à partir de l'eau de mer (Smith et al., 2005; Parnell et Blamey, 2017b; Wang et al., 2019), ainsi que dans les dérivés métamorphiques de tous ces précurseurs.

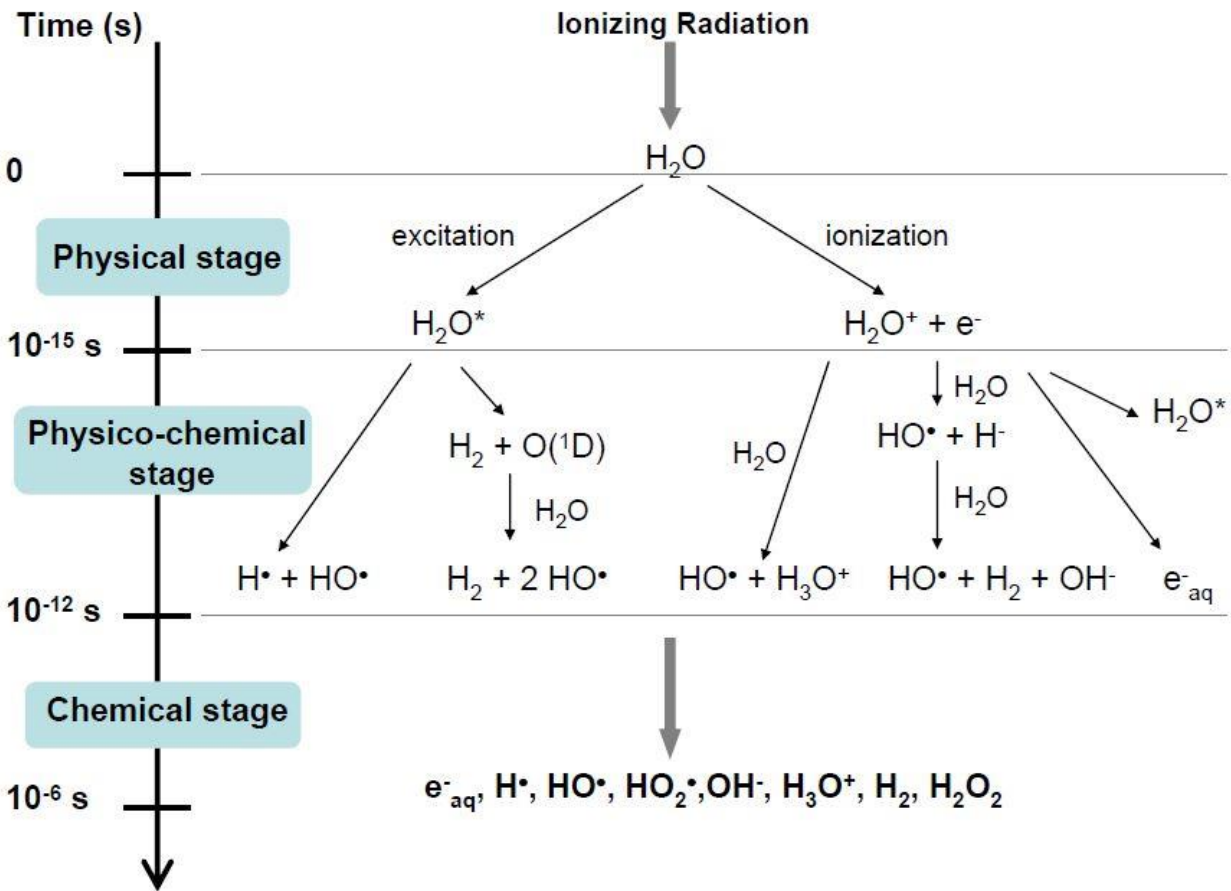


Figure 1. Principales réactions se produisant au cours des trois étapes de la radiolyse de l'eau (Le Caër, 2011; reproduit avec permission).

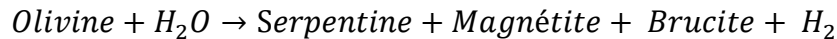
De manière contre-intuitive, il semble que les métasédiments et les roches magmatiques âgées (précambriennes), métamorphisées ou non, contiennent davantage d'hydrogène que leurs équivalents plus jeunes (< 200 Ma) (Parnell et Blamey, 2017a), alors qu'on s'attendrait à ce que des roches magmatiques plus jeunes soient plus riches en radionucléides, tandis que l'hydrogène aurait eu le temps de quitter le système dans les roches plus âgées. Il peut s'agir d'un biais d'échantillonnage, l'essentiel des publications rapportant des observations faites dans des mines du socle précambrien. Cette tendance peut aussi être réelle et pourrait être expliquée en partie par l'effet cumulatif de radionucléides fils résultant de la désintégration de ^{238}U , ^{232}Th et ^{40}K (Zgonnik, 2020).

2.3 Altération hydrothermale

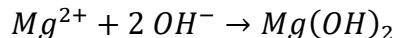
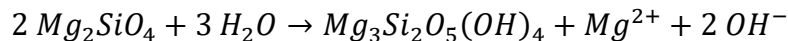
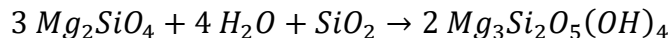
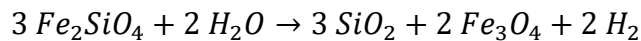
L'altération hydrothermale est un processus au cours duquel un minéral est exposé à un fluide aqueux plus chaud que la roche encaissante. Le minéral, instable dans ces nouvelles conditions, réagit chimiquement avec le fluide pour former, par hydrolyse, un ou plusieurs nouveaux minéraux qui sont à l'équilibre dans ces conditions. L'un des processus les plus efficaces et les mieux compris pour produire de l'hydrogène dans ces circonstances est l'oxydation du fer ferreux Fe^{2+} en fer ferrique Fe^{3+} , une réaction qui s'accompagne de la réduction de l'hydrogène de l'eau en H_2^0 . Les roches mafiques et plus encore les roches ultramafiques, d'origine mantellique, sont par définition riches en fer (et en magnésium), ce qui en fait les principaux candidats à la production d'hydrogène par altération hydrothermale (McCollom et Seewald, 2013).

En particulier, l'un des minéraux constitutifs ou accessoires des roches mafiques et ultramafiques, l'olivine, est formé à haute température en milieu anhydre, ce qui le rend particulièrement sensible à l'altération hydrothermale à faible profondeur. Un phénomène de serpentinisation se produit alors, dont les produits dépendent de la minéralogie de l'olivine et des fluides en présence. L'olivine correspond en fait à une série de minéraux dont les plus fréquents évoluent entre un pôle magnésien pur – la forstérite – et un pôle ferreux pur – la fayalite – mais qui comprend aussi des minéraux riches en manganèse et en calcium. La serpentine résultante correspond également à une série de minéraux dont les plus fréquents polymorphes sont le chrysotile (amiante), l'antigorite et la lizardite (Evans et al., 2013).

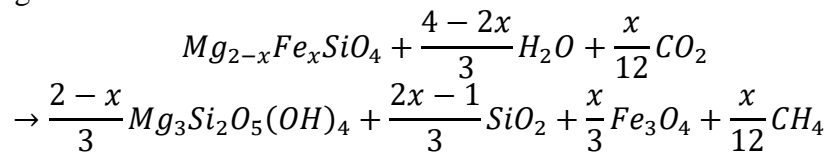
De manière simplifiée, la réaction de serpentinisation peut être résumée ainsi :



Dans les faits, c'est l'altération du pôle ferreux de l'olivine qui produit de l'hydrogène et de la magnétite tandis que l'altération du pôle magnésien produit de la serpentine et, éventuellement, un hydroxyde de magnésium qui augmente le pH de la solution :



En présence de CO_2 , l'hydrogène de l'eau réagit avec le carbone pour produire du méthane plutôt que du dihydrogène :



Avec :

$Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$: Olivine

Fe_2SiO_4 : Fayalite (olivine)

Mg_2SiO_4 : Forstérite (olivine)

Fe_3O_4 : Magnétite

$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$: Serpentine

$Mg(OH)_2$: Brucite – qui peut également être ferrifère ($Mg_xFe_{1-x}(OH)_2$)

Selon McCollom et Bach (2009), le pic de production d'hydrogène est atteint lorsque le processus de serpentinitisation se produit à des températures entre 200 et 315 °C. Hors de cet intervalle de température, ces auteurs relèvent que la production d'hydrogène est limitée au-delà de 315 °C par l'équilibre thermodynamique entre l'olivine et la phase liquide et en deçà de 150 °C par la lenteur des réactions cinétiques et le partitionnement du fer ferreux dans la brucite néoformée.

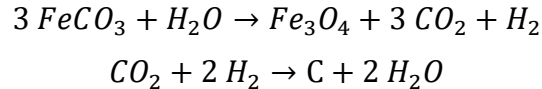
Une controverse existe cependant quant à l'efficacité du processus de serpentinitisation pour produire de l'hydrogène à basse température. Par exemple, Neubeck et al. (2014) observent en laboratoire que la production d'hydrogène est possible à une température de 70 °C, mais inhibée par la présence de carbonates à des températures de 30 et 50 °C. Miller et al. (2017) rapportent des résultats expérimentaux réalisés à 100 °C, dans lesquels c'est la brucite néoformée qui réagit pour compléter le processus de serpentinitisation et produire l'hydrogène. Mayhew et al. (2013) observent la production d'hydrogène à partir d'échantillons de roches mafiques et ultramafiques à une température de 150 °C et suggèrent que la présence de spinelle agit comme catalyseur de la réaction. À l'inverse, McCollom et Donaldson (2016) n'observent aucune production significative d'hydrogène et de quartz lors d'expériences réalisées à 90 °C, si ce n'est qu'une production marginale causée par des artéfacts de laboratoire. Huang et al. (2021) ont constitué une base de données colligeant les paramètres et les résultats d'une centaine d'études expérimentales portant sur la production d'hydrogène et de méthane par serpentinitisation. Cette base de données a fait l'objet d'une méta-analyse par Barbier et al. (2020) qui observent que les expériences réalisées à basse pression et basse température (< 100 °C) conduisent généralement à une plus faible production d'hydrogène comparativement aux expériences réalisées à moyenne ou haute pression et à haute température (> 200 °C). Ces auteurs relèvent toutefois une grande variabilité dans les résultats expérimentaux, de l'ordre de huit ordres de grandeur dans le cas de l'hydrogène, et pointent vers de possibles problèmes de contamination des échantillons ou du matériel dans de nombreux cas. À tous égards, Barbier et al. (2020) concluent que le faible nombre d'études consacrées aux processus de serpentinitisation à basse température ne permet pas d'obtenir de conclusions définitives quant à l'efficacité du processus dans la production d'hydrogène.

Outre la question de la température de réaction (et donc souvent de la profondeur), plusieurs autres facteurs peuvent limiter ou favoriser la production d'hydrogène par serpentinitisation. En premier lieu les roches mafiques et ultramafiques sont très peu perméables et l'influx d'eau est tributaire de la présence de fractures interconnectées. Lorsque présente, cette perméabilité de fracture peut par ailleurs être réduite à la faveur d'autres réactions et néoformations impliquant la serpentine elle-même, par exemple par la formation de silicates de magnésium hydratés comme le talc. Ces minéraux occupent un volume plus important que son précurseur, ce qui peut mener à l'occlusion de la perméabilité de fracture et interrompre l'influx d'eau. Apps et van de Kamp (1993) relèvent également qu'en présence de sulfates le dihydrogène est consommé pour produire du H₂S : pour

être efficace du point de vue de la production d'hydrogène, la serpentinisation doit se faire à partir d'une eau pauvre en sulfates, soit une eau météorique ou une eau de mer à partir de laquelle les sulfates ont préalablement précipité. À l'inverse, la présence de minéraux instables contenant une proportion de fer semble pouvoir augmenter la production d'hydrogène, en particulier la brucite (Miller et al., 2017). De même, des travaux expérimentaux ont montré que la présence de catalyseurs tels que le zinc (Mayhew et al., 2013), le nickel (Michiels et al., 2018) et le palladium (Liu et al., 2016) peuvent accélérer la cinétique de production de l'hydrogène (Brunet, 2019).

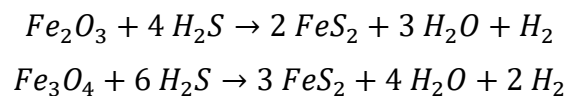
En dépit de ces incertitudes et de ces facteurs limitants, de l'hydrogène est effectivement reconnu comme associé à de nombreux environnements mafiques et ultramafiques, autant aux dorsales médio-océaniques qu'en milieu continental (voir notamment Coveney et al., 1987; Abrajano et al., 1988; Sleep et al., 2004; Klein et al., 2013; Szponar et al., 2013; Lin et al., 2014; Deville et Prinzhofer, 2016; Worman et al., 2016 et 2020; Rüpke et Hasenclever, 2017; Preiner et al., 2018; Vacquand et al., 2018; Albers et al., 2021; ainsi que les revues de Smith et al., 2005; Zgonnik, 2020; Milkov, 2022).

L'hydrothermalisme est aussi proposé comme pouvant générer de l'hydrogène dans d'autres environnements géologiques, notamment dans le cas des granites peralcalins (principalement par altération de l'arfvedsonite, voir Truche et al., 2021) ainsi que dans les bassins sédimentaires en présence de sidérite, d'hématite ou de magnétite. Ainsi, en laboratoire, la sidérite réagit avec l'eau à haute température (200 à 300 °C) pour produire de la magnétite, du CO₂ et de l'hydrogène, ces deux dernières espèces se recombinaient pour produire à nouveau de l'eau et du carbone amorphe (Milesi et al., 2015) :



Cette relation a ensuite été documentée dans un bassin sédimentaire où l'élévation de température a été causée par l'intrusion de dykes de diabases, et où l'hydrogène produit a ensuite été absorbé par les hydrocarbures présents dans le système (Milesi et al., 2016).

Dans le cas de l'hématite et de la magnétite, la réaction peut se faire en présence de sulfure d'hydrogène et produit alors de la pyrite et de l'eau en même temps que de l'hydrogène (Arrouvel et Prinzhofer, 2021) :



La magnétite peut également produire de l'hydrogène en présence d'eau et sans apport de sulfure d'hydrogène, comme l'ont montré en laboratoire de Geymond et al. (2023) pour des réactions se produisant à basse température (80 à 200 °C). Des températures de réaction encore plus basses sont envisageables, comme dans le cas de l'altération des formations de fer précambriennes. Geymond et al. (2022) documentent ainsi des émanations d'hydrogène associées à de telles formations de fer en Namibie, où la production d'hydrogène paraît avoir lieu très près de la surface à température ambiante.

2.4 Décomposition de la matière organique

La dégradation de la matière organique et son évolution vers les différentes formes d'hydrocarbures solides (kérogène et charbon), liquides (pétrole) et gazeux (méthane et condensats) a lieu au cours de la diagenèse. Ce processus commence avec l'action des micro-organismes et produit essentiellement du méthane biogénique au cours de la diagenèse précoce. Le processus se poursuit avec l'augmentation de température pour former des hydrocarbures liquides puis des gaz humides et enfin du méthane (stade dit de catagenèse). Au-delà de ce stade, seul le méthane est préservé, les autres hydrocarbures étant convertis en méthane et en résidus carbonés (stade dit de métagenèse).

Cette maturation de la matière organique est principalement corrélée à l'augmentation de la température, mais elle est aussi fortement tributaire de la durée du processus et est, dans une moindre mesure, également influencée par la pression et par la présence de minéraux ferri-fères agissant comme catalyseurs (Seewald, 2001). Pour cette raison, il est difficile de fixer un seuil de température qui correspondrait au passage de la catagenèse à la métagenèse, mais une température de l'ordre de 150 °C est communément admise (Tissot et Welte, 1984). Si l'augmentation de température se poursuit au-delà de la métagenèse, le méthane et la matière organique résiduelle sont convertis en graphite sous l'effet du métamorphisme.

Ces processus de maturation thermique durant la diagenèse ne sont pas propices à la production d'hydrogène et, si de l'hydrogène est disponible, il aura tendance à être absorbé par la matière organique selon des processus d'hydrogénation (Tissot et Welte, 1984). Toutefois des expériences de laboratoire montrent que de l'hydrogène peut être libéré lors de la pyrolyse des roches mères à haute température. Ainsi Campbell et al. (1980) rapportent que l'hydrogène est le produit dominant lors de la pyrolyse de shales bitumineux à 900 °C. Li et al. (2015; 2017) ont obtenu de l'hydrogène par pyrolyse d'échantillons de shales carbonatés et de charbons en système ouvert (jusqu'à 1 200 °C) et par pyrolyse d'échantillons de shales lacustres et marins en système fermé (jusqu'à 600 °C). Ces auteurs observent que la production d'hydrogène est moindre dans le cas des expériences réalisées en système fermé et en concluent que la pression de confinement joue un rôle important dans la libération de l'hydrogène. Dans une autre expérience en système ouvert, Horsfield et al. (2022) observent que de l'hydrogène est obtenu lorsque la pyrolyse d'échantillons de shale est poussée jusqu'aux stades de la métagenèse et du métamorphisme. Cette expérience a été étendue avec succès à d'autres types de shale représentatifs par Mahlstedt et al. (2022), qui concluent que la production géologique de l'hydrogène à partir de la matière organique à haute température peut se produire à un rythme suffisant pour assurer l'établissement de communautés microbiennes en profondeur. Le taux de production d'hydrogène rapporté par ces auteurs était de l'ordre de 20 mg par gramme de carbone organique total initialement disponible. Dans ces expériences, les processus supposés ou démontrés de libération thermogénique de l'hydrogène impliquent le crackage des liens C-H par aromatisation ou par polycondensation des hydrocarbures.

Outre les études réalisées en laboratoire mentionnées ci-dessus, Suzuki et al. (2017) rapportent des observations réalisées sur une suite de roches mères collectées dans une même région, mais présentant différents degrés de maturité thermique depuis la diagenèse (≈ 100 °C) jusqu'au métamorphisme (≈ 600 °C). Ces auteurs observent une augmentation de la teneur en hydrogène

dans la phase de gaz libre (par opposition à la phase gazeuse adsorbée sur le kérogène et les argiles) qui est corrélée avec l'augmentation du degré de maturité thermique. À l'inverse, la teneur en méthane et en CO₂ décroît avec l'augmentation de la maturité thermique, les gaz résiduels évoluant du CO₂ au profit du méthane, puis du méthane au profit de l'hydrogène. La diminution du CO₂ est expliquée par l'expulsion précoce de l'eau de formation dans laquelle le CO₂ est dissous. La concentration en méthane dans le gaz résiduel croît ensuite avec la maturité thermique et atteint un maximum vers 250 °C, avant de diminuer lorsque la roche mère atteint la fin du stade de métagenèse et le début du métamorphisme. La proportion d'hydrogène augmente à partir de 200 °C et devient dominante dans les métapélites (shale métamorphisé). Des résultats similaires sont observés dans le cas des charbons, qui présentent un enrichissement en hydrogène pour les rangs les plus élevés (anthracite).

Suzuki et al. (2017) observent également que la teneur en hydrogène mesurée, bien qu'importante, est inférieure aux prédictions basées sur la simple diminution du rapport H/C dans le kérogène, et en concluent qu'une partie de l'hydrogène a dû être consommée par la déshydratation de minéraux hydratés durant le métamorphisme. Cette conclusion fait écho à l'observation de Zgonnik (2020) qui remarque qu'à des températures élevées (non précisées), l'hydrogène va réagir avec des composés riches en oxygène pour former de l'eau, qui est thermodynamiquement plus stable.

Sur la base des données expérimentales de Horsfield et al. (2022) et de Mahlstedt et al. (2022), une modélisation de la quantité d'hydrogène naturel produite par des shales supramatures dans le cœur du Bassin de Cooper en Australie a été réalisée par Boreham et al. (2023). Selon ce modèle, dans ce bassin les shales commencent à produire de l'hydrogène moléculaire libre (c'est-à-dire, qui n'est pas immédiatement réabsorbé par la matière organique ou par les hydrocarbures) lorsque la matière organique atteint un degré de maturité thermique correspondant à un pouvoir réflecteur de la vitrinite (Ro) égal ou supérieur à 3,5%, qui correspond au stade de l'anchizone. Les résultats de cette modélisation semblent corrélés à la distribution des concentrations en hydrogène qui sont mesurées dans des puits d'hydrocarbures forés dans le bassin, pour lesquels les concentrations les plus élevées coïncident avec les secteurs ayant également la maturité thermique la plus élevée.

La déshydrogénation radiolytique de la matière organique par scission des liens C-H est également un processus envisageable, en présence de minéraux radioactifs, notamment dans le cas de certains shales.

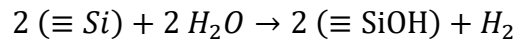
Enfin, la réduction thermochimique des sulfates a été proposée récemment par Milkov (2022) comme un mécanisme permettant de produire de l'hydrogène. S'il est avéré, ce mécanisme peut être un facteur important dans la production d'hydrogène dans certains bassins sédimentaires. Ce processus apparaît toutefois questionnable. La réduction thermochimique des sulfates fait réagir des sulfates dissous provenant de l'eau de mer, des eaux connées (eaux de formation) ou de certains minéraux tels le gypse et l'anhydrite, avec des ions H⁺ en présence de kérogène, pour produire principalement du H₂S et de l'eau (Machel, 2001; Mougin et al., 2007). Ce processus paraît incompatible avec la formation d'hydrogène. La référence citée par Milkov (2022) pour proposer ce mécanisme – Ostertag-Henning et Scheeder (2009) – fait pourtant état d'études documentant la production de quantités significatives d'hydrogène durant la réduction thermochimique des sulfates et cite les travaux de Zhang et al. (2007). La lecture de Zhang et al. (2007) permet de lever toute ambiguïté : ces auteurs observent effectivement la production d'hydrogène pendant leurs

expériences de réduction thermochimique des sulfates, mais à un volume moindre que celui produit par les analyses témoins réalisées sans sulfure, à une exception près : la réaction consomme donc de l'hydrogène plutôt qu'elle n'en produit. En revanche, la décomposition thermochimique du H₂S, qui est un processus inverse de la réduction thermochimique des sulfates, peut produire de l'hydrogène. Différentes méthodes existent pour compléter ce processus en laboratoire, mais elles impliquent plusieurs étapes et des réactants que l'on trouve peu fréquemment en milieu naturel, tels des sulfures métalliques ou du diiode (Kiuchi et al., 1982; De Crisci et al., 2019).

2.5 Autres mécanismes géologiques naturels

Outre les mécanismes décrits précédemment, plusieurs autres mécanismes naturels sont également considérés comme pouvant produire de l'hydrogène. Ces mécanismes sont généralement considérés de moindre importance, ou sont simplement moins bien étudiés. Seule la friction en zone de faille est présentée ici, les autres mécanismes sont simplement mentionnés.

Le principal mécanisme alternatif est la friction des roches dans les zones de failles. Dans ce scénario, les recherches suggèrent que des radicaux formés sur les surfaces fraîchement abrasées des minéraux silicatés réagissent avec l'eau pour produire de l'hydrogène selon la réaction suivante (Kita et al., 1982) :



De nombreuses expériences ont reproduit le phénomène en laboratoire (Saruwatari et al., 2004; Hirose et al., 2011, 2012; Suzuki, 2015). Toutefois, Zgonnik (2020) relève que ces travaux prennent rarement en compte la possibilité que de l'hydrogène gazeux préexistant soit libéré lors du broyage de la roche ou des minéraux, contaminant ainsi les résultats analytiques.

Sugisaki et al. (1983) observent que l'hydrogène est essentiellement produit par les roches silicatées tandis que les roches carbonatées produisent du CO₂. Ces auteurs établissent également une relation entre l'ancienneté du mouvement de la faille et la concentration en hydrogène. McMahan et al. (2016) observent également la présence d'hydrogène dans les impactites, avec des concentrations plus élevées dans les pseudotachylites et comparativement moindres dans les cataclasites.

Parmi les autres mécanismes secondaires pouvant conduire à la production d'hydrogène, Milkov (2022) a recensé ceux mentionnés ci-après (voir les références dans cette publication) :

- Le métasomatisme du manteau supérieur et de la croûte, associé à l'infiltration d'hydrures métalliques du manteau inférieur
- L'hydratation de la biotite dans les roches felsiques, comme les granites
- La réaction mécano-chimique du phosphate pour produire de la phosphine, puis l'hydrolyse de celle-ci en hydrogène
- La libération mécanique d'hydrogène piégé dans des inclusions fluides
- La libération d'hydrogène à partir de minéraux porteurs d'ions ammonium, oxydés en présence de sulfates à haute température

2.6 Production microbienne

Les micro-organismes dotés d'une enzyme hydrogénase sont capables de produire du dihydrogène à partir d'ions H^+ par différents processus catalytiques, notamment par fermentation et par oxydation anaérobie du CO, ainsi qu'en sous-produit de la fixation de l'azote ou de l'oxydation de l'acide phosphoreux (Schwartz et al., 2013).

Ces réactions sont principalement étudiées en laboratoire (voire exclusivement, dans le cas de l'acide phosphoreux) et dans les sols, mais Gregory et al. (2019) relèvent qu'un nombre croissant d'études se penchent sur la dynamique de ces phénomènes dans le substratum rocheux, notamment sous l'impulsion des recherches sur la production d'hydrogène vert et sur le stockage géologique d'hydrogène.

La production d'hydrogène par les micro-organismes est toutefois souvent intimement associée à sa consommation *in situ* par d'autres espèces commensales (« transfert inter-espèces ») selon une relation syntrophique, de sorte que la production d'hydrogène biologique conduit rarement à des accumulations significatives. En pratique, si l'hydrogène biologique n'est pas évacué à mesure qu'il est produit, soit par migration hors du système soit par consommation *in situ*, l'accumulation d'hydrogène biologique conduit rapidement à l'inhibition de son propre mécanisme de production. L'hydrogène d'origine biologique peut également être mélangé à de l'hydrogène abiotique provenant d'une source plus profonde, comme l'ont mis en évidence Hao et al. (2020).

2.7 Phénomènes anthropiques

2.7.1 Artéfacts

L'intervention humaine dans un médium géologique peut causer une production involontaire d'hydrogène. Si le phénomène n'est pas anticipé ou détecté, la présence de cet hydrogène d'origine anthropique peut être attribuée à un phénomène naturel de manière erronée.

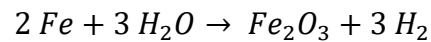
La cause la plus fréquemment évoquée pour expliquer la présence d'hydrogène d'origine anthropique est la réaction des coffrages et tubages métalliques d'un puits avec un fluide corrosif. Le fluide peut être simplement un aquifère oxygéné (Bjornstad et al., 1994) ou acide. Guélard (2017) et Guélard et al. (2017) rapportent le cas d'un puits d'hydrocarbures dans lequel de l'hydrogène d'origine anthropique contamine de l'hydrogène naturel, et montrent comment l'examen de l'historique du puits et l'analyse isotopique permettent de discriminer les deux sources.

Sur le même principe, les coffrages et tubages en acier peuvent être corrodés par le CO_2 ou le H_2S (Milkov, 2022 et références incluses). Ce phénomène ne survient toutefois que dans des environnements particuliers, principalement en milieu sédimentaire ou volcanique, et la présence de ces gaz est aisément détectée.

Chapelle et al. (1997) et Bjerg et al. (1997) formulent des recommandations pour l'installation des puits destinés à mesurer la concentration d'hydrogène dans un aquifère, notamment l'utilisation

de tubages en PVC et l'absence de sources de courants induits. Bjerg et al. (1997) relèvent également que des perturbations du sol, telle l'installation d'un puits, peuvent exercer une influence sur la concentration en hydrogène dans des puits voisins.

Enfin, le métamorphisme du trépan (« *bit metamorphism* ») est un mécanisme qui fait référence à la dégradation subie par la roche (et éventuellement par le fluide de forage) sous l'effet combiné de la chaleur, de la pression et du cisaillement qui sont imposés par un trépan lorsque celui-ci n'est pas lubrifié adéquatement ou lorsque sa vitesse de rotation est trop élevée (Wenger et al., 2009). Des gaz de décomposition instables sont produits lors de ce phénomène, tels CO, éthène et propène, mais aussi fréquemment H₂S et CO₂ (Wenger et al., 2009). Keller et Rowe (2017) observent que cette décomposition peut également produire de l'hydrogène lorsque la dégradation affecte aussi le métal du trépan, selon une réaction énoncée de manière générique ainsi (Heghes, 2006) :



Ce phénomène est principalement documenté dans les forages pétroliers, pour lesquels il est facile de suivre en continu la variation de la concentration des gaz à l'aide d'un chromatographe à mesure que le trépan pénètre la roche. Il est plus difficile de détecter ce phénomène dans le cas d'un échantillon de gaz de sol prélevé de manière ponctuelle à partir d'un tube – métallique – qui a été enfoncé dans le sol par forage ou par percussion. Dans ces circonstances, seule une mesure prolongée peut permettre de lever l'ambiguïté quant à l'origine naturelle ou anthropique de l'hydrogène détecté. Halas et al. (2021) documentent ce phénomène sur un site naturel où de l'hydrogène est détecté de manière ponctuelle par des mesures réalisées immédiatement après le forage du trou, tandis que le suivi à long terme sur une année démontre l'absence d'hydrogène sur le site. Pelissier et al. (2022) font un constat similaire sur un autre site. Pour ces deux auteurs, les tubes enfoncés par percussion produisent moins d'artefacts que les tubes enfoncés par forage.

