



**HAL**  
open science

# Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas

Julia Guélard

► **To cite this version:**

Julia Guélard. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066698 . tel-01609839

**HAL Id: tel-01609839**

**<https://theses.hal.science/tel-01609839>**

Submitted on 4 Oct 2017

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

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

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale : Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

*IFP Energies Nouvelles / Géo-fluides, Roches*

## **Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique**

*Exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas*

Par Julia Guélard

Thèse de doctorat de Géochimie

Dirigée par Éric Deville (Directeur de thèse, Professeur à l'IFP School), et  
François Guyot (Co-directeur de thèse, Professeur à l'Institut de Minéralogie, de  
Physique des Matériaux et de Cosmochimie), Valérie Beaumont (Promotrice de  
thèse, Ingénieur de recherche à l'IFP Energies Nouvelles)

Présentée et soutenue publiquement le

Devant un jury composé de :

Zuddas, Pierpaolo, Professeur (ISTEP-UPMC) – Président du jury, examinateur

Prinzhofer, Alain, Directeur Scientifique Geo4u – Rapporteur

Brunet, Fabrice, Directeur de recherche CNRS – Rapporteur

Gaucher, Éric, Total – Examineur

Beaumont, Valérie, IFPEN – Promotrice de thèse

Deville, Eric, IFP School – Directeur de thèse

Guyot, François, UPMC-IMPIC MNHN – Co-directeur de thèse





## **REMERCIEMENTS**

Tout s'est déroulé si rapidement, et pourtant... Cette aventure, je ne l'oublierai pas de si tôt. Je n'oublierai également pas tous ceux qui m'ont accompagnée au cours de ce « travail-formation » et même si cette étape est achevée, l'apprentissage n'est jamais terminé. Je souhaite donc chaleureusement remercier les nombreuses personnes qui ont partagé avec moi ces moments de soutiens techniques, intellectuels et moraux, qui ont consenti à la réalisation de ce travail, et qui m'ont permis de présenter ce mémoire de thèse et de prétendre au titre de docteur.

Comme l'a souligné le jury pendant la soutenance, le dihydrogène naturel en milieu continental est un sujet novateur et passionnant où tout reste encore à faire. Mes premiers remerciements vont donc naturellement à mes deux directeurs de thèse Éric Deville et François Guyot ainsi qu'à ma promotrice de thèse IFPEN, Valérie Beaumont. Merci de m'avoir proposé ce sujet de thèse, de m'avoir accompagné pendant ces trois ans, de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis d'apporter ma « petite » pierre au grand édifice que représente la compréhension du H<sub>2</sub> en milieu intracontinental. Merci aussi à l'IFP Energies Nouvelles et à l'école doctorale Geosciences, Ressources Naturelles et Environnements d'avoir financé et permis le bon déroulement de ce projet de recherche. Ce dernier m'a donné l'opportunité de voyager, notamment au Kansas, où j'ai pu réaliser avec mes encadrants trois missions d'échantillonnage. Ils m'ont transmis un savoir faire dont je leur suis très reconnaissante. Je suis heureuse de les avoir découverts sous des traits plus personnels et j'espère sincèrement que je ne les perdrai pas de vue. Ces missions n'auraient d'ailleurs pu avoir lieu sans la participation de Daniel Pillot (IFPEN), Donald Clark (CFA Oil), David K. Newell (Kansas Geological Survey), David Lafleen (Kansas Geological Survey) et Rodney. Merci de nous avoir permis d'accéder aux puits, d'avoir facilité notre contact avec la population locale et merci encore pour votre aide à l'échantillonnage (surtout Daniel !).

Outre ces escapades joyeuses dans la contrée des « terrains plats », il y a eu les analyses (la dispersion), et le travail d'écriture (la re-concentration). Ce dernier processus, long et complexe, ne m'a pas été agréable au premier abord mais confère lorsqu'il est terminé, une satisfaction hors norme. Je remercie donc mes encadrants pour leur esprit de synthèse, leur patience, leurs attentions mais aussi leurs précieuses corrections qui m'ont enseigné une science de qualité, sans « fioriture ».

Je tiens particulièrement à te remercier Valérie. Malgré des conditions qui ne te permettaient pas de me suivre en permanence, je te remercie d'avoir su garder un œil bienveillant et d'avoir été présente pour « la dernière ligne droite ». Je tiens aussi à te remercier Éric d'avoir lu/relu/rerelu, corrigé/recorrigé les innombrables fautes d'orthographe et tournures alambiquées (qui résistaient au correcteur word, sisi je t'assure). Je tiens également à te remercier François, pour ces longues discussions qui nous ont permis d'avancer sur la compréhension de l'hydrogène continental.

Je souhaite également remercier le jury d'avoir pris le temps nécessaire à juger et commenter ce manuscrit et mon travail de thèse. Fabrice Brunet, Alain Prinzhofer, Eric Gaucher et Pierpaolo Zuddas, merci d'avoir accepté de faire partie de ce jury et merci pour ces échanges enrichissants.

Je suis ravie d'avoir eu l'opportunité de travailler sur un sujet scientifique pionnier. J'ai ainsi pu m'intéresser à des domaines situés en périphérie de mes compétences, que j'ai pu approfondir et « maîtriser » grâce à l'aide de spécialistes à qui je dois également de grands remerciements.

Tout d'abord je vais remercier Virgile Rouchon. Merci pour ton attention, ta bienveillance et ta sympathie. Tu as réussi à me transmettre le goût des gaz rares (Sonia aussi bien sûr). J'ai mis bien trop longtemps à venir vers toi (« mieux vaut tard que jamais »). Je suis heureuse d'avoir ouvert cette porte, d'avoir découvert notamment les miracles de cette fameuse feuille de calcul, un peu moins les montagnes de bibliographies mais finalement tu m'as (re)donné le goût de la lecture grâce aux articles « pépites ». Tu as témoigné un intérêt scientifique particulier qui m'a mis un coup de fouet pour cette fin de thèse. Merci encore pour ce partage de connaissances.

Merci également à Olivier Sissmann et Michel Chardin qui m'ont aidé à initier les expériences analogiques de réactions eau/roche en autoclaves et avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler.

Je souhaite remercier Magali Ader ainsi que l'équipe de géochimie des isotopes stables de l'IPGP de m'avoir accueillie dans leur laboratoire. Merci Magali d'avoir pris le temps de m'apprendre à quantifier et analyser l'azote contenu dans les roches. Merci Lambert, merci Pierre, de m'avoir aussi bien reçue.

Un grand merci à Didier Jezequel sans qui le travail initié sur l'eau n'aurait été possible.

Je tiens également à remercier Guillaume Delpech pour son aide à l'observation des roches du socle précambrien du Kansas.

Merci également à Sylvain Boyer pour son aide à l'interprétation des logs de forages.

J'ai eu la chance d'évoluer au sein d'une équipe formidable à l'IFPEN et surtout avec une super co-bureau, Laura, qui a très bien su m'y intégrer. Un grand merci donc à toi Laura, Sonia, Hélène, Isabelle, Julien, Saïd, Herman, Olivier, Bruno, Virgile, Maria, Valérie, Corinne, Joël. « Les filles », vous allez me manquer. Je remercie également la team de thésards et stagiaires à l'IFPEN ainsi qu'à l'IPGP : Toto, Matthieu, Xavier, Aurélien, Soufian, Pierre, Lambert, Malorie, David, Amandine, Amaury, Vincent, Josselin, Manu, Claire, Camille, Virginie, Aurely, c'était bien chouette de vous côtoyer !

Mes derniers remerciements, et pas les moindre, se tournent vers mes amis, ma famille et surtout vers Louis. Merci de m'avoir soutenu, merci de m'avoir écouté, merci de m'avoir supporté... et ce n'est pas fini !



# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	1
SOMMAIRE .....	5
INTRODUCTION.....	7
I- CONTEXTE GENERAL ET ETAT DES CONNAISSANCES.....	11
I- 1. GITOLOGIE DU H <sub>2</sub> NATUREL.....	11
I- 1.1. DORSALES OCEANIQUES .....	11
I- 1.2. LES OPHIOLITES .....	14
I- 1.3. SITES INTRACRATONIQUES .....	18
I- 2. CADRE GEOLOGIQUE REGIONAL.....	21
I- 2.1. LE KANSAS.....	21
I- 2.2. LES Puits DE HEINS#1 ET SCOTT#1 .....	25
I- 2.3. LE Puits DE WILSON#1 .....	26
I- 2.4. Puits SUE DUROCHE#2 .....	28
I- 2.5. HYDROLOGIE REGIONALE .....	33
I- 3. DONNEES GEOCHIMIQUES PREEXISTANTES .....	36
I- 3.1. SCOTT#1 ET HEINS#1 .....	36
I- 3.2. WILSON#1 .....	38
I- 3.3. MESURES DE SURFACES .....	39
I- 3.4. HYPOTHESES DE FORMATION DU H <sub>2</sub> .....	40
I- 4. PROBLEMATIQUE ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE.....	41
II- METHODES ANALYTIQUES.....	44
II- 1. TERRAIN.....	44
II- 1.1. MESURES DE SURFACES.....	44
II- 1.2. PRELEVEMENT DES GAZ.....	45
II- 1.3. PRELEVEMENT DES EAUX .....	48
II- 2. OUTILS ANALYTIQUES .....	50
II- 2.1. LES GAZ RARES.....	50
II- 2.2. LES ISOTOPES STABLES .....	57
III - ETUDE GEOCHIMIQUE .....	71
III- 1. LES GAZ .....	71
III- 1.1. ETUDE TERRAIN – GAZ DE SURFACE .....	71
III- 1.2. LES GAZ ECHANTILLONNES SUR LE TERRAIN.....	76
III- 1.3. VERIFICATION DES CONDITIONS D'EXTRACTION DES GAZ SUR LE TERRAIN.....	123
III- 2. LES EAUX.....	130
III- 2.1. RESULTATS .....	130
III- 2.2. COMPARAISON DES EAUX DE D#2 ET M#1 .....	141
IV - ETUDES DES ECHANTILLONS DE ROCHES.....	148
IV- 1. APPROCHE PETROGRAPHIQUE .....	148
IV- 1.1. LES CAROTTES DE FORAGES NP-1 ET DR1-A .....	149
IV- 1.2. ETUDES DES CUTTINGS DE D#2.....	163
IV- 1.2. LES KIMBERLITES .....	164
IV- 2. APPROCHE GEOCHIMIQUE : ISOTOPIE DE L'AZOTE .....	166
IV- 3. DISCUSSION .....	168
V - DISCUSSION DES DONNEES GEOCHIMIQUES – APPORT DES GAZ RARES .....	170
V- 1. ETAT DE PHASE ET COMPOSITION DE CES PHASES DANS L'AQUIFERE, APPROCHE THERMODYNAMIQUE. ....	171
V- 2. DETERMINATION DE LA QUANTITE ET DE L'ORIGINE DE L'N <sub>2</sub> EXCEDENTAIRE .....	175

V – 2.1. QUANTITE DE N <sub>2</sub> EXCEDENTAIRE .....	175
V – 2.2. ISOTOPIE DU N <sub>2</sub> EXCEDENTAIRE .....	180
V – 2.3. ORIGINE DU N <sub>2</sub> EXCEDENTAIRE .....	183
V – 3. QUANTITE ET ORIGINE DE L'HE EXCEDENTAIRE .....	191
V - 3.1. SCENARIO D'UN HE D'ORIGINE MANTELLIQUE ET RADIOGENIQUE .....	193
V - 3.2. SCENARIO D'UN HE PRINCIPALEMENT D'ORIGINE RADIOGENIQUE ET ESTIMATION DU TAUX DE PRODUCTION D'HE <sub>RAD</sub> DES ROCHES DU KANSAS .....	194
V - 3.3. TEMPS DE RESIDENCE DE L'EAU DE D#2 SUIVANT LES DEUX SCENARI. ....	197
V – 4. QUANTITE ET ORIGINE DE L'H <sub>2</sub> .....	202
V – 4.1. RECAPITULATIF DE L'INTERPRETATION DE LA COMPOSITION ET DE L'ISOTOPIE DES GAZ RARES ET DU N <sub>2</sub> ASSOCIE AU H <sub>2</sub> DU GAZ DE TYPE 2.....	202
V – 4.2. RECAPITULATIF DE L'HISTORIQUE DES DONNEES DE COMPLETION DU PUIS DE D#2 ET INTERPRETATIONS DES VARIATIONS DE H <sub>2</sub> .....	202
V – 4.3. DYNAMIQUE ET ORIGINE DU H <sub>2</sub> PRESENT DANS LE GAZ ISSU DES EAUX DU TUBING .....	203
V – 4.4. SCENARIOS DE PROVENANCE DU H <sub>2</sub> ET DES GAZ ASSOCIES DES DIFFERENTS TYPES DE GAZ. ....	205
V – 4.5. DYNAMIQUE ET ORIGINE DU H <sub>2</sub> DES GAZ DE TYPE 1 ET 2 SUIVANT LE SCENARIO DE PROVENANCE DES GAZ.....	209
CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	219
Bibliographie – Chapitre I.....	219
Bibliographie – Chapitre II .....	226
Bibliographie – Chapitre III .....	232
Bibliographie – Chapitre IV .....	238
Bibliographie – Chapitre V .....	252
ANNEXES .....	259
ANNEXE – 1 : H <sub>2</sub> AU MALI.....	259
ANNEXE – 2 : DONNEES GAMMA-RAYS ET NEUTRONS DU FORAGE DE D#2 ET INTERPRETATIONS LITHOSTRATIGRAPHIQUES .....	263
ANNEXE – 3 : MESURE DE H <sub>2</sub> DANS LE SOL DES PLAYA LAKES (LANE COUNTY – KANSAS) .....	264
ANNEXE – 4 : DEVELOPPEMENT DU PROTOCOLE D'EXTRACTION DES GAZ SUR LIGNE A VIDE .....	271
ANNEXE – 5 : PREMICES DES EXPERIMENTATIONS EN AUTOCLAVES .....	278
TABLE DES ILLUSTRATIONS .....	285
TABLE DES TABLEAUX.....	291
Abstract .....	1
Résumé.....	2

## INTRODUCTION

Le dihydrogène ( $H_2$ ) est massivement utilisé dans l'industrie, essentiellement pour le raffinage des huiles lourdes et la production d'ammoniac (engrais). Il est principalement produit par transformation du gaz naturel ( $CH_4$ ) ou d'hydrocarbures, au prix d'une émission de  $CO_2$  conséquente. Le  $H_2$  peut également être fabriqué par électrolyse de l'eau, l'impact environnemental est alors moindre, mais le coût de production beaucoup plus élevé. Ce dernier procédé, utilisé jusqu'alors de manière marginale prend néanmoins de l'essor puisqu'il est envisagé de stocker l'énergie solaire ou éolienne sous forme de  $H_2$ , pour compenser le caractère intermittent de ces énergies renouvelables. L'utilisation de  $H_2$  est notamment prévue dans les transports, via la pile à combustible. Le  $H_2$  est souvent considéré comme un **vecteur énergétique** d'avenir. Le verrou limitant à l'utilisation du  $H_2$  comme vecteur énergétique est que celui-ci est aujourd'hui produit industriellement à partir d'une autre source d'énergie (hydrocarbure ou électricité) au prix d'un coût énergétique et environnemental important.

Cependant, de plus en plus d'indices montrent que des émanations naturelles substantielles de dihydrogène existent (**Fig.1**) : la molécule pourrait, de ce fait, acquérir le statut de **source d'énergie primaire**, à l'instar des énergies fossiles. Comparé à ces dernières, le  $H_2$  offre les avantages, du point de vue environnemental, de n'émettre que de l'eau ( $H_2O$ ) lors de sa combustion, ainsi qu'une densité énergétique massique 2 à 3 fois supérieure à celle des hydrocarbures. Le dihydrogène "naturel", comparé au dihydrogène de synthèse pourrait constituer une géo-ressource « propre » à valoriser dans le contexte de la transition énergétique et de recherche de carburants décarbonés. Cependant, si l'existence d'émanations naturelles de  $H_2$  est aujourd'hui avérée, son intérêt économique reste à démontrer et plusieurs étapes peuvent être envisagées : 1- déterminer si des réserves et des flux naturels de  $H_2$  exploitables existent, 2- comprendre les processus naturels à l'origine du  $H_2$  naturel, 3- estimer si une exploitation d'intérêt économique est possible.

Dans le cadre de cette thèse nous abordons les questions 1 et 2 dans un contexte géologique particulier – le contexte intra-cratonique – que nous allons décrire.

Les sources d' $H_2$  naturel sont peu connues et ceci pour plusieurs raisons. D'une part, les travaux concernant les sources de gaz naturel se sont dans l'ensemble principalement portés sur les hydrocarbures. L' $H_2$  n'était pas systématiquement recherché. Il sert d'ailleurs, encore souvent, de gaz vecteur dans les analyses d'échantillons naturels par chromatographie

en phase gazeuse, interdisant la détection éventuelle de sa présence (Angino et al., 1984). D'autre part, il semblerait qu'il soit produit de manière très ubiquiste dans le monde et de diverses manières mais ces flux de production sont souvent masqués par une consommation dans le milieu naturel et sont difficilement détectables.

C'est essentiellement dans un contexte de roches ultrabasiques, principalement au sein de sites hydrothermaux au niveau des rides océaniques et dans les formations ophiolitiques en association avec des sources d'eau à pH très basique, que des productions de dihydrogène naturel ont pu être observées et étudiées (Neal & Stanger 1983 ; Abrajano et al., 1988; Abrajano et al., 1990 ; Sano et al., 1993; Charlou et al. 2002 ; Proskurowski et al., 2006 ; De Boer et al., 2007 ; Hosgormez et al., 2008 ; Etiope et al., 2011).

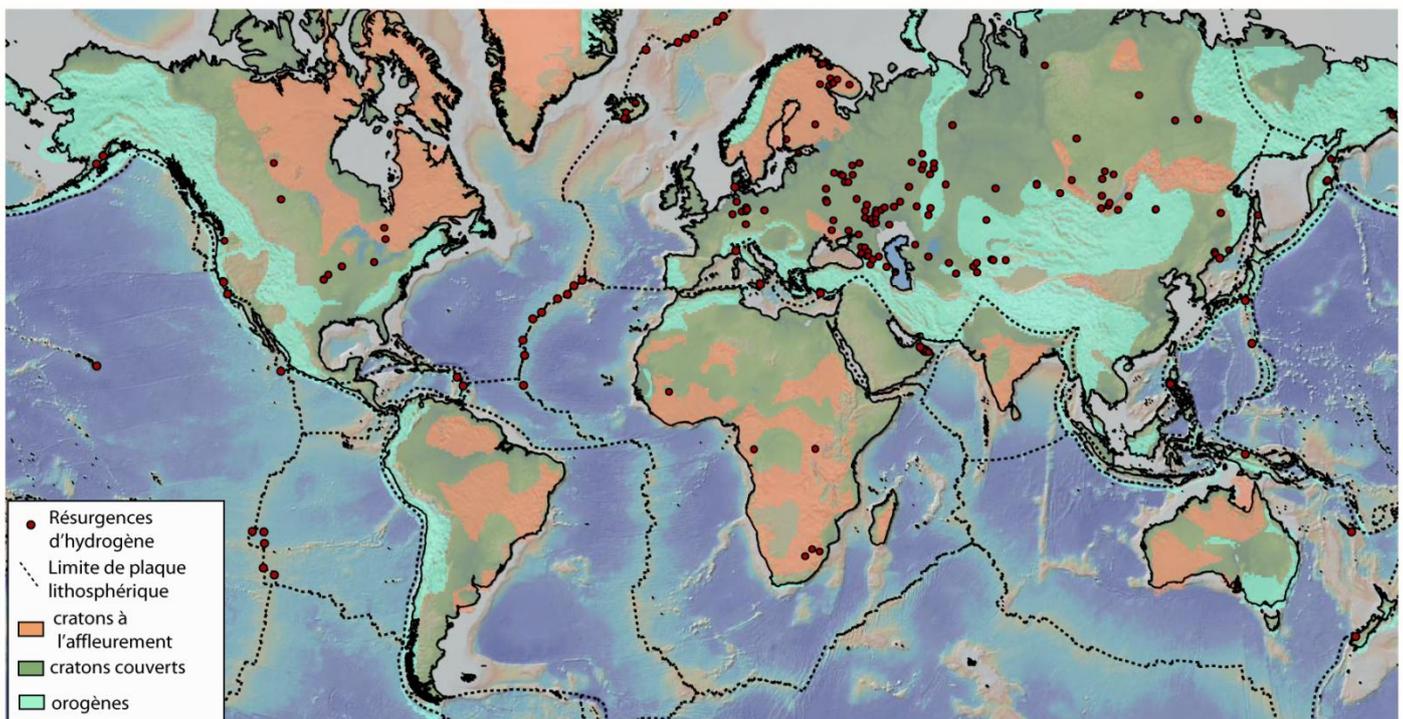


Figure 1 : Carte de la localisation des résurgences de H<sub>2</sub> naturel publiées (>10 mol%)

Néanmoins, de précédentes études font état d'occurrences de H<sub>2</sub> naturel dans des contextes géologiques très différents : les milieux intra-cratoniques (Goebel et al., 1983 ; Goebel et al., 1984 ; Angino et al., 1984 ; Coveney et al., 1987 ; Angino et al., 1990 ; Newell, et al., 2007 ; Lin et al., 2005 ; Sherwood-Lollar et al., 2007 ; Sherwood-Lollar et al., 2014 ; Larin et al., 2014 ; Zgonnik et al., 2015). Les socles cratoniques concernés sont d'âge variable, recouverts ou non par une pile sédimentaire. Ils possèdent un gradient thermique nettement inférieur à celui des milieux hydrothermaux océaniques et présentent des

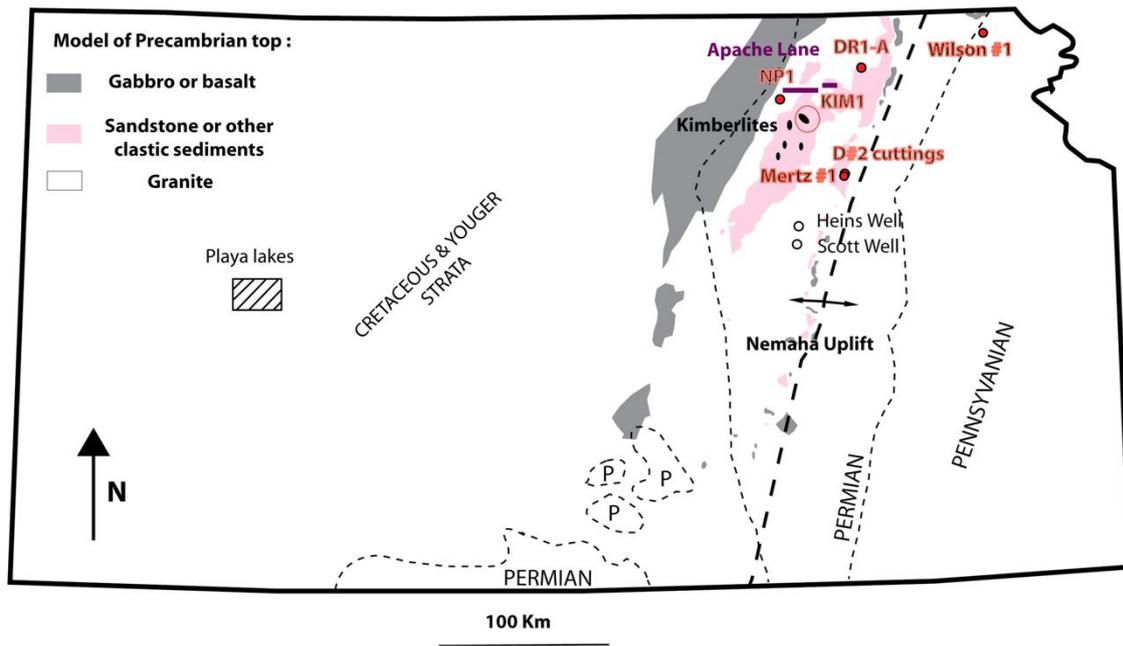
assemblages minéralogiques relativement différents de ceux des roches ophiolitiques. Toutefois, comme dans les contextes de dorsale médio-océanique et ophiolitiques, le H<sub>2</sub> est dans la plupart des cas associé à du diazote et du méthane.