2.7.2 Hydrogène orange

Tel que mentionné précédemment, Huang et al. (2021) recensent une centaine d'études expérimentales portant sur la production d'hydrogène et de méthane par serpentinisation. S'il est possible de reproduire et d'étudier ce processus en laboratoire, la question se pose de savoir s'il peut être provoqué délibérément dans un environnement géologique naturel.

Osselin et al. (2022) ont envisagé cette possibilité et proposé d'identifier l'hydrogène ainsi produit comme de l'hydrogène orange, par analogie avec le spectre de couleurs attribué aux autres formes d'hydrogène manufacturé. La couleur orange fait référence à la couleur caractéristique du fer ferrique produit en même temps que l'hydrogène lors de l'altération hydrothermale des minéraux ferromagnésiens. Osselin et al. (2022) évaluent notamment la possibilité d'injecter du CO₂ en même temps que de l'eau afin de séquestrer le CO₂ tout en libérant de l'hydrogène. Selon le modèle proposé par ces auteurs, le caractère exothermique des réactions de serpentinisation et de carbonatation pourrait éviter d'avoir à chauffer excessivement l'eau injectée, ce qui rend le processus économique, voire permettre de récupérer une partie de la chaleur sous forme d'énergie géothermique.

La production d'hydrogène orange demeure encore hypothétique et Osselin et al. (2022) relèvent de nombreux enjeux de recherche et de développement, notamment le besoin de définir les valeurs optimales pour la pression, la température et le débit d'injection, de même que la nécessité d'évaluer les réactions qui peuvent entrer en compétition avec les processus de production d'hydrogène et de précipitation du carbone, ce qui a un impact sur les volumes produits et séquestrés. Toutefois l'idée commence déjà à être évaluée, notamment par le United States Geological Survey (Ellis et Gelman, 2022; USGS, 2023). Les travaux futurs qui pourraient être menés pour développer l'hydrogène orange pourraient permettre de mieux comprendre le mode de formation et les occurrences de l'hydrogène naturel produit par altération hydrothermale, et pourraient favoriser la production d'hydrogène dans des environnements géologiques comportant des roches sources adéquates, mais pour lesquelles le processus n'est pas actif présentement.

3. OCCURRENCES ET ACCUMULATIONS

3.1 Bilans de masse

La question de la pertinence d'explorer pour l'hydrogène naturel peut être abordée en termes de bilans de masse : L'hydrogène naturel est-il produit sur terre en quantité suffisante pour justifier sa recherche, ou s'agit-il d'un phénomène marginal ? Et si les quantités produites sont importantes, quelles sources d'hydrogène sont plus prolifiques que d'autres et devraient retenir l'attention en priorité ?

L'inventaire le plus détaillé du cycle de l'hydrogène sur terre a été compilé par Zgonnik (2020) et est reproduit de manière simplifiée dans le **Tableau 1**. L'analyse de cet inventaire par son auteur montre que les bilans de masse actuellement disponibles ne sont pas suffisamment complets pour permettre de répondre à ces questions, notamment parce que : 1) la compréhension que l'on a des sources et des puits d'hydrogène demeure encore en évolution, 2) l'unique mécanisme de production d'hydrogène considéré est l'interaction eau/roche et ne tient pas compte d'éventuelles sources mantelliques et 3) les estimations de certains auteurs recourent plusieurs sources ce qui obscurcit les comparaisons.

À titre d'exemple, Zgonnik (2020) relève que l'estimation de la quantité d'hydrogène produit sur terre augmente d'un ordre de grandeur à chaque une ou deux décennies environ. Cet auteur observe également une grande variabilité dans les estimations de la quantité d'hydrogène produit par une même source, avec parfois une différence d'un ordre de grandeur selon les auteurs consultés.

Il est toutefois possible de reconnaître une tendance lourde dans la production d'hydrogène naturel en faveur des sources profondes (basaltes océaniques, volcans et systèmes hydrothermaux, etc.) par opposition aux phénomènes plus superficiels tel le métamorphisme du charbon. Cette observation résulte pour partie des plus grands volumes de roche impliqués dans le cas des sources profondes, et pour partie aussi d'un effet de loupe sur certains mécanismes de production qui sont mieux étudiés que d'autres. Une solution pour affiner ces résultats serait de revenir aux données de départ pour calculer des ratios de production par km^3 de roche.

Au final, il apparaît que les bilans de masse, pour indicatifs qu'ils soient, ne permettent pas encore d'orienter adéquatement l'exploration pour l'hydrogène naturel et risquent au contraire de détourner l'attention de sources qui sont moins prolifiques à l'échelle de la planète, mais qui pourraient mener localement à des accumulations exploitables si elles coïncident avec des pièges appropriés.

Tableau 1. Compilation des estimations des sources géologiques de l'hydrogène naturel (adapté de Zgonnik, 2020; reproduit avec permission).

Source	Volume (x 10 ⁹ m ³ H ₂ / an)	Masse (x 10 ⁶ t H ₂ / an)
Système de rift médio-océanique	1,3	0,12
	2	0,18
	3,7	0,33
	4,3	0,38
Oxydation de la croûte océanique	10 ± 7	0,9 ± 0,6
Serpentinisation de la croûte océanique	1,8 à 2,9	0,16 à 0,26
	8,5	0,76
	22,4	2
Massifs ophiolitiques	2 à 4	0,18 à 0,36
Basaltes de la croûte océanique	84	7,5
	139	12,6
Socle précambrien	0,45 à 4,3	0,04 à 0,38
Volcans et systèmes hydrothermaux	108 ± 81	9,6 ± 7,2
Volcans subaériens	2 à 7,7	0,18 à 0,69
	2,7	0,24
Volcans de ride médio-océanique	0,2 à 0,6	0,02 à 0,05
Métamorphisme du charbon	0,02	0,0014
Manteau ou noyau	?	?

Estimation totale de 2020 :	254 ± 91	23 ± 8
Estimation de 2012 :	67	6
Estimation de 2000 :	6	0,54
Estimation de 1983 :	0,3	0,027

3.2 Modes de découverte

3.2.1 Découvertes fortuites

Comme souvent en exploration, les premières découvertes historiques d'hydrogène naturel ont été pour la plupart accidentelles. Un cas d'école en la matière, le site de Bourakebougou au Mali, a attiré l'attention après une explosion accidentelle au cours d'un forage pour l'eau potable, ce qui a d'abord motivé des efforts d'exploration pour les hydrocarbures avant qu'on se rende compte que le gaz combustible incriminé était de l'hydrogène. Il semblerait que trois analyses de gaz successives aient été nécessaires avant de finalement pouvoir reconnaître la présence de l'hydrogène sur ce site, les deux premiers laboratoires mandatés ne l'ayant pas détecté (Zgonnik, communication personnelle, 2020).

De fait, et bien que cela ne soit pas une généralité, l'analyse des gaz par chromatographie est pratiquée par de nombreux laboratoires en se servant de l'hydrogène comme gaz vecteur, ce qui

rend indétectable l'hydrogène naturel qui serait présent dans un échantillon (Angino et al., 1984). Zgonnik (2020) cite notamment plusieurs exemples de sites géologiques abondamment étudiés pour leurs émanations en gaz combustibles, mais où la présence d'hydrogène naturel n'a été confirmée que très tardivement, comme le cas du massif de Khibiny en Russie, où l'hydrogène n'a été reconnu qu'après une vingtaine d'années de travaux de recherche, ou encore le site de Yanartaş en Turquie (littéralement : « le roc qui s'allume »), qui est supposé être à l'origine du mythe grec de la Chimère et où des émanations d'hydrogène et de méthane s'enflamment spontanément en surface (Etiopie, 2023).

Ainsi l'hétérogénéité des protocoles analytiques et le faible nombre d'analyses d'hydrogène que l'on trouve dans les bases de données peuvent induire en erreur et masquer le potentiel d'une région, mais peuvent à l'occasion permettre d'identifier des secteurs d'intérêt. Dans sa compilation des occurrences d'hydrogène naturel dans le monde, Zgonnik (2020) remarque que l'essentiel des occurrences documentées se trouve dans des pays de l'ex-Union Soviétique (**Figure 2**) et explique qu'il s'agit-là non pas d'une cause géologique réelle, mais d'un tropisme historique, les chercheurs soviétiques privilégiant une source inorganique pour la formation des hydrocarbures, ce qui encourage le développement de capacités analytiques aptes à détecter l'hydrogène précurseur de ces hydrocarbures. Prinzhofer et Deville (2015) relèvent que les scientifiques occidentaux ont longtemps mis en doute les découvertes d'hydrogène documentées dans le bloc communiste, ce qui a pu nuire au développement des connaissances sur ce sujet ailleurs dans le monde. De par le monde, des analyses de gaz ponctuelles révèlent maintenant la présence d'hydrogène dans des environnements très variés, depuis les systèmes hydrothermaux des rides médio-océaniques jusqu'aux puits d'hydrocarbures des bassins sédimentaires, en passant par les galeries de mines creusées dans le socle précambrien ou les émanations de surface documentées à travers la planète.

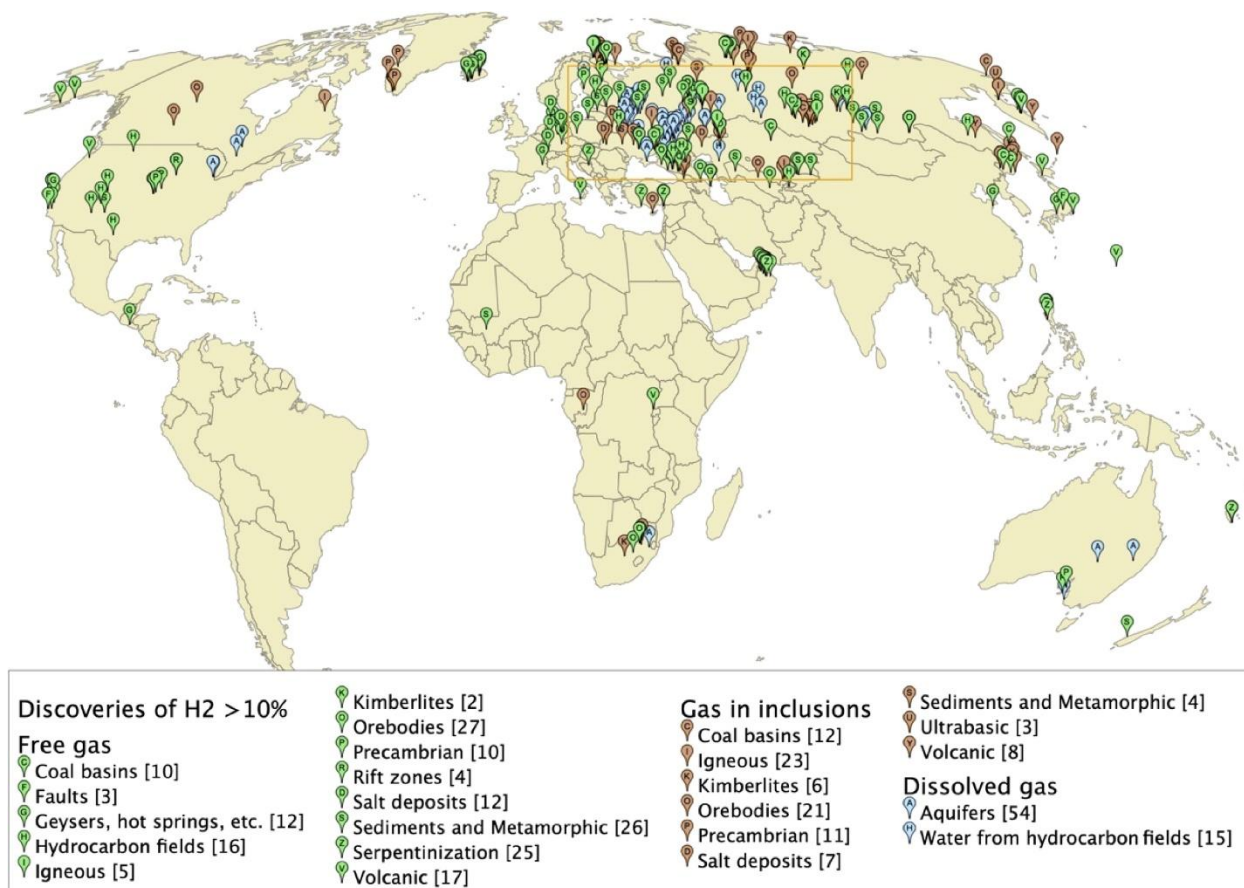


Figure 2. Carte de localisation des occurrences d'hydrogène naturel à des concentrations supérieures à 10% en volume (Zgonnik, 2020; reproduit avec permission). Note : la forte densité d'occurrences sur le craton eurasiatique s'explique par le fait que cette région ait retenu l'attention des chercheurs de manière précoce, et non parce que cette région est plus riche en hydrogène.

3.2.2 Association avec d'autres gaz

L'association de l'hydrogène avec d'autres gaz majeurs et avec l'hélium peut apporter des indices sur la prospectivité pour l'hydrogène d'un environnement géologique donné. En effet, l'hydrogène n'est pas systématiquement inclus dans la liste des analyses pratiquées en laboratoire et un résultat d'analyse qui comporte une proportion inhabituelle de ces autres gaz, mais pas d'analyse de l'hydrogène, peut laisser suspecter la présence de ce dernier. Dans une compilation récente, Milkov (2022) compare les proportions relatives de l'hydrogène avec celles du méthane, de l'azote, du CO₂ et de l'hélium dans différents environnements géologiques (**Tableau 2**).

Deux constatations importantes peuvent être tirées de cette compilation. En premier, la plupart des environnements géologiques considérés se démarquent les uns des autres par des associations spécifiques, dans lesquelles l'un des gaz est beaucoup plus fréquemment présent en quantités importantes. La seconde constatation est que, au sein d'un environnement particulier, il n'existe pas de corrélation franche entre la présence d'hydrogène et celle des autres gaz considérés, puisque chacun d'eux peut représenter jusqu'à plus de 90% des gaz analysés.

Tableau 2. Compilation des principaux gaz associés à l'hydrogène naturel dans quatre environnements géologiques pertinents pour le Québec (modifiée de Milkov, 2022). D'autres gaz également présents, mais en quantités moindres ne sont pas comptabilisés ici (C₂+, H₂S, etc.).

Environnement	Serpentinites	Socle cristallin	Systèmes hydrothermaux volcaniques et magmatiques	Réservoirs conventionnels d'hydrocarbures	
Association dominante	N ₂ - CH ₄ - H ₂	CH ₄ - N ₂ - H ₂	CO ₂ - H ₂ - N ₂ /CH ₄	CH ₄ - N ₂ - CO ₂	
Fourchette de concentration et valeur médiane en % (n = nombre d'analyses)	H ₂	0 à 100 4,8 (n=397)	0 à 63,3 3,0 (n=77)	0 à 64,7 1,6 (n=149)	0 à 97,4 0,0 (n=2 150)
	CH ₄	0 à 95,1 9,7 (n=428)	0,1 à 92,9 52,0 (n=86)	0 à 74,3 0,9 (n=156)	0 à 100 87,1 (n=14 660)
	N ₂	0 à 99,5 25,0 (n=390)	0 à 99,7 32,4 (n=83)	0 à 97,6 0,9 (n=151)	0 à 97,8 1,7 (n=10 251)
	CO ₂	0 à 99,9 0,05 (n=266)	0 à 92,8 0,2 (n=70)	0 à 99,6 81,4 (n=137)	0 à 100 1,0 (n=12 366)
	He	0,00 à 0,01 0,01 (n=248)	0 à 19,1 1,1 (n=80)	0 à 19,9 0,0 (n=74)	0 à 9,0 0,02 (n=2 688)
<i>n médian</i>	390	80	149	10 251	

L'examen de ces données révèle également l'existence d'un biais analytique en défaveur de l'hydrogène dans le cas des réservoirs d'hydrocarbures, pour lesquels on dispose de cinq fois moins d'analyses que pour les autres gaz majeurs, alors que l'hydrogène peut représenter jusqu'à 97,4% de la fraction analysée pour un échantillon donné (**Tableau 2**). Ces résultats, bien que statistiquement représentatifs des analyses de gaz qui sont effectuées sur les réservoirs d'hydrocarbures, peuvent masquer l'existence de réservoirs atypiques, plus riches en hydrogène. Dans le cas des autres environnements géologiques considérés, le nombre d'analyses d'hydrogène comptabilisées dans la compilation de Milkov (2022) est proche de la médiane des autres gaz majeurs.

3.2.3 Anomalies en surface

Quand elles ne sont pas d'origine microbienne, les émanations d'hydrogène dans les dépôts meubles et en surface sont une indication directe de la présence d'une source ou d'un réservoir d'hydrogène naturel en profondeur. La détection de ces émanations au droit des anomalies est rendue relativement aisée et peu dispendieuse grâce aux détecteurs portatifs modernes ou en cours de développement. L'enjeu ici réside surtout en amont, dans la capacité à repérer les anomalies de surface au sein d'un vaste territoire.

Les anomalies de surface qui correspondent à des émanations d'hydrogène ont typiquement une forme circulaire, plus rarement ovoïde, et sont caractérisées par une dépression centrale peu marquée et une différence dans la végétation ou dans la santé de la végétation par rapport au milieu environnant (**Figure 3**). Ces anomalies sont communément appelées « cercles de fées » dans la littérature anglo-saxonne (« *fairy circles* ») ou « ronds de sorcières ». Ces appellations devraient être évitées, car elles font à l'origine référence au développement annulaire de certains champignons dans un substratum homogène. L'appellation « dépression de surface » est plus descriptive dans le cas de l'hydrogène, et sera privilégiée ici.

Les dépressions de surface les plus spectaculaires – ou du moins les mieux documentées – sont situées en Russie (Larin et al., 2014), en Caroline du Nord et du Sud (Zgonnik et al., 2015), au Brésil (Prinzhofer et al., 2019), en Australie (Frery et al., 2021; Moretti et al., 2021a; Rezaee, 2021) et en Namibie (Moretti et al., 2022). La liste des localités confirmées s'allonge chaque année à mesure que l'hydrogène naturel retient de plus en plus l'attention. Cependant, d'autres phénomènes naturels peuvent également conduire à la formation de dépressions qui ne sont pas associées à la présence d'hydrogène, tels que la karstification ou l'activité microbienne. En amont des vérifications géochimiques de terrain, la recherche de dépressions par imagerie doit respecter des critères particuliers pour faire la distinction entre ces différents phénomènes, comme l'ont montré Moretti et al. (2021a).

Le mécanisme de formation des dépressions de surface associées à l'hydrogène n'est pas encore complètement expliqué. Larin et al. (2014) et Zgonnik et al. (2015) envisagent la possibilité que la migration de l'hydrogène dans les sols s'accompagne de réactions physico-chimiques et biologiques produisant de l'eau, des acides organiques et des hydrocarbures. L'expulsion de ces composés néoformés pourrait expliquer la perte de volume des sols et la subsidence de ceux-ci. Myagkiy et al. (2020a) se sont également penchés sur la cinétique de consommation de l'hydrogène par les bactéries dans les sols, sans égard à la source ultime de cet hydrogène. Les résultats de leurs modélisations mettent en évidence qu'un flux d'hydrogène discontinu (pulsatif) depuis une source ponctuelle en profondeur provoque une auréole riche en hydrogène en périphérie, tandis qu'au centre de cette auréole les bactéries ont eu suffisamment de temps pour consommer l'essentiel de l'hydrogène disponible. Ces résultats sont en accord avec certaines observations de terrain.

Fait notable, des anomalies de végétation circulaires ont été identifiées à proximité du camp minier de Timmins en Ontario, dans un secteur où des occurrences d'hydrogène ont également été documentées en profondeur; ces anomalies ont révélé la présence de méthane et de H₂S (**Figure 4**), mais n'ont pas encore fait l'objet d'études dédiées à l'hydrogène (Cameron et al., 2004; Hamilton et al., 2008; Brauner et al., 2016; Malvoisin et Brunet, 2022).



Figure 3. Exemples de dépressions de surface associées à des flux continus d'hydrogène dans le sol en Caroline du Nord (Zgonnik et al., 2015; reproduit avec permission).

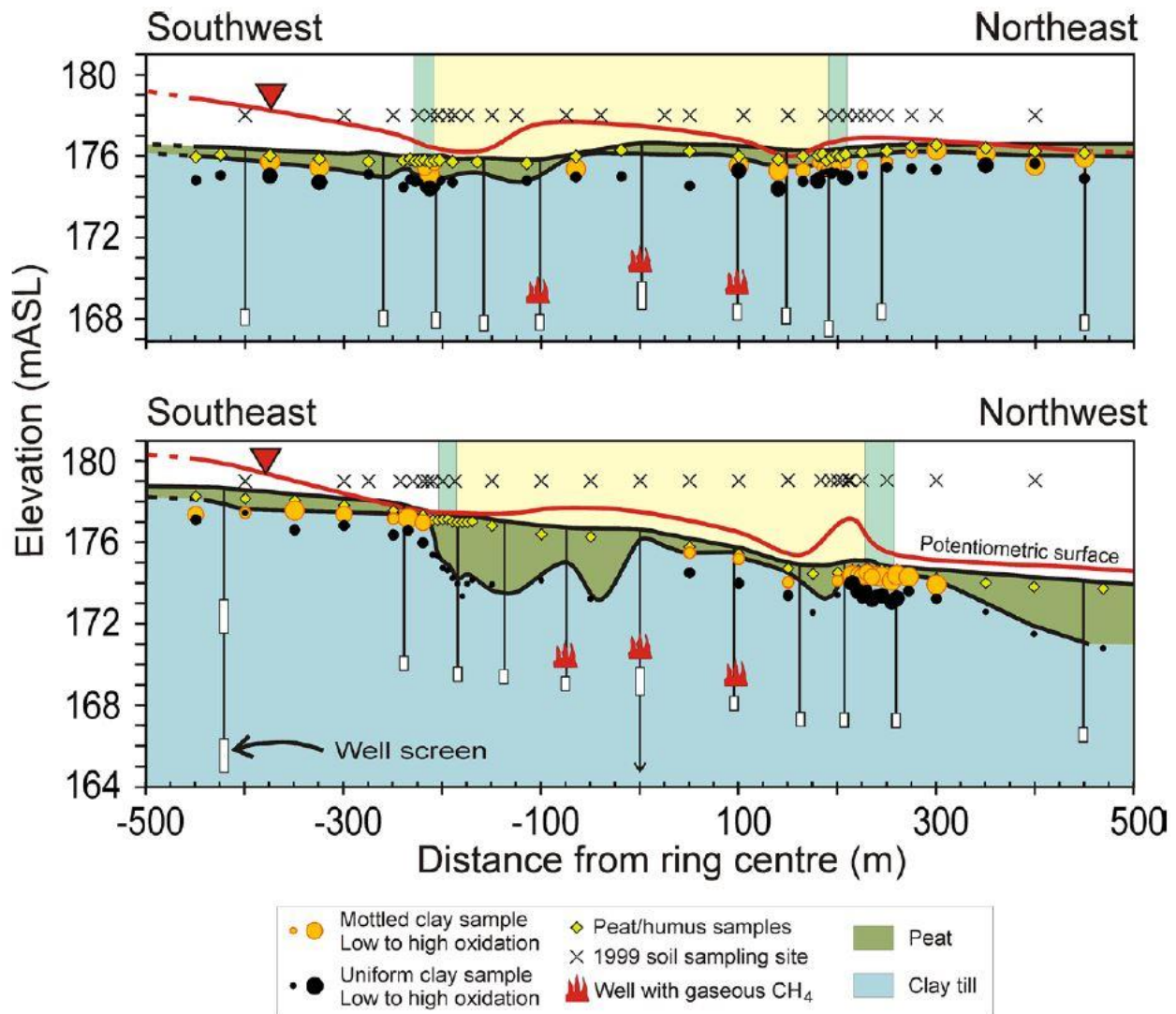


Figure 4. Coupes stratigraphiques à travers deux anomalies de végétation circulaires au nord de Timmins, en Ontario. Le méthane est rapporté comme étant présent à des « concentrations inflammables » dans certains des puits d'observation (Brauner et al., 2016; reproduit avec permission).

L'absence de dépressions de surface ne traduit pas nécessairement l'absence d'hydrogène en profondeur, notamment lorsque les dépôts meubles superficiels ne sont pas suffisamment épais pour qu'une dépression puisse se développer, lorsque l'activité microbienne atténue la migration de l'hydrogène, ou lorsqu'une couverture suffisamment étanche empêche cette migration vers la surface. On observe ce phénomène par exemple dans le cas du site de Bourakebougou au Mali où, en dépit de la présence avérée d'un réservoir à faible profondeur, seules quelques dépressions isolées sont documentées pour le moment à proximité du site de découverte, tandis que des émanations en surface sont documentées jusqu'à 150 km de distance (Prinzhofer et al., 2018).

3.2.4 Méthodes géophysiques

Les méthodes géophysiques de caractérisation de la sous-surface ne permettent pas de confirmer la présence d'hydrogène naturel en profondeur, mais fournissent des informations importantes sur le contexte géologique dans lequel s'inscrivent les émanations identifiées en surface. En particulier, le magnétisme, la gravimétrie et la sismique permettent de modéliser la nature et la géométrie des corps géologiques en profondeur et ainsi, de raffiner les hypothèses sur la présence possible de sources ou de réservoirs d'hydrogène.

D'autres techniques géophysiques peuvent également contribuer à mieux délimiter l'étendue des zones prospectives. Ainsi la radiométrie a été utilisée avec succès pour identifier des dépressions de surface à l'échelle de l'affleurement (Moretti et al., 2022; Prinzhofer et al., 2022) ou pour quantifier le volume d'hydrogène produit par radiolyse à l'échelle d'un pays (Boreham et al., 2021). La sismique et la conductivité électrique peuvent également mettre en évidence des conduits de migration préférentielle de fluides (Frery et al., 2021; Lefeuvre et al., 2021; Rezaee, 2021; Jacquin, 2022), sans préciser leur nature, mais qui peuvent coïncider avec des dépressions de surface (**Figure 5**).

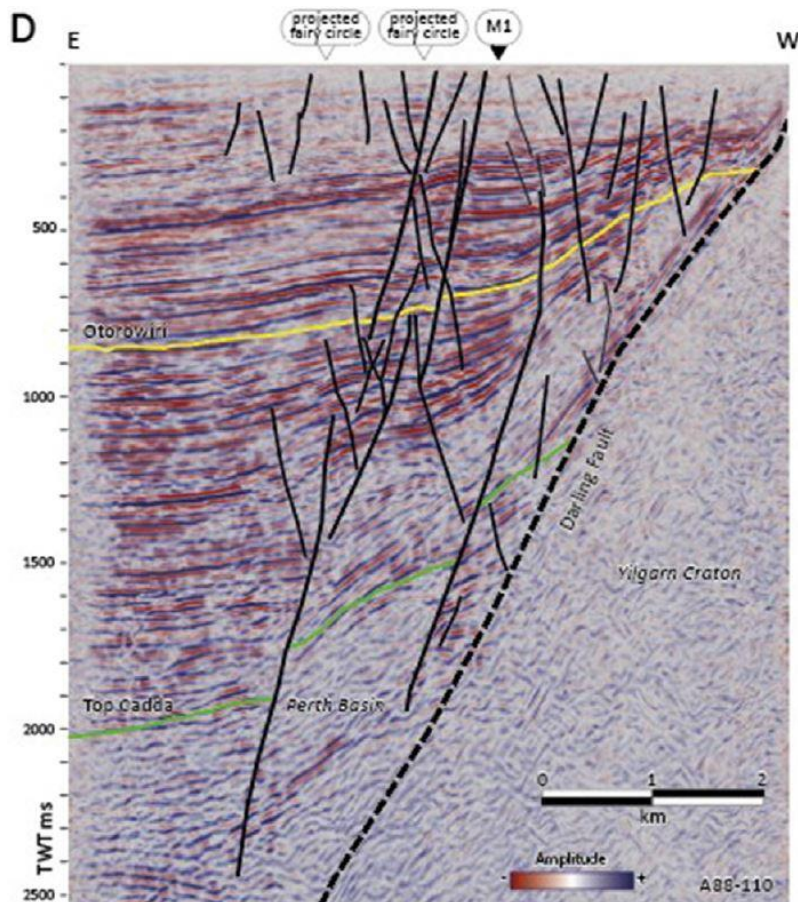


Figure 5. Coïncidence entre des dépressions de surface riches en hydrogène (« *projected fairy circle* » et « *M1* ») et des failles mises en évidence par la sismique et servant de conduits préférentiels à la migration de fluides profonds (Frery et al., 2021; reproduit avec permission).