Les zones intra-cratoniques sont des zones « intra-plaques lithosphériques », ce qui les différencie des deux autres contextes géologiques « producteurs de H<sub>2</sub> » qui se situent en marge des plaques lithosphériques (dorsale et suture ophiolitique). Les zones intra-cratoniques sont localisées au niveau des parties les plus anciennes : les cratons précambriens eux-mêmes situés au centre des continents émergés. Ces cratons couvrent la surface non négligeable de 105 936 000 Km<sup>2</sup> dont 30% (soit 30 305 000 Km<sup>2</sup>) sont exposés en surface du globe terrestre (Goodwin, 1996). La croûte précambrienne totale et celle à l’affleurement, représentent donc respectivement 51 et 14.5% des continents émergés. Le potentiel de production de H<sub>2</sub> naturel de ces zones serait donc très important en terme de surface. De plus, leurs situations géographiques en font, du fait de l’existence d’infrastructures industrielles, de transport, ou d’exploitation directe, une ressource potentiellement plus viable économiquement que les gaz produits en contexte de dorsale océanique ou même de suture ophiolitique.

Si le dihydrogène naturel s’avérait techniquement exploitable, il pourrait constituer une nouvelle source d’énergie durable, propre, respectueuse de l’environnement, et bien répartie sur les différents continents. Mais avant d’envisager une production industrielle de grande ampleur, des efforts de recherche importants sont nécessaires pour lever les verrous existants.

Ce travail de recherche a donc pour objectif d’étudier des sources et processus de production naturels de dihydrogène en milieu intracontinental. Ainsi, il apportera les premières réponses à l’interrogation majeure concernant la possibilité d’une utilisation rentable de H<sub>2</sub> dans le domaine énergétique : sa production.

Dans ce travail de thèse, le dihydrogène naturel intracontinental a été approché principalement à partir de l’étude de puits de forage se situant au Kansas (USA). Les différents objets mentionnés dans ce manuscrit sont représentés sur la carte du Kansas [Fig.2](#).



**Figure 2** – Représentation sur la carte du Kansas (USA) de la localisation, des différents objets étudiés ou mentionnés dans ce manuscrit. Les points rouges et les points blancs représentent des puits de forages (Wilson #1, D#2, Mertz#1, NP1 et DR1-A). Une étude de gaz présent dans les sols a été réalisée le long d'Apache Lane (ligne violette) et sur les playas lake du comté de Lane (carré hachuré). Les roches à l'affleurement sont d'âge paléozoïque. La surface du socle précambrien, situé sous la pile sédimentaire paléozoïque présente : des gabbros ou basaltes (gris foncé), des grès et autres sédiments clastiques (rose), et des granites (blanc).

# **I- CONTEXTE GENERAL ET ETAT DES CONNAISSANCES**

L'objectif de cette thèse étant l'étude d'un site de piégeage de dihydrogène naturel dans le but de mieux comprendre les processus générateurs et de rétention de ce gaz, nous allons présenter dans cette introduction bibliographique les différents contextes géologiques et sites connus de production de H<sub>2</sub>. Trois types de géologie de H<sub>2</sub> sont recensés : les dorsales océaniques, les zones ophiolitiques, et les sites intracratoniques. Les études antérieures concernant ces sources ont ouvert le débat sur les mécanismes à l'origine du H<sub>2</sub> sortant en surface dans ces zones géographiques particulières, tout en fournissant des données compositionnelles pour un certain nombre de ces sources et un scénario pour l'origine de ces gaz. Nous nous focaliserons ensuite sur les sites intracratoniques et plus précisément sur la description de la géologie du Kansas, USA (lieu des sites étudiés au cours de ce travail de thèse). Puis, nous ferons état des données géochimiques préexistantes sur les sites présentant du H<sub>2</sub> naturel au Kansas.

## **I – 1. GITOLOGIE DU H<sub>2</sub> NATUREL**

Le H<sub>2</sub> naturel est généralement observé dans trois contextes géologiques différents. Dans cette partie nous nous attacherons à décrire ces géologies et discuterons les processus générateurs de ce gaz.

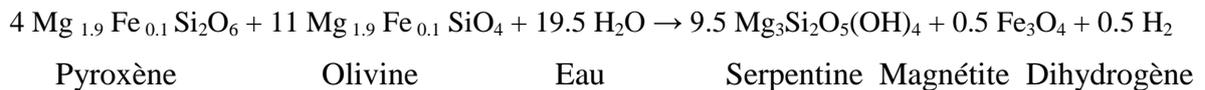
### **I – 1.1. DORSALES OCEANIQUES**

Le dégazage de H<sub>2</sub> sur les sites hydrothermaux des rides océaniques est connu depuis les années 1970. Le processus générateur de H<sub>2</sub> dans ce contexte est lié à des réactions eau-roche, à haute température.

Bien qu'immergées, les dorsales océaniques n'en constituent pas moins la plus longue chaîne de montagne terrestre avec quelques 60 000 km de longueur. Leur formation est associée à des remontées mantelliques occasionnant une sismicité et un volcanisme propres aux limites de plaques lithosphériques divergentes. Selon la vitesse d'expansion, l'apport mantellique peut mener à l'exhumation de péridotites ou à l'installation de gabbros et de

basaltes. Ces roches ont le point commun d'être riches en minéraux ferromagnésiens (majoritairement localisés dans les olivines et les pyroxènes).

La chaleur dégagée lors du refroidissement et de la cristallisation des magmas ainsi que celle dégagée lors de l'altération aqueuse des roches ultrabasiqes (réaction exothermique), servent de moteur à la circulation hydrothermale qui transporte de l'eau de mer jusqu'aux roches mantelliques via des systèmes de fractures. L'altération hydrothermale d'une péridotite, par exemple, conduit à une profonde transformation minéralogique qui correspond au processus de serpentinisation. Durant ce processus, le Fe<sup>2+</sup> initialement contenu dans les olivines et/ou les pyroxènes de la roche peut s'oxyder en Fe<sup>3+</sup> en incorporant des phases nouvellement formées comme la serpentine et la magnétite et produire ainsi du dihydrogène :



Présumée dès 1976 (Moody, 1976), la formation de dihydrogène a été confirmée sur la dorsale Est Pacifique (Welhan & Craig, 1979), puis dans les années 1990 lors de la découverte des sites hydrothermaux Rainbow sur la ride médio-Atlantique (MAR) (Charlou et al., 1996 ; German & Parson, 1996 ; German et al., 1998) et Logatchev (Bogdanov et al., 1995 ; Krasnov et al., 1995).

Le champ hydrothermal de Rainbow est situé sur la ride médio-Atlantique, au sud de l'archipel des Açores (36°14' N–33°53'W) à une profondeur moyenne de 2300 m. Il présente dix groupes majeurs de cheminées actives (fumeurs noirs) en environnement ultrabasiqes avec des fluides d'une composition homogène sur l'ensemble de la zone. Cette composition est marquée par une forte influence des roches mantelliques et possède un pH compris entre 2.8 et 8 et des températures de 365°C en moyenne. Le H<sub>2</sub> représente plus de 40% de la concentration totale de gaz extrait des fluides (soit 16 mM - autant que le CO<sub>2</sub>). La proportion d'azote n'est pas négligeable dans ces émanations (2.5 mM) et le méthane est présent en quantité importante (1.8 mM) (Charlou et al., 2002). Ce dernier est formé par l'association de l'hydrogène avec des atomes de carbone lors de réactions de type « Fischer-Tropsch » (Horita & Berndt, 1999 ; Charlou et al., 2002 ; Foustoukos et al., 2004 ; Holm et al., 2001 ; Kelley & Früh-Green, 1999 ; Sherwood-Lollar et al., 2002).

Dans ce type de système hydrothermal, le carbone est fourni par le CO<sub>2</sub> issu de l'activité volcanique de la dorsale. Les fluides de Rainbow, analysés à de nombreuses reprises sur une période de 10 ans, ne montrent pas de changements significatifs de composition au cours du temps (Schmidt et al., 2007).

Le site Logatchev est, lui aussi, localisé sur la ride atlantique et situé à une profondeur de 3000 m (14°45'N and 44°58' W). Les roches identifiées autour du site sont essentiellement des péridotites et des gabbros (Cannat et al., 1992 ; Cannat, 1996 ; Cannat et al., 1995 ; Paulick et al., 2006 ; Bach et al., 2006 ; Petersen et al., 2009). Les forages effectués lors de la campagne *ODP Leg 209* ont permis de mettre en évidence la présence de magnétite et de serpentine liées à l'altération de roches ultrabasiqes. Ces premiers ont également révélé l'existence de trémolite et de talc, qui sont le plus souvent des produits résultant de l'altération de roches plus siliceuses et calciques comme le gabbro. Le site est parcouru par six zones actives de fumeurs noirs dont les températures de fluides, s'étalent sur une gamme allant de 175°C à 350°C (Douville et al., 2002 ; Schmidt et al., 2007). En termes de température et composition, les fluides prélevés sur Logatchev présentent d'importantes similitudes avec ceux collectés sur Rainbow. Les eaux possèdent notamment des concentrations très faibles en silice (8.2-8.6 mM). De la même manière, la serpentinisation des péridotites se manifeste par des concentrations en H<sub>2</sub> (12-19 mM) et CH<sub>4</sub> (2.1-3.5 mM) élevées. Cependant, et contrairement à Rainbow, la composition des fluides semble légèrement évoluer entre 1996 et 2005 (Schmidt et al., 2007).

Le champ hydrothermal Lost City se situe sur la MAR à 30°N et à 700 m de profondeur. Il constitue un cas très particulier de site hydrothermal localisé en contexte ultrabasique car contrairement à Rainbow et Logatchev, il ne se trouve pas à l'aplomb de la dorsale mais en est distant d'environ 15 km (Kelley et al., 2001). L'éloignement de la source de chaleur (chambre magmatique) explique les températures assez basses (entre 50 et 70°C) mesurées sur ces fumeurs.

Il regroupe une quinzaine de cheminées carbonatées d'une taille exceptionnelle (jusqu'à 60 m) et se caractérise par des fluides très alcalins (pH compris entre 9 et 11) contrairement à ceux, souvent acides, de Rainbow et Logatchev (Proskurowski et al., 2008). Ainsi, les cheminées hydrothermales de Lost City ne sont pas constituées de sulfures et oxydes sombres, mais plutôt de carbonates (calcite, aragonite) et brucite leur donnant un aspect très clair, d'où leur nom de fumeurs blancs.

Sur ce site, la concentration en H<sub>2</sub> varie entre 1 mM et 14.5 mM, celle en CH<sub>4</sub> entre 1 et 2 mM. La température de serpentinisation estimée par les géothermomètres de [Bottinga \(1969\)](#) et [Horibe & Craig \(1995\)](#) est de 110°C minimum ([Proskurowski et al., 2006](#)).

Ainsi, il apparaît que la réaction de serpentinisation est très dépendante de nombreux paramètres tels que : les conditions physico-chimiques (essentiellement la température), la composition chimique de la roche de départ, ou encore le rapport massique eau/roche dans le milieu. Les concentrations initiales en fer dans le système tiennent un rôle primordial vis-à-vis de la production de dihydrogène. En effet, l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> contenu dans les minéraux de la roche mère conduit réduire les protons de l'eau qui se recombinent par la suite en molécules de H<sub>2</sub>. Des études ont montré que la cristallisation d'oxydes contenant du Fe<sup>3+</sup>, mise en évidence durant la serpentinisation, n'était pas le seul processus associé à la formation de dihydrogène ([Klein et al., 2009](#) ; [McCollom & Bach, 2009](#) ; [Seyfried et al., 2007](#)). Des études expérimentales ([Seyfried et al., 2007](#) ; [Marcaillou et al. 2011](#)) ont notamment montré que la serpentine pouvait également accueillir du fer ferrique au sein de son réseau cristallin. Si ces études permettent de déterminer les minéraux associés à la formation de dihydrogène, elles n'apportent pas d'éléments quantifiés sur la distribution, les teneurs et l'évolution du Fe<sup>3+</sup> au sein de ces phases durant le processus d'altération des roches ultrabasiques. De la même manière, le manque de données de terrain sur la taille et la structure des réseaux hydrothermaux rend difficile l'estimation des taux de production d'H<sub>2</sub> sur les dorsales océaniques. Les estimations actuelles de la production mondiale H<sub>2</sub> à partir de la lithosphère océanique par les réactions eau-roche (hydratation) sont de l'ordre de 10<sup>11</sup> moles par an ([Bach & Edwards, 2003](#) ; [Sleep et al., 2007](#) ; [Canfield et al., 2006](#) ; [Cannat et al., 2010](#) ; [Kasting & Canfield, 2012](#) ; [Sherwood-Lollar, 2014](#)).

### I – 1.2. LES OPHIOLITES

Les réactions hydrothermales d'oxydation du Fe<sup>2+</sup>, dont fait partie la serpentinisation, sont un processus abiotique majeur de génération de H<sub>2</sub>. Outre la serpentinisation associée à l'hydrothermalisme développé sur substrat ultrabasique décrit précédemment, des aquifères peuvent donner lieu à une production de H<sub>2</sub> par interaction de l'eau météorique avec les minéraux contenant du Fe<sup>2+</sup> à des températures modérées ([Evans, 2010](#) ; [Stevens & McKinley, 2000](#)). Ces processus sont supposés à l'œuvre notamment dans un contexte géologique particulier : les sutures ophiolitiques et notamment les massifs de péridotite associés.

Les ophiolites sont les témoins d'une fermeture océanique et d'une mise en place de lambeau de lithosphère océanique sur une lithosphère continentale. Elles sont le vestige de portions de lithosphère océanique charriées sur un continent lors d'un phénomène de convergence et amènent avec elles des portions de roche mantellique : les péridotites. Les massifs de péridotites se composent des mêmes minéraux ultrabasiques que ceux associés aux rides médio-océaniques et sont donc également riches en minéraux ferromagnésiens. Le  $H_2$  présent, résulterait d'une oxydation du fer ( $Fe^{2+}$ ) à basse température et présenterait un rapport eau/roche beaucoup plus faible que celui retrouvé dans un contexte de serpentinisation en domaine océanique profond.

Les zones ophiolitiques se rencontrent dans de nombreux orogènes du monde et diverses études existent quant à l'origine des gaz présents dans ces systèmes : aux Philippines (Abrajano et al., 1988 ; Vacquand, 2011), en Oman (Neal & Stanger, 1983 ; Sano et al., 1993 ; Vacquand, 2011 ; Boulart et al., 2013 ; Chavagnac et al., 2013a, 2013b), en Turquie (Hosgormez et al., 2008 ; Vacquand, 2011) en Nouvelle-Zélande (Wood, 1970 ; Lyon & Hulston, 1984), en Nouvelle-Calédonie (Barnes et al., 1978 ; Monnin et al., 2014 ; Deville & Prinzhofer, 2016), en Bosnie-Herzégovine (Barnes et al., 1978), en Italie (Bruni et al., 2002 ; Cipolli et al., 2004 ; Boschetti & Toscani, 2008 ; Boulart et al., 2013), au Portugal (Marques et al., 2008 ; Etiope et al., 2013), au Mexique (Ramirez-Guzmán et al., 2004), en Californie (Blank et al., 2009 ; Morrill et al., 2013).

En Oman, aux Philippines et en Turquie, par exemple, il s'agit de sources hyperalcalines résultant de la circulation d'eau météorique sur les roches des massifs de péridotites (Vacquand, 2011). Divers auteurs se sont intéressés et s'intéressent actuellement à ces sources, en particulier à la carbonatation se produisant à l'exutoire de ces eaux, dans l'optique de la séquestration du  $CO_2$  (Klein et al., 2013) plus que celle de la production de  $H_2$  (Vacquand, 2011). La carbonatation se produit par précipitation du  $CO_2$  atmosphérique au contact des sources hyperalcalines riches en  $Ca^{2+}$ . Le  $CO_2$  est ainsi stocké de manière naturelle via la formation de carbonates : il est immobilisé et neutralisé sous forme minérale, stockage de long terme dans les conditions physico-chimiques de surface.

Situé dans la partie ouest de la péninsule arabique, le Sultanat d'Oman comporte une chaîne montagneuse s'étendant le long de sa côte nord. Elle est constituée de roches ophiolitiques de 7 km d'épaisseur (Glennie et al., 1974) (croûte océanique d'âge 95 à 98 Ma et manteau supérieur; Robertson & Searle, 1990) obductées il y a 80 à 70 millions d'années,

chevauchant la nappe d'Hawasina. Une étude menée en 1983 par [Neal & Stanger](#) sur 18 échantillons de gaz concluait à une température de formation du H<sub>2</sub> de 20 à 50°C, basée sur les géothermomètres isotopiques de [Bottinga \(1969\)](#) et [Friedman & O'Neil \(1977\)](#) ce qui permettait de dire que celle-ci avait lieu dans un aquifère relativement peu profond (environ 32°C; [Neal & Stanger, 1983](#)). En 1992, les émanations gazeuses de six sources hydrothermales de la nappe ophiolitique de Semail et de la formation calcaire de Hajar en Oman ont été échantillonnées par [Sano et al. \(1993\)](#). Les échantillons issus de l'ophiolite se caractérisent par une composition riche en H<sub>2</sub> (69 à 81 %), en CH<sub>4</sub> et en N<sub>2</sub>, et sont associés à des sources basiques (pH autour de 11), tandis que ceux issus des carbonates sont de composition plus courante (composés de N<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub>) et sont associés à des sources chaudes (T jusqu'à 60°C et pH relativement neutre). Les sources riches en H<sub>2</sub>, de par les analyses chimiques et isotopiques ( $\delta D_{H_2} = -536 \text{ ‰}$ , unique mesure, [Sano et al., 1993](#)) suggèrent une production par décomposition de l'eau de la nappe souterraine par réaction d'oxydation de Fe<sup>2+</sup>. La température de réaction a été estimée à environ 300°C à partir du  $\delta D$  du H<sub>2</sub> et de l'eau (+0.6 ‰) dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique ([Sano et al., 1993](#)). [Vacquand \(2011\)](#) montre également deux type de gaz : un premier riche en H<sub>2</sub> (~71 %) associé à des eaux ultrabasiques réduite (pH~ 11 et Eh < -250 mV), un deuxième composé essentiellement de N<sub>2</sub> et de He lié à des sources chaudes (60°C). Le gaz comportant du H<sub>2</sub> montre un  $\delta D_{H_2}$  encore plus négatif que celui mesuré par [Sano et al., \(1993\)](#), avec une valeur moyenne de -726 ‰. Le gaz contient également N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> en quantités variables. Le  $\delta^{13}C$  du méthane est compris entre -12.0 et +4 ‰, ce qui correspond à des valeurs élevées pour du CH<sub>4</sub>.

Une étude menée par [Abrajano et al. \(1988\)](#) sur des sources de gaz émanant de roches ultramafiques serpentinisées dans l'Ophiolite de Zambales (Philippines) rapporte des concentrations en H<sub>2</sub> de l'ordre de 42 %, associé à du méthane (55 %). L'ophiolite de Zambales se situe le long de la côte ouest de l'île de Luzon, dans l'archipel des Philippines. Le  $\delta D$  du H<sub>2</sub> est compris entre -581‰ et -599 ‰, celui du méthane entre -134 ‰ et -137 ‰ ce qui donne une température d'équilibre de 110-125 °C avec les facteurs de fractionnement de [Richet et al. \(1977\)](#). Le  $\delta^{13}C$  du méthane a été mesuré à  $-7.0 \pm 0.4 \text{ ‰}$ , ce qui correspond à des valeurs élevées pour du CH<sub>4</sub>. Le R/Ra de l'hélium indique une composante mantellique, bien qu'il n'y ait aucun lien avec une activité volcanique du moins dans les localités où le gaz a été prélevé ([Abrajano et al., 1988](#)). [Vacquand \(2011\)](#) rapporte plus récemment sur cette même ophiolite des teneurs en H<sub>2</sub> comprises entre 35 et 59 % associées à du méthane (17 à

19%). Le  $\delta D$  du  $H_2$  est de -718 ‰ et celui du  $CH_4$  est de -244 ‰, ce qui implique des températures d'équilibre encore plus basses. Le  $\delta^{13}C$  du méthane a été mesuré à -8.5 ‰ et le  $\delta^{15}N$  du  $N_2$  n'est significativement pas différent de celui de l'air, tout comme les valeurs de  $^{36}Ar/^{40}Ar$  (~280).

Situé dans le sud-ouest de la Turquie, à 50 km au sud d'Antalya près de la côte, le site de Chimera est constitué de blocs ophiolitiques et carbonatés se chevauchant suivant une direction N-S (Complexe d'Antalya; Robertson & Woodcock, 1980). Des dizaines d'événements répartis sur 5000 m<sup>2</sup> laissent échapper un mélange gazeux s'enflammant au moins depuis des milliers d'années, supposé avoir été la source de la première flamme olympique dans la période Hellénistique (Boer et al., 2007 ; Hosgormez, 2007 ; Hosgormez et al., 2008). Des échantillons de ce gaz ont été analysés et ont donné une composition comprenant du méthane (87%;  $\delta D$  de -119 à -124‰ et  $\delta^{13}C$  de -7.9 à -12.3‰) du  $H_2$  (7.5 à 11% et  $\delta D$  de -736 à -748‰) et de l'azote (2 à 4.9%) (Hosgormez, et al., 2008 ; Vacquand, 2011). Ces données ont été interprétées comme indiquant un mélange de deux sources : l'une thermogénique (hydrocarbures légers issus d'un kérogène de type III) et l'autre abiotique, issue de la serpentinisation de basse température dans la partie ophiolitique (Hosgormez, et al., 2008 ; Vacquand, 2011)

Dans le cadre de son travail de thèse, Christèle Vacquand (Vacquand, 2011) met en évidence que les gaz échantillonnés en Oman, aux Philippines et en Turquie résultent du mélange de plusieurs composantes : la composition isotopique des gaz rares est fortement marquée par la signature d'un aquifère superficiel, la réduction de  $H_2O$  couplée à l'oxydation de  $Fe^{2+}$  constituerait la première source de gaz, le  $H_2$  ainsi généré contribuerait à la réduction de  $CO_2$  présent dans l'aquifère en  $CH_4$ . Une troisième source, dans le cas de la Turquie, issue d'une genèse thermogénique d'hydrocarbures, expliquerait la forte teneur en  $CH_4$  de ces gaz. Une composante mantellique du second ordre est également discernable.

Une estimation de la part du volume de la phase gaz par rapport au volume d'eau dans les différents « aquifères ophiolitiques » a également été réalisée par (Vacquand, 2011) ; elle est de 13% dans le cas de l'Oman, de 2% pour les Philippines et de plus de 50% en Turquie. L'estimation des flux de  $H_2$  produits par un massif ophiolitique donne des ordres de grandeur non négligeables. Les aquifères de l'ophiolite d'Oman produirait de  $2 \cdot 10^9$  à  $2 \cdot 10^{12}$  m<sup>3</sup>/an de  $H_2$  (Vacquand, 2011).

Le sujet est vaste et laisse encore beaucoup à explorer aussi bien géographiquement que du point de vue de la compréhension des phénomènes à l'œuvre.

### I – 1.3. SITES INTRACRATONIQUES

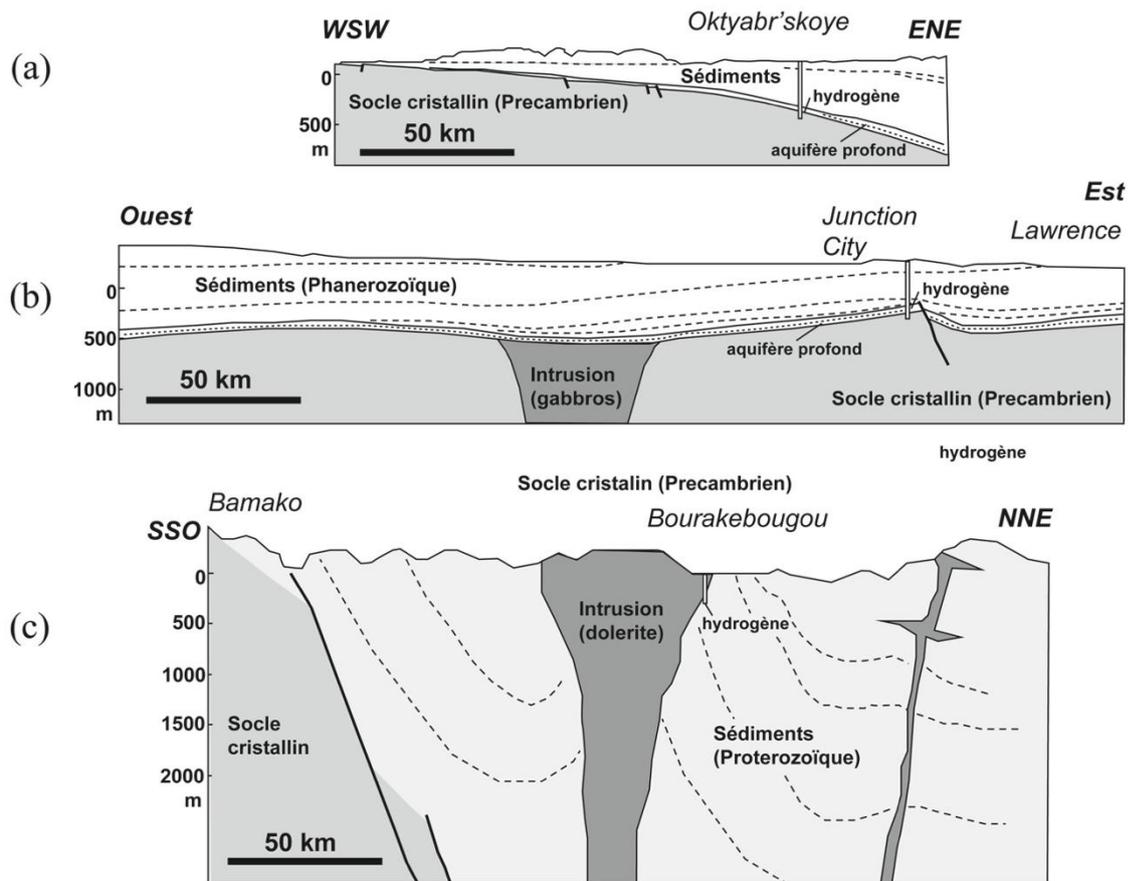
Des indices de gaz naturels contenant du H<sub>2</sub> en quantités non négligeables ont été observés au sein des continents, loin des limites de plaques lithosphériques (on peut néanmoins se demander s'il existe un lien entre ces indices et des vestiges d'anciennes marges de plaques lithosphériques). Ces résurgences sont recensées en Scandinavie, en Allemagne, au Canada, en Afrique du Sud (Lin et al., 2005 ; Sherwood-Lollar et al., 2008 ; Sherwood-Lollar et al., 2014), en Russie (Larin et al., 2014), et au Kansas (USA) (Goebel et al., 1983 ; Coveney et al., 1987 ; Newell et al., 2007) et au Mali (cf. Annexe 1).