Les méthodes d'investigation géophysiques offrent l'avantage de couvrir rapidement de grandes superficies et, à quelques exceptions près, d'obtenir des informations sur le sous-sol plutôt que la surface. Il s'agit cependant de techniques dispendieuses qui n'offrent souvent pas de preuves directes de la présence d'hydrogène : leur utilisation intervient généralement après que la présence d'hydrogène dans un secteur ait été confirmée par des mesures directes en surface ou en forage, et servent à étendre le champ d'investigation ou à délimiter l'étendue du réservoir potentiel. Elles peuvent également être mises à profit dans des cas où la présence d'hydrogène n'a pas été démontrée en surface, mais que de forts indices en laissent suspecter la présence dans un contexte géologique favorable.

Dans tous les cas, documenter de l'hydrogène naturel en surface n'est qu'une étape, l'objectif étant de découvrir une accumulation exploitable en profondeur : à ce titre, les méthodes géophysiques d'investigation sont incontournables.

La problématique des analyses d'hydrogène in situ et en laboratoire, ainsi que les méthodes géophysiques et d'imagerie pertinentes pour l'exploration pour l'hydrogène naturel seront détaillées dans des volets différents de la présente étude.

3.3 Caractéristiques de sites représentatifs

3.3.1 Mali

La découverte initiale du site de Bourakebougou au Mali est consécutive à une explosion survenue pendant le forage d'un puits d'eau. Des travaux d'exploration de type pétrolière et gazière s'en sont suivis, notamment des levés sismiques, gravimétriques, magnétiques et de résistivité (Brière, 2021a) ainsi que des travaux de terrain incluant l'échantillonnage pour la matière organique et des mesures de gaz dans le sol (Stewart et Osadetz, 2011; Prinzhofner et al., 2018). Les conclusions de ces travaux ont permis d'orienter définitivement l'exploration vers l'hydrogène naturel plutôt que vers les hydrocarbures.

Le gisement de Bourakebougou est situé dans des séries sédimentaires d'âge néoprotozoïque à paléozoïque inférieur, interlitées de filons-couches de dolérite d'âge triasique. Cette région du Bassin de Taoudéni est très peu tectonisée, même si des failles décrochantes semblent être présentes d'après l'interprétation sismique disponible. Ces données sismiques révèlent également la présence de « *bright spots* », qui sont des indicateurs de la présence de fluides dans la roche (voir notamment Brière et al., 2017).

Contrairement à d'autres occurrences d'hydrogène documentées dans le monde, le site de Bourakebougou n'est pas caractérisé par la présence de dépressions de surface. Des dépressions sont observées hors de la zone correspondant au réservoir, dont une à l'est étudiée par Prinzhofner et al. (2018) pour laquelle des émanations d'hydrogène ont été mesurées, et de nombreuses autres au nord-est qui ont été reconnues par imagerie satellitaire, mais n'ont pas encore été testées sur le terrain (Brière, 2022).

Vingt-quatre forages exploratoires ont été réalisés suite à ces découvertes, concentrés dans un rayon de 10 km autour du puits d'eau initial. La plupart de ces forages sont peu profonds (105 à

500 m), à l'exception d'un foré jusqu'au socle à 1 800 m de profondeur. Cette campagne de forage a montré que le gisement couvre une superficie d'au moins 780 km² et est constitué de cinq réservoirs superposés, séparés les uns des autres par des filons-couches qui forment la couverture de chaque réservoir (**Figure 6**). Le réservoir le moins profond est également le plus riche en hydrogène, ce qui est expliqué par une meilleure intégrité de la couverture de ce réservoir, les filons-couches plus profonds étant davantage fracturés.

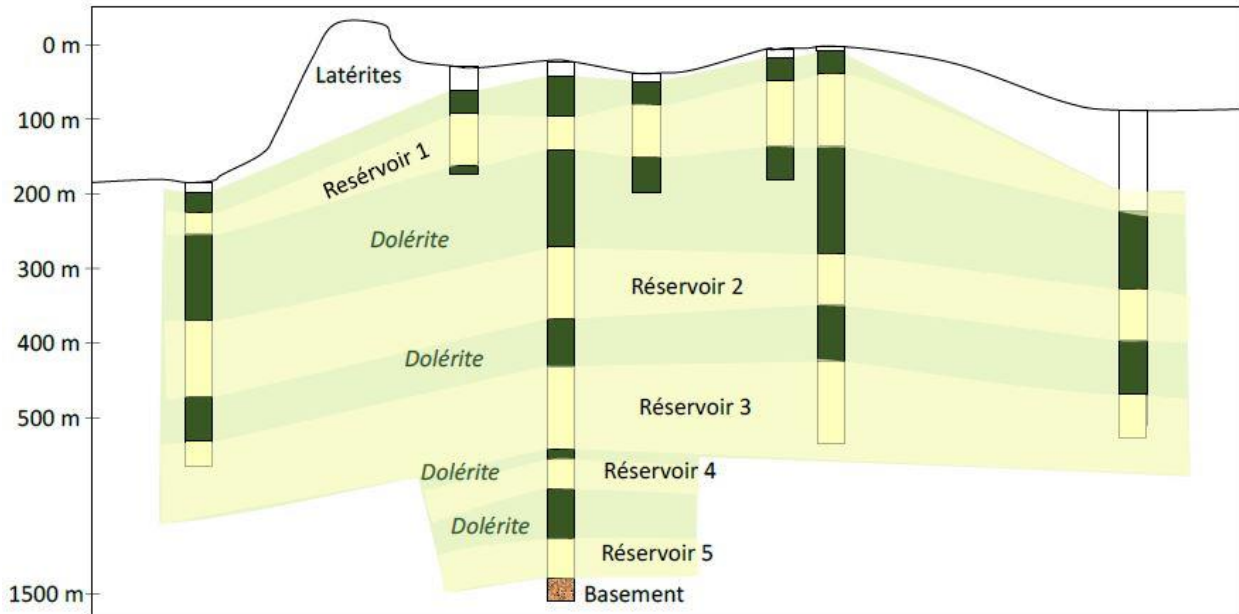


Figure 6. Géométrie du gisement de Bourakebougou (Prinzhofer et al., 2020; reproduit avec permission).

Les réservoirs eux-mêmes sont principalement composés de dolomies, qui présentent une porosité de dissolution pouvant aller jusqu'à 14,32%, et dans une moindre mesure de grès dolomitiques à glauconite et à magnétite, qui ont une porosité homogène de 4,52 à 6,37% (Maiga et al., 2022).

Par simplification, la concentration en hydrogène mesurée à Bourakebougou est généralement mentionnée comme s'élevant à 98% (Brière et al., 2017; Prinzhofer et al., 2018; Maiga et al., 2021) et la première analyse de gaz disponible pour le puits de découverte a révélé que le gaz était constitué d'hydrogène à 99,37%, ainsi que de 0,42% de méthane, 0,2% d'azote et 0,1% d'éthane (Brière, 2021b). Des analyses subséquentes dans d'autres puits ont aussi révélé la présence d'hydrocarbures gazeux plus lourds et d'hélium. L'origine des hydrocarbures gazeux est vraisemblablement abiologique et résulterait de l'hydrogénation du CO₂ ou d'un processus de type Fischer-Tropsch, et l'analyse isotopique des gaz nobles présents en traces indique que les gaz, incluant l'hydrogène, proviennent du socle sous-jacent aux séries sédimentaires (Prinzhofer et al., 2018). Ce socle protérozoïque a été pénétré par l'un des forages exploratoires sur une épaisseur de 400 m environ. Il est composé de granite, de diorite et de granodiorite, avec des intrusions de dykes triasiques. De l'hydrogène est également présent dans le socle, bien qu'en moindre quantité que dans la couverture sédimentaire (Brière, 2022). La migration du gaz vers les unités sédimentaires a pu se faire par le biais d'un réseau de fractures, développées notamment à la faveur des failles décrochantes identifiées en sismique (Brière et al., 2017; Maiga et al., 2022).

Depuis 2012, le réservoir de Bourakebougou fait l'objet d'un projet pilote de production d'électricité pour électrifier le village. La pression et le débit du réservoir n'ont pas diminué depuis le début de la mise en production, et se maintiennent à environ 240 kPa et 1 350 m³/jour (Brière et al., 2017; Brière, 2022).

3.3.2 Kansas

Plusieurs forages réalisés pour le gaz naturel dans les années 1980 dans une zone d'environ 260 km² (100 mi²) ont révélé la présence d'hydrogène dans le nord-est du Kansas (**Figure 7**). Les plus étudiés de ces puits sont CFA Scott #1 et CFA Heins #1, avec des teneurs en hydrogène moyennes de 34,7 et 29,6% respectivement, tandis que le restant est essentiellement constitué d'azote. Le méthane représente seulement 0,03 et 0,6%, respectivement, l'hélium étant présent surtout à l'état de traces (Coveney et al., 1987). La teneur en hydrogène du puits Scott # 1 a varié sensiblement au fil du temps, allant jusqu'à $50 \pm 10\%$ avant de décroître (Goebel et al., 1983), ce que Coveney et al. (1987) expliquent comme une conséquence des tests de production réalisés sur ce puits. La teneur du puits Heins # 1, qui n'a pas été travaillé, est demeurée stable au cours des années 1980 et de nouvelles mesures effectuées en 2012 et 2014 ont confirmé cette stabilité (Guélard et al., 2017).

La détection d'hydrogène (en plus faibles quantités – 0,2 à 0,5%) avant la pose du coffrage dans sept autres puits de la même région a permis d'écartier rapidement l'hypothèse d'une origine artificielle comme la corrosion des coffrages (Goebel et al., 1985; Coveney et al., 1987). Par ailleurs, d'autres puits contenant exclusivement de l'azote sont également documentés (Goebel et al., 1985), ainsi que deux puits d'hydrocarbures plus anciens contenant 33,7 et 96,3% d'hydrogène, localisés hors de la région d'étude, mais dans un contexte géologique identique, dans l'État voisin d'Iowa (Moore, 1982) (**Figure 7**).

Les occurrences d'hydrogène documentées dans les puits du Kansas sont principalement concentrées dans des grès et des carbonates des séries permienues et pennsylvaniennes, entre 150 et 640 m de profondeur. Deux des puits ont été forés jusqu'au socle précambrien, où de l'hydrogène a également été détecté dans l'eau de formation (Coveney et al., 1987; Newell et al., 2007). Ces puits sont situés le long du flanc occidental de l'Arche de Nemaha, à quelques kilomètres de la Faille de Humboldt (**Figure 8**) qui s'enracine dans le socle précambrien et pourrait se prolonger jusqu'au Moho (Guélard, 2017). Des kimberlites créacées affleurent également 40 km au nord du puits Heins #1. Cet ensemble est localisé immédiatement à l'est du *Mid-Continental Rift System*, un rift avorté d'âge protérozoïque qui s'étire jusqu'au Michigan et qui est composé de basaltes, de gabbros et d'arkoses. Les failles crustales de ce rift ont été réactivées au Pennsylvanien lors du soulèvement de l'Arche de Nemaha. Hors de ce rift, le socle précambrien dans le nord-est du Kansas est mal connu, mais semble essentiellement granitique en dehors de la zone de rift.

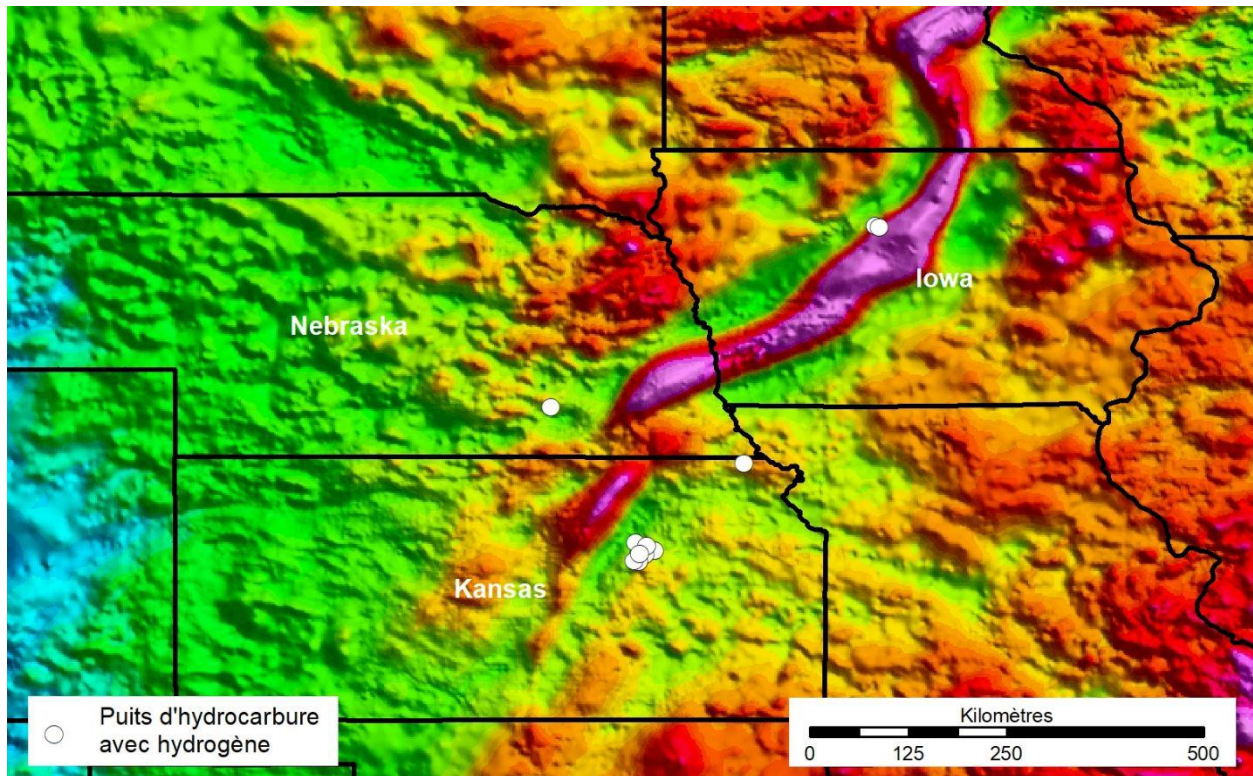


Figure 7. Localisation des puits d'hydrocarbures dans lesquels de l'hydrogène a été documenté au Kansas et en Iowa (cette section) et au Nebraska (voir **Section 3.3.5**). Fond cartographique : Données gravimétriques, anomalie de Bouguer (USGS, 1999). Le tracé du *Mid Continental Rift System* est souligné au centre et vers le nord-est par une anomalie gravitaire très marquée.

Une origine hydrothermale pour l'hydrogène a d'abord été avancée en raison de la proximité avec des kimberlites serpentinisées et des rapports isotopiques mesurés ($\delta D = -740$ à -836 ‰) qui indiquent une origine crustale (Goebel et al., 1983; Coveney et al., 1987). Dans une étude plus détaillée, Guélard (2017) et Guélard et al. (2017) confirment l'origine crustale de l'hydrogène documenté dans les puits Scott #1 et Heins #1, mais formulent également l'hypothèse qu'une partie de l'hydrogène présent dans ces puits est formé par des réactions d'oxydation du métal des coffrages ou par une réaction de fermentation bactérienne. Ces auteurs s'appuient notamment sur l'étude d'un nouveau puits foré en 2018 jusque dans le socle, dans la même région (**Figure 9**). Dans ce nouveau puits (Sue Duroche #2), de l'hydrogène d'origine crustale est libéré lorsque le forage traverse 90 m de socle précambrien fracturé (91,8 % d'hydrogène initialement), mais sa concentration décroît rapidement après l'installation d'un obturateur à la base des séries sédimentaires – sans toutefois disparaître complètement, ce qui suggère que l'obturateur n'est pas complètement étanche à l'hydrogène. Suite à cette opération, la concentration en hydrogène s'accroît de nouveau à la tête de puits, mais prend cette fois les caractéristiques d'un phénomène de corrosion du coffrage ou de la fermentation microbienne tandis que l'hydrogène crustal résiduel est partiellement dégradé ou consommé, ce qui contribue à l'enrichissement préférentiel en gaz non-combustibles tels l'azote et l'hélium. De l'hydrogène provenant de deux sources différentes coexiste donc à la tête du puits Sue Duroche #2, et les auteurs suggèrent qu'un phénomène similaire peut également affecter les puits Scott #1 et Heins #1.

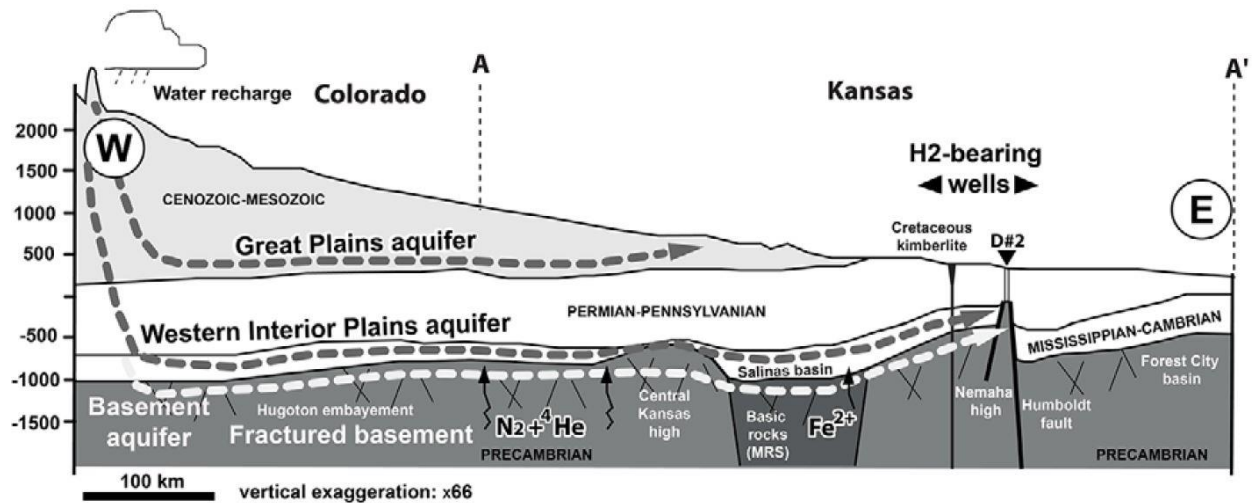
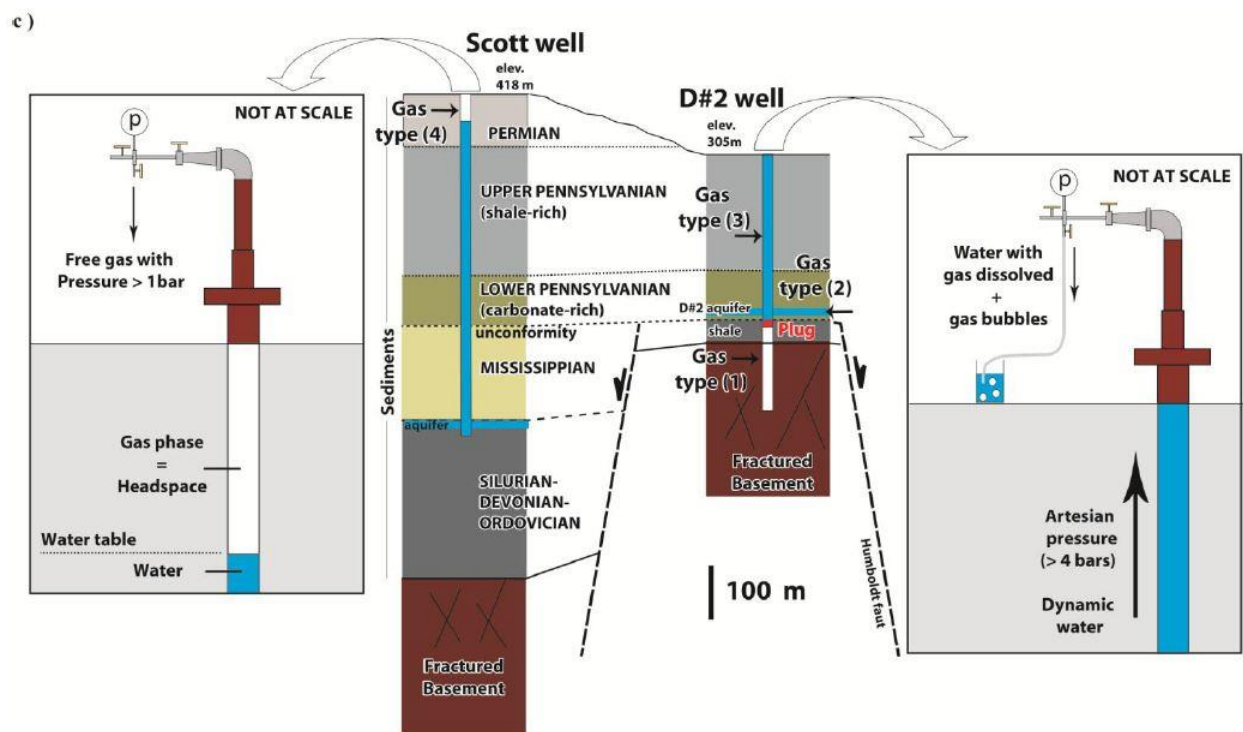


Figure 8. Coupe illustrant le contexte tectonostratigraphique des puits dans lesquels de l'hydrogène a été documenté au Kansas, ainsi que les chemins de circulation possibles des aquifères principaux (Guélard et al., 2017; reproduit avec permission).

Selon l'étude de Guélard (2017) et de Guélard et al. (2017), l'hydrogène crustal est associé à des gaz d'origine radiogénique (^4He et ^{40}Ar) et à de l'azote d'origine métamorphique, et pourrait trouver sa source dans les roches mafiques du *Mid-Continental Rift* voisin. Dans ce cas la migration des gaz serait portée par l'aquifère basal qui s'écoule d'ouest en est depuis les Rocheuses et traverse les roches mafiques fracturées du *Mid-Continental Rift* avant d'atteindre la région à l'étude (**Figure 8**). Ces conclusions sont supportées par les résultats indépendants d'une campagne d'échantillonnage des gaz de sol centrée sur les puits d'hydrogène historiques et qui couvre une superficie totale de plus de 7 000 km². Réalisée entre 1984 et 1987 par le U.S. Geological Survey et le Kansas Geological Survey, cette campagne a révélé des valeurs d'hydrogène dans le sol jusqu'à 6 400 ppm, avec une forte coïncidence spatiale entre les mesures les plus élevées et la position de linéaments interprétés comme l'expression en surface de failles de socle recoupant les gabbros du *Mid-Continental Rift* (Johnsgard, 1988; Angino et al., 1990).



d)

Gas types	Location of sampling	Wells conditions
Type (1)	Wellhead of D#2	Free gas phase collected after drilling
Type (2)	Wellhead of D#2	Gas associated to water - Artesian flowing well - Purge of stagnant water in tubing
Type (3)	Wellhead of D#2	Gas associated to water - Artesian flowing well - No purge of stagnant water in tubing
Type (4)	Wellhead of Scott & Heins	Free gas phase in equilibrium with static water

Figure 9. Stratigraphie des puits Scott #1 et Sue Duroche #2. Le type de gaz (1) correspond à l'hydrogène d'origine crustale, les autres types de gaz sont des mélanges (Guélard et al., 2017; reproduit avec permission).

3.3.3 Émanations en surface

Dans plusieurs régions du monde, des flux significatifs d'hydrogène dans les sols coïncident avec la présence de dépressions de surface dispersées sur de grandes superficies. Les sites les mieux documentés à ce jour sont localisés en Russie, en Caroline du Nord, au Brésil, en Australie et en Namibie (McMahon et al., 2023).

3.3.3.1 Russie occidentale

En Russie, Larin et al. (2014) documentent plusieurs milliers de dépressions circulaires concentrées en plusieurs assemblages distincts, entre la région de Moscou et le Kazakhstan. Ces dépressions de surface sont essentiellement développées dans des dépôts quaternaires granulaires non-consolidés. Le substratum rocheux correspond à la plate-forme sédimentaire russe (Paléozoïque à Tertiaire), dont l'épaisseur ne dépasse pas 600 m et qui n'est pas déformée (Larin et al., 2014). Cette plate-forme repose sur un socle d'âge archéen à protérozoïque inférieur composé de métasédiments, de metabasaltes et de roches ignées (gneiss, amphibolite, etc.).

Les dépressions de surface documentées par Larin et al. (2014) à partir d'images satellites ont un diamètre de quelques centaines de mètres à plusieurs kilomètres, et coïncident souvent avec des

linéaments structuraux possiblement liés à des failles de socle. Une étude de terrain réalisée dans le secteur de Borisoglebsk (3 300 km²), où 562 dépressions sont recensées, a montré que les flux d'hydrogène en bordure ou au centre des dépressions pouvaient atteindre 1,25% (Larin et al., 2014). Du méthane est associé à l'hydrogène en très faibles quantités (de l'ordre de 0,001%) et les auteurs de l'étude relèvent que le flux d'hydrogène varie significativement dans le temps et que de nouvelles dépressions peuvent apparaître en quelques années. Larin et al. (2014) ont estimé le flux quotidien d'hydrogène pour des dépressions de différents diamètres, avec des valeurs pouvant aller jusqu'à 3 000 m³/jour/km², voire 20 000 pour les plus grandes dépressions de surface. Les auteurs de cette étude ne tirent pas de conclusion quant à l'origine de l'hydrogène, qui pourrait être mantellique, crustale ou bactérienne profonde, mais excluent une origine bactérienne superficielle, car de l'hydrogène est également identifié en profondeur dans des puits forés à travers la plateforme et jusqu'au socle précambrien.

3.3.3.2 *Caroline du Nord*

En Caroline du Nord, Zgonnik et al. (2015) ont démontré l'association de l'hydrogène à plusieurs dépressions ovoïdes dans la région côtière du sud-est de cet État. On dénombre plusieurs centaines de milliers de ces dépressions, qui sont connues localement sous le terme « *Carolina Bays* ». Ces dépressions se développent dans les terrasses marines d'une plaine côtière d'âge quaternaire, constituées d'un assemblage de dépôts meubles marins, estuariens, fluviaux ou insulaires. Le substratum rocheux consiste en un biseau clastique d'âge crétacé à quaternaire et correspondant à la terminaison occidentale de la marge passive, qui peut être épais de plusieurs kilomètres dans sa partie terrestre. La nature du socle cristallin sous-jacent est très peu connue.

Plusieurs hypothèses ont déjà été proposées pour expliquer la formation de ces dépressions, notamment des impacts météoritiques, l'action du vent, des fluctuations de la nappe phréatique, etc. L'étude de Zgonnik et al. (2015) et les références citées par ces auteurs montrent toutefois que de nouvelles dépressions – circulaires – peuvent apparaître en l'espace d'une année (**Figure 10**), sans que la géométrie des autres ne soit affectée. Zgonnik et al. (2015) formulent l'hypothèse que l'ovalisation des dépressions anciennes est liée aux contraintes régionales et, de fait, l'orientation de ces dépressions ovoïdes concorde avec l'orientation de la contrainte horizontale maximale dans la région.

Des travaux de terrain réalisés sur quelques-unes de ces dépressions confirment que des émanations d'hydrogène sont présentes, concentrées essentiellement en périphérie des dépressions, avec des teneurs en hydrogène pouvant dépasser 1 000 ppm. Du méthane est associé à l'hydrogène en très faibles quantités (0,02% au maximum). Zgonnik et al. (2015) ont estimé le flux quotidien d'hydrogène pour des dépressions ovoïdes de différentes superficies, avec des résultats normalisés variant de 180-440 à 3 000-4 400 m³/jour/km². Les auteurs de cette étude passent en revue plusieurs sources possibles pour l'hydrogène sans tirer de conclusion définitive, mais considèrent peu probable une origine exclusivement bactérienne et superficielle, car les concentrations en hydrogène mesurées sont plus élevées dans les milieux sableux par rapport aux tourbières, et augmentent avec la profondeur (jusqu'à 0,37% à 5 m de profondeur).

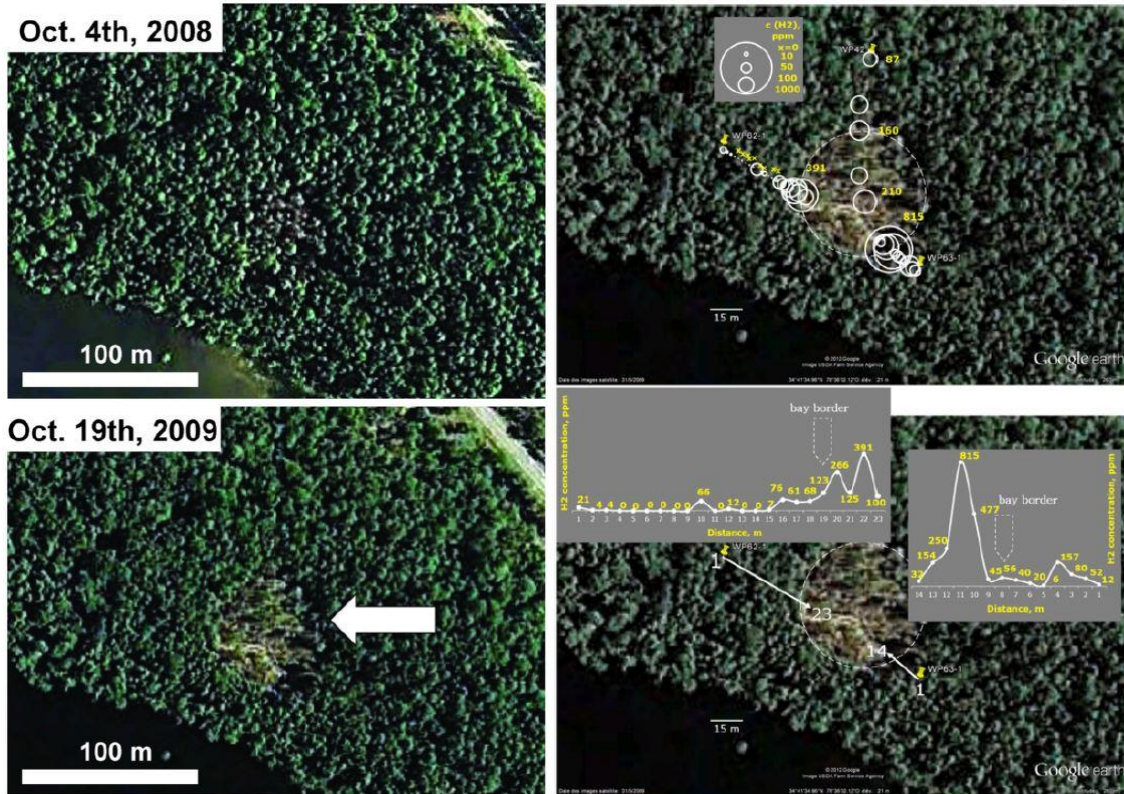


Figure 10. Apparition d'une dépression circulaire en l'espace d'une année (à gauche) et mesures de la concentration en hydrogène dans cette dépression (à droite). La profondeur maximale de la dépression ne dépasse pas 1 m (Zgonnik et al., 2015; reproduit avec permission).

3.3.3.3 Brésil

Au Brésil, Prinzhofer et al. (2019) ont décrit et étudié une dépression circulaire d'environ 500 m de diamètre (la structure « *Campinas* »), identifiée dans l'État de Minas Gerais à 300 km à l'est de Brasilia. Bien que cette dépression ait retenu l'essentiel de l'attention à ce jour, plusieurs autres dépressions de surface isolées, de dimensions comparables, sont également visibles sur les images satellites dans un rayon de 20 km et une autre au moins (« *Baru* ») a été étudiée depuis (Moretti et al., 2021b). De l'hydrogène est également documenté dans des puits d'exploration forés dans la même région (Donzé et al., 2020), allant dans certains cas jusqu'à 40% H₂ à 1 500 m de profondeur (Prinzhofer et al., 2019).

Ces dépressions de surface sont développées dans un sol sableux riche en kaolinite de quelques dizaines de mètres d'épaisseur (Myagkiy et al., 2020b). Le substratum rocheux correspond aux séries sédimentaires du Bassin de Sao Francisco, qui est d'âge protérozoïque pour l'essentiel, avec localement des séries plus jeunes pouvant aller jusqu'au Crétacé. L'épaisseur du bassin varie de 450 à 1 800 m et la région d'intérêt se situe à l'aplomb d'un haut de socle (Donzé et al., 2020). Ce socle est essentiellement d'âge archéen et est composé de tonalites, de granitoïdes et de ceintures de roches vertes, avec localement des plutons paléoproterozoïques.

À ce jour, la dépression *Campinas* a fait l'objet de deux campagnes d'échantillonnage pour l'hydrogène. Au cours de la première campagne, décrite dans Prinzhofer et al. (2019), six détecteurs permanents ont été installés pendant plusieurs semaines. Les mesures ont mis en évidence une périodicité quotidienne dans les flux d'hydrogène, avec un maximum à midi n'excédant pas 200 ppm H₂ et un flux nul la nuit. Des venues d'hydrogène épisodiques, plus fortes et non périodiques, ont également été enregistrées, y compris la nuit. Les flux d'hydrogène sont concentrés en périphérie de la dépression. La seconde campagne d'échantillonnage, décrite dans Moretti et al. (2021b), a consisté en un suivi des émanations par une quarantaine de détecteurs permanents, sur une période de huit mois (note : cette campagne a également été étendue à la dépression *Baru*, avec des résultats comparables). Les résultats de cette seconde campagne suggèrent que la dépression *Campinas* présente un flux d'hydrogène moyen de $35\,000 \pm 20\%$ m³/jour/km² et confirment les résultats de la première étude : périodicité des flux, flux plus importants sporadiques, maximaux enregistrés en périphérie. Ces résultats ont également permis de raffiner l'interprétation de l'origine des flux : une origine profonde dans le cas des flux sporadiques importants et une influence pédologique dans le cas des flux cycliques de plus faible amplitude, liée aux variations atmosphériques ou à l'activité microbienne. Des mesures en laboratoire réalisées sur des échantillons de sol prélevés au site de *Campinas* et exposés à un flux d'hydrogène ont par ailleurs montré que l'activité microbienne dans ces sols était capable de contrôler l'amplitude du flux d'hydrogène et pouvait en diminuer la concentration par deux (Myagkiy et al., 2020b).

Les auteurs précédemment cités qui ont étudié la dépression *Campinas* ne tirent pas de conclusions définitives quant à l'origine possible de l'hydrogène, mais s'accordent sur une source profonde plutôt qu'une origine bactérienne dans les sols. Donzé et al. (2020) vont plus loin en considérant le cadre tectonostratigraphique du site et en examinant les données magnétiques et gravimétriques ainsi qu'une ligne sismique qui passe à proximité du site d'étude (**Figure 11**). Ces auteurs relèvent que 1) le gradient géothermique régional élevé peut stimuler la radiolyse de l'eau dans les roches riches en éléments radiogéniques présents dans le socle, 2) l'hydrogène peut aussi avoir été produit par la serpentinisation de roches ultramafiques également présentes dans le socle, 3) des failles enracinées dans le socle peuvent servir de conduit pour la migration de l'hydrogène depuis les profondeurs et 4) la possible présence d'un réservoir karstique (non foré) à 400 m de profondeur sous la dépression et recoupé par des failles, peut servir de réservoir transitoire à l'hydrogène crustal. Ces hypothèses de travail sont encore débattues et demeurent à être confrontées à des analyses isotopiques de l'hydrogène et des gaz trace associés. Moretti et al. (2021b) semblent privilégier une migration le long d'aquifères profonds depuis une source distale.

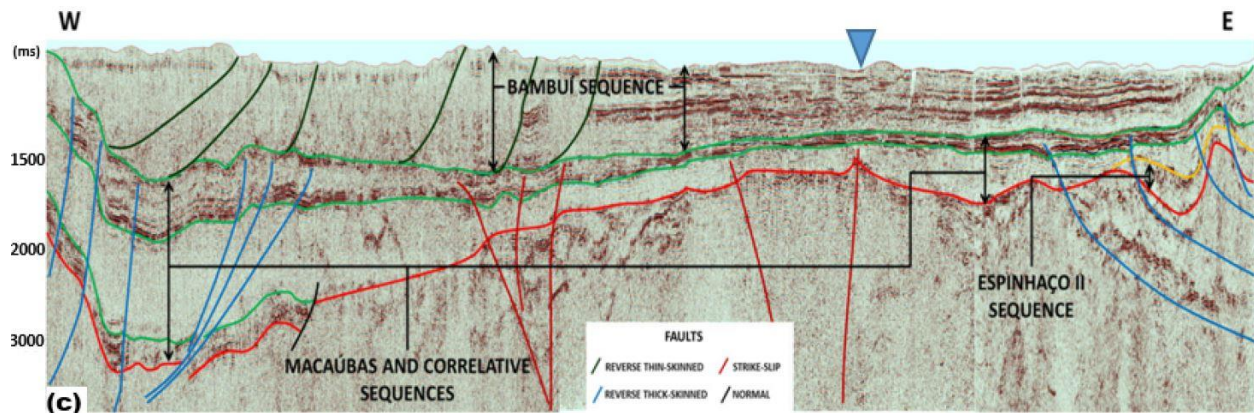


Figure 11. Ligne sismique interprétée passant par le site de *Campinas* (triangle bleu). Un réservoir karstique est possiblement présent sous cette structure, et servirait de réservoir transitoire pour l'hydrogène produit dans le socle (Donzé et al., 2020; reproduit avec permission).

3.3.3.4 Namibie

En Namibie, Moretti et al. (2022) ont documenté plus de 300 dépressions de surface sur une superficie de 180 km² dans la région d'Okakarara. La nature des sols dans lesquels sont développées ces dépressions n'est pas décrite en détail, mais les auteurs de l'étude relèvent que l'échantillonnage a été réalisé à travers différents types de sols sans observer de différences dans les concentrations en hydrogène mesurées. Le substratum rocheux est composé de séries sédimentaires d'âge jurassique qui surmontent un socle néoprotérozoïque. Ce socle contient notamment deux séquences de formations de fer datées de 740 et 635 millions d'années.

Les dépressions de surface observées dans la région d'Okakarara ont un diamètre moyen de 100 m mais peuvent mesurer jusqu'à plus de 300 m de diamètre. Des teneurs en hydrogène allant jusqu'à 400 ppm ont été mesurées, principalement à la périphérie des dépressions (**Figure 12**). Une variabilité temporelle dans ces émissions est également reconnue. Aucune valeur de flux n'a été estimée faute de données suffisantes. La source de ces émanations n'est pas déterminée, mais la proximité avec les formations de fer avoisinantes oriente vers cette piste en priorité (Moretti et al., 2022). Ces roches sont en effet reconnues pour leur potentiel de production d'hydrogène et des dépressions de surface (encore non-échantillonnées pour l'hydrogène) sont documentées à proximité d'autres formations de fer en Afrique du Sud et en Australie (Geymond et al., 2022).

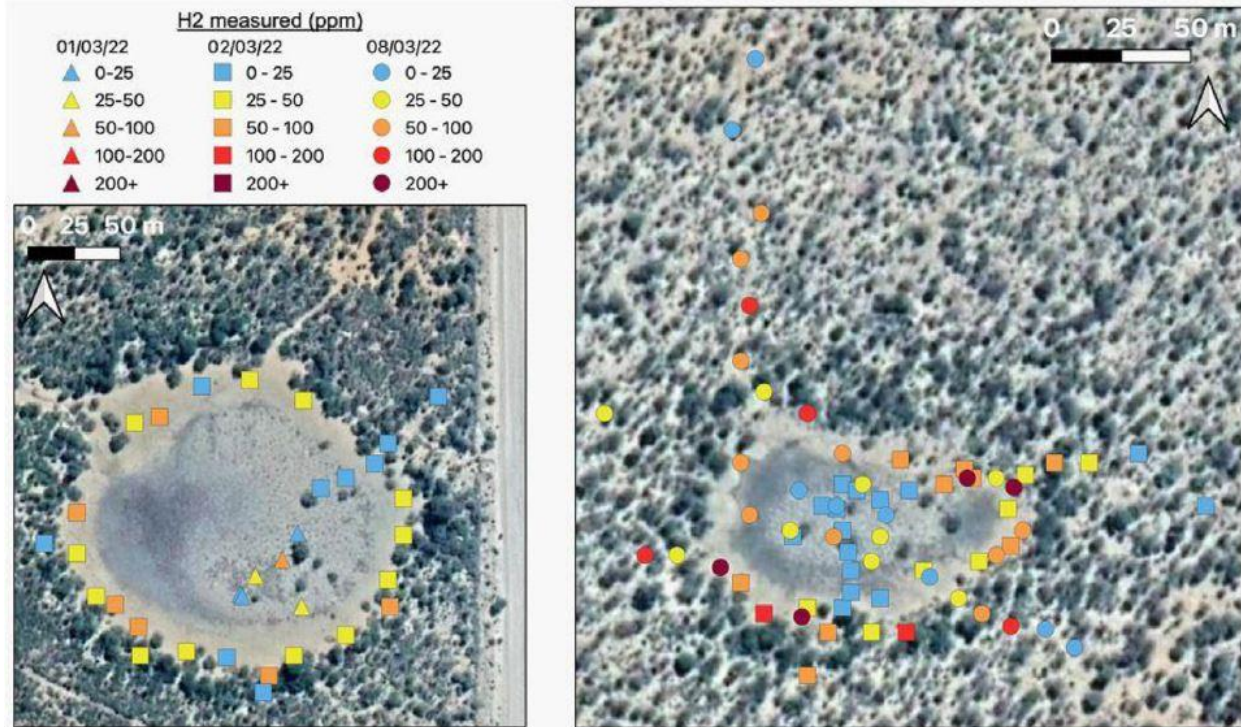


Figure 12. Mesures d'hydrogène dans les sols de dépressions de surface dans la région d'Okakarara en Namibie (Moretti et al., 2022; reproduit avec permission).

3.3.3.5 *Australie Occidentale*

En Australie Occidentale, Frery et al. (2021) ont étudié un alignement de dépressions de surface identifiées 150 km au nord de Perth. Ces dépressions sont développées dans un régolithe de part et d'autre d'une faille régionale qui met en contact un craton protérozoïque composé de granites riches en fer et entrecoupés de dykes mafiques, à l'est, avec à l'ouest une couverture sédimentaire paléozoïque à mésozoïque pouvant mesurer jusqu'à 12 km d'épaisseur. Un impact météoritique est également présent dans le bassin sédimentaire, enfoui sous des couches tabulaires.

Six dépressions de surface ont été sélectionnées pour des analyses d'hydrogène sur la base de données d'imagerie et géophysiques (magnétisme, gravimétrie et sismique). La dépression située à l'aplomb de l'impact météoritique ne contenait que très peu d'hydrogène (0-4 ppm). Les autres dépressions contenaient jusqu'à près de 100 ppm H₂, avec les valeurs les plus élevées en bordure des dépressions et particulièrement à proximité immédiate de la faille régionale. Du méthane est associé à ces émanations, de l'ordre de 0,1 à 0,5%. L'hydrogène dans ces émanations est très peu abondant dans les sols sableux (< 10 ppm), et les valeurs maximales sont obtenues sous une couche d'argile compacte (> 70 ppm). Aucune valeur de flux n'a été estimée faute de données suffisantes. La source de l'hydrogène n'est pas identifiée avec certitude, mais l'analyse du contexte tectonostratigraphique (Frery et al., 2021; Rezaee, 2021) oriente vers la serpentinitisation de roches ultramafiques ou l'oxydation de roches riches en fer à grande profondeur suivie d'une migration verticale par le biais des failles de socle qui recoupent le bassin (**Figure 5**), et vers l'oxydation de

dykes mafiques à moyenne profondeur suivie d'une migration latérale en solution par le biais d'aquifères.

3.3.4 Bouclier canadien

Des gaz combustibles sont documentés dans de nombreuses mines souterraines implantées dans les cratons archéens et protérozoïques de par le monde. Ainsi, Cook (1998) observe qu'en Afrique du Sud, du gaz combustible est présent dans presque toutes les mines d'or et de platine, ainsi que dans les mines de diamant exploitant des kimberlites. Dans tous ces cas, le méthane est le gaz dominant, mais l'hydrogène peut représenter jusqu'à 40% du gaz mesuré dans les mines sud-africaines et d'autres hydrocarbures gazeux et de l'hélium sont également présents en faibles quantités (Cook, 1998). Zgonnik (2020) recense de nombreuses occurrences d'hydrogène dans des mines de Russie et d'autres pays de l'ex-URSS, à des concentrations souvent de l'ordre de 10 à 30%, mais pouvant aller jusqu'à plus de 90% à l'occasion. D'autres occurrences encore sont rapportées en Finlande par Sherwood Lollar et al. (1993a, 1993b).

Dans l'immense majorité des cas, ces occurrences d'hydrogène – ou de gaz combustibles en général – surviennent lors de forages qui ont traversé des fractures remplies d'eau de formation salée, et sont la conséquence du dégazage rapide de cette eau de formation. Les volumes impliqués dans ces incidents sont donc généralement faibles, mais Zgonnik (2020) rapporte des cas où le dégazage a duré plusieurs jours ainsi que des cas où le dégazage a contaminé la ventilation des galeries de mine (ex : 734 m³/jour d'un flux de gaz contenant 13,7% d'hydrogène en Ukraine).

Les documents consultés n'ont pas permis de trouver de recensement systématique des occurrences d'hydrogène dans les mines du Bouclier canadien. Toutefois, l'Ontario Ministry of Labor indiquait en 1996 recevoir chaque année une moyenne de huit signalements de gaz combustibles, avec des concentrations de 0,1 à 10% de gaz (Cook, 1998). Surtout, des travaux débutés à la fin des années 1980 ont permis d'étudier en détail la nature et l'origine des gaz combustibles présents dans l'eau de formation de plusieurs mines souterraines du Canada, depuis les Territoires-du-Nord-Ouest jusqu'au Québec (**Figure 13**).

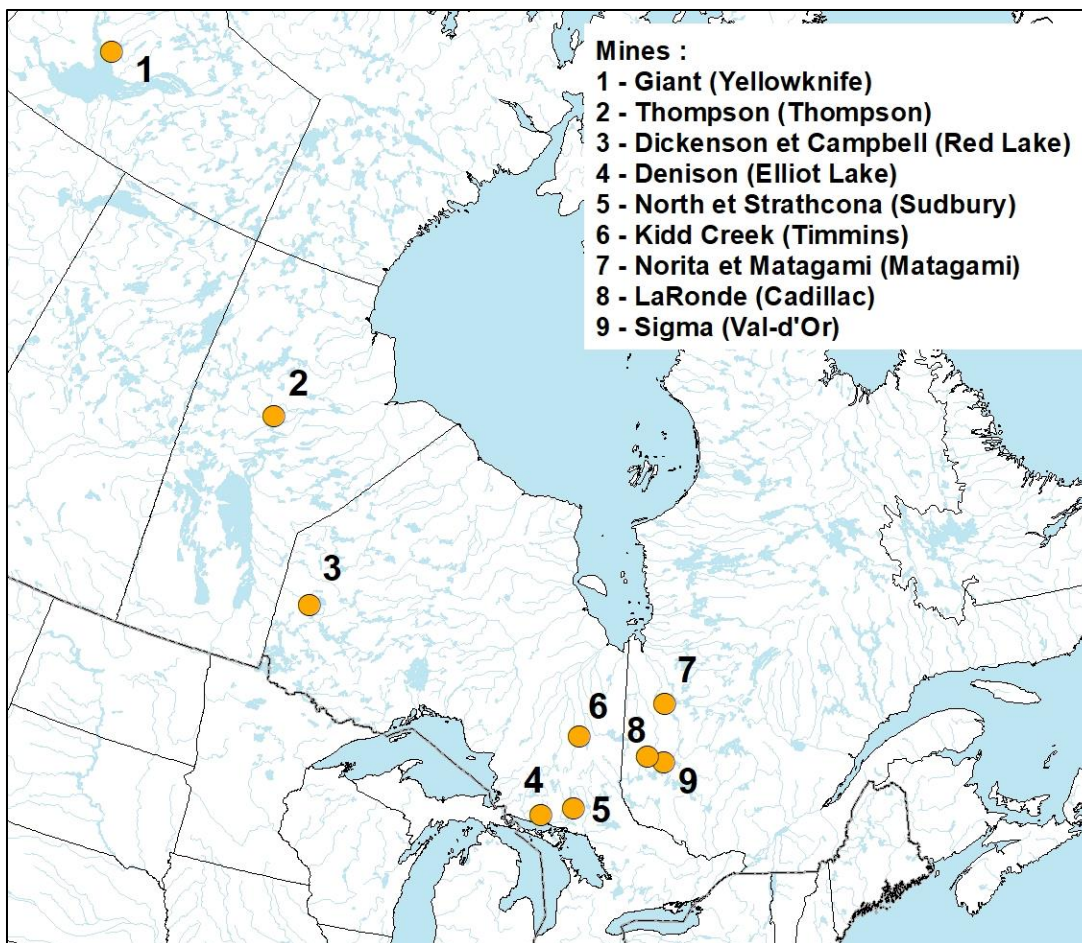


Figure 13. Localisation des mines souterraines implantées dans le Bouclier canadien, pour lesquelles des analyses de gaz sont disponibles.

Dans les mines étudiées au Canada, les eaux de formation auxquelles les venues de gaz sont associées sont typiquement de type Na-Ca-Cl ou Ca-Na-Cl, avec des salinités de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de ppm TDS (Sherwood Lollar et al., 2006). Elles sont peu soufrées ($SO_4 \ll 100$ ppm) et légèrement basiques (pH 7 à 9). Le débit de dégazage varie de 1 à > 30 L/min et la pression peut aller jusqu'à 5 000 kPa (Sherwood Lollar et al., 1993a, 1993b).

Les gaz majeurs et mineurs mesurés (**Tableau 2**) sont caractéristiques d'une source provenant du socle cristallin selon la classification de Milkov (2022), avec moins de 1% de CO_2 sauf exception et des teneurs élevées en hélium pouvant aller jusqu'à 19% (Sherwood et al., 1988). La teneur en hydrogène n'est pas systématiquement analysée pour tous les échantillons. Lorsqu'elle est mesurée, cette teneur est très variable, s'étalant de 0,06 à 30,3% H_2 , avec un seul point de données disponible pour le Québec (0,51%, pour la mine Sigma à Val-d'Or). Des analyses isotopiques ont également été réalisées sur certains des échantillons, notamment pour $\delta^{13}C$, δ^2H et δ^3He . L'essentiel des résultats analytiques pour les concentrations et les rapports isotopiques des gaz sont compilés dans Fritz et al. (1987), Sherwood et al. (1988), Sherwood Lollar et al. (1993a, 1993b, 2006, 2007, 2008) et dans Warr et al. (2019).

L'interprétation de ces résultats a montré que les hydrocarbures des mines ontariennes avaient une origine abiotique claire dans quatre localités (Timmins, Sudbury, Elliot Lake et Red Lake) et que la source du carbone provenait du graphite (**Figure 14**, Sherwood Lollar et al., 1993a, 2008). Dans le cas de Sudbury, les isotopes du dihydrogène suggèrent que la genèse de celui-ci est liée à un phénomène de serpentinisation. Dans les trois autres cas ontariens précités, le dihydrogène est présent en très faibles quantités et sa source n'est pas connue, mais les valeurs de $\delta^2\text{H}$ du méthane suggèrent que cet hydrogène a lui aussi une origine abiotique (Sherwood Lollar et al., 1993a). Les isotopes de l'azote analysés dans le cas des mines de Sudbury et de Timmins indiquent que ce gaz a également une origine abiotique (Montgomery, 1994; Li et al., 2021).

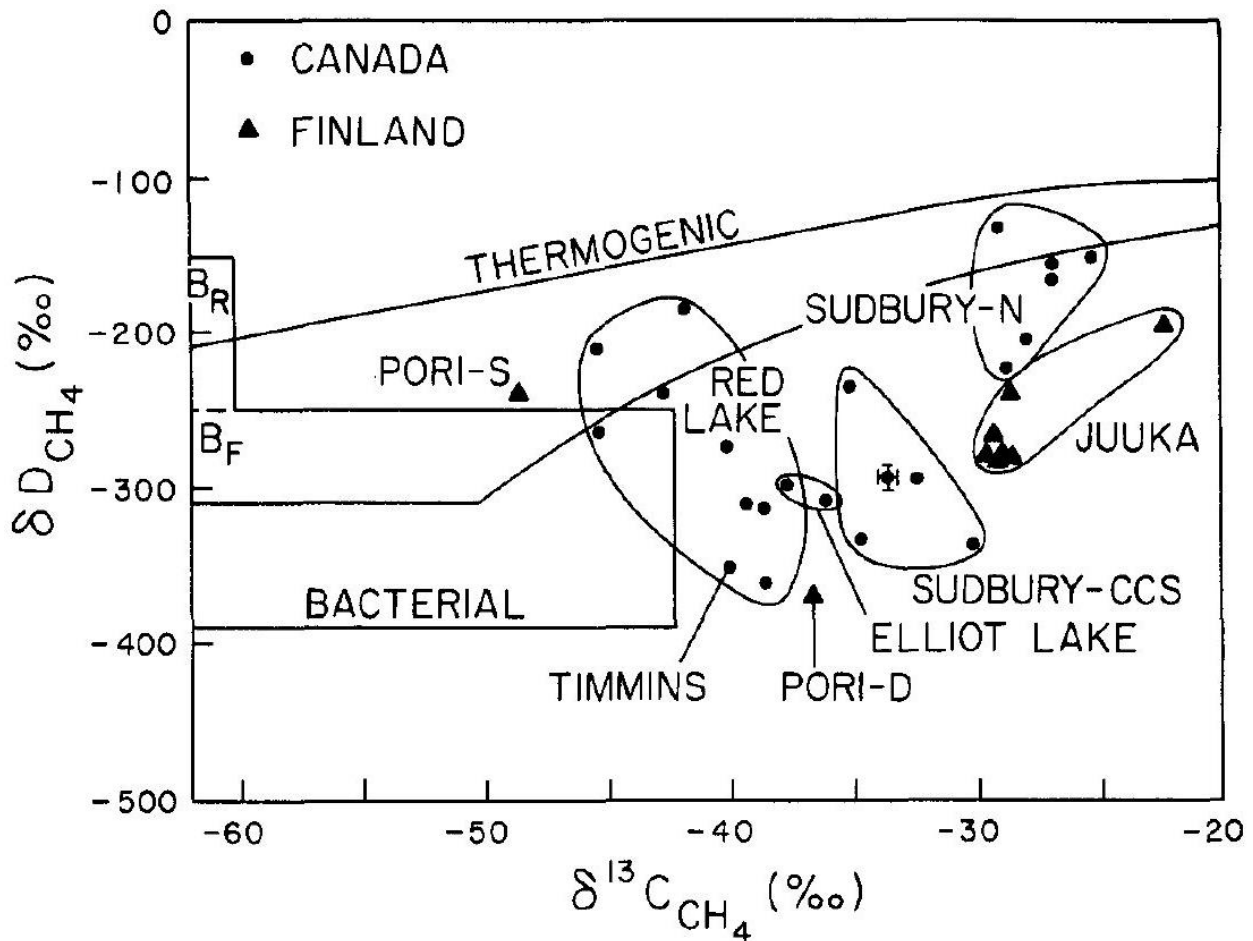


Figure 14. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ du méthane échantillonné dans les mines canadiennes et finlandaises pour lesquelles une origine abiotique claire est identifiée (Sherwood Lollar et al., 1993a; reproduit avec permission). Les champs typiquement acceptés pour des sources bactériennes sont indiqués par B_R (signature isotopique du méthane attribuée à la réduction du CO₂ par les bactéries) et par B_F (signature isotopique du méthane attribuée à la fermentation acétique).

Dans le cas des autres localités (Territoires-du-Nord-Ouest, Manitoba et Québec), l'interprétation des résultats montre que les hydrocarbures ont une origine mixte, résultant du mélange entre une source abiotique comparable à celle reconnue en Ontario avec une source biogénique (**Figure 15**, Sherwood Lollar et al., 1993b). La composante biogénique représente de 30 à 50% du volume total

des gaz (**Figure 16**). La concentration en dihydrogène n'est que rarement mesurée et, lorsque c'est le cas, les teneurs sont toujours inférieures à 1%.