Excepté au Mali, ces sites présentent des configurations géologiques similaires : il s'agit d'une pile de roches sédimentaires reposant sur un socle précambrien fracturé comprenant des roches ignées et sédimentaires métamorphisées (exemples Fig. 1 & 3). Suivant les localisations, les gaz ont une composition moléculaire qui varie.

Au Mali, la compagnie pétrolière PETROMA produit épisodiquement un réservoir de gaz composé de 98% de H<sub>2</sub> et 2% de CH<sub>4</sub>, dont nous avons pu vérifier la composition dans ce travail (cf. Annexe 1). Le résultat des études géophysiques et géologiques faites par Geodynamics Research S.R.L, Geoclastica Consulting Ltd ainsi que Chapman Petroleum Engineering Ltd sont disponibles sur le site de Petroma. A ce jour, aucune publication dans des revues scientifiques n'est recensée pour ce site.

En Russie, des structures en dépression affectant les couches sédimentaires supérieures montrent des teneurs anormales en hydrogène dans leur sol (jusqu'à 1.25 % mol H<sub>2</sub> à 1.2 m de profondeur) (Larin et al., 2014). Ce gaz est souvent associé à des faibles quantités de méthane et les structures semblent s'aligner le long de failles profondes affectant le socle. Ce dernier est composé de roches ignées et métamorphiques déformées. La présence de H<sub>2</sub> au sein de puits de forage est observée depuis longtemps en Russie et dans de nombreux cas les teneurs relatives de H<sub>2</sub> par rapport aux autres gaz sont supérieures à 10 % vol (Shcherbakov & Kozlova, 1986). Une étude antérieure (Mukhin, 1970) montre l'existence d'un aquifère riche en N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dissous en Russie centrale (Borisoglebsk area). Situé à la

base de la pile sédimentaire, au-dessus du socle précambrien, cet aquifère contient également une teneur remarquable d'hélium (0.82 %). La composition des gaz évolue dans le temps (prélèvements faits sur 2 ans) avec des teneurs relatives en H<sub>2</sub> variant de 1.6 à 32.1 % mol. L'eau de l'aquifère a un pH légèrement acide (pH 6.4 à 6.5), qui diffère de ceux retrouvés en contexte ophiolitique et de certaines sources hydrothermales (fumeurs blancs). Elle est salée et contient une importante quantité d'ammonium.



**Figure 3** : Coupe schématique des terrains où l'on retrouve les puits contenant du H<sub>2</sub> (a) En Russie, (b) Au Kansas, (c) Au Mali (repris de *Prinzhofer & Deville, 2015*)

Au Canada, sur le bouclier Fennoscandien ainsi qu'en Afrique du Sud dans le bassin de Witwatersand, *Lippman-Pipke et al. (2003)*, *Lin et al. (2005 a & b)*, *Sherwood-Lollar et al. (2006, 2007, 2014)*, et *Holland et al. (2013)* font état d'eaux salées profondes contenant du dihydrogène, du diazote, du méthane et de l'hélium. Ces eaux se situent dans les fractures du socle cristallin accessible grâce à la présence de mines. Ces eaux, pauvres en sulfates, ont un pH compris entre 7 et 9. Elles ont des teneurs en H<sub>2</sub> qui s'échelonnent de 0.01 à 57.8%, de 1.19 à 69.5% en CH<sub>4</sub>, de 0.1 à 20.8% en He, et de 1.7 à 89.9 % en N<sub>2</sub> (*Sherwood-Lollar et al.*

2006). On trouve également dans ces eaux des molécules hydrocarbonées (C3 et C4) à des teneurs faibles (<5%). Le  $\delta^{13}\text{C}$  du méthane est compris entre -28.7 et -55.5 ‰ (Sherwood-Lollar et al, 2006). La présence de molécules hydrocarbonées dont les signatures isotopiques sont enrichies en deutérium et appauvries en  $^{13}\text{C}$  par rapport au méthane, suggère une formation abiotique au premier abord. Cependant une production bactérienne n'est pas exclue (Sherwood-Lollar et al, 2006). Le  $\delta\text{D}$  du  $\text{H}_2$ , compris entre -619 et -738 ‰, est très proche de celui du  $\text{H}_2$  rapporté au Kansas et dans les ophiolites en Oman (Sherwood-Lollar et al., 2007). Selon Sherwood-Lollar et al. (2007), les valeurs extrêmes de  $\delta\text{D}$  mesurées dans ces environnements sont le résultat d'une ré-équilibration  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  sur des échelles de temps géologiques qui se fait postérieurement à la formation du  $\text{H}_2$ , modifiant ainsi la valeur isotopique primaire du  $\text{H}_2$ .

L'origine de ces fluides en contexte de mines dans le socle cristallin est controversée. D'après les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  crustaux des gaz présents sur ces sites, aucune contribution mantellique dans les gaz des terrains précambriens n'est indiquée (Sherwood-Lollar et al., 1993b & 2006 ; Lippmann et al., 2003).

La présence de ceintures roches vertes archéennes (greenstone belts) contenant des roches ultramafiques et des minéralogies présentant des figures de serpentinisation au Canada et sur le bouclier Fennoscandien suggère une production de  $\text{H}_2$  via serpentinization (Sherwood-Lollar et al., 2007). Dans le contexte géologique sud-africain, l'absence de roches ultrabasiqes et de figures de serpentinisation suggèrent que d'autres mécanismes de réaction eau/roche producteurs de  $\text{H}_2$  prennent place : notamment la radiolyse de la molécule d'eau (Lin et al. 2005 a & b, Sherwood-Lollar et al., 2007).

L'étude de ces fluides crustaux et des roches présentes dans le sous-sol mérite d'être poursuivie afin de comprendre les mécanismes générateurs de dihydrogène dans un tel contexte géologique. Ce travail de thèse a donc pour objectif d'acquérir les données de sites de référence au Kansas et de tenter de préciser notre compréhension du système gaz-eau-roche.

## I – 2. CADRE GEOLOGIQUE REGIONAL

### I - 2.1. LE KANSAS

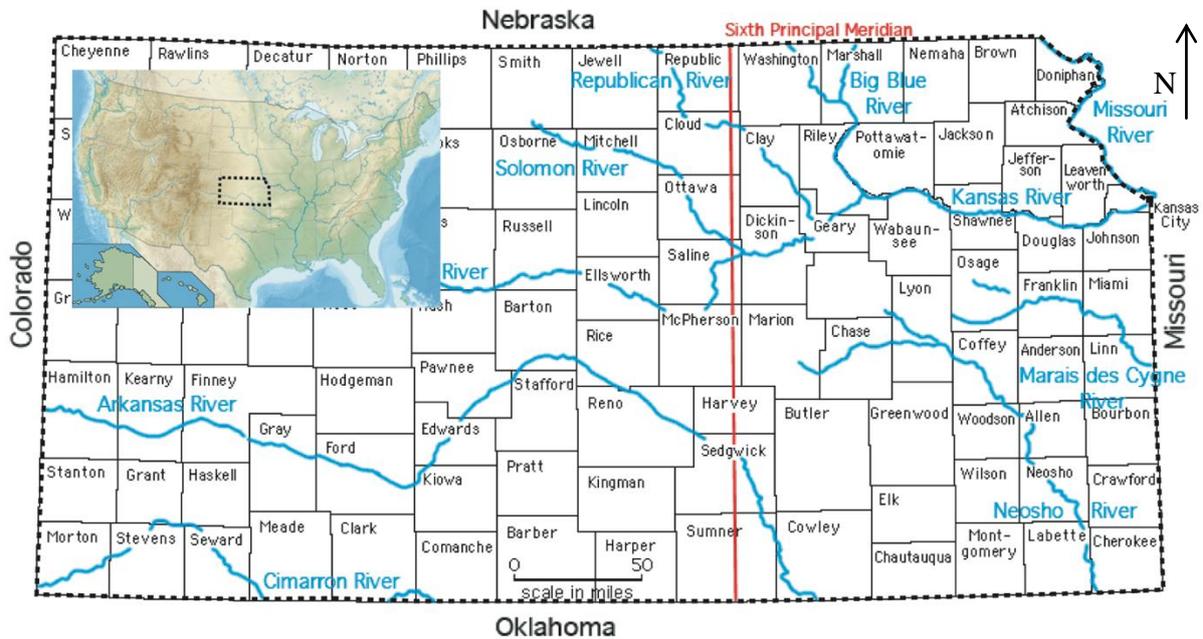
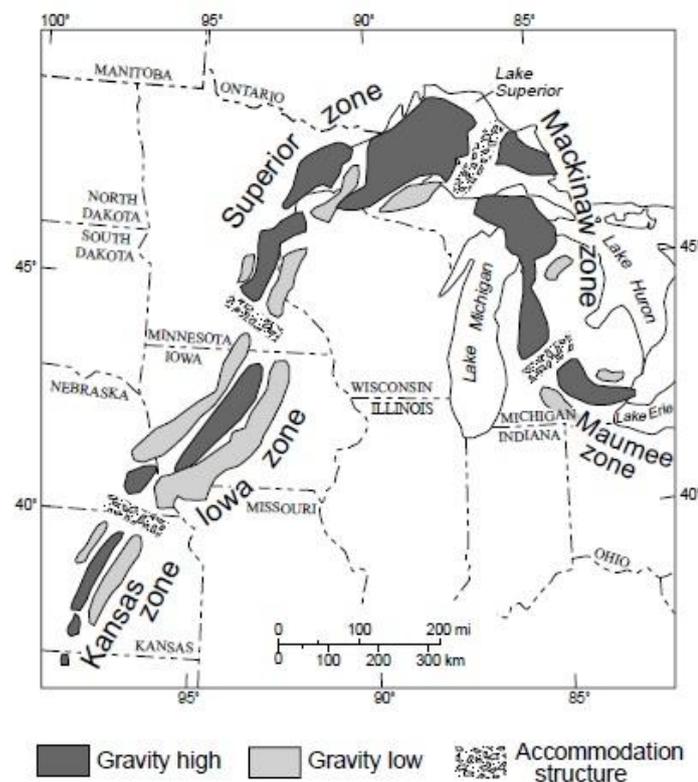


Figure 4 : Etat du Kansas (USA) et ses comtés (source site web du Kansas Geological Survey)

Le Kansas est un état de la région des Grandes Plaines situé au cœur des États-Unis (Fig.4). Il se trouve sur l'extension sud enfouie du craton canadien (Goodwin, 1996). Il est localisé dans la partie orientale du bassin d'avant-pays des Rocheuses, sur une anomalie géophysique majeure du continent nord-américain : le Central North American Rift System (CNARS) appelé aussi Mid-Rift-System (MRS) (Fig.5). C'est un système de rift ancien dont l'âge est compris entre 1.1 et 1.3 Ga (Angino et al., 1984 ; Newell et al., 2007). Cet ancien rift, d'abord remarqué par l'anomalie gravimétrique due à la présence de roches denses, riches en minéraux ferromagnésiens (gabbros/basaltes) (Hildenbrand, 1982), traverse plusieurs Etats selon une direction moyenne NNE-SSW, de la région du lac Supérieur à travers l'est du Kansas jusqu'à la frontière avec l'Oklahoma (Fig.5, 6 et 7). Il est long de 1500 km et large de 150 km. La période d'activité de ce rift est suivie d'un épisode d'orogénèse appelé « Greenville orogène » datant de 1.05 Ga. Cette surrection s'est poursuivie jusqu'à la fin du Paléozoïque.

Ce système est fracturé à différentes échelles. Il comprend des structures faillées peu profondes en horst, associées au soulèvement du Nemaha (Nemaha uplift). Ces dernières ont été soulevées lors d'un épisode compressif datant du Pennsylvanien (300 Ma) engendrant la réactivation du système de failles protérozoïques qui a rejoué également au syn- ou post-Paléozoïque supérieur. Ces failles affectent le socle précambrien et l'une d'elle, la faille Humboldt, quelques kilomètres à l'est du MRS, atteint le Moho (Fig.6) (Bickford & Lewis, 1979 ; Hildenbrand, 1982 ; Coveney et al., 1987).



**Figure 5** : Carte simplifiée des anomalies gravimétriques du MRS soulignant les zones tectoniques majeures. La séquence des roches causant cette anomalie géophysique constitue le MRS (Ojankansas et al., 2001 ; modifié d'après Dickas & Mudrey, 1997)

D'un point de vue structural, les terrains du Kansas sont marqués par un pendage généralisé vers l'ouest. La géologie relativement simple et ordonnée du Kansas a d'ailleurs été décrite comme monotone, et celle des plaines intérieures a été appelée la «science du pendage doux des strates» par (King, 1959). Ce pendage général vers l'ouest correspond au fait que la région constitue le bassin flexural d'avant-pays des montagnes Rocheuses qui s'est développé au cours du Crétacé et du Tertiaire.

Au-dessus du socle Précambrien, on rencontre divers niveaux paléozoïques (Fig.6). Les roches du Cambrien, Ordovicien, Silurien, Dévonien, et la plupart de celles du Carbonifère inférieur (Mississippien) n'affleurent pas et ne sont présentes qu'en subsurface. Les roches à l'affleurement dans la partie orientale de l'Etat sont principalement datées du Carbonifère supérieur (Pennsylvanien) et du Permien, tandis que sur les deux-tiers ouest de l'état affleurent les roches les plus jeunes (Jurassique supérieur). Les dépôts du Pléistocène ne sont présents qu'occasionnellement dans l'ensemble de l'Etat.

Des affleurements de cheminées de Kimberlite datant du Crétacé (Fig.6), sont les seules roches intrusives connues dans cette région qui ne soient pas d'âge Précambrien ou du Paléozoïque. Elles se situent dans le Comté de Riley (Fig.2 et Fig.4). Ces Kimberlites contiennent notamment des xénolites ultramafiques qui contiennent des lizardites et des magnétites en abondance (Woods, 1970 ; Brookins, 1970a). Des études magnétiques détaillées au sol, montrent que les affleurements de kimberlites sont exprimées par des crêtes magnétiques positives de 500 – 4000 gammas (Brookins, 1970b), alors que les études aéromagnétiques des kimberlites du Comté de Riley montrent des profils avec des crêtes de seulement 10-50 gammas avec des étendues horizontales de moins de 0.5 km (Steeple et al., 1976). Des anomalies magnétiques ponctuelles de cette magnitude ne sont pas connues dans les Comtés de Morris ou Geary, mais les études magnétiques publiées manquent de précision pour révéler de si petits corps intrusifs. Néanmoins, des anomalies aéromagnétiques de 400-600 gammas existent dans le nord du Comté de Morris (Agocs, 1959) et pourraient, en partie refléter des intrusions ultramafiques non exposées.

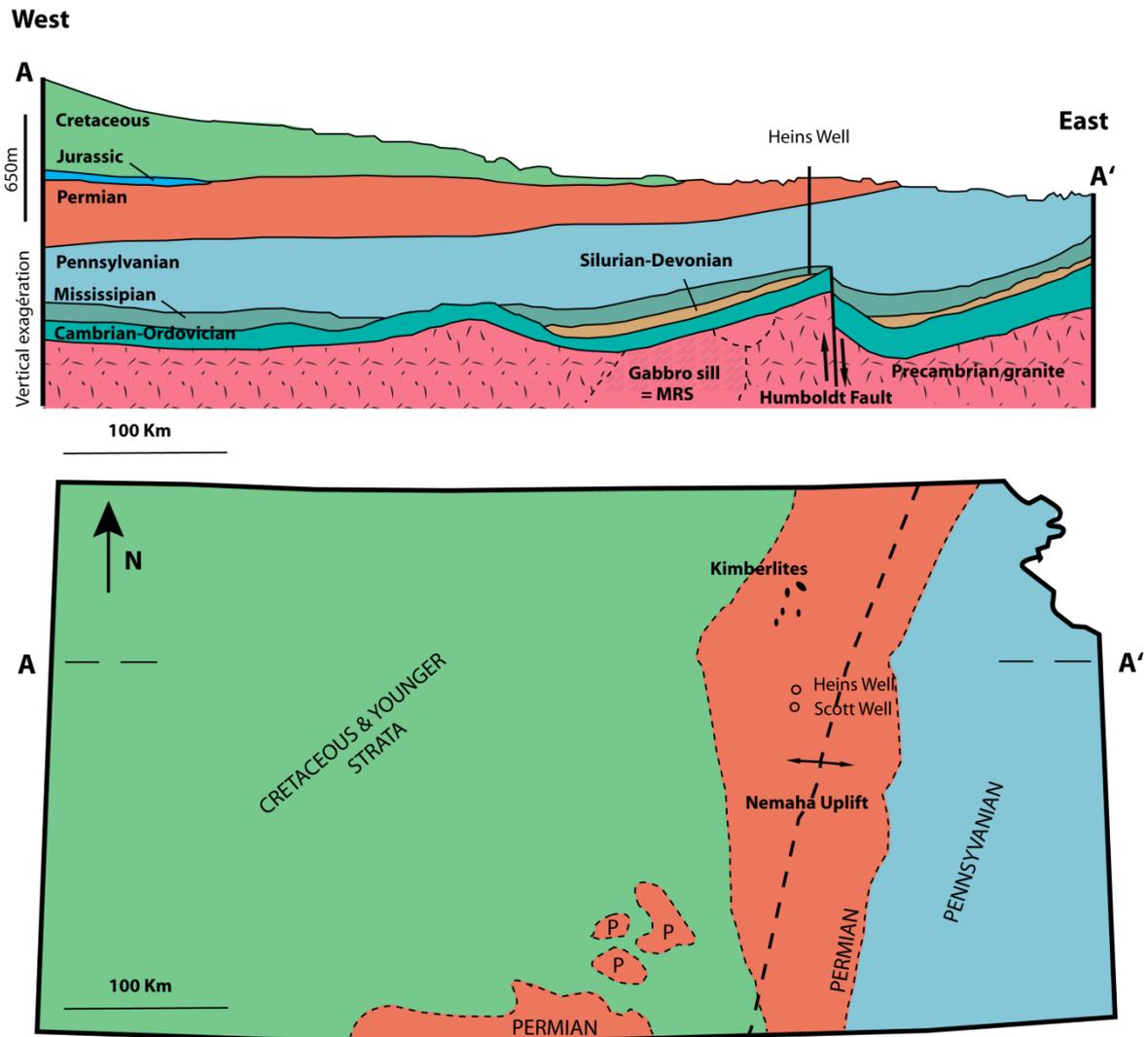
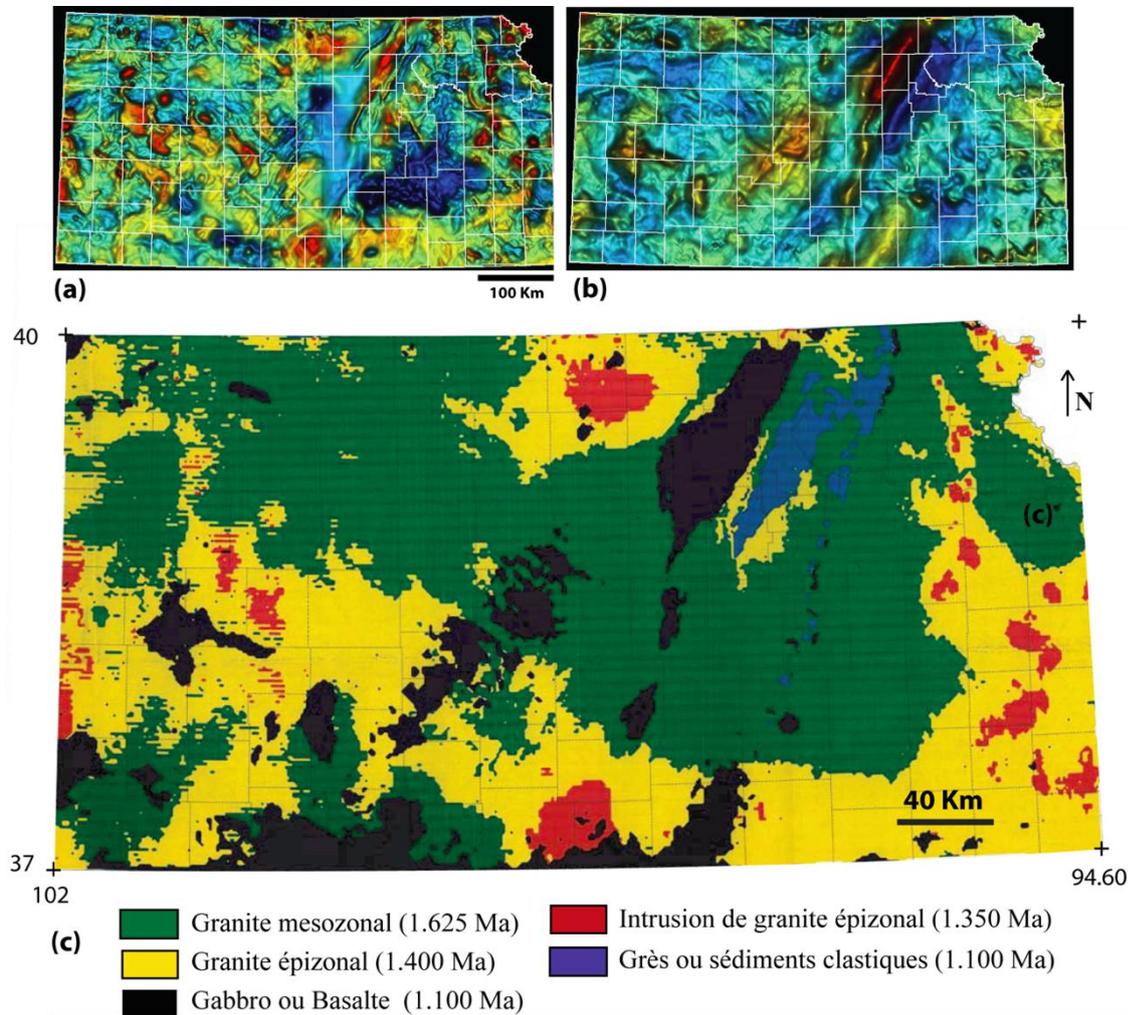


Figure 6 : Carte géologique simplifiée du Kansas et coupe géologique Est-Ouest (modifiée de Coveney et al., 1987)

L'accès aux roches précambriennes grâce aux forages profonds réalisés dans ces régions principalement pour la prospection pétrolière, ainsi que le recoupement avec les données géophysiques, ont permis de reconstituer un aperçu de la partie supérieure du socle précambrien (Fig.7-a, b et c).

Le granite est la lithologie typique observée dans les puits qui pénètrent le socle précambrien. On rencontre également des roches métamorphiques composées de quartzites, de schistes, gneiss et de gneiss amphibolitiques, toutes recoupées par des filons d'aplite (roche filonienne pauvre en éléments ferromagnésiens, essentiellement composée de quartz, de feldspaths alcalins et de plagioclases). Des roches mafiques (Gabbros et basaltes) sont également présentes, principalement au niveau du MRS (Fig.7-c).