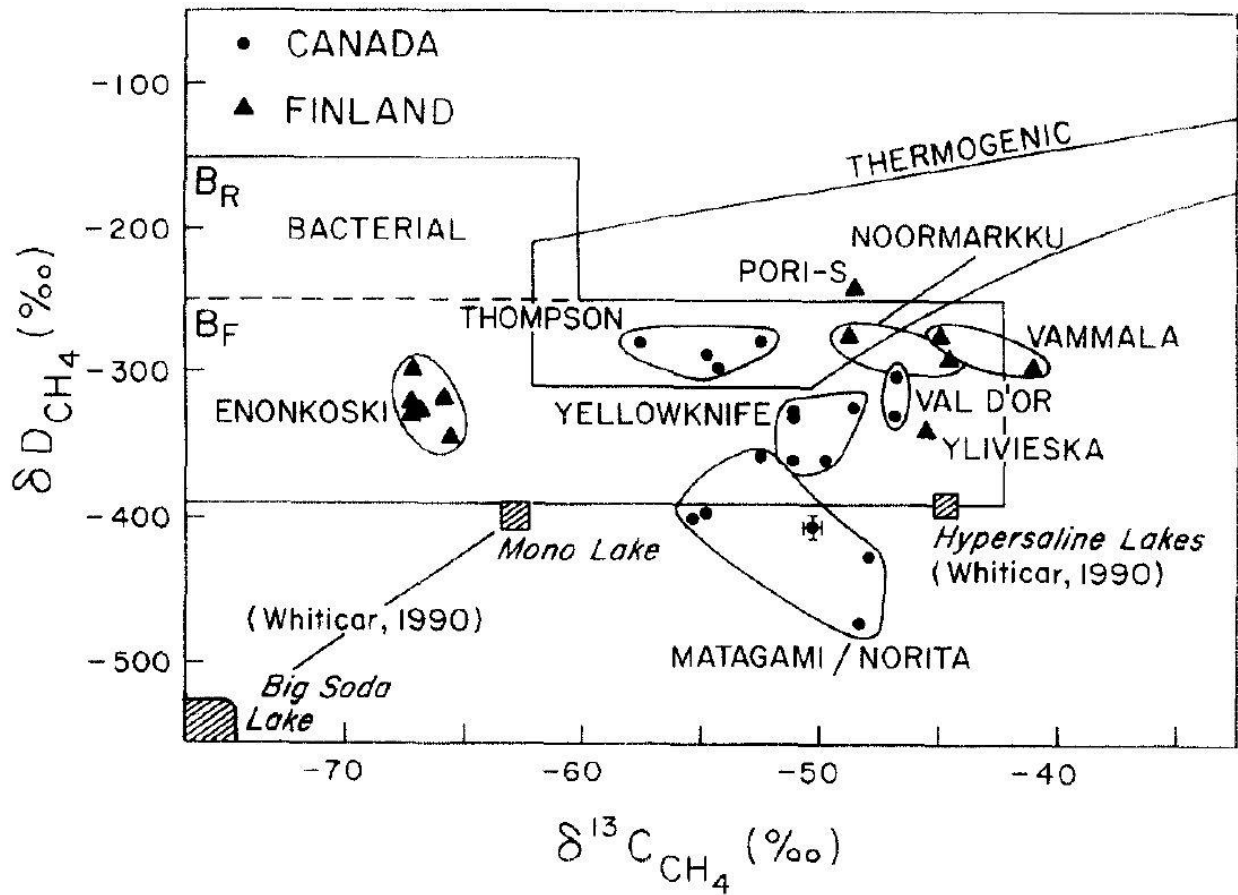


Figure 15 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ du méthane échantillonné dans les mines canadiennes et finlandaises pour lesquelles un mélange de gaz d'origines abiotique et biogénique est identifié (Sherwood Lollar et al., 1993b; reproduit avec permission). Les champs typiquement acceptés pour des sources bactériennes et thermogéniques sont indiqués par B_R (signature isotopique du méthane attribuée à la réduction du CO_2 par les bactéries) et par B_F (signature isotopique du méthane attribuée à la fermentation acétique).

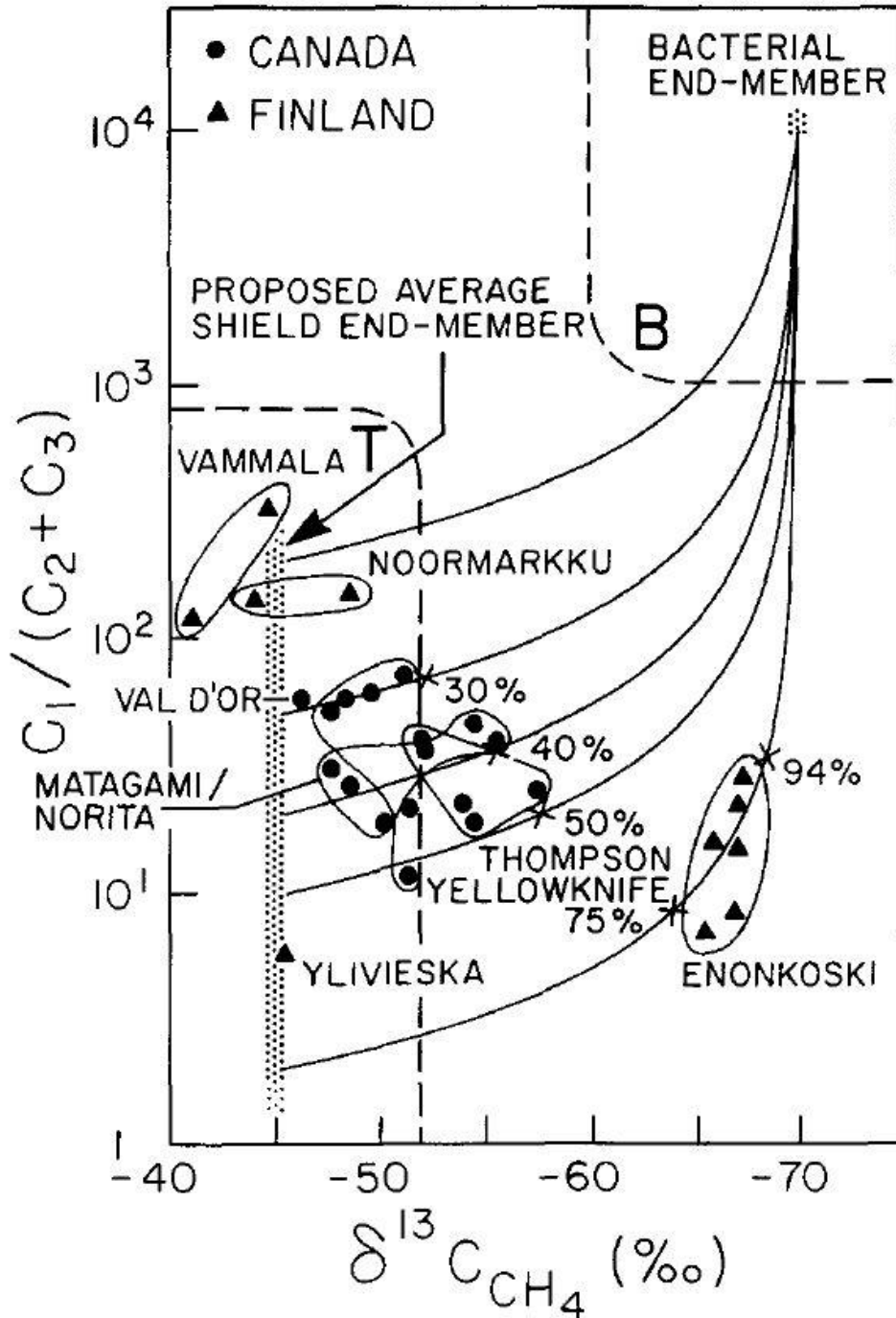


Figure 16. Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du méthane et indice de sécheresse (C_1/C_2+C_3) des gaz échantillonnés dans les mines canadiennes et finlandaises pour lesquelles un mélange de gaz d'origines abiotique et biogénique est identifié (Sherwood Lollar et al., 1993b; reproduit avec permission). Les champs typiquement acceptés pour des sources bactériennes (B) et thermogéniques (T) sont indiqués. Les marques « X » sur les lignes de mélange indiquent le pourcentage de mélange estimé pour chacun des sites.

Sherwood Lollar et al. (2006) publient et interprètent également des résultats d'analyse pour une mine souterraine additionnelle dans la région de Sudbury (mine Copper Cliff). Les gaz échantillonnés dans cette mine sont dominés par le méthane comme dans les autres cas, mais l'hydrogène y est présent en plus grande proportion que l'azote (respectivement jusqu'à 57,8% et 6,38%). L'interprétation des données isotopiques, couplée à l'analyse de l'ADN bactérien présent dans l'eau de formation, permet de confirmer une origine essentiellement abiotique pour les hydrocarbures et l'hydrogène, en tenant compte d'un mélange avec 23% d'une composante d'origine bactérienne. Li et al. (2016) et Lollar et al. (2019) ont montré que dans le cas de Kidd Creek au moins, des communautés bactériennes sulfato-réductrices peuvent se maintenir dans cet environnement anoxique.

Dans tous les exemples canadiens étudiés, la variabilité observée dans les valeurs isotopiques du carbone et de l'hydrogène de ces échantillons pourrait être liée à la variabilité des sources graphitiques, dans la mesure où cette variabilité est surtout observée d'un site à l'autre tandis que les données sont relativement homogènes pour les échantillons provenant d'une même mine (Sherwood Lollar et al., 2013a, 2013b).

Les auteurs précités insistent également sur les similitudes observées entre les gaz analysés dans le Bouclier canadien et ceux documentés dans le bouclier fennoscandien en Finlande ou dans le craton de Kaapvall en Afrique du Sud, ce qui renvoie à l'idée d'un phénomène commun aux cratons précambriens évoquée dans l'introduction de la présente section. Dans une étude récente, Karolytė et al. (2022) étudient des gaz similaires échantillonnés en Afrique du Sud mais qui sont dépourvus d'hydrogène, en dépit de la présence d'hydrogène documentée dans les mêmes types de roches dans la même région et de l'abondance d'hélium (jusqu'à 15%). Ces auteurs modélisent le comportement de l'activité bactérienne aux sites étudiés et en concluent que l'absence d'hydrogène dans les gaz analysés résulte de sa consommation par des bactéries. Ils proposent également que la préservation de l'hydrogène soit favorisée dans les eaux de formation salines et hypersalines, moins favorables au développement des micro-organismes. Warr et al. (2019) observent également des concentrations anormalement faibles en hydrogène dans deux mines ontariennes (Nickel Rim et Fraser), que les auteurs expliquent par une consommation de l'hydrogène par des processus bactériens ou abiotiques, de l'ordre de 91-97% dans le premier cas et 55-98% dans le second. Sherwood Lollar et al. (2007) proposent un modèle de mélange entre des eaux salines riches en hydrogène et pauvres en micro-organismes, avec des eaux météoriques peu salines et au contenu organique plus diversifié. Dans ce modèle, le mélange se produit de manière épisodique par la connexion de fractures naturelles autrement isolées du point de vue hydrogéologique, à la faveur d'un événement tectonique ou de l'activité minière qui réactive ces fractures : lorsque des eaux météoriques riches en micro-organismes sont mises en contact avec des eaux salines riches en hydrogène, ce dernier est rapidement consommé par les bactéries méthanogènes (**Figure 17**). Ce modèle est par ailleurs supporté par les observations de Telling et al. (2017) dans le cas de la mine Thompson au Manitoba.

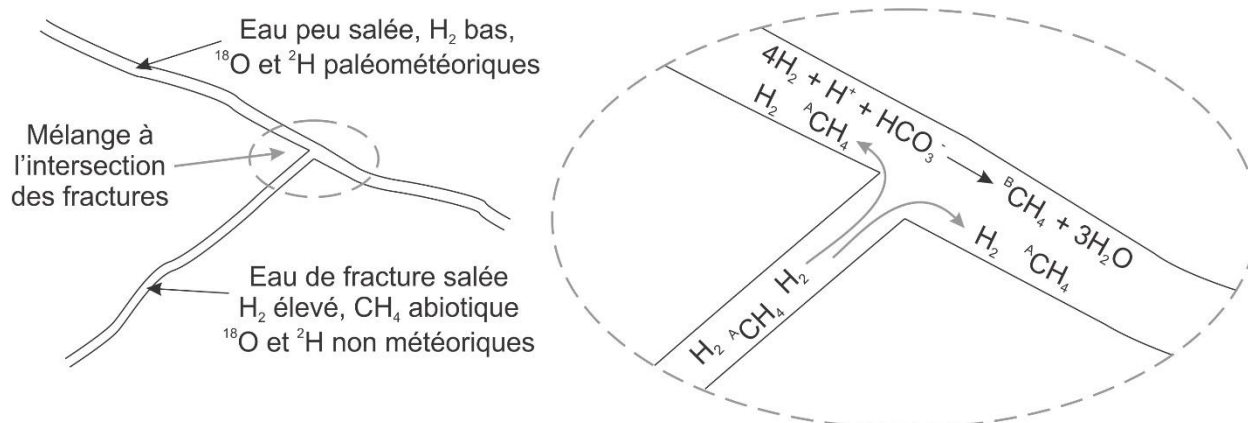


Figure 17. Modèle conceptuel du mélange de fluides contrôlé par la connexion de fractures hydrauliquement isolées, menant à la consommation de l'hydrogène abiotique ($^A\text{CH}_4$) et la production de méthane biogénique ($^B\text{CH}_4$) (adapté de Sherwood Lollar et al., 2007).

Pour mettre ces résultats ponctuels en perspective, Sherwood Lollar et al. (2014) dressent l'inventaire des occurrences d'hydrogène dans les cratons précambriens de par le monde et évaluent la production totale annuelle d'hydrogène de ces massifs cristallins entre 0,04 et $0,38 \times 10^6$ t H_2/an , soit le même ordre de grandeur que les flux d'hydrogène estimés pour les dorsales médio-océaniques et les massifs ophiolitiques (**Tableau 1**). Des ordres de grandeur comparables sont également obtenus par Warr et al. (2019) pour le Bouclier canadien, avec une proportion dominante (mais variable selon le contexte géologique local) liée aux processus de serpentinitisation et une proportion plus faible, mais stable liée à la production d'hydrogène par radiolyse.

3.3.5 Nebraska

Un forage réalisé en 2018-2019 au Nebraska a permis de documenter la présence d'hydrogène dans le socle précambrien. Bien que peu d'informations géologiques et techniques soient déjà disponibles sur cette découverte, cet exemple mérite d'être détaillé, car il s'agit du premier forage d'exploration exclusivement dédié à la recherche d'hydrogène naturel.

Le site a été sélectionné sur la base d'images satellitaires et le puits Hoarty NE3 a été implanté au centre d'une vaste anomalie circulaire mesurant environ 2,5 km de large (**Figure 18**), dans le sud-est du Nebraska. Cette région correspond en surface au Bassin de Salina, d'âge paléozoïque (Joeckel et al., 2018), et est localisée à l'ouest de l'Arche de Nemaha et du *Mid-Continental Rift System* (voir **Section 3.3.2** et **Figure 7**). L'épaisseur du bassin est estimée à environ 1 000 m dans la région d'intérêt (Jorgenson et al., 1993) et le forage a atteint une profondeur totale d'environ 3 300 m (Scellin, 2019), soit environ 2 000 m forés à travers le socle. Très peu de forages ont traversé la couverture sédimentaire jusqu'au socle dans le secteur, mais les indications disponibles suggèrent que ce socle est dominé par des schistes dans la région (Carlson et Sydow, 2010).

Deux intervalles naturellement fracturés et chargés en hydrogène ont été traversés dans le socle précambrien (**Figure 19**). Le pistonnage initial a permis d'amener de l'hydrogène en surface

(**Figure 20**) mais des problèmes techniques puis la pandémie de COVID ont empêché de mener les tests à leur terme. Un test de production étendu est prévu pour une période de trois mois en 2023 (Hyterra, 2022).

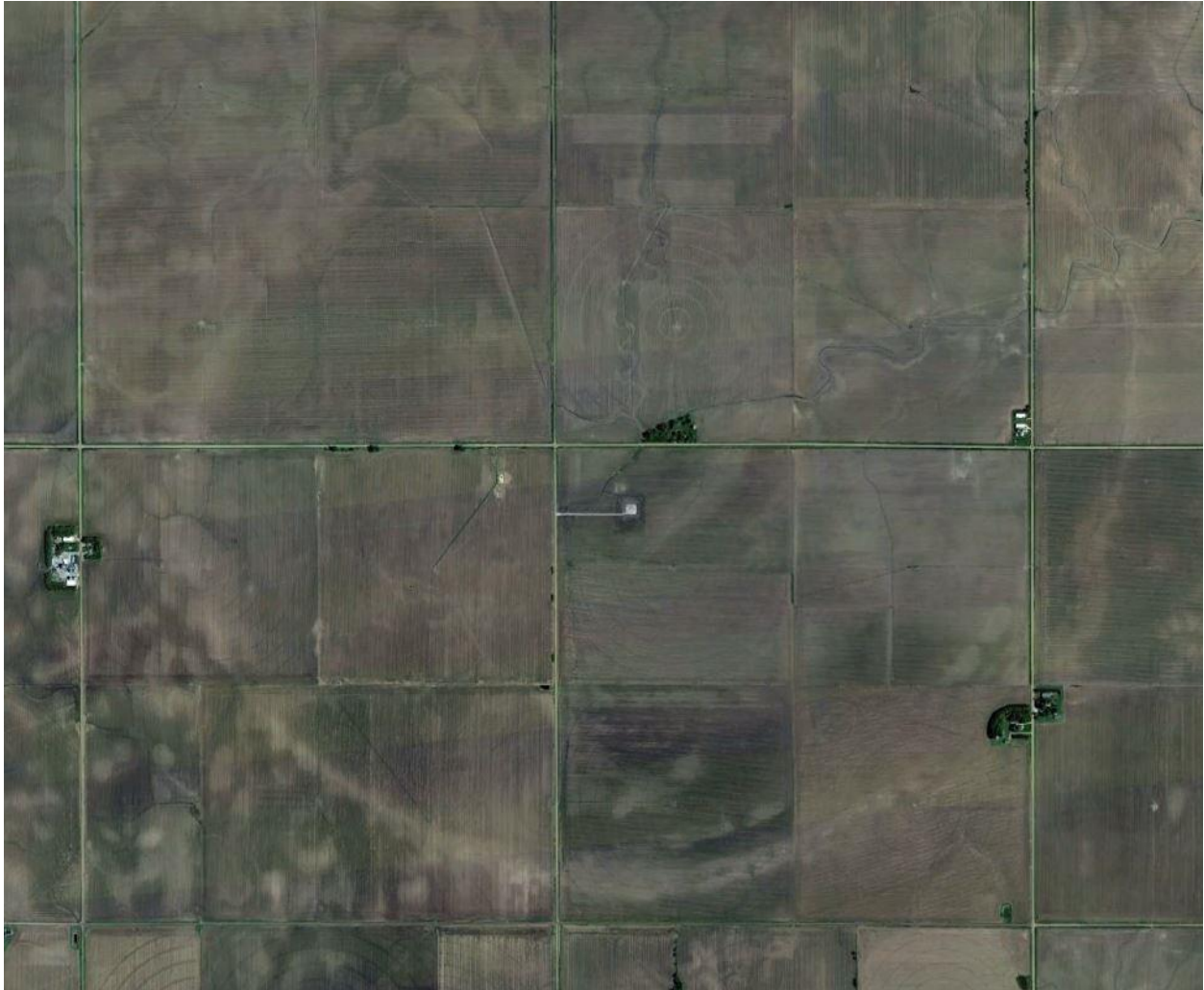


Figure 18. Localisation du site de forage du puits Hoarty NE3 au Nebraska, au centre d'une anomalie circulaire d'environ 2,5 km de diamètre. L'échelle est donnée par la longueur d'une parcelle cultivée (≈ 800 m). Source : Google Earth (2023).

Simplified schematic of Hoarty NE3 Well
Forecast well test outcome

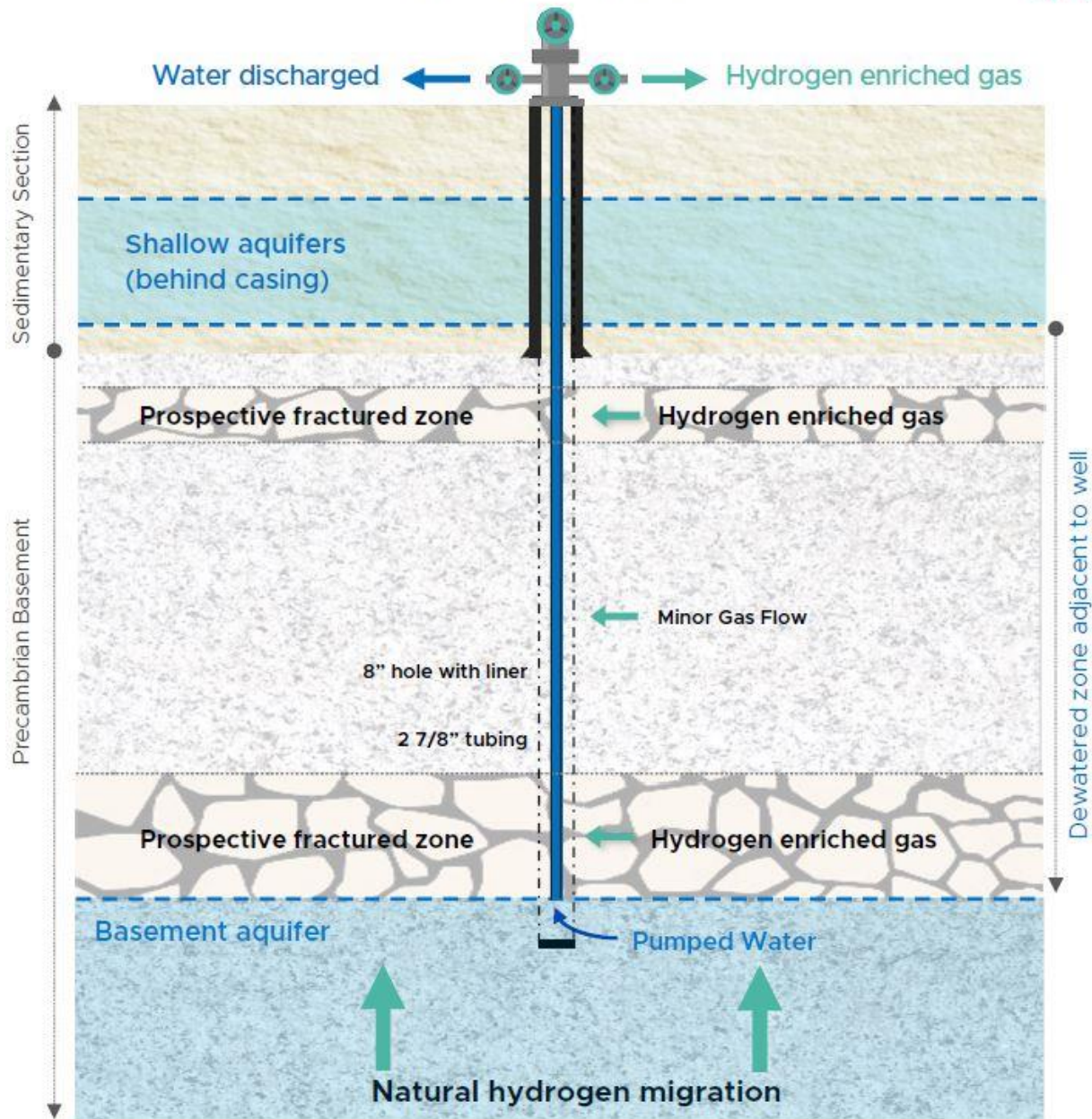


Figure 19. Coupe schématique du puits Hoarty NE3 et de la géologie traversée (HyTerra, 2022; reproduit avec permission). L'échelle verticale n'est pas indiquée, mais le puits a une profondeur totale d'environ 3 300 m et la couverture sédimentaire dans la région mesure environ 1 000 m d'épaisseur.

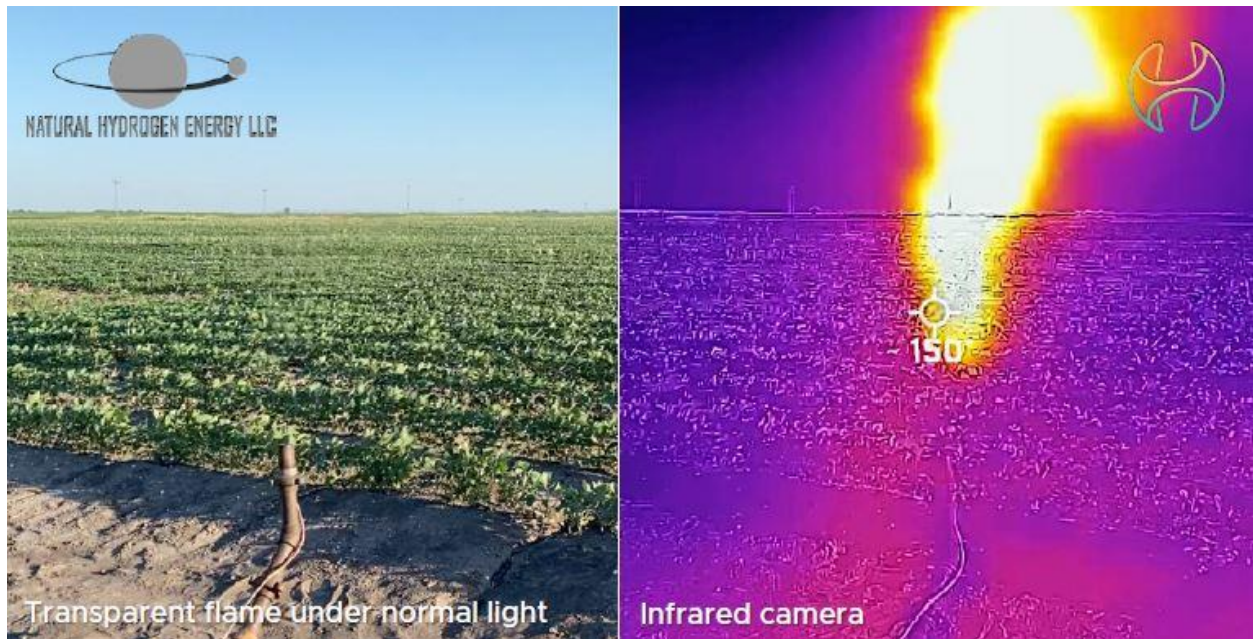


Figure 20. Photographies en lumière normale et avec caméra infrarouge de la flamme d'hydrogène obtenue durant le pistonnage du puits Hoarty NE3 (HyTerra, 2022; reproduit avec permission).

3.4 De la source au réservoir

L'hydrogène étant un gaz, les facteurs qui conduisent à son accumulation dans un médium géologique peuvent être formalisés par la notion de « système hydrogène », selon un parallèle fait avec le concept de « système pétrolier » développé pour l'exploration pour les hydrocarbures. Les premiers forages réalisés pour exploiter le pétrole remontent aux années 1850, et la compréhension de la géologie des hydrocarbures s'est lentement améliorée jusqu'à arriver à la notion de système pétrolier dans les années 1970, qui fut finalement formalisée par Magoon et Dow (1994). Un système pétrolier décrit les éléments (une roche source, une roche réservoir, une roche imperméable et une roche couverture) et les processus (la formation d'un piège, la génération, la migration et l'accumulation des hydrocarbures) qui doivent s'agencer dans le temps et l'espace de manière à conduire à une accumulation d'hydrocarbures. Plusieurs systèmes pétroliers peuvent coexister dans une même région, mais s'il manque un seul élément, le système est dysfonctionnel et ne permet pas l'accumulation d'hydrocarbures.

La formalisation d'un système hydrogène sur ce modèle en est encore à ses débuts. En particulier, le manque de données collectées spécifiquement pour l'hydrogène, la diversité des types de roches sources possibles ainsi que les relations complexes entre l'hydrogène et son environnement géologique font qu'il est encore difficile de définir des stratégies d'exploration qui pourraient être standardisées et généralisées à l'extérieur d'une région particulière. Toutefois les méthodes d'investigation actuelles, autant scientifiques que techniques, sont beaucoup plus évoluées que dans les années 1850 et il est raisonnable d'espérer que le concept de système hydrogène puisse être formalisé dans un futur prévisible. Des efforts similaires commencent à porter leurs fruits pour

l'hélium (McDowell et al., 2017; Tedesco, 2022), dont le diamètre est comparable à celui de la molécule de dihydrogène mais qui est un gaz inerte contrairement à l'hydrogène.