Une étude de quelques lithologies typiques présentes dans le socle du Nord-Est du Kansas est exposée section IV-1 Approche Pétrographique, à travers l'étude de deux carottes de forages profonds (NP1 et DR1-A)



**Figure 7 :** Cartes areomagnétique (a) et aerogravimétrique (b) du Kansas et interprétation des roches composant la partie supérieure du socle précambrien (c) (source : KGS)

### I - 2.2. LES PUIITS DE HEINS#1 ET SCOTT#1

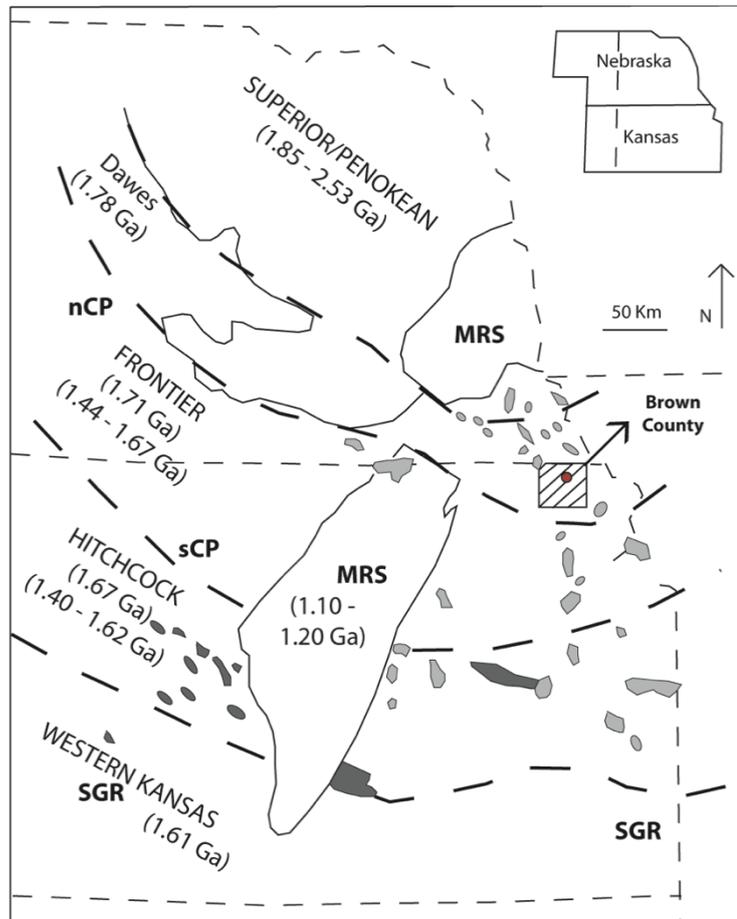
Dans les années 1980, plusieurs études (Goebel et al., 1983 ; Angino et al., 1984 ; Goebel et al., 1984 ; Coveney et al., 1987 ; Angino et al., 1990 ; Newell et al., 2007) font état de 2 puits riches en H<sub>2</sub> : les puits de Heins#1 et Scott#1 de la CFA Oil Company. Ces derniers se trouvent dans les Comtés de Morris et Geary au Nord-Est du Kansas (Fig.4). Ils sont situés sur l'anticlinal du Nemaha quelques kilomètres à l'ouest de la faille de Humboldt, qui recoupe le socle précambrien ainsi qu'une partie des sédiments paléozoïques. C'est une zone à faible activité sismique. Cette faille est située à l'est de l'anomalie géophysique du MRS.

Autour de ces puits, les couches permienes plongent de moins d'un degré vers l'Ouest. Des roches granitiques précambriennes sont présentes principalement sous les couches sédimentaires paléozoïques (Bickford & Lewis, 1979). Peu de tests d'exploration ont atteint le Précambrien à proximité de ces puits. Des roches sédimentaires détritiques ou des roches mafiques précambriennes contenant des minéraux ferromagnésiens sont donc peut être aussi présentes (Coveney et al., 1987). A quelques kilomètres à l'ouest des puits, le socle précambrien est dominé par des roches sédimentaires composées de grès feldspathiques, d'arkose, ainsi que d'argiles rouge et verte riches en micas (Rice Formation) et de roches mafiques probablement d'âge Keweenawan (1,1 Ga) (Merriam, 1963). Les Kimberlites se situent approximativement à 40 km au nord du puits de Heins#1.

Heins#1 et Scott#1 traversent une pile sédimentaire reposant sur un socle cristallin précambrien, tout comme les sites intra-cratoniques décrits précédemment. Les puits donnent accès à une phase gaz associée à une colonne d'eau (communication personnelle de Don Clark). Pour le puits de Heins#1, le sommet de cette colonne se situe vers 65m de profondeur (Coveney et al., 1987) (Fig.9). L'étude de ces gaz pendant le forage et après forage montre des teneurs relatives très importantes en dihydrogène associées à du diazote et du méthane (Goebel et al., 1983 ; Goebel et al., 1984 ; Angino et al., 1984 ; Angino et al., 1990 ; Newell et al., 2007 ; Coveney et al., 1987).

### I - 2.3. LE PUIT DE WILSON#1

En 2005-2006, dans l'extrême nord-est du Kansas dans le Forest City Basin, le puits #1 Wilson a été foré à une profondeur totale de 5772 ft (1759 m), 1826 ft (557 m) dans le socle précambrien dans le but de tester la possibilité d'une production de pétrole ou de gaz dans ces roches (Newell et al., 2007). L'altitude du puits est de 1000 ft (304.8 m). La température du fond du puits est de 135°F (57.2°C). Ce puits dans le Comté de Brown (sec. 32, T1S, R17E) est l'un des trois puits qui pénètrent le plus profondément dans le MRS et dans le soulèvement Nemaha. Les données collectées au puits Wilson #1 ont fourni une base pour l'interprétation de l'histoire géologique de la région. La section précambrienne du puits #1 a été rebouchée à 4000 ft (1219 m) en Mars 2006 et le casing a été fermé en attendant des tests ultérieurs dans différentes zones paléozoïques.



**Figure 8** : Schéma représentant les différents « terranes » et les âges du socle précambrien de l'Est du Kansas et du Nebraska (repris de [Newell et al., 2007](#)). Tranches d'âge (en Ga) pour chaque « terrane » (Carlson et Treves, 2005). Notation : sCP, southern Central Plains (gneiss et granite); nCP, northern Central Plains province (gneiss); SGR, Southern Granite-Rhyolite province; MRS, Mid- continent Rift System (sédiments légèrement métamorphisés, volcanites basaltiques et intrusifs). Gris foncé : schistes ; gris clair : corps de granite plus jeunes.

Le socle dans le nord du Kansas est principalement granitique avec des patches de méta-sédiments ([Fig.8](#)) ([Newell et al., 2007](#)). Grace aux échantillons de puits, [Van Schmus \(1993\)](#) date les corps granitiques et les gneiss du Nord-Est du Kansas (aussi appelée Southern Central Plains- sCP) de 1.58 à 1.65 Ga. Ces ensembles sont ponctués de corps granitiques plus jeunes et sont recoupés par l'imposant Mid-continent Rift System (~1.1 Ga). Le MRS, comme vu précédemment, est un rift continental avorté rempli par des sédiments légèrement métamorphisés recoupés par des corps basaltiques et gabbroïques. On y trouve également une épaisse accumulation d'arkose dérivé de l'érosion des zones alentour.

## I - 2.4. PUITES SUE DUROCHE#2

La présence au Kansas d'un puits récemment foré (2008), Sue Duroche#2 (D#2), nous donne accès à un aquifère associé à du gaz libre et/ou dissous composé de dihydrogène, de diazote et de méthane. La disponibilité de l'eau associée aux gaz ainsi que les roches du sous-sol nous ont permis d'apporter de nouvelles informations quant à l'origine des gaz, et quant aux processus de rétention et de réactivité de ces gaz dans la pile sédimentaire.

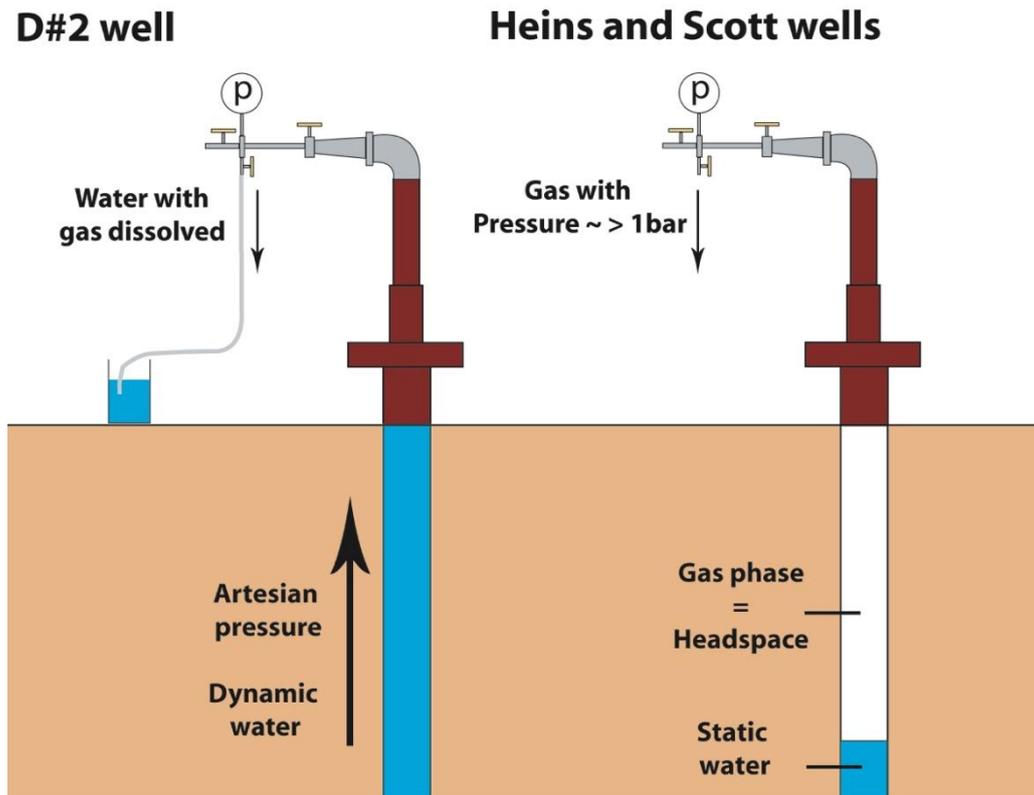


Figure 9 : Schéma représentant la tête des puits de D#2 et Heins#1 et Scott#1.

Le puits de D#2 a été foré en 2008 et atteint 439 m de profondeur. Il est situé à au Nord-Est des puits de Scott#1 et Heins#1, respectivement à 50 et 40 Km de distance. Il est localisé sur la partie culminante de l'anticlinal du Nemaha et pénètre dans le socle précambrien sur plus de 100 mètres.

Une carte du Kansas ainsi qu'une coupe simplifiée Ouest/Est de la région est présentée en Fig.10. Elle comprend les principales caractéristiques géologiques structurales, les grands aquifères régionaux ainsi que la position du puits D#2.

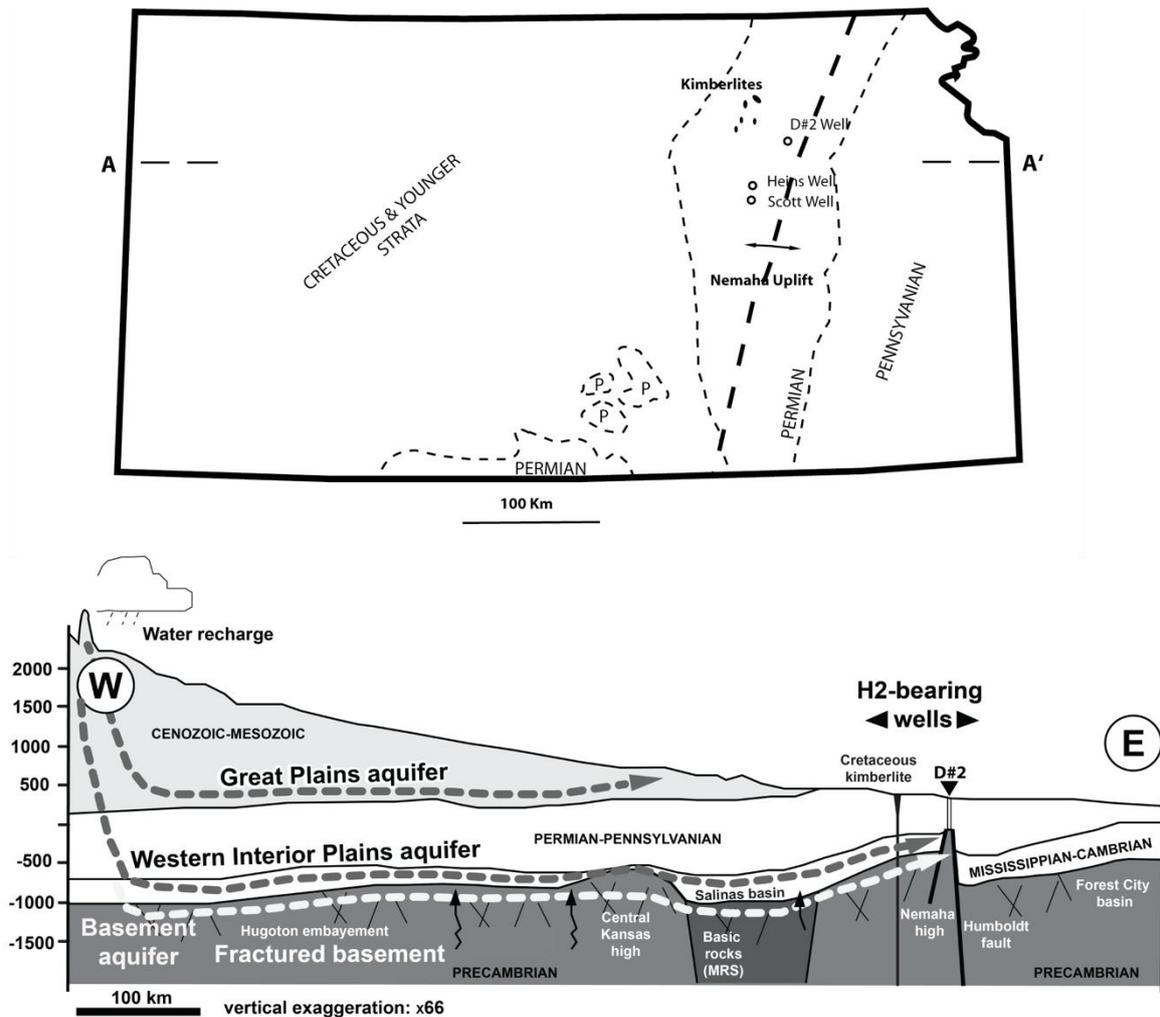


Figure 10 : Carte géologique et coupe du Kansas avec localisation du puits D#2. Les flèches indiquent les circulations d'eaux météoriques possibles depuis les Rocheuses.

L'interprétation des diagraphies de D#2 disponibles sur le site du KGS ainsi que les données publiées sur la géologie régionale (Merriam, 1963), nous ont permis de déterminer les formations sédimentaires recoupées par le puits D#2 (Fig.11 & Fig.12, et Annexe 2). Ces formations d'âge paléozoïques sont composées majoritairement d'alternances de couches argileuses et carbonatées. On peut décrire succinctement les formations qui composent la pile sédimentaire reposant sur le socle précambrien (Merriam, 1963).

La formation Chattanooga est constituée d'argiles limoneuses et pyritifères et par endroit d'argiles dolomitiques. La Boite shale recouvre la formation Chattanooga dans le nord du Kansas. Elle comporte dans sa section basale des oolithes ferrugineuses et des argiles rouges recouvertes par des séries d'argiles dolomitiques vertes et grises. On suppose que

l'argile hématitique observée à la base de la pile sédimentaire au cours du forage de D#2 fait partie de cette formation.

Les roches d'âge Mississipien (Carbonifère) sont représentées par le groupe Mississippian. Il s'agit principalement d'argiles, de dolomies et de cherts.

Les roches pennsylvaniennes, quant à elles, constituent la majeure partie de l'épaisseur de la colonne sédimentaire. Elles sont divisées ici en 7 groupes : Cherokee, Marmaton, Pleasanton, Lansing/Kansas city, Douglas/Pedee, Shawnee et Wabaunsee.

Le groupe de Cherokee est constitué de grès, d'argiles sableuses et des plus importants lits de charbon (lignite) de l'état, on y trouve peu de calcaire.

Le groupe Marmaton contient une alternance de séries calcaires (plus que le groupe Cherokee), argileuses et des lits de charbon. Certaines séries argileuses contiennent des petites concrétions phosphatées.

Dans le groupe Pleasanton, les schistes argileux sont dominant (gris, jaune, noir). Il y a tout de même de nombreux grès et quelques strates de calcaire et de charbon.

Dans les groupes Lansing/Kansas city, Douglas-Pedee, Shawnee et Wabaunsee, on retrouve des alternances de couches épaisses d'argiles, de grès lenticulaires, et de minces couches de calcaire.

La partie occidentale du Kansas comporte des formations permienes à l'affleurement. Ces dernières recouvrent les formations pennsylvaniennes. Elles sont constituées principalement de calcaires avec des occurrences de cherts et d'argiles. On trouve des dépôts de gypse et d'épaisses couches de sel dans la formation Wellington (groupe Sumner).

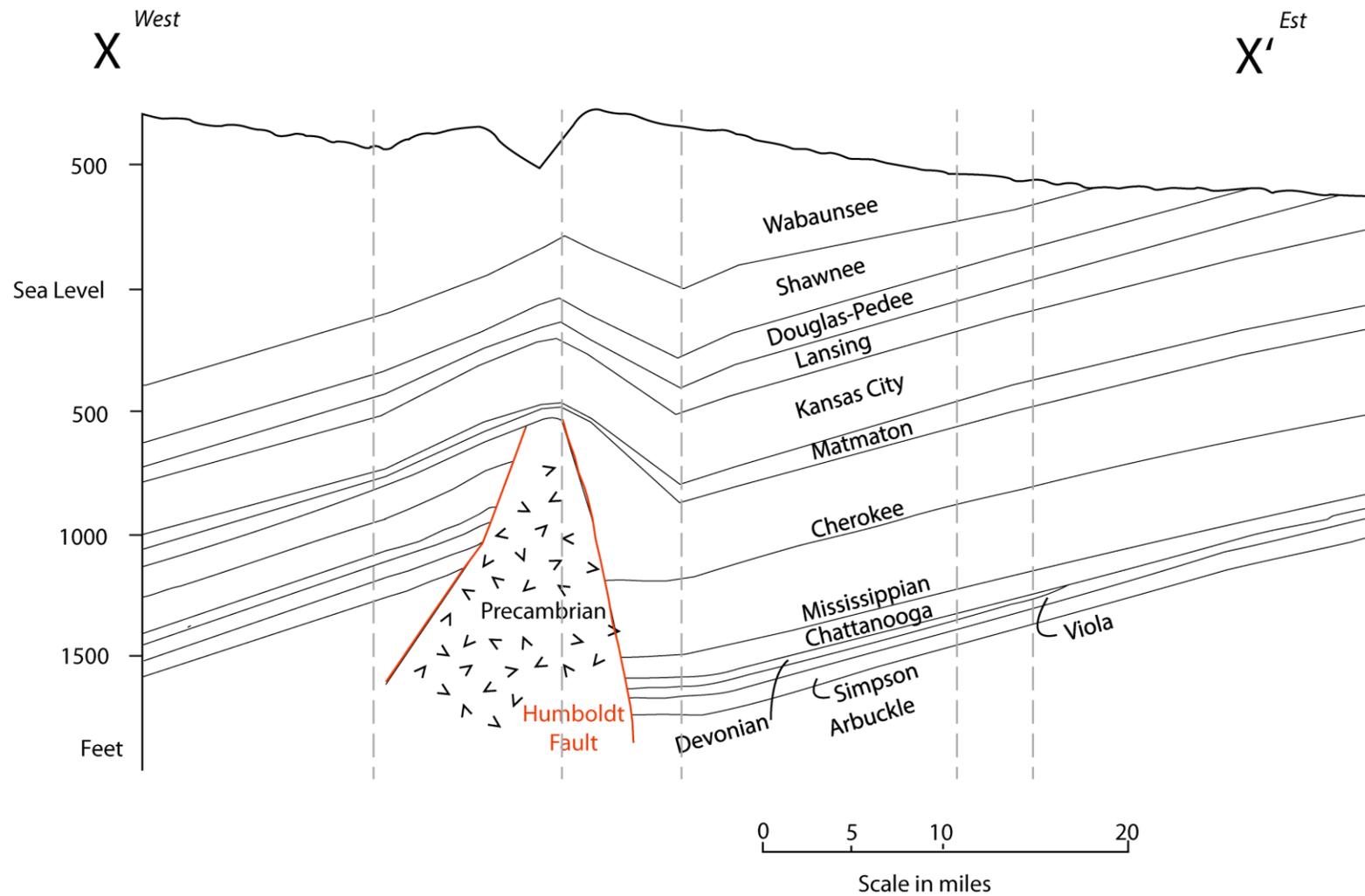


Figure 11 - Coupe Ouest-Est du centre Nord du Kansas montrant les formations sédimentaires paléozoïques recoupées par le puits D #2 (modifié de Merriam, 1963). Les lignes en pointillée gris représentent les données de forage disponibles à partir desquelles la coupe est réalisée.

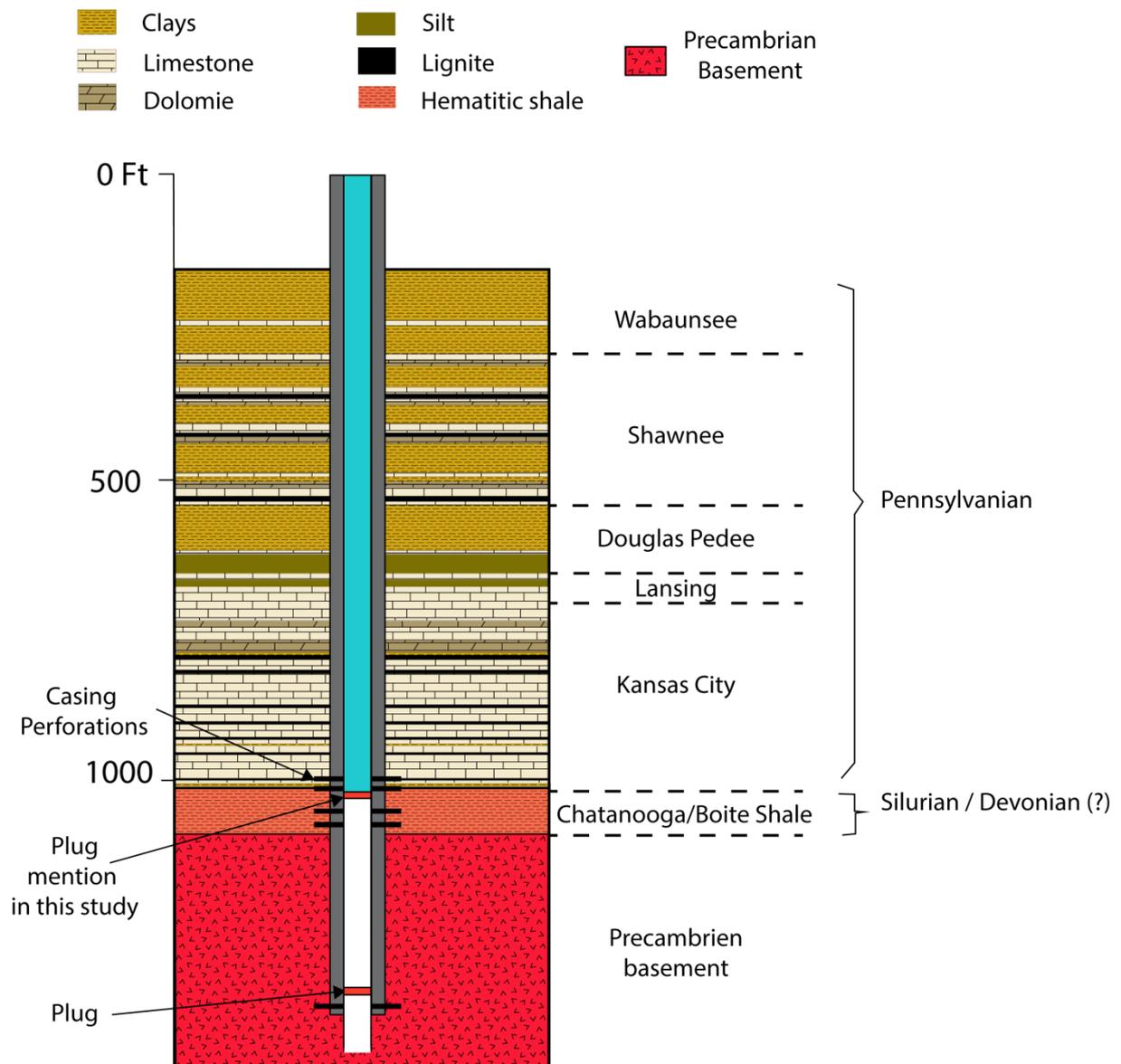


Figure 12 : Schéma du puits de D#2 et des formations sédimentaires qu'il recoupe (d'après les interprétations du log, des gamma rays, voir Annexe 2).

## I - 2.5. HYDROLOGIE REGIONALE

Au Kansas, on distingue classiquement deux grands groupes de systèmes aquifères : l'un, relativement superficiel et présent uniquement dans l'ouest du Kansas, situé dans le Mésozoïque et le Cénozoïque (Great Plains Aquifer), l'autre situé à la base de la pile sédimentaire dans des dépôts du Cambrien au Mississippien (Western Interior Plains Aquifer). L'aquifère produit par le puits de D#2 se situe à la base de la pile sédimentaire dans des dépôts carbonatés d'âge pennsylvanien. A ces deux grands systèmes, nous verrons que nous avons été menés à invoquer aussi des circulations longue distance d'eau dans le socle précambrien fracturé qui ont aussi leur rôle dans la chimie des eaux et du gaz recueillis au puits D#2.

Dans le but de fournir une vue régionale plus précise et d'identifier les aquifères qui sont potentiellement présents et/ou en interaction avec l'eau du puits de D#2, une revue des principaux aquifères présents dans les différents horizons sédimentaires est présenté. Les noms et descriptions des aquifères du Kansas sont repris ici de [Macfarlane \(2000\)](#) qui a lui-même basé son travail sur celui de [Laney & Davidson \(1986\)](#) et [Jorgensen et al. \(1993\)](#).

Au Kansas, divers aquifères se positionnent à divers niveaux stratigraphiques ([Fig.13](#)).

Dans les horizons du Cénozoïque et du Quaternaire : les deux grandes unités connues sont les aquifères des grandes plaines (« High Plains aquifers ») et le système d'aquifères du Dakota.

Dans les dépôts permien, l'aquifère « Wellington » est présent dans le comté de Saline situé quelques kilomètres à l'ouest du comté de Morris. Cet aquifère s'étend au sein d'argiles fracturées de la formation Wellington. Il est influencé par la dissolution d'évaporites (halite et de gypse) sous-jacents ainsi que d'anhydrites situées en aval du Hutchinson Salt Member de la formation Wellington ([Gogel, 1981](#)). Cette formation est ainsi à l'origine de la grande salinité de certains aquifères de la région.

Dans les grès fluviatile d'âge pennsylvanien, est localisé le système d'aquifères d'Osage Cuesta (au sein des formations Strangers et Lawrence).

Dans les unités rocheuses datant du Cambrien-Ordovicien au Mississippien, le système d'aquifères du Plateau de Ozark comprend deux secteurs : celui d'Ozark (centre et le sud du Missouri, le nord de l'Arkansas, le nord de l'Oklahoma, le coin sud-est du Kansas) et celui des Plains (le reste du territoire étudié situé plus à l'ouest).

Era	System	Rock Stratigraphic Units	Regional/Local Aquifer	
Cenozoic	Quaternary	Alluvium	Alluvial aquifer	
		Glacial deposits	Glacial drift aquifer	
		Undifferentiated terrace, alluvial, colluvial, & eolian deposits	"Great Bend Prairie" aquifer "Equus beds" aquifer	
	Tertiary	Ogallala Formation	Ogallala aquifer	
Mesozoic	Cretaceous	Colorado & Montana Groups	Niobrara aquifer	
		Niobrara Chalk		
		Dakota Formation	Dakota aquifer system Upper Dakota aquifer	
		Kiowa Formation		
	Cheyenne Sandstone	Lower Dakota aquifer		
	Jurassic	Morrison Formation	Morrison-Dockum aquifer	
Triassic	Dockum Group			
Paleozoic	Permian	Big Basin Formation		
		Day Creek Dolomite	Day Creek aquifer	
		Whitehorse Sandstone		
		Nippewalla Group	Cedar Hills Sandstone Salt Plain Formation	Cedar Hills-upper Salt Plain aquifer
		Sumner Group	Wellington aquifer	
		Chase Group Council Grove Group	Flint Hills aquifer	
		Admire Group		
	Pennsylvanian	Wabaunsee Group Shawnee Group	Ozage Cuestas aquifer system Ireland aquifer	
		Douglas Group		
		Lansing Group Kansas City Group Pleasanton Group Marmaton Group Cherokee Group	Tonganoxie aquifer	
	Mississippian	Undifferentiated Mississippian	Ozark Plateau aquifer system	Springfield Plateau aquifer
		Northview Formation Compton Limestone Chattanooga Shale		
	Silurian-Devonian	Undifferentiated Devonian/Silurian		
	Cambrian-Ordovician	Undifferentiated Ordovician	Ozark aquifer	
		Arbuckle Group Eminence Dolomite Bonnetterre Dolomite Reagan Sandstone		

Figure 13 – Nomenclature révisée des aquifères du Kansas et unités hydro-stratigraphiques qui les composent (mentionnée d'après Macfarlane (2000))

Dans le secteur des Plains, Jorgensen et al. (1993) ont désigné un système d'aquifères « Western Interior Plains » qui a une hydrologie distinctive. Il se situe dans des roches carbonatées d'âge Cambrien à Mississippien. L'écoulement de ces eaux souterraines provient des bassins sédimentaires profonds du Kansas, du Nebraska, de l'est du Colorado, et de l'Oklahoma, avec un hydrodynamisme vers l'est. Ce système hydrodynamique, longue distance, avec une recharge hydraulique dans les Montagnes Rocheuses, semble être celui que l'on retrouve au niveau du puits D#2 sous la forme d'un aquifère artésien salé ayant largement interagi avec les sédiments et le socle précambrien.

En revanche les eaux du système du Plateau de Ozark, issues du sud du Missouri, rayonnent vers l'Ouest. Dans le sud du Kansas, ce système d'aquifère est une source d'eau potable (formation Roubidoux). Ailleurs dans le Kansas, où ces aquifères sont associés à des sources d'hydrocarbures et donc non utilisés comme source d'eau potable, ils sont désignés sous le nom Arbuckle.

L'hydrologie ne permet pas de faire une distinction directe entre les différents systèmes régionaux hydrauliquement continus comme les Western Interior Plains et le système d'aquifères de l'Ozark. L'étendue du système d'écoulement peut changer avec le temps en raison de pompage, d'injections et du changement climatique.

Le système d'aquifères du plateau d'Ozark comprend deux unités d'aquifères séparées par une unité confinée (Jorgensen & Signor, 1981) :

- L'unité supérieure, l'aquifère du Plateau de Springfield, se trouve dans des calcaires mississippien (formation de St Louis, Salem, Warsaw, Keokuk and Fern Glen).
- L'unité inférieure, l'aquifère de Ozark, se retrouve principalement dans des formations dolomitiques datant de l'ordovicien inférieur (les dolomies de Cotter, les dolomies de Jefferson City, les formations dolomitiques de Roubidoux et Gasconade, les dolomies de Cambrian Eminence, les dolomies de Bonnetterre et le grès Reagan).
- Les argiles Northview, les calcaires Compton et les schistes Chattanooga forment l'unité confinée.

Ce système à eaux douces ne semble pas avoir d'influence dans la zone étudiée au niveau du puits D#2 (eaux très salées et insalubres, voir section III-2.). D'autant plus que l'aquifère de Duroche étant artésien, il ne peut guère être chargé depuis le plateau d'Ozark qui montre une élévation moyenne équivalente à celle de la région de D#2. Ce système d'aquifères semble principalement limité au sud-est de la faille de Humboldt. L'hypothèse

d'une recharge de l'aquifère de D#2 depuis l'ouest (Montagnes Rocheuses ; altitude moyenne supérieure à 2500 m) parait de loin la plus probable.

### **I – 3. DONNEES GEOCHIMIQUES PREEXISTANTES**

#### **I - 3.1. SCOTT#1 ET HEINS#1**

Les puits de Heins#1 et Scott#1 ont été forés respectivement en 1981 et 1982. Les données compositionnelles de gaz mesurées de 1982 à 2008 sont représentées [Tableau 1](#) ([Goebel et al., 1984](#) ; [Coveney et al., 1987](#) ; [Vacquand, 2011](#)).

Entre 1982 et 1985, les gaz de Scott#1 et Heins#1 ont montré des rapports molaires  $H_2/N_2$  très variés en fonction du moment d'échantillonnage. Le puits de Scott#1 d'une profondeur de 670 m, montre de 1982 à 1985 des teneurs respectives de 39.0 % à 4.5 % de  $H_2$ , et de 65.0 % à 92.8 % d'azote associé ([Goebel et al., 1984](#) ; [Coveney et al., 1987](#)) ([Tableau 1](#)). Malgré une baisse de la concentration relative de  $H_2$  en juin 1984, les gaz de Scott#1 montrent en 2008 une teneur en  $H_2$  de 18.3 % ([Vacquand, 2011](#)) ([Tableau 1](#)). Concernant le puits de Heins#1 les teneurs en  $H_2$  varient de 24.2 % à 35.1 % de 1983 à 1985 et présentent toujours 24 % en 2008. Ces mesures suggèrent une recharge de  $H_2$  sur 25 ans, impliquant ainsi un processus de génération/migration de ce gaz relativement stable dans le temps.

La forte baisse des teneurs de  $H_2$  observée dans les échantillons de gaz du puits de Scott#1 entre 1984 et 1985, est interprétée par [Coveney et al. \(1987\)](#) comme liée à une opération d'acidification du puits au début 1984 (swabbing). Cette diminution de  $H_2$  dans les gaz pourrait être d'origine naturelle, mais le puits de Heins#1 qui n'a pas subi cette opération conserve un fort pourcentage de  $H_2$  depuis 1982 (> 20 %).

Des traces d'Ar, d'He et de molécules hydrocarbonées sont détectables dans les deux puits. De par leur faible teneur en  $CH_4$  et  $CO_2$ , ces gaz hydrocarbures ne sont pas supposés par les auteurs comme étant d'origine microbienne ([Coveney et al., 1987](#)).

La formation de  $H_2$  lié aux réactions chimiques pouvant se produire sur la paroi du tube métallique des puits et l'eau (de par l'oxydation du casing) est un des premiers mécanismes considérés comme source possible du  $H_2$  observé au Kansas ([Coveney et al., 1987](#)). Or, les gaz de boue de forage issus de huit puits forés dans le Nord-Est du Kansas ont

Well	Sampling date	Source	Mole (%)							Isotopes (‰)					
			He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> *	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Cl	Ar	H <sub>2</sub> O	ΣC1-C5	δ D H <sub>2</sub> <sup>a</sup>	δ D CH <sub>4</sub> <sup>b,13</sup>	δ <sup>13</sup> C CH <sub>4</sub> <sup>c</sup>	δ <sup>15</sup> N N <sub>2</sub> <sup>d</sup>
Scott <sup>1</sup>	12/08/1982	Goeble et al. 1984	-	39.0	2	65.0	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
Scott <sup>1</sup>	26/08/1982	Goeble et al. 1984	-	25.0	11.4	71.0	<0,01	-	-	-	0.04	-	-	-	-
Scott	26/08/1982	Goeble et al. 1984	-	41.0	1.8	58.0	<0,01	-	-	-	0.06	-	-	-	-
Scott <sup>2</sup>	20/09/1982	Goeble et al. 1984	tr	42.6	20.4	32.2	0.3	-	tr	2.07	-	-	-	-	-
Scott <sup>2</sup>	20/09/1982	Goeble et al. 1984	-	56.0	-	41.0	0.9	-	tr	0.92	-	-	-	-	-
Scott	27/06/1983	Goeble et al. 1984	-	33.6	1	64.8	-	-	-	-	-	-796	-	-	-
Scott	27/06/1983	Goeble et al. 1984	<0,1	39.4	0.5	60.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scott	14/09/1983	Goeble et al. 1984	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-740	-	-	-0.2
Scott <sup>3</sup>	12/06/1984	Coveney et al.	0.002	1.4	0.01	96.0	0.002	-	1.1	-	0.002	-	-	-	-
Scott <sup>3</sup>	07/07/1984	Coveney et al.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-836	-	-	-0.2
Scott <sup>4</sup>	20/07/1984	Coveney et al.	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scott <sup>5</sup>	14/06/1985	Coveney et al.	<0.02	4.5	1	92.8	0.5	-	1.1	-	0.01	-818	-	-	-
Scott <sup>6</sup>	juin-08	Vacquand, 2011	0.08	18.3	cor.	75.4	0.02	5.7	n.a.	n.a.	6.241	-775	-423	-31.5	n.a.
well water <sup>7</sup>	02/02/1983											-103	-	-	-13.2
well water <sup>8</sup>	05/01/1985											-120	-	-	-15.6
Heins <sup>1</sup>	07/09/1983	Goeble et al. 1984	0.9	24.2	8.6	75.9	<0,1	0.9	-	-	-	-	-	-	-
Heins <sup>1</sup>	07/09/1983	Goeble et al. 1984	0.81	36.7	3.9	67	<0,1	0.8	-	-	-	-	-	-	-
Heins	22/09/1983	Goeble et al. 1984	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-826	-	-	-0.45
Heins <sup>3</sup>	12/06/1984	Coveney et al.	-	29.5	1.4	63.6	0.03	-	-	<0,006	-	-	-	-	-
Heins <sup>3</sup>	07/07/1984	Coveney et al.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-810	-	-	-0.7
Heins <sup>4</sup>	20/07/1984	Coveney et al.	-	56-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heins <sup>5</sup>	14/06/1985	Coveney et al.	0.06	35.1	4.5	59.5	0.3	0.1	0.7	-	-	-776	-	-	-
Heins	juin-08	Vacquand, 2011	0.20	24.0	cor.	28.8	0.13	46.2	n.a.	n.a.	46.85	-776	-438	-25.0	n.a.

Tableau 1 – Composition (mol%) et isotopie (‰) des puits de Scott#1 et Heins#1. Tableau revu à partir de *Goebel et al., 1984* et *Coveney et al., 1987* avec les données de *Vacquand, 2011*. (1) composition non normalisée à 100 %, reportée comme reçu par le laboratoire d'analyse. (2) Spectrométrie de masse à University of Kansas - Chemistry Department. (3) Géochimie globale, informations transmises par Peter Jenden (GRI Contact 5081-360-0533). (4) Analyses semi-quantitative par spectromètre de masse quadrupole réalisées sur le site du U.S. Geological Survey (Denver). (5) Informations transmises par Ivan Barnes (1985, communication personnelle), moyenne de la composition de 3 analyses pour Heins#1 et de deux analyses du deutérium pour Scott#1. (6) *Vacquand, 2011, cor.* = corrigé de la contamination à l'air. (7) Puits de Scott#1 (Compagnie CFA Oil), formation Mississippian Kinderhook. (\*) Correspond aux quantités de Ar+O<sub>2</sub>. (-) non disponible. (a) Précision ± 10-30 ‰ (b) Précision ± 4 ‰ (c) Précision ± 0.4 ‰ (d) Précision ± 0.5 ‰ (e) Précision ± 0.1 ‰. Pointillés rouges : injection d'acide.

été analysés avant la pose du casing : du H<sub>2</sub> a été détecté dans sept de ces puits (Goebel et al., 1985 ; Coveney et al., 1987). Ces puits ont donc prouvé l'existence de gaz libre contenant du H<sub>2</sub> non associé à des réactions avec le casing (Goebel et al., 1985 ; Coveney et al., 1987). En raison de leur absence d'odeur, ces gaz ont été considérés comme exempts de H<sub>2</sub>S et NH<sub>3</sub>. Les gaz montrant des teneurs en H<sub>2</sub> se trouvaient dans des zones allant de la fin du Précambrien au Pennsylvanien (the Indian Cave Sandstone (Pennsylvanian), siltstone of Kinderhookian age (Mississippian-Devonian) and the Hunton Limestone (Silurian-Devonian)).

Les échantillons collectés dans les puits de Heins#1 et Scott#1, ont montré des valeurs de  $\delta D_{SMOW}$  du H<sub>2</sub> de -796‰ et -825‰. Ces mesures ont été interprétées par les auteurs comme reflétant un équilibre H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 30-35°C (Goebel et al., 1984). La mesure du  $\delta D$  ne reflèterait donc pas forcément le fractionnement lié à la formation de H<sub>2</sub> à partir de l'eau (donc un processus de formation) mais une rééquilibration postérieure du gaz avec l'eau des puits à basse température. Les compositions isotopiques du N<sub>2</sub> mesurées sur les gaz collectés dans les puits de Scott#1 et Heins#1 sont proches de celle du diazote atmosphérique (entre -0.7 et +0.8‰) (Coveney et al., 1987 ; Vacquand, 2011). Ces valeurs ne peuvent pas être considérées comme significativement différentes de la valeur atmosphérique.

### I - 3.2. WILSON#1

Une étude plus récente (Newell et al., 2007) reporte les compositions de gaz du puits Wilson#1, dans le comté de Brown, dans le bassin de Forest City, au nord-est du Kansas. C'est le puits qui pénètre le plus profondément dans les roches du socle à ce jour (sauf pour deux anciens puits forés en 1929) (Newell et al., 2007). Lorsque le puits a été foré à 5385 ft (1641.3 m), soit environ 1 400 pieds (427 m) dans le Précambrien, l'analyse des gaz de la boue de forage en chromatographie à phase gazeuse a soudainement enregistré des niveaux élevés de méthane, d'éthane et de propane. L'étude des compositions des gaz pendant le swabbing du puits montre la même association de gaz que celle trouvée dans les gaz des puits de Scott#1 et Heins#1: 17.2% de H<sub>2</sub>, 1.5% de He, 0.6% de Ar, 34.6% de N<sub>2</sub> et 45.1% de CH<sub>4</sub> (composition corrigée de la contamination par l'atmosphère et du CO<sub>2</sub> pouvant résulter de l'acidification du puits par injection d'acide chlorhydrique et fluorhydrique) (Newell et al., 2007). Peu d'hydrocarbures sont présents : 0.9% de C<sub>2</sub> et 0.02% de C<sub>3</sub>. La signature isotopique de l'hydrogène du H<sub>2</sub> de -789 ‰ rappelle les faibles valeurs déterminées pour le H<sub>2</sub> des gaz des puits de Heins#1 et Scott#1. Les signatures isotopiques du méthane de -57 ‰

pour le carbone et de -362 ‰ pour l'hydrogène suggèrent une production biogénique de ce dernier. Le rapport R/Ra de l'hélium ( $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{sample}} / ^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{atmosphere}}$ ) de 0.0018 indique un gaz d'origine principalement radiogénique et probablement issu de la croûte continentale (Newell et al., 2007).

### I - 3.3. MESURES DE SURFACES

Des mesures de surface du H<sub>2</sub> contenu dans les sols ont été effectuées par le Kansas Geological Survey (Johnsgard, 1988 ; Angino et al., 1990). Le KGS a commencé une étude durant l'été 1985 à proximité des puits de Scott#1 et Heins#1 qui s'est finalement étendue jusqu'à 85 km à l'ouest et jusqu'à plus de 90 km au nord des puits pour finir, à l'automne 1987. L'exploration approfondie des concentrations en H<sub>2</sub> des sols a été réalisée sur une superficie de plus de 7000 km<sup>2</sup> dans le nord-est du Kansas, avec plus de 600 déterminations des teneurs en H<sub>2</sub>, He et CH<sub>4</sub> dans les sols. Occasionnellement, des quantités décelables de méthane ou d'hélium ont été signalées par Angino et al. en 1985 (Angino et al., 1990). Des valeurs anormalement élevées de H<sub>2</sub> dans les gaz de sols ont été identifiées dans la région. La concentration maximale en H<sub>2</sub> rapportée par Angino et al., 1988 est de 6400 ppm. Certaines des concentrations les plus élevées ont été mesurées sur des sites qui semblent être associées à des intersections de linéaments structuraux et certaines semblent même s'étendre le long de certaines de ces structures linéaires visibles en imagerie satellite (Johnsgard, 1988; Angino et al., 1990).

Une comparaison de l'amplitude des teneurs en H<sub>2</sub> des gaz du sol et de leur proximité par rapport à ces supposées fractures ou linéaments structuraux suspectés indique que certains pourraient s'étendre jusqu'à la surface et agir en tant que conduits préférentiels de migration verticale de H<sub>2</sub> libre ou de fluides chargés en gaz. Cependant, l'étude présente un pas d'échantillonnage de gaz du sol trop grossier pour définir avec précision les traces de surface exactes de ces fractures (Johnsgard, 1988). Une relation étroite existe entre la localisation des gabbros de subsurface et les linéaments structuraux du Central-Est du Kansas (Angino et al., 1990). Angino et al. 1990 montre une relation très frappante entre les failles du socle gabbroïque et les manifestations de surface de H<sub>2</sub>. Les valeurs les plus hautes mesurées correspondent bien avec l'anomalie de Bouguer et magnétique associée au système de rift central d'Amérique du Nord (CNARS) et se retrouvent sur des zones comportant des sols

sableux à la surface. L'exploration et l'étude de ces occurrences de gaz de sol montre donc un lien clair avec le MRS et les anomalies géophysiques associées.

### I - 3.4. HYPOTHESES DE FORMATION DU H<sub>2</sub>

Ces résultats ne sont pas suffisants pour tirer des conclusions définitives quant à l'origine du Kansas H<sub>2</sub>. Au vu de la géologie régionale, la production de dihydrogène au Kansas pourrait avoir de nombreuses origines possibles. Différentes hypothèses de production de H<sub>2</sub> sont discutées par [Goebbel et al. \(1984\)](#), [Angino et al. \(1984\)](#) et [Coveney et al. \(1987\)](#). Le H<sub>2</sub>, associée à l'hélium et au diazote, est très appauvri en deutérium et suggère donc un équilibre isotopique avec l'eau à basse température. Des similitudes de composition élémentaire de ces gaz avec ceux trouvés dans les contextes ophiolitiques, ainsi que la présence dans le sous-sol de complexes de roches mafiques, tend à suggérer au premier abord **une production de H<sub>2</sub> via l'oxydation du fer (Fe<sup>2+</sup>) sur de longues échelles de temps**, de manière analogue aux systèmes décrits dans les ophiolites et les dorsales ([Abrajano et al, 1988](#) ; [Charlou & Donval, 1993](#) ; [Kelley et al., 2001](#)). Le fer (Fe<sup>2+</sup>) pourrait également être fourni par les kimberlites se trouvant à 40 km au nord de ces deux puits. Les péridotites en enclaves dans ces kimberlites comportent des figures de serpentinisation et de nombreuses magnétites.

D'autres mécanismes sont également proposés dans la littérature pour expliquer l'origine du H<sub>2</sub> libre dans le contexte intracontinental.

Le **dégazage de fluides primordiaux (mantellique)** qui se seraient ré-équilibrés isotopiquement lors de la migration dans la croûte ([Lawrence & Taviani, 1988](#) ; [Apps & Van de Kamp, 1994](#)) pourrait expliquer la présence de H<sub>2</sub> au Kansas. La présence de Kimberlites datant du crétacé peut conforter cette hypothèse, les intrusions ayant pu fournir des chemins de fractures du manteau jusqu'à la croûte supérieure pour la migration du H<sub>2</sub>.

Le H<sub>2</sub> aurait également pu être formé par **radiolyse de l'eau ou de matière organique** contenu dans les roches ([Lin et al., 2005](#)). Un granite fortement fracturé étant le type de roche caractéristique du socle précambrien au Kansas, il est possible que la circulation d'eau sur ces roches riches en U, K et Th ou la présence de matière organique engendre par désintégration radioactive la production de H<sub>2</sub>.

La sismicité régionale associée à la faille Humboldt existant toujours légèrement, elle pourrait induire de la production de H<sub>2</sub> par **cataclase de molécule d'eau**. En effet du H<sub>2</sub> peut

être produit par le cisaillement de roches silicatées (de microsismicité) en présence d'eau et sous pression (par exemple le long de failles et de linéations) (Kita et al., 1982 ; Sugisaki et al., 1983 ; Sato et al. 1986).

Une autre possibilité est la formation de H<sub>2</sub> à partir de la **maturation thermique ou biologique** (Boone et al, 1989) **de matière organique** présente dans les roches. Cette dernière est présente sous forme de lit de charbon dans certaines formations du mississipien et du pennsylvanien qui constituent la majorité de la colonne sédimentaire et/ou peut exister dans les sédiments précambriens métamorphisés.