3.4.1 Migration

Le transfert de l'hydrogène depuis sa roche source jusqu'à une roche réservoir ou la surface a lieu dans un médium géologique hétérogène, dont la perméabilité à l'hydrogène varie fortement d'une lithologie à l'autre.

Dans les roches les plus perméables, un aquifère est présent qui assure le transport de l'hydrogène dissous. Lopez-Lazaro et al. (2019) ont modélisé l'influence de la profondeur (fonction de l'augmentation de la température et de la pression) et de la salinité de l'aquifère sur la solubilité de l'hydrogène dans l'eau. Les résultats indiquent que, pour une salinité donnée, la solubilité de l'hydrogène augmente avec la profondeur de manière presque linéaire jusqu'à au moins 3 000 m de profondeur (selon les conditions expérimentales) et que l'augmentation de la salinité a un effet négatif sur la solubilité (**Figure 21**). Ces auteurs ont également montré que la solubilité de l'hydrogène pouvait excéder celle du méthane au-delà d'une certaine profondeur (**Figure 22**).

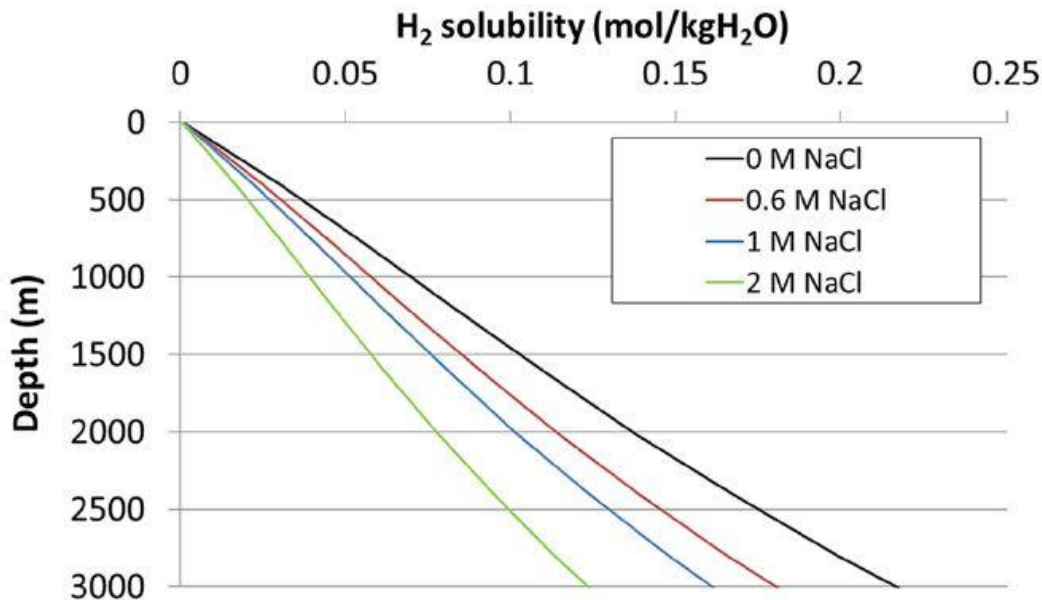


Figure 21. Variation de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la profondeur et de la salinité de l'aquifère (Lopez-Lazaro et al., 2019; reproduit avec permission). Note : La profondeur est ici utilisée pour illustrer l'effet combiné de la température et de la pression, avec un gradient géothermique de 30 °C/km et une pression hydrostatique.

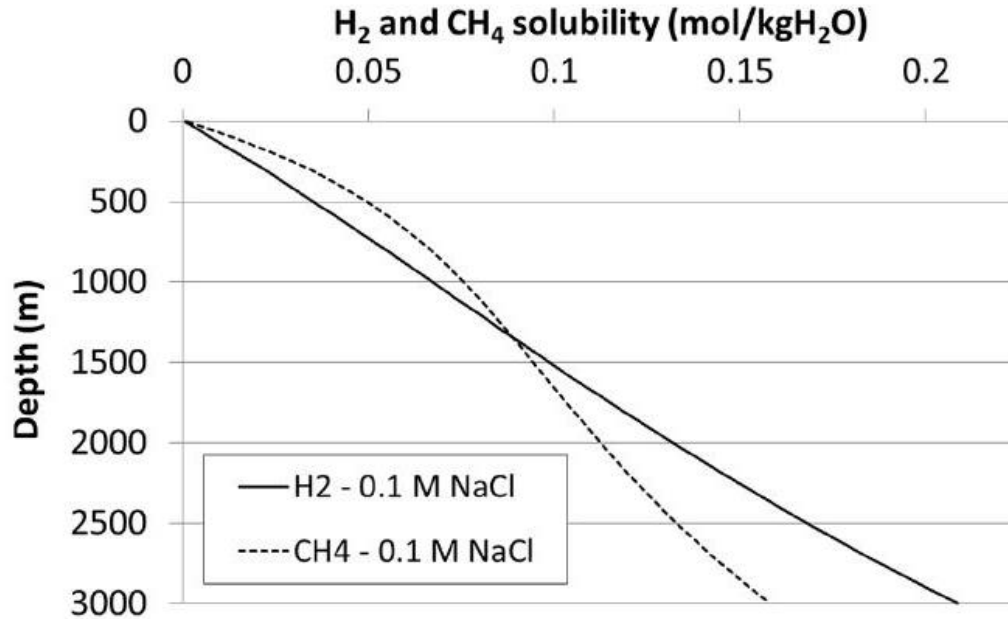


Figure 22. Comparaison de la solubilité de l'hydrogène et du méthane en fonction de la profondeur, pour un gradient géothermique de 30 °C/km, une pression hydrostatique et à salinité constante (Lopez-Lazaro et al., 2019; reproduit avec permission).

Selon le modèle développé par Lopez-Lazaro et al. (2019), l'hydrogène en solution peut être ainsi transporté latéralement sur de grandes distances si l'aquifère porteur est suffisamment profond (voir l'exemple proposé pour les occurrences du Kansas, **Figure 8**). En l'absence d'aquifère profond, ou lorsqu'une décompression ou une diminution de la température provoquent son dégazage, la vitesse de migration de l'hydrogène gazeux à travers le roc est alors définie par la diffusivité du gaz.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux dans les roches varie fortement selon les lithologies concernées, voire selon les minéraux en présence (Farver, 2010). Dans les roches, le coefficient de diffusion est influencé en premier lieu par la perméabilité et la porosité du roc comme pour les autres gaz (Peng et al., 2012), mais également par la pression et la température (Liu et al., 2022), par la compétition avec d'autres phases gazeuses ou aqueuses et la mouillabilité des minéraux constituant la roche (Ali et al., 2021), par les phénomènes d'adsorption qui peuvent retenir l'hydrogène à la surface des argiles (Truche et al., 2018), ou encore par les possibles réactions organiques et inorganiques susceptibles de consommer l'hydrogène (Vinsot et al., 2014). À toutes fins pratiques, déterminer un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le roc doit tenir compte des spécificités géologiques locales et du flux d'hydrogène entrant (Ortiz et al., 2002). Des ordres de grandeur peuvent toutefois être établis à partir des résultats d'essais en laboratoire, mais la littérature consultée à ce sujet se concentre principalement sur la diffusion à travers les roches couvertures. Des ordres de grandeur comparables à ceux de l'hydrogène sont aussi publiés pour l'hélium, un gaz plus aisé à manipuler *in situ* et en laboratoire (Boulin, 2008; Rübel et al., 2002). Toutefois l'hélium a un coefficient de diffusion légèrement plus élevé que l'hydrogène, notamment en raison de son rayon de van der Waals qui est plus grand que le diamètre de la molécule de dihydrogène. Dans les shales, le coefficient de diffusion de l'hydrogène gazeux est de l'ordre de

10^{-10} à 10^{-11} m²/s, soit plusieurs ordres de grandeur inférieurs au coefficient de diffusion de l'hélium dans les grès, qui est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} m²/s (Boulin, 2008; Hemme et van Berk, 2018).

Un troisième vecteur de transport doit être considéré, qui est hybride entre les deux premiers : les fractures naturelles. Un aquifère peut être granulaire ou fracturé, et dans les roches autrement imperméables une perméabilité de fractures peut être développée. Le différentiel de perméabilité avec la roche encaissante canalise alors les fluides vers les fractures. En profondeur le degré de connectivité entre les fractures est souvent difficile à estimer et l'abondance des fractures ne garantit pas leur interconnexion. Un cas particulier doit ici retenir l'attention, celui des failles. Comme pour les réseaux de fractures, la perméabilité des failles est très variable et doit être étudiée au cas par cas. À titre d'exemple dans le sud du Québec, Bordeleau et al. (2018) ont mis en évidence des remontées de fluides salins le long de la Faille de la Rivière Jacques-Cartier.

3.4.2 Couverture

L'accumulation d'hydrogène dans un réservoir n'est possible que si celui-ci est recouvert par une roche suffisamment imperméable pour y retenir l'hydrogène au moins en partie. Dans les environnements sédimentaires, les roches couvertures considérées comme imperméables aux gaz sont principalement les shales et les évaporites, mais il existe toute une gradation dans la gamme de perméabilité des autres roches sédimentaires, et des carbonates ou des grès peuvent aussi être localement considérés comme imperméables. Les roches cristallines sont essentiellement imperméables, même si elles peuvent avoir une porosité appréciable, comme dans le cas des basaltes. La présence de fractures nuit évidemment à l'intégrité d'une roche couverture.

Des exemples de roches couvertures en milieu sédimentaire sont documentés au Mali, où des filons-couches de dolérite assurent la couverture des réservoirs du site de Bourakebougou (**Figure 6**; Prinzhofer et al., 2018), en Australie, où une épaisse formation évaporitique recouvre le socle au site de Mount Kitty (5 à 10% d'hydrogène et 4 à 9% d'hélium dans le puits Mt Kitty #1; Leila et al., 2022) et en Espagne où les indices d'hydrogène sont concentrés sous une formation constituée de shales et d'évaporites (Matchette-Downes et al., 2022). Dans les environnements cristallins, les surpressions documentées lors de forages traversant des fractures contenant de l'hydrogène témoignent du caractère scellant de la roche encaissante (Sherwood Lollar et al., 1993b; Cook, 1998).

Historiquement les études qui se sont intéressées à la perméabilité au gaz des roches couvertures abordaient essentiellement des problématiques propres aux hydrocarbures. L'hydrogène étant moins dense et moins visqueux que le méthane, ces études ne sont qu'en partie pertinentes pour l'hydrogène, en permettant à tout le moins de classer les différents types de roches selon leurs perméabilités relatives, sans pour autant confirmer que les plus imperméables d'entre elles le sont aussi à l'hydrogène. Plus récemment, les problématiques relatives à l'entreposage des déchets nucléaires et au stockage géologique de l'hydrogène ont permis d'affiner quelque peu la compréhension des barrières à la migration de l'hydrogène gazeux. Les travaux réalisés dans le cadre de ces problématiques, principalement en laboratoire et plus rarement *in situ*, ont montré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les shales était de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-11} m²/s (voir **Section 3.4.1**).

Fait intéressant, dans le cas de l'entreposage des déchets nucléaires, les barrières géologiques doivent permettre de bloquer les radionucléides sans être totalement étanches, de sorte que l'hydrogène produit par corrosion peut être évacué progressivement sans causer de surpressions qui pourraient compromettre l'intégrité des couches protectrices (NEA, 2000; Boulin, 2008; Charlet et al., 2017; Muller et al., 2019). De fait, à l'exception peut-être des évaporites, qui sont moins perméables encore que les shales, mais pour lesquelles très peu de données sont disponibles, aucune roche n'est totalement imperméable à l'hydrogène gazeux. Il s'agit-là d'un point important qui introduit la notion de réservoir transitoire, qui sera développée dans la section suivante.

3.4.3 Réservoirs

L'examen des modes de migration de l'hydrogène et des types de couverture pouvant assurer l'accumulation de ce gaz met en lumière la nature dynamique, ou transitoire, des réservoirs d'hydrogène. Contrairement aux réservoirs conventionnels de gaz naturel qui conservent leur charge, parfois depuis le Néoprotérozoïque (Craig et al., 2009; Liu et al., 2017), mais qui ne se renouvellent pas au fil du temps, les réservoirs d'hydrogène peuvent en effet perdre une partie de leur charge par diffusion dans la couverture, en même temps qu'un apport d'hydrogène continu d'être assuré par la source. Le caractère renouvelable des réservoirs d'hydrogène fait encore débat, et n'est certainement pas vrai dans tous les contextes géologiques. Toutefois, des observations de plus en plus nombreuses et les bilans de masse les plus à jour indiquent que la production d'hydrogène peut être un phénomène contemporain et continu, avec une production annuelle (sous-estimée) de l'ordre d'une vingtaine de millions de tonnes à l'échelle du globe (voir **Section 3.1**).

En dépit des nombreuses occurrences d'hydrogène en surface et en profondeur documentées dans le monde, il existe encore très peu d'études permettant de caractériser des réservoirs d'hydrogène exploitables. Un cas unique, le site de Bourakebougou au Mali (**Section 3.3.1**), fait depuis 2012 l'objet d'un projet pilote de production d'électricité à partir de l'hydrogène extrait de plusieurs réservoirs sédimentaires superposés. La production à cette localité ne semble pas entraîner une diminution de la pression du réservoir (Brière et al., 2017; Brière, 2022). La présence de monoxyde de carbone, un composé très réactif qui n'est pas stable en profondeur, mais qui est pourtant présent dans certains des puits du site à des concentrations supérieures à 1 000 ppm, conforte l'hypothèse d'une régénération active et renouvelable de la charge du réservoir (Prinzhofer et al., 2018).

Un autre exemple de réservoir est possiblement la découverte faite au Nebraska, bien que les données techniques disponibles soient encore très limitées dans ce cas et que l'on soit en attente des résultats d'un test de production (**Section 3.3.5**). Dans ce cas-ci, le réservoir est localisé dans le socle précambrien et consiste en deux intervalles de roches cristallines naturellement fracturées, un contexte similaire aux occurrences d'hydrogène documentées dans les mines du Bouclier canadien ou d'autres environnements similaires (**Section 3.3.4**). Cet exemple fait également écho aux occurrences documentées dans certains puits d'hydrocarbures au Kansas voisin, où l'hydrogène présent dans la séquence sédimentaire semble provenir du socle sous-jacent (**Section 3.3.2**).

Les deux dernières années ont été marquées par un engouement nouveau pour l'hydrogène naturel, et des travaux d'exploration ont débuté dans de nombreux pays. L'essentiel de ces efforts est dirigé vers les bassins sédimentaires, pour deux raisons principales. En premier, les bassins présentent l'avantage de comporter des roches réservoirs et de couverture qui peuvent être cartographiées en utilisant les techniques développées par l'industrie pétrolière et gazière. En second, les analyses de gaz collectées lors de forages pour les hydrocarbures constituent une source de données relativement accessible, ce qui crée un effet de loupe et dirige l'attention vers ces bassins. L'exemple du Nebraska montre cependant que l'hydrogène naturel peut aussi se trouver dans (ou sous) des bassins sédimentaires historiquement considérés comme non-prospectifs pour les hydrocarbures, et pour lesquels très peu de données de sous-surface sont disponibles.

Outre le socle naturellement fracturé et les réservoirs sédimentaires conventionnels, il convient de rappeler que les émanations associées aux dépressions de surface correspondent à un flux d'hydrogène dont le volume n'est pas négligeable (180 à 35 000 m³/jour/km² pour les dépressions documentées dans la **Section 3.3.3**). Lorsqu'aucun réservoir n'est associé en profondeur à ces émanations, la capture de l'hydrogène en surface pourrait être envisagée. Une telle entreprise a été réalisée avec succès pour des émanations de gaz naturel au large de la Californie.

Entre 1982 et 2013, deux « tentes » métalliques ont été installées sur le fond marin à l'aplomb de plusieurs suintements de gaz dans le Chenal de Santa Barbara (**Figure 23**). Un gazoduc acheminait le gaz collecté sur terre, pour y être commercialisé en même temps que la production des plateformes offshore (Hornafius et al., 1999). La production initiale de ces deux tentes à émanations (« *seep tents* ») était de 9 x 10⁵ m³ par mois. En 1986 ce dispositif a été étendu pour recouvrir des suintements qui étaient apparus après l'installation, entraînant en une augmentation de la production de l'ordre de 30% (Boles et al., 2001). Une diminution de la production des tentes a ensuite été observée à partir de 1990, qui a été corrélée à une baisse de la pression du réservoir sous-jacent liée à la production du champ gazier (Quigley et al., 1999). Cet exemple montre qu'il est techniquement possible de capturer des émanations de gaz en surface, avec un dispositif probablement plus simple que celui déployé ici au fond de l'eau.

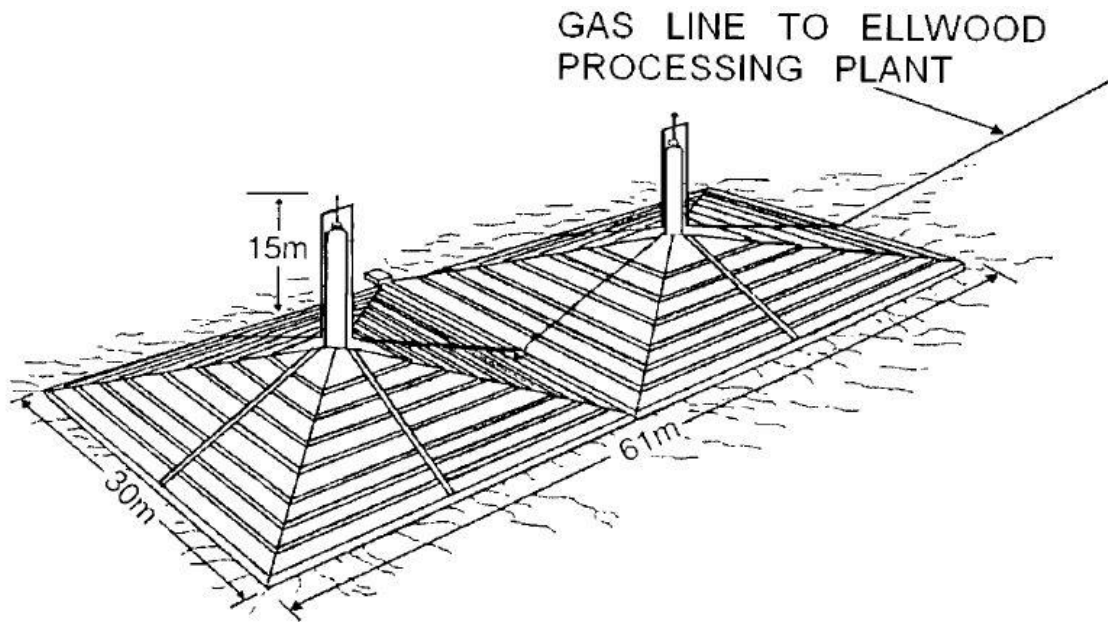


Figure 23. Géométrie et dispositif de collecte des tentes à émanations installées dans le Chenal de Santa Barbara (Boles et al., 2001; reproduit avec permission). Le détail technique de la configuration des tentes est décrit dans Boles et al. (2001).

3.4.4 Causes de destruction

3.4.4.1 Réactions abiotiques

L'hydrogène dissous peut participer à des réactions abiotiques avec différentes phases minérales présentes dans le milieu rocheux et conduire à des phénomènes de dissolution ou de néoformation, avec pour corollaire une augmentation ou une diminution de la porosité et de la perméabilité du médium géologique. Ces réactions ont évidemment un impact sur le transport et l'accumulation de l'hydrogène. Bien qu'encore peu étudié, ce phénomène commence à retenir l'attention notamment dans le cadre de programmes d'évaluation de la faisabilité du stockage géologique de l'hydrogène en aquifère ou en réservoir d'hydrocarbures épuisé. Parmi les résultats qualitatifs de ces études, on peut citer (voir aussi Reitenbach et al., 2015) :

- Une augmentation de la surface de contact pour les interactions chimiques en présence d'argiles (Henkel et al., 2014; Audigiane et al., 2015)
- L'adsorption de l'hydrogène sur les minéraux argileux, en particulier les chlorites (Truche et al., 2018)
- Un grand éventail d'interactions possibles en présence de composés ferreux, notamment les chlorites (Henkel et al., 2013; 2014)
- L'acidification de l'eau en présence de CO₂ lorsque celui-ci est remplacé par la dissolution de l'hydrogène, avec pour conséquences une dissolution partielle de l'anhydrite et des carbonates et une augmentation corollaire de la porosité et de la perméabilité (Henkel et al., 2014; Flesch et al., 2018)

- Une diminution de la perméabilité du shale, mais une diminution ou une augmentation de la perméabilité du grès en fonction des réactions possibles avec les différentes phases minérales en présence (Shi et al., 2020)
- L’instabilité des composants soufrés (gypse, anhydrite, pyrite), pouvant conduire à la formation de H₂S (Amid et al., 2016)
- La stabilité du quartz et du feldspath potassique (Ebrahimiyekta, 2017) ou, à l’inverse, la dissolution du premier et la précipitation du second (Hemme et van Berk, 2018), selon les conditions considérées

L’essentiel des études ci-dessus porte sur des roches sédimentaires, typiquement des grès et dans une moindre mesure des carbonates ou la couverture de shale des réservoirs d’hydrocarbures. Très peu d’information est disponible sur la réactivité de l’hydrogène avec les minéraux constitutifs des roches magmatiques et métamorphiques à l’exception du quartz et des feldspaths (qui sont généralement stables), alors que ces types de roches peuvent être des roches sources pour l’hydrogène (voir **Section 2**). L’éventail minéralogique le plus complet et le plus représentatif de roches magmatiques et métamorphiques à ce jour a été étudié par Hassannayebi et al. (2019) à partir d’échantillons de molasses contenant des minéraux détritiques.

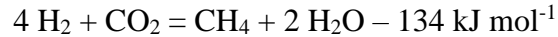
Enfin, il faut aussi souligner que les simulations géochimiques réalisées à l’équilibre tendent à surestimer la cinétique et l’étendue des réactions, parfois de plusieurs ordres de grandeur (Wilkinson, 2015). À ce titre, Hassannayebi et al. (2019) concluent sur la base de modélisations cinétiques que les réactions entre l’hydrogène et les éléments constitutifs du grès ne deviennent significatives que si les réactifs sont en contact durant une période supérieure à plusieurs décennies. D’une manière générale, Panfilov (2016) relève que les réactions abiotiques impliquant l’hydrogène dans les conditions de stockage en aquifère semblent peu problématiques en raison de la barrière énergétique élevée du lien H-H à des températures inférieures à 100 °C. Les résultats des études réalisées dans le contexte du stockage en cavité saline (Ineris, 2021) vont dans le même sens et soulignent qu’on ne connaît pas de catalyseur naturel capable d’accélérer les réactions de réduction des sulfates et des carbonates à des températures inférieures à 100 °C.

3.4.4.2 Réactions biogéochimiques

De nombreuses espèces de micro-organismes consomment l’hydrogène, qui agit comme donneur universel d’électrons pour ceux-ci (Gregory et al., 2019). Bien documenté en milieu aérobique, ce processus a également un impact important sur la préservation de l’hydrogène dans le substratum rocheux en milieu anaérobique et de nombreuses études récentes ont mis en évidence l’ampleur du phénomène, notamment aux événements hydrothermaux et dans la croûte océanique (Urabe et al., 2015; Suzuki et al., 2015 et références incluses). La **Section 3.3.4** recense également plusieurs études qui documentent la consommation d’hydrogène par des micro-organismes dans la croûte continentale protérozoïque (Sherwood Lollar et al., 1993b ; Lin et al., 2005a; Warr et al., 2019; Karolytè et al., 2022). Pour l’essentiel, ces travaux suggèrent un possible équilibre entre la production d’hydrogène abiotique et sa consommation *in situ* par les micro-organismes, assurant la pérennité de certains écosystèmes microbiens litho-autotrophes en profondeur.

Les réactions de catalyse biogéochimiques en milieu aqueux anaérobique résultent principalement du métabolisme respiratoire des micro-organismes chimio-autotrophes, qui consomment l’énergie

dégagée par une réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène et d'autres molécules, les bactéries et les archées agissant comme catalyseurs. L'exemple le plus connu est la réaction de Sabatier :



D'autres réactions peuvent se produire sur le même principe en fonction des types d'organismes présents dans l'aquifère. Ces micro-organismes peuvent être autotrophes, un groupe qui inclut les bactéries méthanogènes, acéthogènes et sulfato-réductrices ou elles peuvent être hétérotrophes telles les bactéries réductrices du fer (**Figure 24**). Des valeurs représentatives pour la consommation d'hydrogène et les conditions de croissance de ces groupes de micro-organismes sont compilées au **Tableau 3**.

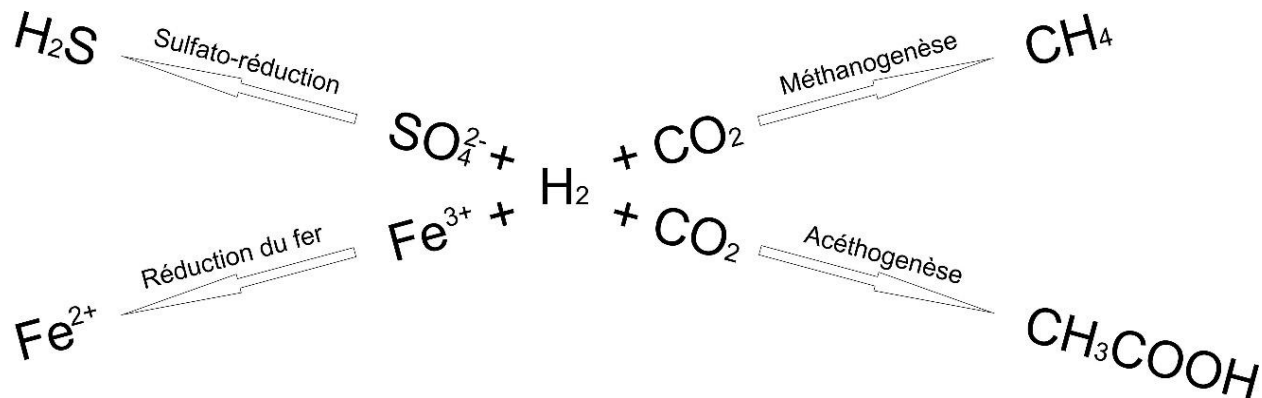


Figure 24. Principaux produits du métabolisme respiratoire de différents groupes de micro-organismes en présence d'hydrogène (adapté de Panfilov, 2016).

Si la cinétique de la réaction de Sabatier est très rapide, la cinétique de croissance des populations de micro-organismes dans l'environnement géologique est plus difficile à modéliser et dépend notamment de la population initiale et des concentrations en hydrogène et CO_2 disponibles. Seuls des modèles cinétiques simplifiés sont utilisés pour le moment, qui tiennent compte de l'interaction entre le transport mécanique, la chimiotaxie, la cinétique chimique et la croissance/décroissance des populations microbiennes (Panfilov, 2019). Ces modèles permettent déjà de mettre en évidence des phénomènes d'oscillation des populations dans le temps et l'espace, qui croissent et se stabilisent selon un mécanisme dit d'auto-organisation dans un système non linéaire de réaction-diffusion (Panfilov, 2019). Ce phénomène a été étudié en détail dans le cas d'un réservoir aquifère de gaz de ville en Roumanie, où les réactions avec CO et CO_2 ont conduit à la conversion de 50 % de l'hydrogène en méthane en quelques mois (Kruck et al., 2013). Ce résultat, expliqué par l'abondance préalable de bactéries méthanogènes dans le réservoir, contraste avec le résultat obtenu par Amid et al. (2016) qui estiment que moins de 4 % maximum de l'hydrogène serait converti en méthane après un cycle d'injection/soutirage dans un réservoir de gaz naturel reconverti en stockage d'hydrogène.

Tableau 3. Valeurs représentatives pour la consommation d'hydrogène et les conditions de croissance optimales et critiques de différents groupes de micro-organismes. Consommation en réservoir ou en puits : mesures effectuées dans des réservoirs ou des puits pétroliers et gaziers. Conditions optimales et

critiques : conditions dans lesquelles le pic de croissance est atteint, ou au-delà desquelles la croissance n'est plus possible. Le recoupement des conditions optimales et critiques s'explique par la grande diversité des micro-organismes au sein de chaque groupe. Tableau adapté de Heinemann et al. (2021).