La libération et **la lyse de l'eau, de l'ammonium et de la matière organique** contenues dans les roches, **dûes au forage** peut également expliquer la présence de H<sub>2</sub> (Bjornstad et al., 1994 ; Bjerg et al. 1997).

Même si nous ne négligeons pas les autres hypothèses, nous verrons que nous privilégions dans cette étude la synthèse d'hydrogène à partir d'hydrolyse de l'eau via des réactions eau/roche. La réaction de l'eau avec des roches riches en Fe(II) ainsi que la radiolyse sont ici les premiers processus envisagés pour générer le H<sub>2</sub>. Nos travaux de recherches s'intéresseront donc à la recherche d'indices permettant de valider ou d'invalider de tels processus.

## **I – 4. PROBLEMATIQUE ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE**

Cette étude s'appuie principalement sur les résultats de missions de terrains qui nous ont permis de faire des mesures sur place ainsi que des prélèvements de gaz et d'eaux pour des analyses postérieures en laboratoire (Fig.14).

Trois missions de terrains ont été réalisées au cours de cette thèse, d'une durée d'environ 10 jours en novembre 2013, mai 2014 et août 2014.

La collaboration avec le Kansas Geological Survey (KGS), notamment en la personne du Docteur Dave Newell, a été stratégique pour la réalisation de ce projet : accès libre à la carothèque, conduisant à un échantillonnage rapide et efficace des roches des forages préalablement repérés sur les cartes du KGS ; accompagnement et organisation des contacts sur le terrain pour un accès privilégié aux sites... D'autre part, Don Clarke, propriétaire des

puits a été un soutien indéfectible pour encourager nos travaux de recherche sur l'origine du dihydrogène au Kansas (accompagnement, accès aux sites, mise à disposition d'informations, etc...).

Une approche géologique et géochimique des échantillons de gaz, d'eaux et de roches ramenés de chacune des campagnes a donc été entreprise (Fig.14). Elle nous a permis d'essayer de contraindre les différentes composantes du gaz, leur association, leur source, ainsi que leur évolution dans le temps. En parallèle, la chimie de l'eau a été étudiée afin de contraindre sa nature, son origine, ses potentielles interactions avec les roches et son lien avec les gaz dissous. Le développement méthodologique de prélèvement et d'analyse de ces eaux particulières (saumures anoxiques et chargées en particules) a été réalisé avec Didier Jezequel, géochimiste des eaux à l'Institut de physique du Globe de Paris.

L'étude de roches issues de forages de puits pénétrant le socle précambrien au Kansas ainsi que celle de cuttings provenant du forage de D#2, nous a permis d'identifier et caractériser les roches présentes dans le sous-sol à proximité des puits étudiés et de discuter leur relation possible à l'origine du H<sub>2</sub>.

Un travail basé sur la composition et l'isotopie des gaz rares faisant intervenir les équations d'état ainsi que les paramètres pression et température, nous a permis de simuler les composantes du gaz libre et du gaz dissous à différentes étapes de la remontée de l'eau. Diverses hypothèses de mélange et d'origine ont été testées, pour comparer les compositions élémentaires et teneurs en gaz rares calculées par notre modèle avec celles mesurées dans les puits. Ces hypothèses, mises en rapport avec les analyses isotopiques et la composition en gaz rares ainsi que l'analyse des roches, nous ont permis de reconstituer un système de recharge de l'aquifère et la contribution des différentes sources possible concernant les différents éléments du gaz. Des tests expérimentaux d'interactions eau/roche ont été initiés. Ceux-ci ne permettent pas de conclure sur les hypothèses de formation discutées suite à l'étude approfondie des gaz rares mais laisse la place à des perspectives très encourageantes.

Finalement, une synthèse données géologiques/ données géochimiques (gaz, eau et roche) / données expérimentale, nous permet à la fin de ces travaux de thèse de suggérer un modèle conceptuel des processus de génération et de réactivité/préservation du H<sub>2</sub> naturel au Kansas, milieu intra-cratonique.

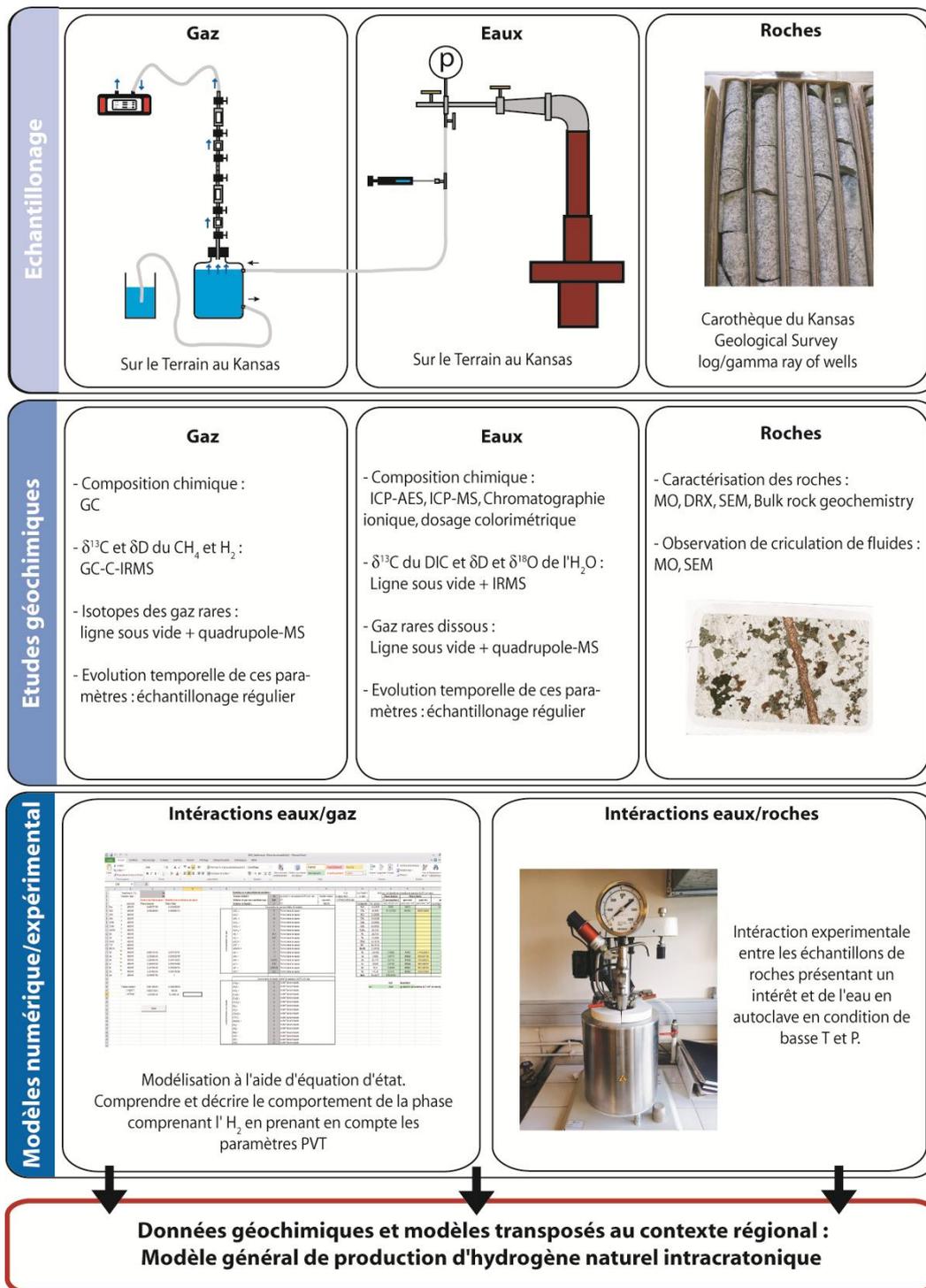


Figure 14 - Organigramme de la stratégie d'étude de la thèse

## **II- METHODES ANALYTIQUES**

Parmi les nombreuses techniques analytiques utilisées au cours de cette étude (Fig.14), on présentera plus particulièrement dans ce chapitre la description du principe et des méthodes de mesure associées à l'analyse des gaz : les gaz rares et leurs isotopes ainsi que les isotopes stables du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. L'analyse des gaz rares et de leurs isotopes apporte un éclairage original dans ce travail.

### **II – 1. TERRAIN**

#### **II- 1.1. MESURES DE SURFACES**

Lors des missions de terrain effectuées en novembre 2013 ainsi qu'en mai 2014, nous avons mesuré les teneurs de H<sub>2</sub> en surface, dans les sols, de trois zones préalablement choisies : (1) le comté de Lane et Scott (chez les « Emhke ») ; (2) sur le terrain comprenant le puits d'étude D#2 ; et (3) le long du transect Est-Ouest traversant l'anomalie magnétique et le MRS.

Le choix du comté de Lane et Scott (sud-ouest du Kansas) s'est basé sur le même principe que celui utilisé sur les des terrains de Russie et de Caroline du Nord présentant des teneurs en H<sub>2</sub> conséquentes dans leur sol (Larin et al., 2014 ; Zgonnik et al., 2015) : la reconnaissance de dépressions circulaires via images satellites.

L'étude de surface concernant les abords du puits de D#2 a pour objectif de préciser si une partie du H<sub>2</sub> ne serait pas retenu en profondeur et diffuserait donc jusqu'à la surface.

Le transect Est-Ouest traverse l'anomalie magnétique et gravimétrique. Il recoupe les zones contenant les « puits à hydrogène » et atteint la faille Humboldt.

Pour ces trois zones d'études, le gaz du sol a été analysé afin de déterminer les concentrations moléculaires de dihydrogène. Les mesures ont été réalisées avec une canne classique constituée d'un simple tube en inox de 1/4 de diamètre, de 50 cm ou de 1.20 m de long, perforé à l'extrémité que l'on place dans la perforation après le retrait du foret. Cette

technique, très simple, présente l'avantage d'être utilisable sur la majorité des sols jusqu'à 1.2 m de profondeur. Cependant la contribution d'azote atmosphérique est importante (volume de la perforation) et contribue à diluer le signal de dihydrogène. Cette canne est reliée à un analyseur de gaz GA 5000 (Geotech) précédé par un filtre à eau. Les mesures de H<sub>2</sub> sont effectuées par voie électrochimique et peuvent être réalisées jusqu'à une concentration maximale de 1100 ppmv. Les concentrations en CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S (ppmv) et O<sub>2</sub> sont mesurées conjointement. Le GA 5000 développé pour les mesures de pollution atmosphérique est adapté à notre application : mesures rapides (1 à 2 minutes d'équilibration) d'un gaz majoritairement composé d'air contenant de faibles quantités de H<sub>2</sub>.

## II – 1.2. PRELEVEMENT DES GAZ

Les gaz associés aux eaux du puits de D#2 ont été échantillonnés au cours de 4 missions de terrain : en mars 2012 (mission effectuée antérieurement au début de la thèse par Valérie Beaumont, Eric Deville, Slava Zgonnick et Daniel Pillot), en novembre 2013, en mai 2014 et en août 2014.

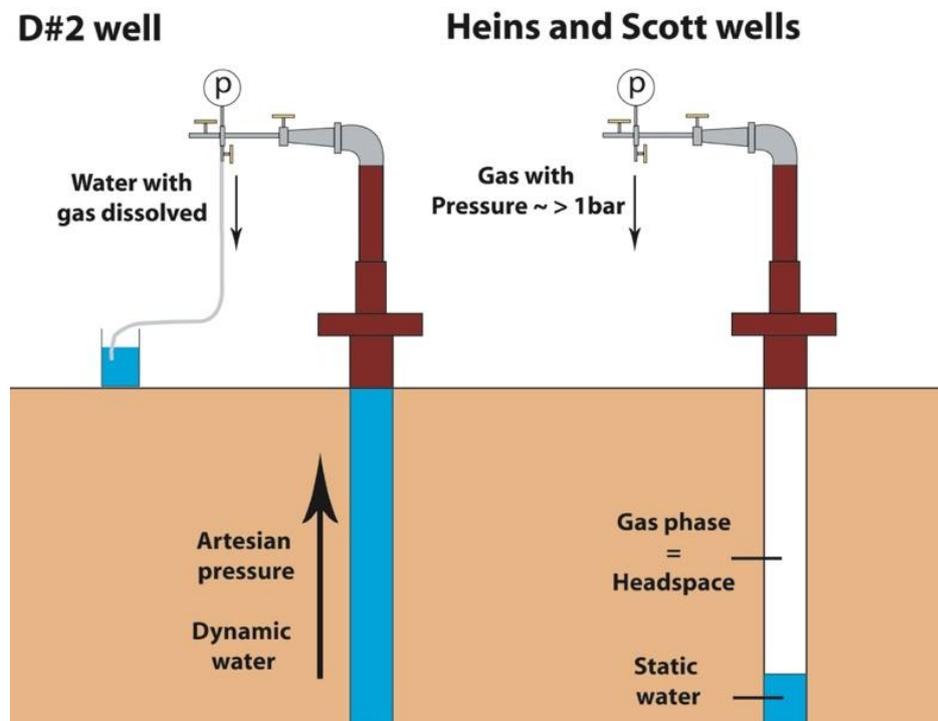


Figure 15 - Schéma de la tête de puits des puits de D#2, et de Scott#1 et Heins#1

Les gaz de Heins#1 ont été prélevés lors de deux missions de terrain : en mars 2012 (mission effectuée antérieurement au début de la thèse par Valérie Beaumont, Eric Deville, Slava Zgonnick et Daniel Pillot) ainsi qu'en août 2014. Le gaz du puits de Scott#1 n'a pas pu être prélevé. Les analyses sur ces deux puits, de gaz prélevés en 2008 par Christèle Vacquand (Vacquand, 2011) ont été utilisées afin de discuter de l'évolution temporelle des gaz de ces puits suivis depuis les années 1980.

Les prélèvements des gaz des puits de Scott#1 et Heins#1 et ceux de D#2 n'ont pas été réalisés de la même manière. Le puits de D#2 produit une eau gazeuse (Fig.15), les gaz associés à cette eau ont été prélevés et séparés de l'eau à l'exutoire grâce au dispositif décrit ci-dessous (II-1.2.2.1). Les puits de Scott#1 et Heins#1 ne produisent pas d'eau, mais présentent une colonne d'eau qui stagne à quelques mètres au-dessous de la surface (Coveney et al., 1987) (Fig.15). Sur ces puits, nous avons échantillonné la phase gaz située au-dessus de cette colonne d'eau (Fig.15). La phase gazeuse des puits de Heins#1 et Scott#1 présente une pression légèrement supérieure à celle de l'atmosphère.

## **II – 1.2.1. LES GAZ DE SCOTT#1 ET HEINS#1**

Les gaz du puits de Scott#1 ont été échantillonnés par Christèle Vacquand en 2008 (Vacquand, 2011). Cet échantillonnage a été réalisé de la même manière que le gaz de Heins#1 en 2008, en mars 2012 ainsi qu'en août 2014.

Un tube en inox préalablement mis sous vide ( $10^{-3}$  mbar) a été connecté directement au tubing de la tête de puits. Le gaz a été échantillonné par détente dans le tube sous vide : le tube a été laissé ouvert sur le tubing quelques minutes pour équilibrage puis a été refermé. La pression de la phase gaz libre étant très proche de celle de l'atmosphère, aucune purge n'a pu être réalisée pour éviter les contaminations. Les gaz ainsi prélevés ont permis la détermination des compositions des majeurs, des gaz rares et des abondances isotopiques

## **II – 1.2.2. LES GAZ D#2**

### **II – 1.2.2.1. LES GAZ EXSOLVES DE D#2**

Le puits de D#2 produit en surface une eau contenant du gaz. Ce gaz a été échantillonné de manière différente lors de la mission de mars 2012 par rapport aux trois missions de terrain suivantes.

En mars 2012, alors que l'eau du puits de D#2 s'écoulait du tubing de la tête de puits jusqu'à dans un seau, les bulles de gaz remontant à la surface du seau ont été collectées dans un exetainer à l'envers, préalablement rempli d'eau. L'exetainer a été fermé sous l'eau.

Lors des missions suivantes, ces bulles de gaz ont été échantillonnées via la mise en place d'une bouteille de dégazage, selon le protocole représenté sur la (Fig.15). L'eau gazeuse, sortant du puits en légère surpression par rapport à l'atmosphère, a été introduite directement dans une bouteille étanche au gaz via un tubing fixé sur le puits. Le contact de l'eau avec l'atmosphère était limité au contenu de la bouteille avant son remplissage. Le gaz s'exsolvait de l'eau et s'accumulait progressivement dans la partie supérieure de la bouteille a été échantillonné dans un tube d'échantillonnage en inox préalablement mis sous vide. L'objectif final était de balayer tout l'air présent dans la bouteille en le remplaçant par l'eau et le gaz du puits. Afin d'échantillonner les gaz sans contamination atmosphérique, plusieurs purges du volume gazeux accumulé dans la bouteille ont été effectuées via l'ouverture du tube inox. Lorsque la bouteille et le tube inox ont été purgés (3 purges), le gaz a été recueilli dans les tubes d'échantillonnage. Le gaz a été balayé puis piégé le gaz avec une pression légèrement supérieure à celle de l'atmosphère afin d'éviter toute pollution atmosphérique par entrée d'air, d'une part, et faciliter les futures analyses en laboratoire, d'autre part. Le gaz a été mis légèrement sous pression dans les tubes en jouant sur l'effet piston du flux d'eau entrant dans la bouteille en maintenant le tubing de sortie de l'eau fermé. Différents volumes ont été expérimentés pour la bouteille de dégazage selon les missions de septembre 2013, mai 2014 et août 2014 de respectivement 9L, 500 mL, 5L.

Des échantillonnages complémentaires dans des « vacutainers » nous ont permis de tripler les prélèvements, et d'avoir ainsi les quantités de gaz nécessaires à toutes les analyses de laboratoire (compositions moléculaires, compositions en gaz rares, compositions isotopiques).

Il faut noter que le temps de production du puits a été différent lors des différentes missions : en mars 2012 et septembre 2013 le puits n'a été produit qu'un jour, en mai 2014 il a été produit 3 jours et en août 2014, 5 jours. Il s'est avéré que le propriétaire du puits avait dans certains cas produit le puits D#2 avant notre arrivée, nous donnant directement accès à l'eau de l'aquifère sédimentaire : ainsi en mars 2012 et en août 2014, nous avons directement eu accès à l'eau de l'aquifère sédimentaire (dans résultats gaz, correspond au type de gaz 2) tandis qu'en septembre 2013 et en mai 2014, le puits, non produit avant notre arrivée, a

produit en premier lieu, l'eau stagnant dans le tubing du puits (dans la partie résultats gaz, nous avons désigné ce gaz comme gaz de type 3).

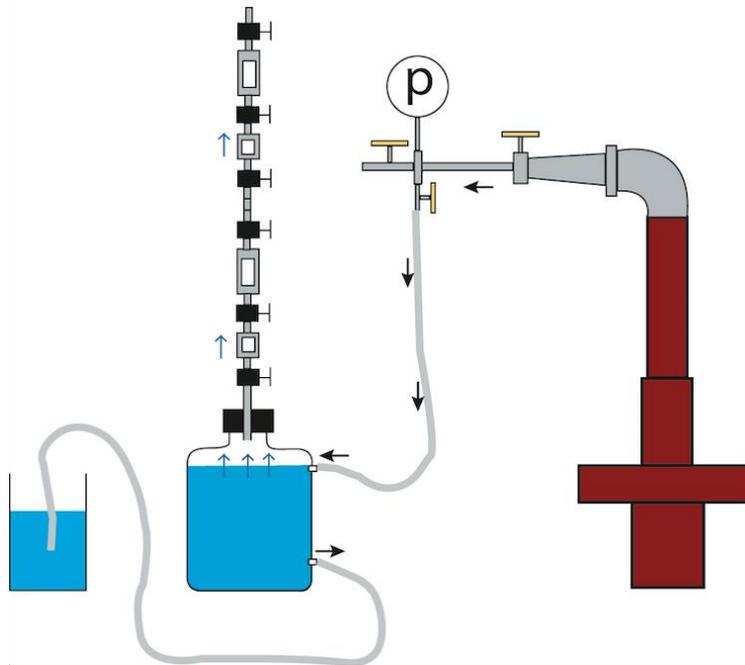


Figure 16 - Méthode d'échantillonnage des gaz de D#2. Flèches noires : flux d'eau ; Flèches bleues : flux de gaz au sein de la bouteille d'échantillonnage et des tubes inox.

#### II – 1.2.2.2. LES GAZ DISSOUS DE L'EAU DE D#2

Afin de vérifier qu'il n'existait pas de fractionnement isotopiquement important entre les gaz prélevés sur le puits D#2 et la fraction gaz dissoute dans l'eau, les eaux de D#2 ont été prélevées dans des tubes inox. Ces tubes, ont été directement connectés au tubing de la tête de puits, en laissant circuler l'eau pendant plusieurs minutes puis fermés. La quantification via ligne sous vide du méthane et de l'azote ainsi que la détermination isotopique respective du  $\delta^{13}\text{C}$  et du  $\delta^{15}\text{N}$  via spectromètre de masse à source gazeuse, a ainsi permis de vérifier que les rapports  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  et les signatures isotopiques sont les mêmes entre gaz libre et gaz dissous.

#### II - 1.3. PRELEVEMENT DES EAUX

En raison du caractère anoxique et de la forte réactivité de nos eaux au contact de l'atmosphère (précipitation de couleur rouille instantanée), les mesures d'alcalinité ainsi que

la teneur et la spéciation du fer dissous ont été réalisées via deux techniques de dosage colorimétrique in situ (Podda & Michard, 1994 ; Viollier et al., 2000).

Des mesures de pH, conductivité, température, salinité et ORP (Oxydo-Reduction Potentiel) ont été réalisées sur les eaux sortant de la bouteille pour les différentes campagnes d'échantillonnage (quand cela a été possible), grâce à un multimètre HI9828 (Hanna instrument).

De l'eau a été prélevée pour des analyses en laboratoire par seringue via un septum mis en place sur le tubing de sortie d'eau du puits (Fig.17). Cette eau a été filtrée et mise directement en tube exetainers<sup>®</sup> afin de minimiser le temps d'exposition à l'air. Chaque prélèvement a été doublé. Plusieurs types d'analyses ont été réalisées (Didier Jezequel IPGP) :

- les teneurs en cations ont été mesurées par ICP-AES. Les exetainers destinés à cette analyse ont été acidifiés à l'aide d'acide nitrique (1mL puis 0,5mL pour août 2014) ;

- les teneurs en anions ont été mesurées par chromatographie ionique ;

- les formes azotées (nitrates, nitrites et ammonium) ont été analysées par colorimétrie en flux segmenté.

- les teneurs en carbone organique dissous (DOC) ont été obtenues via un TOCmètre ;

- la teneur en DIC ainsi que la composition isotopique du carbone du DIC ont été déterminées via extraction à l'acide ( $\text{HPO}_5$ ) puis analyse sur spectromètre de masse à source gazeuse (sous flux d'hélium).

- le  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau a été déterminé via Gas Bench couplé à un spectromètre de masse Delta Plus XP.

- le  $\delta\text{D}$  de l'eau a été déterminée sous forme  $\text{H}_2$  par conversion sous ligne à vide et analyse sur spectromètre de masse à source gazeuse.

La balance ionique, calculée d'après les compositions en éléments majeurs et traces mesurées en laboratoire, peut être comparée à l'alcalinité mesurée in situ. Elle nous assure de la fiabilité de nos prélèvements et nous indique d'éventuelles anomalies liées à la conservation des tubes.

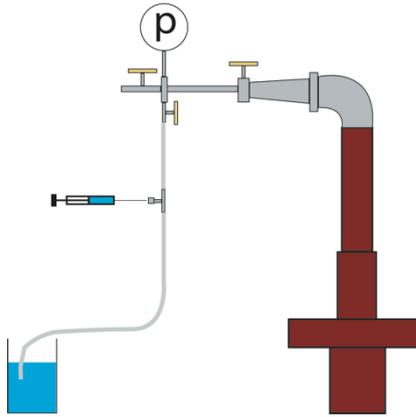


Figure 17 : Méthode d'échantillonnage des eaux

## II – 2. OUTILS ANALYTIQUES

### II – 2.1. LES GAZ RARES

#### II – 2.1.1. PRINCIPES

Les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe et Rn) sont classés dans la dernière colonne de la table de Mendeleïev (groupe 8). Leur couche électronique externe remplie en totalité implique qu'ils sont chimiquement stables et inertes sous la forme de composés monoatomiques. Cette caractéristique importante permet à leurs compositions élémentaires primordiales et isotopiques sur Terre d'être déterminées sans avoir à tenir compte des complexités supplémentaires d'influences chimiques ou biologiques, ce qui les différencie nettement d'autres éléments très volatils tels que C, N, H. Les variations des ratios élémentaires ou isotopiques des gaz rares peuvent refléter des processus physiques tels que la diffusion, l'adsorption, le dégazage/la solubilisation ou des effets de radioactivité naturelle. Ils constituent donc des traceurs conservatifs de choix des processus physiques tandis que leur faible teneur fait qu'ils ne perturbent pas les systèmes étudiés, ne migrant pas sous forme de phase séparée mais en traces dans les fluides.

Ce sont des outils particulièrement intéressants pour l'étude des sources et des mouvements des fluides.

Les gaz rares sur Terre ont deux origines principales. Une partie provient de la nucléosynthèse et a été emprisonnée lors du processus d'accrétion terrestre : ces gaz sont qualifiés de primitifs, fossiles, juvéniles ou primordiaux (Ozima & Podosek, 2002) et sont issus de deux composantes : une composante solaire due à l'irradiation par le vent solaire et une composante terrestre que l'on retrouve aussi dans les chondrites et qui est enrichie en gaz lourds. Celle-ci est généralement considérée comme étant à l'origine des composés volatils terrestres (Pinti & Marty, 1995).

Une autre partie des gaz rares radiogéniques et nucléogéniques est produite dans la croûte terrestre.

Une troisième origine est possible : les réactions nucléaires de spallation (composante cosmogénique).

L'ensemble des gaz rares primitifs et des isotopes radiogéniques et nucléogéniques produits avant l'accrétion constitue la composante initiale en gaz rares de la Terre (Ballentine, et al., 2002 ; Ozima & Podosek, 2002). La différenciation de la Terre en manteau et croûte continentale ainsi que le dégazage et les processus appauvrissant l'atmosphère primitive ont aboutis à la création de réservoirs bien distincts en termes de composition élémentaire et isotopique des gaz rares. Il s'agit du manteau, de la croûte et de l'atmosphère, qui ont évolué différemment à partir de la composante initiale terrestre, intégrant également les gaz rares produits dans la croûte (roches sédimentaires ou socle cristallin) par les radioéléments U, Th, et K et par nucléosynthèse (Ballentine et al., 1991 ; Pinti & Marty, 1995 ; Castro et al., 1998 ; Ballentine & Sherwood-Lollar, 2002 ; Battani et al., 2010 ; Moreira, 2013).

La composition isotopique et les variations des rapports élémentaires (ou spectres d'abondance) des gaz rares dans les fluides crustaux donnent donc respectivement des informations sur l'origine des fluides et les processus physiques de fractionnement qui se sont produits depuis leur genèse jusqu'à leur accumulation (Ballentine & O'Nions, 1994 ; Battani et al., 2000 ; Torgersen & Kennedy, 1999). Ces compositions reflètent également les transferts et interactions entre différents fluides et permettent de les quantifier, ainsi que d'obtenir des informations de cinétique puisque les processus tels que la solubilisation et la diffusion modifient la composition élémentaire (Ballentine et al., 2002). En résumé, les fluides en question peuvent contenir des gaz rares crustaux, mais aussi des gaz rares atmosphériques, introduits dans des eaux de sédimentation ou des eaux souterraines qui se sont équilibrées au contact de l'atmosphère au niveau de la zone de recharge (Battani et al.,

2000 ; Bosch & Mazor, 1988) mais aussi des gaz rares mantelliques, introduits lors de la fusion partielle en contexte d'extension crustale (Ballentine & O'Nions, 1994 ; Battani et al., 2000 ; Elliott, et al., 1993 ; Oxburgh et al., 1986).

Les mécanismes de production des gaz rares dans la croûte et le manteau et les indications que les rapports isotopiques des différents gaz rares nous fournissent des indications quant à leurs origines. En effet, les gaz rares possèdent de nombreux isotopes, à la fois radiogéniques et stables. Les gaz rares radiogéniques sont produits par 2 types de désintégration radioactive : celle de type  $\alpha$  ou  $\beta$ . Une désintégration  $\alpha$  émet une particule  $\alpha$ , c'est-à-dire un noyau d'hélium (2 protons et 2 neutrons) qui par la suite peut se recombinaison avec deux électrons pour former un atome  $^4\text{He}$ . Une désintégration  $\beta^-$  quant à elle émet un électron et une désintégration  $\beta^+$  émet un positron. Ainsi l' $^4\text{He}$  est principalement formé dans la croûte et provient principalement des chaînes de désintégration  $\alpha$  de l' $^{238,235}\text{U}$  et du  $^{232}\text{Th}$  et du Sm qui après des émissions successives atteignent l'état stable du Pb (Moreira, 2013 ; Porcelli et al., 2002). Il existe une relation de proportionnalité directe entre de la production d' $^4\text{He}$  et la concentration des radioéléments dans la croûte (Ballentine & Burnard, 2002). De même, la production d' $^{40}\text{Ar}$  est dominée par la décroissance de  $^{40}\text{K}$  et est par conséquent directement proportionnelle à la concentration de K.

Des réactions nucléaires ont également lieu lorsque des particules  $\alpha$  ou des neutrons entrent en collision avec des noyaux stables, provoquant dans le premier cas l'émission d'un neutron et dans le second cas l'émission d'une particule  $\alpha$ . Ces réactions sont respectivement de type  $(\alpha, n)$  et  $(n, \alpha)$ .

La production de  $^3\text{He}$  dans la croûte est dominée par une réaction de type  $(n, \alpha)$  avec  $^6\text{Li}$  (Ballentine & Burnard, 2002).

Les isotopes du Ne produits dans la croûte le sont entièrement par des processus nucléogéniques à partir d'atome d'O pour le  $^{20,21}\text{Ne}$ , de Mg pour le  $^{21,22}\text{Ne}$ , F pour le  $^{22}\text{Ne}$ , de Na pour le  $^{20}\text{Ne}$  (Yatsevich & Honda, 1997).

Dans le manteau, une part importante du  $^{21}\text{Ne}$  (3.57%) et  $^{22}\text{Ne}$  (65.35%) est produite par des réactions  $(n, \alpha)$  du Mg.

L'argon 36 est produit en quantités négligeables par rapport à celui, atmosphérique, introduit dans les eaux souterraines. Le principal processus est une désintégration  $\beta$  de  $^{36}\text{Cl}$  (Ballentine & Burnard, 2002). L'argon 38 quant à lui résulte d'une réaction  $(\alpha, p)$  à partir du

$^{35}\text{Cl}$  et peut être également considéré comme négligeable par rapport à la composante d'origine atmosphérique.

La fission spontanée de  $^{238}\text{U}$  produit des isotopes du Xe et du Kr, mais en quantités négligeables pour ce dernier (Porcelli et al., 2002).

Les différents réservoirs terrestres (le manteau supérieur, le manteau inférieur, la croûte continentale et l'atmosphère) se distinguent en termes de contenu et de proportions relatives en gaz rares : cette différenciation s'est faite par le dégazage du manteau supérieur et l'extraction continentale ainsi que la production des radio-isotopes.

Les gaz rares atmosphériques sont un mélange de gaz rares primordiaux et radiogéniques, en traces sauf l'argon (presque 1%) résultant du dégazage de la croûte et du manteau supérieur. La composition atmosphérique est le standard majeur de la géochimie des gaz rares.

L'hélium est présent à hauteur de 5.24 ppm. Il s'échappe continuellement de l'atmosphère, n'étant pas retenu par le champ gravitationnel terrestre (contrairement aux autres gaz rares). La concentration en hélium relativement faible dans ce réservoir permet de distinguer facilement des gaz rares issus de réservoirs géochimiques plus profonds. Du point de vue isotopique, le rapport  $R = \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$  atmosphérique est de  $1,384 \cdot 10^{-6}$  (Mamyrin & Tolstikhin, 1984) et est noté  $R_a$ . Un échantillon gazeux est caractérisé par son rapport  $R/R_a$ . Les isotopes de l'hélium dans l'atmosphère proviennent du dégazage de la croûte et du manteau supérieur ainsi que des réactions de spallation dans la haute atmosphère qui produisent de l' $^3\text{He}$  cosmogénique. Il résulte de cela que le rapport  $R/R_a$  varie fortement entre les différents réservoirs terrestres. Les sources mantelliques ont un  $R/R_a \gg 1$ , reflétant un héritage d' $^3\text{He}$  primordial (formation de la Terre).

Une source crustale aura un  $R/R_a \ll 1$ , reflétant la nature « dégazée » de la croûte (qui est le produit de la fusion du manteau), et sa forte teneur en éléments radioactifs pères de l' $^4\text{He}$  (U, Th, Sm). Le rapport isotopique de l'He ne se fractionne pas lors des processus de fusion/cristallisation, ce qui fait donc de cet élément un bon traceur de source.

Le néon atmosphérique est caractérisé par des rapports isotopiques de  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9.8$  et  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.0290$  (Eberhardt et al., 1965).

L'argon quant à lui se distingue par une teneur forte dans l'atmosphère par rapport aux autres gaz.  $^{40}\text{Ar}$  (99,6%) est produit par désintégration radioactive de  $^{40}\text{K}$ . Les rapports isotopiques atmosphériques de l'argon valent :  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$   $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 0.1880$ . Ce

dernier rapport est considéré comme étant identique à celui du manteau car aucune réaction nucléaire ne peut le modifier. L'  $^{40}\text{Ar}$  primordial représente seulement  $\sim 0.1\%$  la quantité d'  $^{40}\text{Ar}$  actuelle de la Terre et peut être négligé dans le budget de l'argon radiogénique (Moreira, 2013).

La croûte continentale s'est formée par refroidissement du manteau primitif. La croûte continentale est fortement enrichie en  $^4\text{He}$  (radiogénique),  $^{40}\text{Ar}^*$  (radiogénique),  $^{21}\text{Ne}$  (nucléogénique) par rapport aux valeurs atmosphériques car l'extraction l'a enrichie en éléments incompatibles (U, Th, K) aux dépens du manteau. Il existe, en revanche, une importante variabilité interne dans ces compositions due à une répartition non homogène des radioéléments. Cela ne semble pas influencer notablement le rapport de l'hélium. Celui-ci est caractérisé par un rapport  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.3 \times 10^{-8}$  (Gerling, Mamyrin, Tolstikhin, & Yaklovleva, 1971), pour un R/Ra = 0.01 à 0.05 (Ozima & Podosek, 2002). On en conclut que de l' $^3\text{He}$  nucléogénique est produit en même temps que l' $^4\text{He}$  radiogénique puisque leur rapport reste constant.

La production du néon dans la croûte est presque entièrement liée à des réactions nucléaires sur les noyaux Mg, F et O (Wetherill, 1954). La valeur moyenne de  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 3.52$  mais on observe de grandes disparités selon l'environnement minéral (Kennedy, Hiyagon, & Reynolds, 1990).

L'argon crustal est caractérisé par un rapport  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  qui peut varier considérablement, étant dépendant de la lithologie. Le rapport de production  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  est de 3.09 dans la croûte inférieure, 5.79 dans la moyenne et 6.0 dans la supérieure. Le rapport de production moyen est de 5.7 ; il est en outre sensible à la libération thermique des isotopes de leurs sites minéralogiques respectifs. Du krypton et du xénon fissionogéniques peuvent être mis en évidence dans des régions riches en U. (Drescher et al., 1998).

Les roches volcaniques sous-marines présentent l'intérêt d'avoir de relativement fortes concentrations en gaz rares mantelliques piégés et sont potentiellement exemptes du problème de contamination atmosphérique, par opposition aux épanchements volcaniques continentaux. Elles sont ainsi le miroir du processus de dégazage du manteau à l'origine de la formation de l'atmosphère.

L'hélium mantellique présente un rapport  $^4\text{He}/^3\text{He}$ , dans les MORB (magmatisme basaltique associé au ride océanique) de  $90000 \pm 10000$  ce qui correspond à un R/Ra =  $8 \pm 1$ . Cette valeur est attribuée à la valeur moyenne du manteau supérieur qui est considéré comme

étant fortement dégazé (MORB). En revanche, l'hélium mantellique dans les OIB (magmatisme de point chaud) présente un rapport  $^4\text{He}/^3\text{He}$  de 16800 à plus de 160000 (R/Ra de 4 à 42.9) et est attribué aux valeurs retrouvés au sein du manteau inférieur, pas ou faiblement, dégazé (Allegre et al., 1983 ; Kaneoka & Takaoka, 1985 ; O'Nions & Oxburgh, 1988 ; Staudacher et al., 1989 ; Farley et al., 1992 ; Hanan & Graham, 1996).

Le néon du manteau supérieur est caractérisé par un rapport  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  de 13.8 et  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  de 0.07 (Sarda et al. 1988). Placés dans un diagramme  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  vs  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ , tous les échantillons de MORB sont alignés suivant une droite entre les réservoirs des MORB et l'atmosphère. Par contre, un enrichissement en  $^{21}\text{Ne}$  peut être apporté par les réactions nucléaires (Marty et al., 2006).

Un fort rapport  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  dans le manteau supérieur serait induit par la combinaison d'une perte de  $^{36}\text{Ar}$  vers l'atmosphère et d'une production radiogénique de  $^{40}\text{Ar}$ . Le rapport limite pour  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  serait de 44000 et pour  $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$  inférieur à 8.2 (Moreira et al., 1998).

Un excès de  $^{129}\text{Xe}$  dans le manteau proviendrait de la production par radioactivité éteinte de  $^{129}\text{I}$  et le dégazage précoce du manteau (<170 Ma) dans l'histoire de la Terre (Porcelli & Wasserburg, 1995).

## II – 2.1.2. METHODE ANALYTIQUES

L'analyse des concentrations et des rapports isotopiques des gaz rares est réalisée via une ligne de purification couplée à deux spectromètres de masse à IFP Energies nouvelles (Fig.18). Cette ligne de purification sous ultravide a été conçue afin d'analyser quantitativement les gaz rares (Hélium, Néon, Argon, Krypton et Xénon) et de mesurer leurs rapports isotopiques. La purification consiste à retenir les composés autres que les gaz rares présents dans les échantillons tels que l'azote, le méthane ou l'hydrogène sur trois pièges contenant des principes actifs : les réacteurs à mousse de titane, les « getters » en Zirconium-Aluminium et les pièges cryogéniques à charbon actif. Le spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer Vacuum Hi-Quad) permet une mesure rapide de la composition élémentaire des gaz rares et le spectromètre de masse à secteur magnétique (type VG 5400) permet de mesurer avec une meilleure sensibilité les gaz rares légers (He, Ne) ainsi que leurs isotopes respectifs.

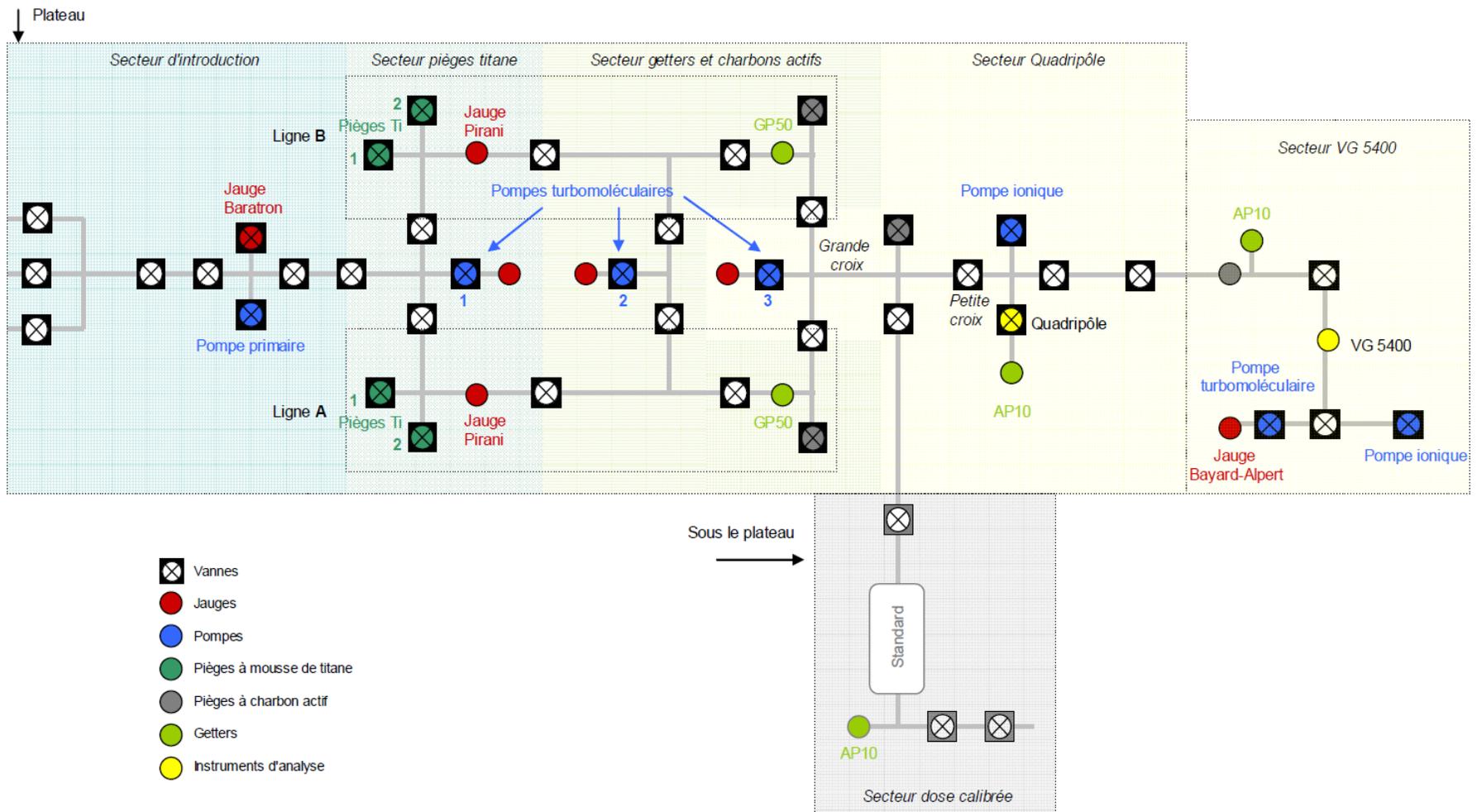


Figure 18 – Schéma de la ligne de purification des gaz rares couplée au quadripôle et au secteur VG

La ligne ultravide se décompose en trois grands secteurs : introduction, purification et analyse. Le secteur d'introduction comprend le raccord des échantillons ainsi que la zone d'ajustement de la pression d'introduction du gaz. Le secteur de purification est divisé en deux lignes parallèles et symétriques, permettant de purifier deux échantillons en même temps. Chacune des deux lignes de purification est composée de deux fours à mousse de titane, d'un « getter » GP50, d'un piège cryogénique à charbon actif ainsi que d'une jauge Pirani. Enfin, le secteur d'analyse se situe à la fin des lignes de purification, là où elles se rejoignent, et comprend deux pièges cryogéniques à charbon actif et les spectromètres de masse.

## II – 2.2. LES ISOTOPES STABLES

### II – 2.2.1. PRINCIPES

Les isotopes stables sont les différentes formes d'un élément stable au cours du temps. Ils partagent les mêmes propriétés chimiques, mais diffèrent par leur nombre de neutrons ce qui leur confère des masses distinctes. La différence de masse entre les isotopes induit des comportements différents lors des processus physico-chimiques. La sélection préférentielle d'un isotope par rapport à l'autre induit une modification de la répartition des isotopes entre les différents réservoirs. C'est ce qu'on appelle le fractionnement isotopique. Plusieurs processus peuvent engendrer un fractionnement isotopique : les processus physiques, les processus chimiques et les processus biologiques. Des fractionnements thermodynamiques ou cinétiques sont associés à ces différents processus.

Dans l'étude des fluides dans la croûte terrestre et les bassins sédimentaires, la mesure des rapports des isotopes stables d'éléments légers comme le carbone, l'oxygène, le soufre, l'hydrogène ou encore l'azote fournit des éléments d'informations critiques quant à l'origine de ces éléments (sources ou réservoirs) et les processus post génétiques qui ont pu les affecter. Les isotopes de l'hydrogène, du carbone ainsi que ceux de l'azote seront principalement étudiés dans ce travail.

Les rapports d'abondance isotopique des isotopes stables de l'hydrogène, du carbone et de l'azote sont définis respectivement par les rapports  $R = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}$  ou  $\text{D}/\text{H}$ ,  $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ,  $R = {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ . Compte tenu des faibles variations isotopiques naturelles, on utilise généralement la notation  $\delta X$  ( $X$ =élément) en ‰ :  $\delta X = (R_{\text{ECH}} - R_{\text{REF}})/R_{\text{REF}} * 1000$

En fonction des éléments, différentes références sont utilisées : le SMOW (Standard Mean Ocean Water) étant la référence internationale utilisée pour l'hydrogène, le PDB (Pee Dee Belemnite, Formation de Pee Dee en Caroline du Sud) pour le carbone et l'air pour l'azote.

## II – 2.2.2. APPLICATIONS

### II – 2.2.2.1. LE CARBONE ET LE DIHYDROGENE

Pour le méthane, la signature isotopique permet de distinguer entre gaz d'origine bactérienne ou thermogénique. Le dernier est généré par la décomposition thermique de matière organique lors de l'enfouissement des sédiments, sous l'effet de la température tandis que le CH<sub>4</sub> biologique peut être produit par des microorganismes méthanogènes, à plus faible profondeur. Enfin des processus inorganiques tels que des réactions de type Fischer-Tropsch (FTT) peuvent à partir du CO ou du CO<sub>2</sub> en présence de H<sub>2</sub> produire du méthane et des hydrocarbures à plus longue chaîne, sous catalyse par du fer ou de l'oxyde de fer.

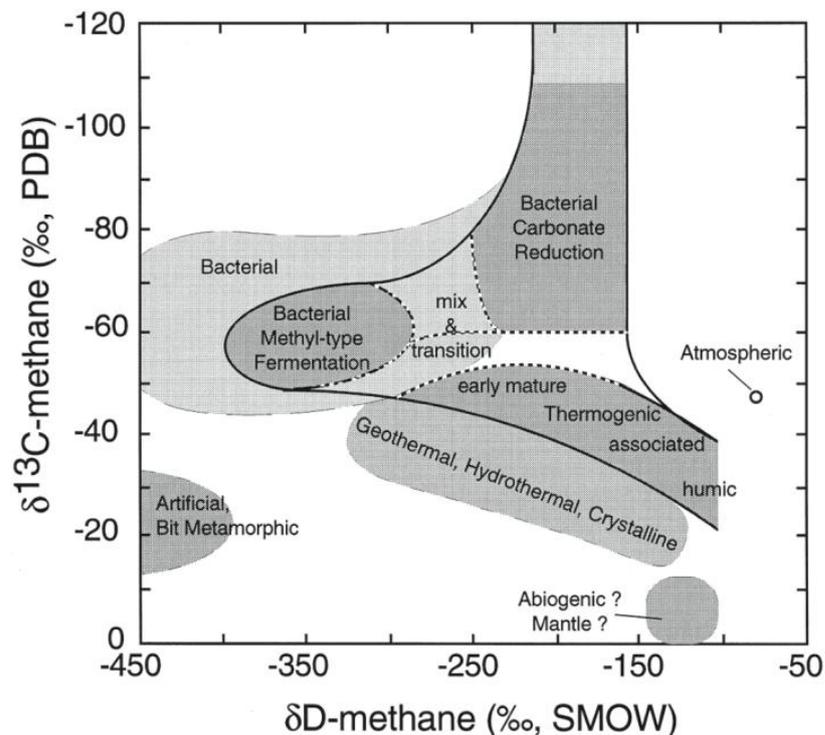


Figure 19 : Distinction des différentes origines possibles du méthane dans un diagramme  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta\text{D}$  (Whiticar, 1999)

Des modèles ou diagrammes largement utilisés permettent de définir une classification des origines du méthane (Bernard et al., 1976 ; Prinzhofer et al., 2000 ; Schoell, 1983, 1988 ;

Sherwood-Lollar et al., 2006 ; Whiticar et al., 1986 ; Zhang & Krooss, 2001). Une signature de gaz dit « léger », c'est-à-dire caractérisé par des valeurs de  $\delta^{13}\text{C} < -50\text{‰}$  indique a priori une origine bactérienne (Whiticar et al., 1986) tandis qu'un gaz plus « lourd » est très probablement thermogénique. En effet, le craquage thermique induit un fractionnement plus faible que la réaction métabolique bactérienne ; le méthane formé a donc une signature isotopique proche de celle de la matière organique (entre -25‰ et -30‰). On notera que le craquage produit aussi de l'éthane, du propane et du butane en concentrations bien supérieures à celles du gaz bactérien, ce qui donne une indication supplémentaire (cette proportion des hydrocarbures autres que le méthane définit la « sécheresse » d'un gaz et est utilisée entre autres dans le diagramme de Bernard qui fait également la distinction entre gaz thermogénique et bactérien (Bernard et al., 1976). L'isotopie de l'hydrogène du méthane permet de mieux contraindre ces origines (Whiticar, 1999) (Fig.19).