Type de micro-organisme	Consommation d'hydrogène (nM/heure)	Température (°C) optimale (critique)	Salinité (g/L) optimale (critique)	pH optimal (critique)
Méthanogène	Laboratoire : 0,008 à $5,8 \times 10^5$	30 à 40 (122)	< 60 (200)	6,0 à 7,5 (4,5 à 9,0)
	Réservoir : 0 à 1 185			
	Puits : < 4 533			
Sulfato-réducteur	Laboratoire : 0,005 à 130×10^5	20 à 30 (113)	< 100 (240)	6,0 à 7,5 (0,8 à 11,5)
	Réservoir : 0,05 à 351			
	Puits : < 2 544			
Acéthogène	Laboratoire : 0,2 à $5,0 \times 10^5$	20 à 30 (72)	< 40 (300)	6,0 à 7,5 (3,6 à 10,7)
Réducteur de fer	Laboratoire : 0,005 à $2,2 \times 10^5$	0 à 30 (90)	< 40 (200)	6,0 à 7,5 (1,6 à > 9,0)

Au-delà de la modélisation cinétique des populations de micro-organismes, les exemples d'études *in situ* demeurent rares et difficiles à réaliser. Heinemann et al. (2021) soulignent en effet la difficulté à identifier correctement les différents types d'organismes présents dans le sous-sol, notamment en raison de la difficulté à cultiver certains de ces organismes en laboratoire ainsi que du risque d'introduire des contaminants biologiques depuis la surface lors du prélèvement ou via les fluides de forage. Dopfel et al. (2021) présentent quelques exemples d'études de l'évolution des populations de micro-organismes dans des sites pilotes de stockage d'hydrogène, et mettent en évidence la complexité des réactions et des associations commensales en présence. Dans plusieurs des cas cités, la consommation de l'hydrogène et la production de méthane afférente ont incité les opérateurs à reconsidérer le projet initial de stockage d'hydrogène au profit d'un concept de méthanation.

Outre la consommation directe d'hydrogène, l'accumulation des micro-organismes chemoautotrophes ou des produits de réaction biocatalytiques peut également entraîner la réduction de la perméabilité du milieu rocheux et la modification locale du régime de circulation de l'eau souterraine (Zettlitzer et al., 2010; Heinemann et al., 2021). À l'inverse, la production d'acides organiques par les micro-organismes peut conduire à l'acidification de l'eau, avec pour corollaire une dissolution partielle de certaines phases minérales et la création d'un réservoir ou l'amélioration des propriétés de celui-ci (Henkel et al., 2014; Flesch et al., 2018).

4. CONCLUSIONS

Ce rapport vise à dresser l'inventaire des connaissances sur les sources et les occurrences d'hydrogène naturel dans le monde, en se concentrant sur les environnements géologiques les plus pertinents pour le Québec.

En définitive, les quatre mécanismes géologiques les plus pertinents pouvant produire de l'hydrogène naturel en quantités significatives sont : 1) le dégazage du manteau et du noyau, 2) la radiolyse de l'eau en présence de roches faiblement radioactives, 3) l'altération hydrothermale et principalement le processus de serpentisation des roches mafiques et ultramafiques, ainsi que 4) la décomposition de la matière organique des shales par enfouissement ou par métamorphisme de contact.

Les découvertes les plus récentes et les travaux scientifiques récents et en cours contribuent à rationaliser la démarche exploratoire, qui a longtemps été réduite à de simples découvertes accidentelles. En particulier, les travaux en cours portent sur les modes de production de l'hydrogène dans différents contextes géologiques, sur la compréhension des associations avec d'autres gaz non-combustibles, sur l'étude des dépressions de surface et sur les caractéristiques géophysiques de certaines accumulations. Les principaux sites dans lesquels l'hydrogène naturel est documenté ont toutefois des caractéristiques très disparates, de sorte qu'une typologie des environnements propices à l'accumulation d'hydrogène naturel demeure encore difficile à établir.

Les efforts d'exploration pour l'hydrogène naturel aujourd'hui sont principalement orientés vers les bassins sédimentaires, suivant un mécanisme de fixité fonctionnelle qui établit une analogie avec les réservoirs d'hydrocarbures. D'autres types de réservoirs potentiels peuvent toutefois être envisagés et commencent à retenir l'attention, en particulier les roches cristallines du socle, qui sont aussi souvent elles-mêmes des roches sources pour l'hydrogène naturel. Dans ce type d'environnement, la présence de fractures naturelles est nécessaire au développement d'un réservoir. Certaines émanations naturelles en surface pourraient également être considérées comme des réservoirs, si le gaz peut être capté avant sa libération dans l'atmosphère.

La conceptualisation d'un « système hydrogène » est en cours de maturation. Un système hydrogène typique inclut une roche source, un conduit de migration, une roche réservoir et sa couverture imperméable, à l'instar des systèmes pétroliers conventionnels. Cette analogie n'est toutefois pas satisfaisante et peut induire en erreur, car les différences entre les deux ressources sont significatives. L'une des différences fondamentales est que, contrairement aux réservoirs d'hydrocarbures qui s'épuisent à mesure qu'on les produit, la charge en gaz des réservoirs d'hydrogène apparaît au contraire transitoire, le réservoir étant souvent encore alimenté aujourd'hui par la source. Dans certaines conditions, il est envisageable que cette recharge soit renouvelable à l'échelle humaine.

5. REMERCIEMENTS

Plusieurs collègues ont été consultés pour préparer de ce rapport, que les auteurs tiennent à remercier ici, notamment Isabelle Moretti (Université de Pau et des Pays de l'Adour – France), ainsi que Ugo Geymond et Dan Lévy (Institut de Physique du Globe de Paris).

6. RÉFÉRENCES

- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* 71: 211-222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7)
- Albers, E., Bach, W., Pérez-Gussinyé, M., McCammon, C., Frederichs, T., 2021. Serpentinization-driven H₂ production from continental break-up to mid-ocean ridge spreading: Unexpected high rates at the West Iberia Margin. *Frontiers in Earth Science* 22: 673063. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.673063>
- Ali, M., Yekeen, N., Pal, N., Keshavarz, A., Iglauer, S., Hoteit, H., 2021. Influence of pressure, temperature and organic surface concentration on hydrogen wettability of caprock; implications for hydrogen geo-storage. *Energy Reports* 7: 5988-5996. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.09.016>
- Amid, A., Mignard, D., Wilkinson, M., 2016. Seasonal storage of hydrogen in a depleted natural gas reservoir. *International Journal of Hydrogen Energy* 41: 5549-5558. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.036>
- Angino, E.E., Coveney, R.M.J., Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, G.A.M., 1984. Hydrogen and nitrogen – Origin, distribution, and abundance, a followup. *Oil and Gas Journal* 82: 142-146. Cité dans Zgonnik (2020).
- Angino, E.E., Zeller, E.J., Dreschhoff, G.A.M., Goebel, E.D., Coveney, R.M.J., 1990. Spatial distribution of hydrogen in soil gas in central Kansas, USA. Dans: *Geochemistry of Gaseous Elements and Compounds*, Durrance, E.M. (éd.): 485-493.
- Apps, J.A. et van de Kamp, P.C., 1993. Energy gases of abiogenic origin in the Earth's crust. Dans: *The Future of Energy Gases*. USGS Professional Paper 1570: 81-130. <https://doi.org/10.3133/pp1570>
- Arrouvel, C. et Prinzhofer, A., 2021. Genesis of natural hydrogen: New insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy* 46: 18780-18794. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.057>
- Audigane, P., Ebrahimiyecka, A., Pichavant, M., 2015. Evaluation of hydrogen migration and geochemical reactivity into underground. Dans: *6th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells*, Toulouse, France. <https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-01100370>
- Bali, E., Audétat, A., Keppler, H., 2013. Water and hydrogen are immiscible in Earth's mantle. *Nature* 495: 220-222. <https://doi.org/10.1038/nature11908>
- Barbier, S., Huang, F., Andreani, M., Tao, R., Hao, J., Eleish, A., Prabhu, A., Minhas, O., Fontaine, K., Fox, P., Daniel, I., 2020. A review of H₂, CH₄, and hydrocarbon formation in experimental serpentinization using network analysis. *Frontiers in Earth Science* 8: 209. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00209>
- Bjerg, P.L., Jakobsen, R., Bay, H., Rasmussen, M., Albrechtsen, H.-J., Christensen, T.H., 1997. Effects of sampling well construction on H₂ measurements made for characterization of redox conditions in a contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 31: 3029-3031. <https://doi.org/10.1021/es9703990>
- Bjornstad, B.N., McKinley, J.P., Stevens, T.O., Rawson, S.A., Fredrickson, J.K., Long, P.E., 1994. Generation of hydrogen gas as a result of drilling within the saturated zone. *Groundwater Monitoring & Remediation* 14: 140-147. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1994.tb00492.x>

- Boles, J.R., Clark, J.F., Leifer, I., Washburn, L., 2001. Temporal variation in natural methane seep rate due to tides, Coal Oil Point area, California. *Journal of Geophysical Research* 106: 27077-27086. <https://doi.org/10.1029/2000JC000774>
- Bordeleau, G., Rivard, C., Lavoie, D., Lefebvre, R., Ahad, J.M.E., Xu, X., Mort, A., 2018. A multi-isotope approach to determine the origin of methane and higher alkanes in groundwater of the St. Lawrence Platform, Saint-Édouard area, eastern Canada. *Environmental Geosciences* 25: 75-100. <https://doi.org/10.1306/eg.04121817020>
- Boreham, C.J., Edwards, D.S., Czado, K., Rollet, N., Wang, L., van der Wielen, S., Champion, D., Blewett, R., Feitz, A., Henson, P.A., 2021. Hydrogen in Australian natural gas: occurrences, sources and resources. *The Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal* 61: 163-191. <https://doi.org/10.1071/AJ20044>
- Boreham, C.J., Edwards, D.S., Feitz, A.J., Murray, A.P., Mahlstedt, N., Horsfield, B., 2023. Modelling of hydrogen gas generation from overmature organic matter in the Cooper Basin, Australia. *The Australian Petroleum Production and Exploration Association Journal* 63: S351-S356. <https://doi.org/10.1071/AJ22084>
- Boulin, P.F., 2008. Expérimentation et modélisation du transfert d'hydrogène à travers des argiles de centre de stockage de déchets radioactifs. Institut National Polytechnique de Grenoble, thèse de doctorat, 318 p. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00331826>
- Brauner, K., Hamilton, S.M., Hattori, K., 2016. Geochemical processes in the formation of "forest rings": Examples of reduced chimney formation in the absence of mineral deposits. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 16: 85-99. <https://doi.org/10.1144/geochem2015-360>
- Brière, D., Jerzykiewicz, T., Śliwiński, W., 2017. On generating a geological model for hydrogen gas in the southern Taoudenni megabasin (Bourakebougou Area, Mali). *AAPG Search and Discovery*, Article 42041, 12 p. https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/documents/2017/42041jerzykiewicz/ndx_jerzykiewicz.pdf.html
- Brière, D., 2021a. Geophysical Surveys for Natural Hydrogen on the Volcanic Sill called "Crawling Baby". H-NAT Summit 2021, 2-3 juin 2021, consulté en ligne le 2 juin 2021. <https://www.hnatsummit.com/>
- Brière, D., 2021b. The Bourakebougou natural hydrogen discovery well. H-NAT Summit 2021, 2-3 juin 2021, consulté en ligne le 2 juin 2021. <https://www.hnatsummit.com/>
- Brière, D., 2022. Producing white hydrogen in Mali. H-NAT Summit 2022, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 21 juin 2022. <https://www.hnatsummit.com/>
- Brunet, F., 2019. Hydrothermal production of H₂ and magnetite from steel slags: A geo-inspired approach based on olivine serpentinization. *Frontiers in Earth Science* 7, 17 p. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2019.00017/full>
- Cameron, E.M., Hamilton, S.M., Leybourne, M.I., Hall, G.E.M., McClenaghan, M.B., 2004. Finding deeply buried deposits using geochemistry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 4: 7-32. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/03-019>
- Campbell, J.H., Koskinas, G.J., Gallegos, G., Gregg, M., 1980. Gas evolution during oil shale pyrolysis. 1. Nonisothermal rate measurements. *Fuel* 59: 718-726. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90027-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90027-7)
- Caracas, R., 2015. The influence of hydrogen on the seismic properties of solid iron. *Geophysical Research Letters*, American Geophysical Union 42: 3780-3785. <https://doi.org/10.1002/2015GL063478>

- Carlson, M.P. et Sydow, W.H., 2010. Open minds - Open acres should open new plays in Nebraska. Nebraska Oil and Gas Conservation Commission, 31 p.
<http://www.nogcc.ne.gov/ResearchDocuments/KGSDec2010.pdf>
- Chamberlin, R.T., 1909. The gases in rocks. *Journal of Geology* 17: 534-568.
<https://doi.org/10.1086/621655>
- Chapelle, F.H., Vroblesky, D.A., Woodward, J.C., Lovley, D.R., 1997. Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater. *Environmental Science and Technology* 31: 2873-2877. <https://doi.org/10.1021/es970085c>
- Charlet, L., Alt-Epping, P., Wersin, P., Gilbert, B., 2017. Diffusive transport and reaction in clay rocks: A storage (nuclear waste, CO₂, H₂), energy (shale gas) and water quality issue. *Advances in Water Resources* 106: 39-59. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.03.019>
- Cook, A.P., 1998. The occurrence, emission and ignition of combustible strata gases in Witwatersrand gold mines and Bushveld platinum mines, and means of ameliorating related ignition and explosion hazards. Itasca Africa, Project report, 90 p.
<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.138.4621&rep=rep1&type=pdf>
- Costagliola, A., Vandenborre, J., Blain, G., Baty, Haddad, F., Fattahi, M., 2017. Radiolytic dissolution of calcite under gamma and helium ion irradiation. *Journal of Physical Chemistry C* 121: 24548-24556. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07299>
- Coveney, R.M., Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, G.A.M., Angino, E.E., 1987. Serpentinization and the origin of hydrogen gas in Kansas. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 71: 39-48.
<https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>
- Craig, H. et Lupton, J.E., 1976. Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 31: 369-385. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90118-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90118-7)
- Craig, J., Thurow, J., Thusu, B., Whitham, A., Abutarruma, Y., 2009. Global Neoproterozoic petroleum systems: the emerging potential in North Africa. Geological Society, London, Special Publications 326: 1-25. <https://doi.org/10.1144/SP326.1>
- De Crisci, A.G., Moniri, A., Xu, Y., 2019. Hydrogen from hydrogen sulfide: Towards a more sustainable hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy* 44: 1299-1327.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.035>
- Deville, E. et Prinzhofer, A., 2016. The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology* 440: 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011>
- Donzé, F.-V., Truche, L., Namin, P.S., Lefeuvre, N., Bazarkina, E.F., 2020. Migration of natural hydrogen from deep-seated sources in the São Francisco Basin, Brazil. *Geosciences* 10, 16 p.
<https://www.mdpi.com/2076-3263/10/9/346>
- Dopffel, N., Jansen, S., Gerritse, J., 2021. Microbial side effects of underground hydrogen storage - Knowledge gaps, risks and opportunities for successful implementation. *International Journal of Hydrogen Energy* 46: 8594-8606. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.058>
- Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C., 1989. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy* 1: 517-534. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0517>
- Dzaugis, M.E., Spivack, A.J., Dunlea, A.G., Murray, R.W., D'Hondt, S., 2016. Radiolytic Hydrogen Production in the Subseafloor Basaltic Aquifer. *Frontiers in Microbiology* 7, 12 p. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00076>

- Ellis, G. et Gelman, S.E., 2022. A preliminary model of global subsurface natural hydrogen resource potential. Geological Society of America, Annual Meeting, Denver, 9-12 octobre 2022, Abstract with program 54: 5.
<https://gsa.confex.com/gsa/2022AM/meetingapp.cgi/Paper/380270>
- Essehli, R., Crumière, F., Blain, G., Vandendorre, J., Pottier, F., Grambow, B., Fattahi, M., Mostafavi, M., 2011. H₂ production by γ and He ions water radiolysis, effect of presence TiO₂ nanoparticles. International Journal of Hydrogen Energy 36: 14342-14348.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.136>
- Etiopé, G., 2023. Massive release of natural hydrogen from a geological seep (Chimaera, Turkey): Gas advection as a proxy of subsurface gas migration and pressurised accumulations. International Journal of Hydrogen Energy 48: 9172-9187.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.025>
- Evans, B.W., Hattori, K., Baronnet, A., 2013. Serpentinite: What, Why, Where? Elements 9: 99-106. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.99>
- Farver, J.R., 2010. Oxygen and hydrogen diffusion in minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 72: 447-507. <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.10>
- Flesch, S., Pudlo, D., Albrecht, D., Jacob, A., Enzmann, F., 2018. Hydrogen underground storage - Petrographic and petrophysical variations in reservoir sandstones from laboratory experiments under simulated reservoir conditions. International Journal of Hydrogen Energy 43: 20822-20835. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.112>
- Frery, E., Langhi, L., Maison, M., Moretti, I., 2021. Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. International Journal of Hydrogen Energy 46: 31158-31173.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.023>
- Fritz, P., Frape, S.K., Miles, M., 1987. Methane in the crystalline rocks of the Canadian Shield. Dans: Fritz, P., Frape, S.K. (Eds.), Saline Water and Gases in Crystalline Rocks, Geological Association of Canada Special Paper 33: 211-223.
<https://gac.ca/product/saline-water-and-gases-in-crystalline-rocks/>
- Geymond, U., Ramanaidou, E., Lévy, D., Ouaya, A., Moretti, I., 2022. Can weathering of banded iron formations generate natural hydrogen? Evidence from Australia, Brazil and South Africa. Minerals 12: 163. <https://doi.org/10.3390/min12020163>
- Geymond, U., Briole, T., Combaudon, Sissmann, O., Martinez, I., Duttine, M., Moretti, I., 2023. Reassessing the role of magnetite during natural hydrogen generation. Frontiers in Earth Science 11, 11 p. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2023.1169356/full>
- Goebel, E.D., Coveney, R.M.J., Angino, E.E., Zeller, E.J., 1983. Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of the Nemaha anticline in Kansas. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Meeting Abstract 67: 1324.
<https://doi.org/10.1306/03B5B76D-16D1-11D7-8645000102C1865D>
- Goebel, E.D., Coveney, R.M.J., Zeller, E.J., Angino, E.E., Dreschhoff, G.A.M., 1985. Gas monitoring during drilling substantiates hydrogen occurrence and eliminates corrosion as source. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Meeting Abstract 69: 257.
<https://doi.org/10.1306/AD461EF3-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Gregory, S.P., Barnett, M.J., Field, L.P., Milodowski, A.E., 2019. Subsurface microbial hydrogen cycling - Natural occurrence and implications for industry. Microorganisms 7, 27 p.
<https://doi.org/10.3390%2Fmicroorganisms7020053>

- Guélard, J., 2017. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique: exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 297 p.
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01609839/document>
- Guélard, J., Beaumont, Rouchon, Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K.D., Deville, E., 2017. Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18: 1841-1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>
- Halas, P., Dupuy, A., Franceschi, M., Bordmann, Fleury, J.-M., Duclerc, D., 2021. Hydrogen gas in circular depressions in South Gironde, France: Flux, stock, or artefact? *Applied Geochemistry* 127: 104928. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104928>
- Hamilton, S.M. et Hattori, K., 2008. Spontaneous potential and redox responses over a forest ring. *Geophysics* 73: B67-B75. <https://doi.org/10.1190/1.2890287>
- Hao, Y., Pang, Z., Tian, J., Wang, Y., Li, Z., Li, L., Xing, L., 2020. Origin and evolution of hydrogen-rich gas discharges from a hot spring in the eastern coastal area of China. *Chemical Geology* 538: 119477. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119477>
- Hassannayebi, N., Azizmohammadi, S., De Lucia, M., Ott, H., 2019. Underground hydrogen storage: Application of geochemical modelling in a case study in the Molasse Basin, Upper Austria. *Environmental Earth Sciences* 78, 14 p.
<https://doi.org/10.1007/s12665-019-8184-5>
- Heghes, C.I., 2006. C1-C4 hydrocarbon oxidation mechanism. Thèse de Doctorat, Rupertus Carola University of Heidelberg, 117 p.
<https://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/7379/1/diss.pdf>
- Heinemann, N., Alcalde, J., Miocic, J.M., Hangx, S.J.T., Kallmeyer, J., Ostertag-Henning, C., Hassanpouryouzband, A., Thaysen, E.M., Strobel, G.J., Schmidt-Hattenberger, C., Edlmann, K., Wilkinson, M., Bentham, M., Haszeldine, R.S., Carbonell, R., Rudloff, A., 2021. Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges. *Energy and Environmental Science* 14: 853-864.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ee/d0ee03536j>
- Hemme, C. et Van Berk, W., 2018. Hydrogeochemical modeling to identify potential risks of underground hydrogen storage in depleted gas fields. *Applied Sciences* 8: 2282.
<https://doi.org/10.3390/app8112282>
- Henkel, S., Pudlo, D., Gaupp, R., 2013. Research sites of the H₂STORE project and the relevance of lithological variations for hydrogen storage at depths. *Energy Procedia* 40: 25-33.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.004>
- Henkel, S., Pudlo, D., Werner, L., Enzmann, F., Reitenbach, Albrecht, D., Würdemann, H., Heister, K., Ganzer, L., Gaupp, R., 2014. Mineral reactions in the geological underground induced by H₂ and CO₂ injections. *Energy Procedia* 63: 8026-8035.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.839>
- Hirose, T., Kawagucci, S., Suzuki, K., 2011. Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere. *Geophysical Research Letters* 38: L17303. <https://doi.org/10.1029/2011GL048850>
- Hirose, T., Kawagucci, S., Suzuki, K., 2012. Correction to "Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere". *Geophysical Research Letters* 39: L23304. <https://doi.org/10.1029/2012GL054539>

- Hornafius, J.S., Quigley, D., Luyendyk, B.P., 1999. The world's most spectacular marine hydrocarbon seeps (Coal Oil Point, Santa Barbara Channel, California): Quantification of emissions. *Journal of Geophysical Research* 104: 20703-20711.
<https://doi.org/10.1029/1999JC900148>
- Horsfield, B., Mahlstedt, N., Weniger, P., Misch, D., Vranjes-Wessely, S., Han, S., Wang, C., 2022. Molecular hydrogen from organic sources in the deep Songliao Basin, P.R. China. *International Journal of Hydrogen Energy* 47: 16750-16774.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.208>
- Huang, F., Barbier, S., Tao, R., Hao, J., Garcia del Real, P., Peuble, S., Merdith, A., Leichnig, Perrillat, J-P., Fontaine, K., Fox, P., Andreani, M., Daniel, I., 2021. Dataset for H₂, CH₄ and organic compounds formation during experimental serpentinization. *Geoscience Data Journal*, Special issue DCO: 90-100. <https://doi.org/10.1002/gdj3.105>
- HyTerra, 2022. Corporate presentation, December 6, 2022. Présentation corporative de la compagnie, consultée en ligne le 19 décembre 2022. <https://hyterra.com/#investors>
- Ikuta, D., Ohtani, E., Sano-Furukawa, A., Shibazaki, Y., Terasaki, H., Yuan, L., Hattori, T., 2019. Interstitial hydrogen atoms in face-centered cubic iron in the Earth's core. *Scientific Reports* 9: 7108. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43601-z>
- Ineris, 2021. Livrable L6.3 du projet ROSTOCK-H - État des connaissances sur le stockage de l'hydrogène en cavité saline et apport du projet ROSTOCK-H. Institut national de l'environnement industriel et des risques, rapport 159826 - 2702809 - v1.0, 71 p.
https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Ineris-159826-2702809-Rostock-H-Livrable%206.3-Etat%20des%20connaissances-v3_0.pdf
- Isaev, E.I., Skorodumova, N.V., Ahuja, R., Vekilov, Y.K., Johansson, B., 2007. Dynamical stability of Fe-H in the Earth's mantle and core regions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104: 9168-9171.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0609701104>
- Jacquin, T., 2022. Revisiting the 3D seismic data: Can some of pockmarks and gas chimneys could be the root of H₂ related fairy circle rather than methane and gas hydrate escape? H-NAT Summit 2022, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 21 juin 2022.
<https://www.hnatsummit.com/>
- Joeckel, R.M., Diffendal, R.F., Hanson, P.R., Korus, J.T., 2018. Geologic Mapping of Nebraska. *Great Plains Research* 28: 119-148. <https://www.jstor.org/stable/26535620>
- Johnsgard, S.K., 1988. The fracture pattern of north-central Kansas and its relation to hydrogen soil gas anomalies over the Midcontinent Rift System. *Kansas Geological Survey Open File Report* 88-25, 112 p. https://www.kgs.ku.edu/Publications/OFR/1988/OFR88_25/
- Jorgenson, D.G., Helgesen, J.O., Imes, J.L., 1993. Regional aquifers in Kansas, Nebraska, and parts of Arkansas, Colorado, Missouri, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, Texas, and Wyoming. *United States Geological Survey, Professional Paper* 1414-B, 72 p.
<http://pubs.er.usgs.gov/publication/PP1414-B>
- Kagi, H., Lu, R., Davidson, P., Goncharov, A., Mao, H., Hemley, R., 2000. Evidence for ice VI as an inclusion in cuboid diamonds from high P-T near infrared spectroscopy. *Mineralogical Magazine* 64: 1089-1097. <https://doi.org/10.1180/002646100549904>
- Karolytè, R., Warr, O., van Heerden, E., Flude, S., de Lange, F., Webb, S., Ballentine, C.J., Sherwood Lollar, B., 2022. The role of porosity in H₂/He production ratios in fracture fluids from the Witwatersrand Basin, South Africa. *Chemical Geology* 595: 120788.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120788>

- Keller, R.J. et Rowe, M.D., 2017. Hydrogen and helium detection for drilling a lower-cost well. Society of Petroleum Engineers, SPE-187491-MS, 8 p. <https://doi.org/10.2118/187491-MS>
- Kita, I., Matsuo, S., Wakita, H., 1982. H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock: An experimental study on H₂ degassing from the active fault zone. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth* 87: 10789-10795. <https://doi.org/10.1029/JB087iB13p10789>
- Kiuchi, H., Nakamura, T., Funaki, K., Tanaka, T., 1982. Recovery of hydrogen from hydrogen sulfide with metals or metal sulfides. *International Journal of Hydrogen Energy* 7: 477-482. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(82\)90104-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(82)90104-5)
- Klein, F., Tarnas, J.D., Bach, W., 2020. Abiotic Sources of Molecular Hydrogen on Earth. *Elements* 16: 19-24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>
- Ko, B., Chariton, S., Prakapenka, Chen, B., Garnerro, E.J., Li, M., Shim, S.-H., 2022. Water-induced diamond formation at Earth's core-mantle boundary. *Geophysical Research Letter* 49: e2022GL098271. <https://doi.org/10.1029/2022GL098271>
- Kruck, O., Crotogino, F., Prelicz, R., Rudolph, T., 2013. Overview on all known underground storage technologies for hydrogen. Dans: HyUnder, Assessment of the potential, the actors and relevant business cases for large scale and seasonal storage of renewable electricity by hydrogen underground storage in Europe, Deliverable No. 3.1, 94 p. <http://hyunder.eu/publications/>
- Kumagai, Y., Kimura, A., Taguchi, M., Nagaishi, R., Yamagishi, I., Kimura, T., 2013. Hydrogen production in gamma radiolysis of the mixture of mordenite and seawater: Fukushima NPP accident related. *Journal of Nuclear Science and Technology* 50: 130-138. <https://doi.org/10.1080/00223131.2013.757453>
- Larin, N., 1993. Hydridic earth: The new geology of our primordially hydrogen-rich planet. Polar Publishing, Alberta, 247 p. https://ia800403.us.archive.org/19/items/Hydridic_Earth_Larin_1993/larin-1993.pdf
- Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., Larin, V.N., 2014. Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European craton in Russia. *Natural Resources Research* 24: 369-383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>
- LaVerne, J.A. et Tandon, L., 2003. H₂ production in the radiolysis of water on UO₂ and other oxides. *Journal of Physical Chemistry B* 107: 13623-13628. <https://doi.org/10.1021/jp035381s>
- Le Caër, S., 2011. Water radiolysis: Influence of oxide surfaces on H₂ production under ionizing radiation. *Water* 3: 235-253. <https://doi.org/10.3390/w3010235>
- Lefevre, N., Truche, L., Donzé, F.-V., Ducoux, M., Barré, G., Fakoury, R.-A., Calassou, S., Gaucher, E.C., 2021. Native H₂ exploration in the Western Pyrenean Foothills. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 22, 20 p. <https://doi.org/10.1029/2021GC009917>
- Leticariu, L., Pratt, L.A., LaVerne, J.A., Schimmelmann, A., 2010. Anoxic pyrite oxidation by water radiolysis products - A potential source of biosustaining energy. *Earth and Planetary Science Letters* 292: 57-67. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.020>
- Leila, M., Loiseau, K., Moretti, I., 2022. Controls on generation and accumulation of blended (HC/H₂/He) gases in the Neoproterozoic Amadeus Basin, Australia. H-NAT Summit 2022, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 21 juin 2022. <https://www.hnatsummit.com/>
- Levinson, A.A., 1977. Hydrogen – A reducing agent in some uranium deposits. *Canadian Journal of Earth Sciences* 14: 2679-2681. <https://doi.org/10.1139/e77-235>

- Lewan, M.D., Ulmishak, G.F., Harrison, W., Schreiner, F., 1991. Gamma 60Co-irradiation of organic matter in the Phosphoria Retort Shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 1051-1063. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90163-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90163-Y)
- Li, X., Krooss, B.M., Weniger, P., Littke, R., 2015. Liberation of molecular hydrogen (H₂) and methane (CH₄) during non-isothermal pyrolysis of shales and coals: Systematics and quantification. *International Journal of Coal Geology* 137: 152-164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.11.011>
- Li, L., Wing, B.A., Bui, T.H., McDermott, J.M., Slater, G.F., Wei, S., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B., 2016. Sulfur mass-independent fractionation in subsurface fracture waters indicates a long-standing sulfur cycle in Precambrian rocks. *Nature Communications* 7: 13252. <https://doi.org/10.1038/ncomms13252>
- Li, X., Krooss, B.M., Weniger, P., Littke, R., 2017. Molecular hydrogen (H₂) and light hydrocarbon gases generation from marine and lacustrine source rocks during closed-system laboratory pyrolysis experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 126: 275-287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.019>
- Li, L., Li, K., Giunta, T., Warr, O., Labidi, J., Sherwood Lollar, B., 2021. N₂ in deep subsurface fracture fluids of the Canadian Shield: Source and possible recycling processes. *Chemical Geology* 585: 120571. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120571>
- Lin, L.-H., Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Onstott, T.C., 2005a. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 893-903. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>
- Lin, L.-H., Hall, J., Lippmann-Pipke, J., Ward, J.A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., Rothmel, R., Moser, D., Gihring, T.M., Mislowack, B., Onstott, T.C., 2005b. Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6, 13 p. <https://doi.org/10.1029/2004GC000907>
- Lin, H.-T., Cowen, J.P., Olson, E.J., Lilley, M.D., Jungbluth, S.P., Wilson, S.T., Rappé, M.S., 2014. Dissolved hydrogen and methane in the oceanic basaltic biosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 405: 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.037>
- Liu, L.-H., Tsai, Y.-C., Chen, D.-H., 2016. Catalyst-enhanced hydrothermal generation of highly pure compressed hydrogen gas from iron micro-powders. *RSC Advances* 6: 86938-86942. <https://doi.org/10.1039/C6RA19947J>
- Liu, X.P., Jin, Z.J., Bai, G.P., 2017. Formation and distribution characteristics of Proterozoic–Lower Paleozoic marine giant oil and gas fields worldwide. *Petroleum Sciences* 14: 237-260. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0154-5>
- Liu, J., Wang, S., Javadpour, F., Feng, Q., Cha, L., 2022. Hydrogen diffusion in clay slit: Implications for the geological storage. *Energy Fuels* 36: 7651-7660. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01189>
- Lollar, G.S., Warr, O., Telling, J., Osburn, M.R., Sherwood Lollar, B., 2019. ‘Follow the water’: Hydrogeochemical constraints on microbial investigations 2.4 km below surface at the Kidd Creek Deep Fluid and Deep Life Observatory. *Geomicrobiology Journal* 36: 859-872. <https://doi.org/10.1080/01490451.2019.1641770>
- Lopez-Lazaro, C., Bachaud, P., Moretti, I., Ferrando, N., 2019. Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 190, 15 p. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2019008>

- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sedimentary Geology* 140: 143-175.
[https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7)
- Magoon, L.B. et Dow, W.G., 1994. The petroleum system. Dans: Magoon, L.B., Dow, W.G. (éds.), *The petroleum system - from source to trap*, AAPG Memoir 60: 3-24.
<https://doi.org/10.1306/M60585>
- Mahlstedt, M., Horsfield, B., Weniger, P., Misch, D., Shi, X., Noah, M., Boreham, C., 2022. Molecular hydrogen from organic sources in geological systems. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 105: 104704. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104704>
- Maiga, O., Prinzhofer, A., Diallo, A.B., Laval, J., Deville, E., 2021. Les réservoirs du champ d'hydrogène naturel de Bourakebougou au Mali. *Société Géologique de France, Colloque; L'hydrogène naturel: état de la recherche en France*, 28 juin 2021: 19.
<https://www.geosoc.fr/liens-docman/reunions-scientifiques-et-techniques/2021-2/1-hydrogene-naturel-etat-de-la-recherche-en-france/1570-livre-resume-h2-2021-sgf/file.html>
- Maiga, O., Deville, E., Prinzhofer, A., Laval, J., Diallo, A., 2022. Natural hydrogen accumulation and storage: The example of the Bourakebougou Field, Mali. *H-NAT Summit 2022*, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 21 juin 2022. <https://www.hnatsummit.com/>
- Malvoisin, B. et Brunet, F., 2022. Barren ground depressions, natural H₂ and orogenic gold deposits: Spatial link and geochemical model. *Science of The Total Environment* 856: 158969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158969>
- Matchette-Downes, C., Atkinson, C., Garcia, S., Boztas, J., 2022. Natural accumulation of hydrogen, "gold hydrogen", Aragon, Spain. *H-NAT Summit 2022*, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 22 juin 2022. <https://www.hnatsummit.com/>
- Matveev, S., Ballhaus, C., Fricke, K., Truckenbrodt, J., Ziegenben, D., 1997. Volatiles in the Earth's mantle: I. Synthesis of CHO fluids at 1273 K and 2.4 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3081-3088. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00142-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00142-7)
- Mayhew, L., Ellison, E., McCollom, T., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nature Geoscience* 6: 478-484.
<https://doi.org/10.1038/ngeo1825>
- McCollom, T.M. et Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 856-875.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- McCollom, T.M. et Seewald, J.S., 2013. Serpentinites, hydrogen, and life. *Elements* 9: 129-134.
<https://doi.org/10.2113/gselements.9.2.129>
- McCollom, T.M. et Donaldson, C., 2016. Generation of hydrogen and methane during experimental low-temperature reaction of ultramafic rocks with water. *Astrobiology* 16: 389-406. <http://doi.org/10.1089/ast.2015.1382>
- McDowell, B.P., Milkov, A.V., Anderson, D.S., 2017. The He System - a Modification of the Petroleum System for Inert Gases. *AAPG. Search and Discovery*, No 42098, 5 p.
https://www.searchanddiscovery.com/documents/2017/42098mcdowell/ndx_mcdowell.pdf
- McMahon, S., Parnell, J., Blamey, N.J.F., 2016. Evidence for seismogenic hydrogen gas, a potential microbial energy source on Earth and Mars. *Astrobiology* 16: 690-702.
<https://doi.org/10.1089/ast.2015.1405>
- McMahon, C.J., Roberts, J.J., Johnson, G., Edlmann, K., Flude, S., Shipton, Z.K., 2023. Natural hydrogen seeps as analogues to inform monitoring of engineered geological hydrogen storage. *Geological Society, London, Special Publications* 528, 29 p.

- <https://doi.org/10.1144/SP528-2022-59>
- Melton, C.E. et Giardini, A.A., 1981. The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds. *American Mineralogist* 66: 746-750.
<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.565.2110&rep=rep1&type=pdf>
- Michiels, K., Haesen, A., Meynen, Spooren, J., 2018. Applicability of fine industrial metallic iron-rich waste powders for hydrothermal production of hydrogen gas: The influence of non-ferrous contaminants. *Journal of Cleaner Production* 195: 674-686.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.251>
- Milesi, Guyot, F., Brunet, F., Richard, L., Recham, N., Benedetti, M., Dairou, J., Prinzhofer, A., 2015. Formation of CO₂, H₂ and condensed carbon from siderite dissolution in the 200–300°C range and at 50MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 154: 201-211.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.015>
- Milesi, Prinzhofer, A., Guyot, F., Benedetti, M., Rodrigues, R., 2016. Contribution of siderite–water interaction for the unconventional generation of hydrocarbon gases in the Solimões basin, north-west Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 71: 168-182.
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.12.022>
- Milkov, A.V., 2022. Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration. *Earth-Science Reviews* 230: 104063.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104063>
- Miller, H.M., Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Kelemen, P., Kubo, M., Templeton, A.S., 2017. Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209: 161-183.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.022>
- Montgomery, J., 1994. An isotopic study of CH₄ and associated N₂ and H₂ gases in Canadian shield mining environments. M.Sc., University of Toronto, 72 p.
https://librarysearch.library.utoronto.ca/permalink/01UTORONTO_INST/fedca1/cdi_proquest_journals_304170435
- Moore, B.J., 1982. Analyses of natural gases, 1917-1980. U.S. Bureau of Mines Information, Circular 8870: 96.
<https://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015095079219&view=1up&seq=104>
- Moretti, I., Brouilly, E., Loiseau, K., Prinzhofer, A., Deville, E., 2021a. Hydrogen emanations in intracratonic areas: New guide lines for early exploration basin screening. *Geosciences* 11, 28 p. <https://doi.org/10.3390/geosciences11030145>
- Moretti, I., Prinzhofer, A., Françolin, J., Pacheco, C., Rosanne, M., Rupin, F., Mertens, J., 2021b. Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* 46: 3615-3628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>
- Moretti, I., Geymond, U., Pasquet, G., Aimar, L., Rabaute, A., 2022. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47: 35588-35607.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>
- Mougin, P., Lamoureux-Var, V., Bariteau, A., Huc, A.Y., 2007. Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58: 413-427. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2007.01.005>

- Muller, R.A., Finsterle, S., Grimsich, J., Baltzer, R., Muller, E.A., Rector, J.W., Payer, J., Apps, J., 2019. Disposal of high-level nuclear waste in deep horizontal drillholes. *Energies* 12: 2052. <https://doi.org/10.3390/en12112052>
- Murphy, C.A., 2016. Hydrogen in the Earth's core: Review of the structural, elastic, and thermodynamic properties of iron-hydrogen alloys. Dans: Terasaki, H. et Fischer, R.A. (éds.), *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core*. American Geophysical Union / John Wiley and Sons: 255-264. <https://doi.org/10.1002/9781118992487.ch20>
- Myagkiy, A., Moretti, I., Brunet, F., 2020a. Space and time distribution of subsurface H₂ concentration in so-called “fairy circles”: Insight from a conceptual 2-D transport model. *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 191, 13 p. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020010>
- Myagkiy, A., Brunet, F., Popov, C., Krüger, R., Guimarães, H., Sousa, R.S., Charlet, L., Moretti, I., 2020b. H₂ dynamics in the soil of a H₂-emitting zone (São Francisco Basin, Brazil): Microbial uptake quantification and reactive transport modelling. *Applied Geochemistry* 112: 104474. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104474>
- NEA, 2000. Gas generation and migration in radioactive waste disposal, safety-relevant issues. Nuclear Energy Agency Organisation for Economic Co-operation and Development, Workshop Proceedings, France, June 2000, 185 p. <https://www.oecd-nea.org/upload/docs/application/pdf/2020-12/nea3060-gas-generation-migration-disposal.pdf>
- Neubeck A., Thanh Duc, N., Hellevang, H., Oze, C., Bastviken, D., Bacsik, Z., Holm, N.G., 2014. Olivine alteration and H₂ production in carbonate-rich, low temperature aqueous environments. *Planetary and Space Science* 96: 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2014.02.014>
- Newell, K.D., Doveton, J.H., Merriam, D.F., Sherwood Lollar, B., Waggoner, W.M., Magnuson, L.M., 2007. H₂-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in Northeastern Kansas. *Natural Resources Research* 16: 277-292. <https://doi.org/10.1007/s11053-007-9052-7>
- Ortiz, L., Volckaert, G., Mallants, D., 2002. Gas generation and migration in Boom Clay, a potential host rock formation for nuclear waste storage. *Engineering Geology* 64: 287-296. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00107-7)
- Osselin, F., Soulaire, C., Fauguerolles, C., Gaucher, E.C., Scaillet, B., Pichavant, M., 2022. Orange hydrogen is the new green. *Nature Geoscience* 15: 765-769. <https://www.nature.com/articles/s41561-022-01043-9>
- Ostertag-Henning, C. et Scheeder, G., 2009. Molecular hydrogen and the process of thermochemical sulfate reduction. Dans: Goldschmidt Conference Abstracts. European Association of Geochemistry and the Geochemical Society: A979. <https://goldschmidtabstracts.info/abstracts/abstractView?id=2009002363>
- Panfilov, M., 2016. Underground and pipeline hydrogen storage. Dans : Gupta, R.B. et al. (éds.), *Compendium of Hydrogen Energy; Volume 2: Hydrogen Storage, Distribution and Infrastructure*. Elsevier, Woodhead Publishing Series in Energy 84: 91-116. <https://www.sciencedirect.com/book/9781782423621/compendium-of-hydrogen-energy>
- Panfilov, M., 2019. Chapter 13: Biochemical fluid dynamics of porous media. Dans: *Physicochemical fluid dynamics in porous media: Applications in geosciences and petroleum engineering*. Wiley-VCH ed.: 291-337. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527806577>

- Parnell, J. et Blamey, N., 2017a. Global hydrogen reservoirs in basement and basins. *Geochemical Transactions* 18, 8 p. <https://doi.org/10.1186/s12932-017-0041-4>
- Parnell, J. et Blamey, N., 2017b. Hydrogen from radiolysis of aqueous fluid inclusions during diagenesis. *Minerals* 7, 8 p. <http://dx.doi.org/10.3390/min7080130>
- Pelissier, N. et Guermont, T., 2022. Highlights of H₂/He blended potential of Ukraine. HNAT Summit 2022, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 21 juin 2022. <https://www.hnatsummit.com/>
- Peng, S., Hu, Q., Hamamoto, S., 2012. Diffusivity of rocks: Gas diffusion measurements and correlation to porosity and pore size distribution. *Water Resources Research* 48, 9 p. <https://doi.org/10.1029/2011WR011098>
- Poirier, J.-P., 1994. Light elements in the Earth's outer core: A critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 85: 319-337. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0031-9201(94)90120-1)
- Preiner, M., Xavier, J.C., Sousa, F.L., Zimorski, Neubeck, A., Lang, S.Q., Greenwell, H.C., Kleiner, K., Tüysüz, H., McCollom, T.M., Holm, N.G., Martin, W.F., 2018. Serpentinization: Connecting geochemistry, ancient metabolism and industrial hydrogenation. *Life* 8, 22 p. <https://doi.org/10.3390/life8040041>
- Prinzhofer, A. et Deville, E., 2015. Hydrogène naturel, la prochaine révolution énergétique ? : une énergie inépuisable et non polluante. Belin, 187 p. <https://www.belin-editeur.com/hydrogene-naturel-la-prochaine-revolution-energetique>
- Prinzhofer, A., Cissé, C.S.T., Diallo, A.B., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy* 43: 19315-19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
- Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J., Rupin, F., 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 44: 5676-5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>
- Prinzhofer, A., Cisse, C.S.T., Diallo, A.B., 2020. Le gisement d'hydrogène naturel de Bourakébougou (Mali) - Une nouvelle source d'énergie propre et renouvelable. *Société Géologique de France, Pangea Infos* 24: 5-9. <https://geosoc.fr/liens-docman/pangea/1472-pangea-infos-n-24-aout-2020/file.html>
- Prinzhofer, A., Rigollet, C., Berthelot, J., Françolin, J., 2022. Gamma spectrometry as the best proxy for hydrogen exudations. H-NAT Summit 2022, 21-22 juin 2022, consulté en ligne le 21 juin 2022. <https://www.hnatsummit.com/>
- Quigley, D.C., Hornafius, J.S., Luyendyk, B.P., Francis, R.D., Clark, J., Washburn, L., 1999. Decrease in natural marine hydrocarbon seepage near Coal Oil Point, California, associated with offshore oil production. *Geology* 27: 1047-1050. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<1047:DINMHS>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<1047:DINMHS>2.3.CO;2)
- Reitenbach, Ganzer, L., Albrecht, D., Hagemann, B., 2015. Influence of added hydrogen on underground gas storage: A review of key issues. *Environmental Earth Sciences* 73: 6927-6937. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4176-2>
- Rezaee, R., 2021. Assessment of natural hydrogen systems in Western Australia. *International Journal of Hydrogen Energy* 46: 33068-33077. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.149>
- Rintoul, W., 1982. ARCO caps Santa Barbara Channel Seep. *Pacific Oil World* 75: 6-9. <https://seeps.geol.ucsb.edu/pages/seeptent.html>

- Rohrbach, A., Ballhaus, C., Ulmer, P., Golla-Schindler, U., Schönbohm, D., 2011. Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle. *Journal of Petrology* 52: 717-731. <https://doi.org/10.1093/petrology/egq101>
- Rübel, A.P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F.J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in formations of very low permeability: profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1311-1321. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00859-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00859-6)
- Rüpke, L.H. et Hasenclever, J., 2017. Global rates of mantle serpentinization and H₂ production at oceanic transform faults in 3-D geodynamic models. *Geophysical Research Letter* 44: 6726-6734. <https://doi.org/10.1002/2017GL072893>
- Saruwatari, K., Kameda, J., Tanaka, H., 2004. Generation of hydrogen ions and hydrogen gas in quartz-water crushing experiments: An example of chemical processes in active faults. *Physics and Chemistry of Minerals* 31: 176-182. <http://dx.doi.org/10.1007/s00269-004-0382-2>
- Scellin, G., 2019. Natural hydrogen energy drilling in Fillmore County. *The Nebraska Signal*, édition du 8 janvier 2019, consultée en ligne le 21 août 2019. <https://thenebraskasignal.com/>
- Schrauder, M. et Navon, O., 1994. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 761-771. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90504-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90504-5)
- Schwartz, E., Fritsch, J., Friedrich, B., 2013. H₂-metabolizing prokaryotes. Dans: Rosenberg, E., et al. (éds.), *The Prokaryotes*. Springer: 119-199. <https://link.springer.com/referencework/10.1007/978-3-642-30194-0>
- Seewald, J.S., 2001. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 1641-1664. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00544-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00544-0)
- Sherwood, B., Fritz, P., Frappe, S.K., Macko, S.A., Weise, S.M., Welhan, J.A., 1988. Methane occurrences in the Canadian Shield. *Chemical Geology* 71: 223-236. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90117-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90117-9)
- Sherwood Lollar, B., Frappe, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A., Welhan, J.A., 1993a. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 5087-5097. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90610-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90610-9)
- Sherwood Lollar, B., Frappe, S.K., Fritz, P., Macko, S.A., Welhan, J.A., Blomqvist, R., Lahermo, P.W., 1993b. Evidence for bacterially generated hydrocarbon gas in Canadian shield and fennoscandian shield rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 5073-5085. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90609-Z](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90609-Z)
- Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Ward, J., Moser, D.P., Gihring, T.M., Lin, L.-H., Onstott, T.C., 2006. Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface. *Chemical Geology* 226: 328-339. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.027>
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L.-H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T.A., Onstott, T.C., Pratt, L.M., 2007. Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from Precambrian fractured rocks - Energy for deep subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology* 7: 971-986. <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ast.2006.0096>
- Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Voglesonger, K., Onstott, T.C., Pratt, L.M., Slater, G.F., 2008. Isotopic signatures of CH₄ and higher hydrocarbon gases from Precambrian

- Shield sites: A model for abiogenic polymerization of hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4778-4795. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.004>
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T.C., Lacrampe-Couloume, G., Ballentine, C.J., 2014. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature* 516: 379-382. <https://doi.org/10.1038/nature14017>
- Shi, Z., Jessen, K., Tsotsis, T.T., 2020. Impacts of the subsurface storage of natural gas and hydrogen mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy* 45: 8757-8773. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.044>
- Sleep, N.H., Meibom, A., Fridriksson, T., Coleman, R.G., Bird, D.K., 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101: 12818-12823. <https://doi.org/10.1073/pnas.040528910>
- Smith, N.J.P., Shepherd, T.J., Styles, M.T., Williams, G.M., 2005. Hydrogen exploration: A review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. Dans: Doré, A.G. et Vining, B.A. (éds.), *Petroleum Geology: North-West Europe and Global Perspectives - Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference*. Geological Society of London: 349-358. <https://doi.org/10.1144/0060349>
- Smith, E.M., Shirey, S.B., Nestola, F., Bullock, E.S., Wang, J., Richardson, S.H., Wang, W., 2016. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science* 354: 1403-1405. <https://doi.org/10.1126/science.aal1303>
- Stewart, K.R. et Osadetz, K., 2011. Rock Eval, Total Organic Carbon of the 29 rock samples from Mali. Site internet de Petroma (désormais Hydroma), 51 p. Consulté en ligne le 4 janvier 2019. <https://petroma.ca>
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., Satake H., Mizutani, Y., 1983. Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology* 91: 239-258. <https://www.jstor.org/stable/30062111>
- Suzuki, K., Shibuya, T., Yoshizaki, M., Hirose, T., 2015. Experimental hydrogen production in hydrothermal and fault systems: Significance for habitability of subseafloor H₂ chemoautotroph microbial ecosystems. Dans: Ishibashi, J., et al. (éds.), *Subseafloor Biosphere Linked to Hydrothermal Systems*. Springer: 87-94. https://doi.org/10.1007/978-4-431-54865-2_8
- Suzuki, N., Saito, H., Hoshino, T., 2017. Hydrogen gas of organic origin in shales and metapelites. *International Journal of Coal Geology* 173: 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.02.014>
- Szponar, N., Brazelton, W.J., Schrenk, M.O., Bower, D.M., Steele, A., Morrill, P.L., 2013. Geochemistry of a continental site of serpentinization, the Tablelands Ophiolite, Gros Morne National Park: A Mars analogue. *Icarus* 224: 286-296. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.004>
- Tagawa, S., Ohta, K., Hirose, K., Kato, C., Ohishi, Y., 2016. Compression of Fe–Si–H alloys to core pressures. *Geophysical Research Letters* 43: 3686-3692. <https://doi.org/10.1002/2016GL068848>
- Tedesco, S., 2022. *Geology and production of helium and associated gases*. Elsevier, Première édition, 381 p. <https://www.elsevier.com/books/geology-and-production-of-helium-and-associated-gases/tedesco/978-0-323-90988-4>

- Telling, J., Voglesonger, K., Sutcliffe, C.N., Lacrampe-Couloume, G., Edwards, E., Sherwood Lollar, B., 2018. Bioenergetic constraints on microbial hydrogen utilization in Precambrian deep crustal fracture fluids. *Geomicrobiology Journal* 35: 108-119.
<https://doi.org/10.1080/01490451.2017.1333176>
- Tissot, B.P. et Welte, D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer Verlag, 699 p.
<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-87813-8>
- Toulhoat, H. et Zgonnik, 2022. Chemical differentiation of planets: A core issue. *The Astrophysical Journal* 924, 18 p. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac300b>
- Truche, L., Joubert, G., Dargent, M., Martz, P., Cathelineau, M., Rigaudier, T., Quirt, D., 2018. Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: Evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth and Planetary Science Letters* 493: 186-197.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>
- Truche, L., Bourdelle, F., Salvi, S., Lefeuvre, N., Zug, A., Lloret, E., 2021. Hydrogen generation during hydrothermal alteration of peralkaline granite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 308: 42-59. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.048>
- Urabe, T., Ishibashi, J.I., Sunamura, M., Okino, K., Takai, K., Suzuki, K., 2015. Introduction of TAIGA concept. Dans: Ishibashi, J.I., et al. (éds.), *Subseafloor Biosphere Linked to Hydrothermal Systems: TAIGA Concept*. Springer, Chapter 1: 3-10.
https://doi.org/10.1007/978-4-431-54865-2_1
- USGS, 1999. Bouguer gravity anomaly grid for the conterminous US. USGS Digital Data Series DDS-9. Données numériques. <https://mrdata.usgs.gov/gravity/bouguer/>
- USGS, 2023. A previously overlooked, potential geologic source of energy could increase the renewability and lower the carbon footprint of our nation's energy portfolio: natural hydrogen. United States Geological Survey, Featured Story, 13 avril 2023. Consulté en ligne le 11 mai 2023.
<https://www.usgs.gov/news/featured-story/potential-geologic-hydrogen-next-generation-energy>
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., Prinzhofer, A., 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223: 437-461.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>
- Vernadski V.I., 1960 *Istoriya Mineralov Zemnoi Kory (History of the Earth's Crust Minerals)*, Selected Works, Moscow 4, book 2: 13-14. Cité dans Zgonnik (2020).
- Vinsot, A., Appelo, C.A.J., Lundy, M., Wechner, S., Lettry, Y., Lerouge, C., Fernández, A.M., Labat, M., Tournassat, C., De Cannière, P., Schwyn, B., Mckelvie, J., Dewonck, S., Bossart, P., Delay, J., 2014. In situ diffusion test of hydrogen gas in the Opalinus Clay. *Geological Society, London, Special Publications* 400: 563-578. <https://doi.org/10.1144/SP400.12>
- Vovk, I.F., 1987. Radiolytic salt enrichment and brines in the crystalline basement of the East European Platform. Dans: Fritz: et Frapé, S.K. (éds.), *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks*. Geological Association of Canada Special Paper 33: 197-210.
<https://gac.ca/product/saline-water-and-gases-in-crystalline-rocks/>
- Wang, W., Liu, C., Zhang, D., Liu, W., Li, C., Liu, W., 2019. Radioactive genesis of hydrogen gas under geological conditions: An experimental study. *Acta Geologica Sinica* 93: 1125-1134.
<https://doi.org/10.1111/1755-6724.14298>
- Wang, W., Liu, C., Liu, W., Wang, X., Guo, P., Wang, J., Wang, Z., Li, Z., Zhang, D., 2022. Dominant products and reactions during organic matter radiolysis: Implications for

- hydrocarbon generation of uranium-rich shales. *Marine and Petroleum Geology* 137: 105497. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105497>
- Warr, O., Giunta, T., Ballentine, C.J., Sherwood Lollar, B., 2019. Mechanisms and rates of 4He , 40Ar , and H_2 production and accumulation in fracture fluids in Precambrian Shield environments. *Chemical Geology* 530: 119322. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119322>
- Weiss, Y., Czas, J., Navon, O., 2022. Fluid inclusions in fibrous diamonds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 88: 475-532. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.09>
- Wenger, L.M., Pottorf, R.J., Macleod, G., Otten, G., Dreyfus, S., Justwan, H., Wood, E.S., 2009. Drill-bit metamorphism: Recognition and impact on show evaluation. *Society of Petroleum Engineers, SPE-125218-MS*, 9 p. <https://doi.org/10.2118/125218-MS>
- Wilkinson, M., 2015. Does the nucleation of clay minerals control the rate of diagenesis in sandstones? *Clay Minerals* 50: 275-281. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.3.01>
- Williams, Q. et Hemley, R.J., 2001. Hydrogen in the deep Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29: 365-418. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.29.1.365>
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., Klein, E.M., 2016. Global rate and distribution of H_2 gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophysical Research Letter* 43: 6435-6443. <https://doi.org/10.1002/2016GL069066>
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., Schlesinger, W.H., 2020. Abiotic hydrogen (H_2) sources and sinks near the Mid-Ocean Ridge (MOR) with implications for the seafloor biosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 117: 13283-13293. <https://doi.org/10.1073/pnas.2002619117>
- Zettlitz, M., Moeller, F., Morozova, D., Lokay, P., Würdemann, H., 2010. Re-establishment of the proper injectivity of the CO_2 -injection well Ktzi 201 in Ketzin, Germany. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4: 952-959. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.05.006>
- Zgonnik, 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* 203: 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>
- Zgonnik, Beaumont, Deville, E., Larin, N., Pillot, D., Farrell, K.M., 2015. Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Progress in Earth and Planetary Science* 2, 15 p. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>
- Zhang, T., Ellis, G.S., Wang, K.-S., Walters, C.C., Kelemen, S.R., Gillaizeau, B., Tang, Y., 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry* 38: 897-910. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.02.004>