L'isotopie permet également de déterminer la maturité d'un gaz. Celle-ci se définit de la manière suivante : une première phase de génération du gaz à partir du kérogène constitue le craquage primaire, suivi du craquage des éléments lourds de type NSO (résines et asphaltènes). Puis vient le craquage secondaire de l'huile ainsi que celui du gaz, celui-ci devenant de plus en plus sec.

Enfin il peut exister un craquage tardif du kérogène, produisant du  $\text{CH}_4$  (Lorant et al., 1998; Prinzhofer et al., 2000; Rooney et al., 1995).

En plus des effets de la source du gaz et des mécanismes de génération, la signature isotopique peut également refléter les effets de la migration du gaz et des fractionnements associés, ceux-ci pouvant être relativement importants: en particulier  $> 5\text{‰}$  pour de la migration de méthane (détermination expérimentale et études de cas géologiques; Prinzhofer & Huc, 1995 ; Prinzhofer & Pernaton, 1997 ; Prinzhofer & Battani, 2003) ainsi que les directions et distances de migration depuis la zone de genèse ou hors du réservoir (migration tertiaire ou dysmigration; Pernaton et al., 1996 ; Prinzhofer & Pernaton, 1997 ; Krooss et al., 1998 ; Prinzhofer et al., 2000). Ces phénomènes post-génétiques brouillent les signatures caractéristiques des sources, les processus diffusifs allégeant le gaz et le rapprochant donc d'une signature bactérienne (Prinzhofer & Pernaton, 1997), tandis qu'à l'inverse, l'oxydation biologique d'un gaz lui-même biologique peut engendrer un gaz résiduel présentant une signature thermogénique (Prinzhofer & Pernaton, 1997). Cela ne fait toutefois pas l'unanimité, certains auteurs ayant au contraire établi que la migration n'avait pas d'effet

notable sur le  $\delta^{13}\text{C}$  du méthane (Fuex, 1980). Enfin, d'autres ont montré qu'il pouvait y avoir soit enrichissement soit appauvrissement en  $^{13}\text{C}$ , en fonction du mécanisme de migration et des propriétés du milieu (Galimov, 1967 ; Gunter, 1971 ; Lebedev & Syngayevskij, 2010). Selon Fuex (1980), la seule cause de fractionnement serait celle liée à une différence de solubilité des différentes espèces isotopiques dans l'eau, alors que Pernaton et al. (1996) ont établi expérimentalement qu'à l'équilibre il n'existait aucune différence mesurable de  $\delta^{13}\text{C}$  du méthane en phase gaz et en solution dans l'eau. On peut aussi interpréter les signatures isotopiques des différents hydrocarbures d'un mélange en termes de biodégradation. En effet, celle-ci altère plutôt les C3 et nC4 alors qu'un stress thermique altère plutôt les iC4 (notation pour les isomères des alcanes : n correspondant à une chaîne linéaire, i correspondant à une structure en y ou à embranchement, engendrant des propriétés différentes ; James & Burns, 1984).

Une autre utilisation des rapports isotopiques est celle des géothermomètres. Etablis théoriquement (Bottinga, 1969 ; Richet et al., 1977) et vérifiés expérimentalement (Horibe & Craig, 1995 ; Suess, 1948), ceux-ci permettent à partir du  $\delta\text{D}$  de  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$  ou de  $\text{CH}_4-\text{H}_2$  de déterminer une température de formation à l'équilibre pour le gaz étudié.

## II – 2.2.2.2. LE DIAZOTE

Le rapport isotopique de l'azote peut être un indicateur de source de molécules azotées. Le plus grand réservoir d'azote sur terre est constitué par le  $\text{N}_2$  contenu dans l'atmosphère, dont le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}} = 0\text{‰}$ .

Les études du  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates et de la matière organique contenu dans les sédiments modernes depuis les cinquante dernières années ont suggérés que : (i) dans les bassins anoxiques et les plateformes continentale, le  $\delta^{15}\text{N}$  des producteurs primaires est transmis aux sédiments, (ii) la valeur du  $\delta^{15}\text{N}$  des producteurs primaires reflète typiquement le  $\delta^{15}\text{N}$  du N assimilé, (iii) la spéciation et le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote biodisponible à la surface des océans dépend principalement des processus dominant dans le cycle (Peters et al., 1978 ; Altabet, 2007 ; Somes et al., 2010 ; Tesdal et al., 2013 ; Ader et al., 2016).

Le stockage de l'azote dans la croûte et les sédiments se fait donc par la médiation de l'activité biologique. Les valeurs actuelles de  $\delta^{15}\text{N}$  de la matière organique contenu dans les

sédiments, issue des producteurs primaires, peuvent être affectées par trois processus principaux : la fixation biologique qui permet d'introduire l'azote dans le cycle biologique et terrestre, et la dénitrification et l'anammox qui induisent un retour de l'azote vers l'atmosphère (Wada, et al., 1975 ; Brunner et al., 2013). La fixation biologique ne produit pas de fractionnement isotopique significatif entre l'azote atmosphérique et l'azote organique (Wada et al., 1975 ; Minagawa & Wada, 1986). En revanche la dénitrification et l'anammox enrichissent les nitrates résiduels en  $^{15}\text{N}$  (Cline & Kaplan, 1975 ; Marriotti et al., 1981 ; Brunner et al., 2013). La conséquence directe de ces processus est que les nitrates et l'ammonium présents dans les sédiments possèdent une valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  généralement positive (+0 à +10‰) (Sweeney et al., 1978 ; Boyd et al. 1993 ; Beaumont & Robert, 1999 ; Busigny & Bebout, 2013). Peter et al. (1978) reporte une valeur moyenne du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote organique contenu dans les dépôts sédimentaires marins récents de  $+ 6.1 \pm 1.8 \text{ ‰}$ .

L'azote organique sédimentaire peut subir au cours de la diagénèse des modifications qui vont engendrer une variation de la quantité d'azote et de sa composition isotopique dans la roche. Lors de la diagénèse précoce, une partie de l'azote organique est reminéralisé par les microorganismes et peut être directement réincorporé dans les minéraux argileux sous forme de  $\text{NH}_4^+$  (Kemp and Mudrochova, 1972 ; Muller, 1977). Malgré un degré de minéralisation et un taux fixation de  $\text{NH}_4^+$  dans les argiles variables, la composition isotopique du bulk sédimentaire reste relativement constante avec la profondeur dans la plupart des sédiments étudié jusqu'à présent (Freudenthal et al., 2001 ; Prokopenko et al., 2006a, b, c ; Kohzu et al., 2011 ; Yamaguchi et al., 2010). Les nitrates organiques sont donc incorporés aux phyllosilicates sous forme d'ions ammoniums en se substituant aux ions potassium. A l'issu, ces ions sont localisés essentiellement dans les micas et les feldspaths potassiques.

Deux processus post-dépôt peuvent expliquer une composition isotopique de l'azote dans les roches positive, nettement supérieure à celle de l'azote organique dans les roches sédimentaires : (1) la réaction d'anammox qui oxyde le  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{N}_2$  grâce au  $\text{NO}_2^-$  présent dans des environnements sédimentaires anoxiques proche de l'OMZ (Oxygen minimum zones) (Kuypers et al., 2005 ; Prokopenko et al., 2013 ; Ader et al., 2016) ou (2) la dévolatilisation du  $\text{NH}_4^+$ -fixé suite au métamorphisme de roches contenant des minéraux potassiques (Juster et al., 1987 ; Daniels and Altaner, 1990,1993 ; Sucha et al., 1994 ; Mingram et al., 2005 ; Ader et al., 2016).

Dans certains environnements de dépôt sédimentaires, à proximité de zone de minimum d'oxygène (OMZ), le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$  atteint des valeurs dans les eaux interstitielles de + 12 ‰ en profondeur à + 20 ‰ près de l'interface eau/sédiments (Prokopenko et al., 2006a). Ce phénomène est expliqué par le fait que certains micro-organismes transportent activement du  $\text{NO}_3^-$  d'un milieu dysoxique, aux eaux anoxiques situées dans la première dizaine de centimètres de sédiments riches en  $\text{NH}_4^+$  (Prokopenko et al., 2013). Le  $\text{NO}_3^-$  est alors réduit en  $\text{NO}_2^-$ , qui est ensuite consommé au cours des réactions anaérobies d'anammox afin d'oxyder le  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{N}_2$  (Kuypers et al., 2005). Les réactions d'anammox enrichissent fortement le résidu de  $\text{NH}_4^+$  en  $^{15}\text{N}$  (Brunner et al., 2013). Le  $\text{NH}_4^+$  fixé dans les minéraux argileux n'est parfois pas dans des proportions assez élevées pour changer le  $\delta^{15}\text{N}$  des sédiments mais il arrive, particulièrement à un intervalle du Protérozoïque, que les conditions soient favorables à ce phénomène et qu'il s'exprime par un enrichissement diagénétique fort en  $^{15}\text{N}$ . Ce phénomène observé principalement dans les milieux marins, produit du  $\text{N}_2$  dans une histoire relativement précoce du dépôt sédimentaire.

Le  $\delta^{15}\text{N}$  des roches sédimentaires peut également être modifié post dépôt. Lors du métasomatisme, l'azote stocké dans les minéraux peut être libéré sous forme  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4$  et s'échapper du système via migration dans les fluides ou être retenu dans la roche par via leur incorporation au sein des minéraux potassiques (substitution de  $\text{K}^+$ ) (Juster et al., 1987 ; Daniels & Altaner, 1990, 1993 ; Sucha et al., 1994 ; Mingram et al., 2005). Lors du métamorphisme, l'azote fixé dans le minéral est partiellement dévolatilisé, générant un  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$  plus léger isotopiquement. Ce dernier provoque, lorsqu'il migre hors de la roche, une diminution des quantités d'azote dans la roche, ainsi qu'une augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote résiduel dans les roches (Bebout & Fogel, 1992 ; Bebout et al., 1999 ; Svensen et al., 2008 ; Mingram et al., 2005). Le résultat de la dévolatilisation de l'azote est que sa composition isotopique suit une tendance de type distillation de Rayleigh avec un effet isotopique plus important, plus le grade métamorphique est important. Il se peut parfois que cette dévolatilisation soit minimale et n'induisse pas de fractionnement sur le  $\delta^{15}\text{N}$  de la roche malgré un grade de métamorphisme éclogitique et granulitique (Busigny et al., 2003 ; Palya et al., 2011).

Il est également possible pour des roches métamorphiques d'acquérir de l'azote via la circulation de fluides riches en  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ . Ce processus a été peu étudié, excepté dans le cas de formation de gisements dans lesquels il a été montré que la quantité de  $\text{NH}_4^+$ -fixé

augmentait suite à la migration de fluide (Sterne et al., 1982 ; Jia & Kerrich, 1999, 2000 ; Glasmacher et al., 2003 ; Svensen et al., 2008). Il semblerait que ces processus soient courant dans les roches métamorphiques, mais cela nécessite d'être documenté géochimiquement et pétrographiquement (Ader et al., 2016).

L'étude du  $\delta^{15}\text{N}$  d'anciennes roches sédimentaires est plus difficile de par leur histoire post-dépôt plus complexe et des doutes restes quant à l'intégrité du  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{NH}_4$  préservé dans la phase minérale et du  $\delta^{15}\text{N}$  organique du kérogène. Le  $\delta^{15}\text{N}$  de la roche totale doit donc être remis en question et plusieurs stratégies sont employées pour identifier des effets métamorphiques et métasomatiques sur le  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{NH}_4$  (Ader et al., 2016). Une corrélation inverse entre le  $\delta^{15}\text{N}$  de la roche et sa teneur en azote est ainsi un indicateur solide de dévolatilisation métamorphique du  $\text{N}_2$  (Bebout & Fogel, 1992 ; Svensen et al., 2008 ; Mingram & Bräeur, 2001 ; Mingram et al., 2005). En supposant que le  $\delta^{15}\text{N}$  du kérogène et de la roche totale n'évolue pas de manière identique durant les processus d'altération post-dépôt, une valeur proche concernant ces deux entités implique que cette composition isotopique n'a pas été altérée de manière significative.

Le manteau primitif possède un  $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$  négatif de -5‰ (Javoy et al., 1984 ; Boyd et al., 1987, 1992, 1994 ; Cartigny & Ader, 2003 ; Brunner et al., 2013). Quant au manteau supérieur, il possède un  $\delta^{15}\text{N}$  très variable suivant la localisation du site échantillonné. En effet, la proximité avec une zone de subduction ou une zone crustale entraîne une contribution plus ou moins grande d'un azote organique sédimentaire recyclé dans le manteau. La gamme de signatures isotopiques de l'azote dans la croûte, comme vu précédemment, elle-même très variable engendre avec la contribution également variable de la source mantellique primitive engendre une diversité du  $\delta^{15}\text{N}$  du manteau supérieur.

On note que l'interprétation des signatures des isotopes stables n'est pas toujours univoque, étant donné qu'elle intègre la signature de la source mais aussi les effets de plusieurs processus fractionnant survenus après la genèse du gaz. C'est pourquoi l'utilisation combinée des analyses de gaz rares inertes chimiquement et des isotopes stables peut s'avérer particulièrement intéressante. D'une part, la composition en gaz rares des différents réservoirs (croûte, et atmosphère en particulier) est bien connue. Leurs contributions ainsi que les volumes et les processus de transport sont donc identifiables : les gaz rares du réservoir atmosphérique, générés pendant la nucléosynthèse, sont solubilisés dans l'eau au niveau de la zone de recharge tandis qu'une composante mantellique peut être identifiée par la présence

d'hélium et de néon mantelliques. Les isotopes radiogéniques quant à eux s'accumulent au cours du temps et peuvent ainsi donner des indications chronologiques (temps de résidence des fluides par exemple). D'autre part les isotopes stables apportent des informations sur les processus chimiques à l'œuvre.

## II - 2.2.2. METHODES ANALYTIQUES

### II - 2.2.2.1. ABONDANCE ISOTOPIQUE DU C ET H DES GAZ

La mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  et du  $\delta\text{D}$  est réalisée par couplage GC-C-IRMS (chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse de rapport isotopique) sous flux d'hélium (gaz vecteur). Le gaz à analyser est inséré au niveau de l'injecteur chauffé à  $90^\circ\text{C}$  via un passeur automatique. Les molécules présentes dans le mélange gazeux sont séparées par une colonne Porabond Q de 27,5 m de long, de  $0,32\ \mu\text{m}$  de diamètre interne, de  $0,45\ \mu\text{m}$  de diamètre externe et d'épaisseur de film polymère de  $10\ \mu\text{m}$ .

Pour l'analyse du carbone du  $\text{CO}_2$  et des hydrocarbures de C1 à C5, la colonne située dans un four est chauffée à  $40^\circ\text{C}$ . Ainsi les pics des différents éléments sont séparés temporellement suivant leurs affinités avec la phase stationnaire. Ils sont ensuite oxydés à  $1000^\circ\text{C}$  au sein d'un réacteur à combustion. Ce dernier consiste en un tube de céramique rempli de fils torsadés de Pt et d'oxydes de Ni, Cu. L'eau formée durant le processus d'oxydation est enlevée par un piège à membrane Nafion (capillaire en polymère perméable à l'eau).

Ces composés sont alors introduits dans la source du spectromètre de masse où ils sont ionisés. Les ions 44 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ) et les ions 45 ( $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ) sont détectés et quantifiés afin de calculer le rapport isotopique  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  des molécules analysées. La composition isotopique de l'échantillon n'est pas déterminée de manière absolue par le spectromètre de masse, mais relativement à la composition d'un standard. Ce principe, hérité des premiers développements techniques, a conduit à exprimer les rapports isotopiques en unités delta, définies comme :

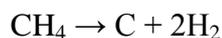
$$\delta_e = 1000 \times (\text{Re} - \text{Rs}) / \text{Rs}$$

$\delta_e$  : composition isotopique de l'échantillon par rapport au standard (‰)

Re : rapport isotopique de l'échantillon

Rs : rapport isotopique d'un standard.

Pour l'analyse du  $\delta D$  du méthane ainsi que de l'hydrogène, après la séparation dans la colonne chromatographique, les composés volatils passent non plus par un four à combustion mais par un four HTC (High Temperature Conversion) qui consiste en un tube de céramique vide chauffé à 1420°C. C'est dans ce dernier que se fait la « pyrolyse » qui permet la conversion quantitative du méthane en  $H_2$  et en C selon la réaction suivante :



Le carbone qui résulte de la réduction du méthane forme une couche résiduelle de graphite à l'intérieur du réacteur HTC. Des températures aussi élevées sont nécessaires pour faire une conversion quantitative. Ici il n'y a pas de catalyseur, ce qui évite l'adsorption de  $H_2$  et donc un fractionnement dépendant de la température.

## **II - 2.2.2.2. ABONDANCE ISOTOPIQUE EN N DU GAZ**

### **II - 2.2.2.2.1. DU GAZ LIBRES PRELEVES SUR LE TERRAIN**

L'analyse des compositions isotopiques en azote a été réalisée différemment.

Pour effectuer les mesures de composition isotopique de l'azote contenu dans les gaz échantillonnés nous avons procédé en deux étapes : une phase de purification de l' $N_2$  sur ligne à vide offline puis une phase de mesure de rapport isotopique sur un IRMS à source gazeuse.

La première phase consiste à purifier l'azote de l'échantillon gazeux dans une ligne sous vide. Les gaz sont insérés dans la ligne et transférés dans un volume gradué via une pompe à mercure (Toeppler) où ils sont quantifiés manométriquement. Cette quantification permet a posteriori de comparer la proportion d'azote final dans le gaz à celle mesurée en GC. Une telle comparaison permet d'identifier les extractions incomplètes pouvant induire des fractionnements isotopiques.

Les gaz sont ensuite détendus dans un volume contenant un four à CuO chauffé à 950°C pendant 30min. Ce dernier libère de l' $O_2$  qui à 950°C peut oxyder le méthane qui formera alors du  $CO_2$  selon la réaction :  $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ . La mise en marche de la pompe à mercure pendant cette durée permet de faire circuler le méthane sur le four à CuO où il est oxydé. Les gaz condensables initiaux ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) et ceux formés par oxydation ( $CO_2$  et  $H_2O$ ) sont englacés dans une zone de la ligne où est appliqué un piège à azote liquide à -

196°C. La température du four est ensuite portée à 450°C permettant le re-piégeage du O<sub>2</sub> sous forme CuO (30min).

Les gaz « condensables » sont libérés du piège d'azote liquide et mis en circulation par la pompe à mercure à travers un four Cu chauffé à 600°C pendant 30 min, ce qui permet la réduction des oxydes d'azote potentiellement formés pendant la phase d'oxydation.

Le piège d'azote liquide est ensuite remplacé afin d'englaiser les gaz incondensables (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), et les gaz « incondensables » (N<sub>2</sub>, Ar, He), sont accumulés grâce à la pompe à mercure vers le Toepler où ils sont quantifiés manométriquement puis poussés dans un tube collecteur par remontée du mercure. Ce dernier pourra être directement fixé sur le spectromètre de masse à source gazeuse pour une analyse isotopique en azote.

Une mesure manométrique grâce au Toepler nous permet de calculer les quantités de gaz en micromoles :

$$PV = nRT \leftrightarrow n = PV/RT$$

P : pression en Pa  
V : volume en cm<sup>3</sup>  
R : 8.314 m<sup>3</sup>.Pa.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>  
T : température en K

Lors de la deuxième phase, la mesure du rapport isotopique se fait sur un spectromètre de masse Delta plus XP à source gazeuse de type Nier. L'injection est en mode double introduction (« dual inlet »). En le poussant aux limites, ce spectromètre de masse permet de réaliser des mesures de δ<sup>15</sup>N sur des quantités d'azote de l'ordre de la μmole.

Le standard utilisé ici pour le N<sub>2</sub> provient d'une bouteille calibrée. C'est un standard interne dont la valeur de δ<sup>15</sup>N versus l'air (standard international) est connue : -1.1‰. Les valeurs de δ<sup>15</sup>N de nos échantillons sont ensuite recalculées par rapport à l'air, le standard international. La précision des mesures est de ±0,1‰ pour des quantités supérieures à 3 μmole. En dessous elle se dégrade assez vite pour atteindre 0,3‰ pour 1 μmole de N<sub>2</sub>. Néanmoins la reproductibilité de nos données dépend aussi de la qualité de purification en offline.

L'analyse en double introduction est très précise car si un fractionnement isotopique se produit à l'intérieur du spectromètre de masse, il n'aura pas d'incidence sur les valeurs isotopiques car l'échantillon et le gaz standard subissent le même traitement. Son autre

avantage est de permettre lors de la mesure pour chaque échantillon du  $\delta^{15}\text{N}$ , la mesure conjointe de l'intensité du signal sur les masses 12, 18, 32 40 et 44 pour chaque échantillon afin de détecter une purification incomplète qui pourrait perturber les résultats.

#### II - 2.2.2.2.2. GAZ DISSOUS

Le gaz dissous correspond à des échantillons d'eau conservés en tube inox dans lequel les gaz n'ont pas été exsolvés. La quantification et la mesure du rapport isotopique du diazote dissous dans les échantillons d'eau de Duroche a été réalisé à l'IPGP, par extraction et purification du diazote sur ligne à vide puis analyse isotopique par spectrométrie de masse (Delta plus XP à source gazeuse de type Nier). Au cours de ce processus d'extraction du  $\text{N}_2$ , le méthane peut également être quantifié, ce qui a permis de comparer les ratios  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  mesurés via cette technique à ceux mesurés sur les gaz libres prélevés sur le terrain (exsolvés) en chromatographie à source gazeuse (GC) - quand les quantités de gaz l'ont permis.

L'extraction du  $\text{N}_2$  consiste à fixer le tube inox dans lequel est conservée l'eau sur une ligne à vide, d'y détendre les gaz contenus dans l'eau via une connexion sous vide, et d'une isolation du gaz de l'eau via pompage (pompe au mercure - Toeppler). Une étape importante de ce protocole est de vérifier que tous les gaz sont bien extraits de l'eau. La première extraction a donc été réalisée après 1h de mise sous ultra-sons des tubes inox. Les tubes ont été ré-ouvert sur la ligne après la première extraction ceci afin de vérifier que plus rien ne pouvait être extrait (noté bis dans résultats). Le protocole de purification, quantification et mesure de signature isotopique du  $\text{N}_2$  est ensuite le même que celui utilisé pour les gaz libres prélevés sur le terrain (exsolvés). Concernant le  $\text{CH}_4$ , il est oxydé en  $\text{CO}_2$  suivant le même protocole. C'est ce gaz qui est collecté puis analysé sur le spectromètre masse utilisé pour l'azote (Delta plus XP à source gazeuse de type Nier). Des blancs d'extraction ont été réalisés avec connexion sur tube ouvert afin de quantifier le diazote généré par l'appareillage lors du protocole utilisé.

Le standard utilisé ici pour le  $\text{CO}_2$  provient d'un carbonate nommé Rennes II. C'est un standard interne dont la valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  versus PDB (carbonate Pee Dee Belemnite, utilisé en standard international) est connue : -9.77‰. Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  de nos échantillons sont données par rapport au PDB. La précision standard des mesures est de  $\pm 0,05\%$ . Néanmoins la reproductibilité de nos données dépend de la qualité de purification en offline.

### II - 2.2.2.3. Quantification et isotopie de l'azote contenu dans les roches

La quantification et la mesure du rapport isotopique de l'azote contenu dans les roches prélevées sur les carottes du forage NP#1, DR1-A ainsi que sur les cuttings de Duroche a été réalisé à l'IPGP (France). Ces mesures sont réalisées en trois étapes : (1) extraction du N<sub>2</sub> par combustion en tube scellé, (2) purification et quantification du N<sub>2</sub> sur ligne à vide et (3) analyse isotopique par spectrométrie de masse (Delta plus XP à source gazeuse de type Nier).

La combustion en tube scellé consiste à chauffer un échantillon à haute température, en présence d'oxygène, afin de convertir en gaz les éléments présents dans l'échantillon que l'on veut quantifier et analyser (N dans notre cas). Les roches prélevées au Kansas, de par leur minéralogie, ne présentent pas des teneurs élevées en azote, j'ai donc travaillé à la limite de détection de cette méthode (voir par exemple [Beaumont & Robert, 1999](#) et [Ader et al., 2016](#)).

L'échantillon de roche est broyé finement ( $\mu\text{m}$ ). La poudre pesée, est insérée dans un tube en quartz (diamètre externe de 6mm, longueur variable) où sont déposées préalablement de fines baguettes de CuO, de Cu préalablement purifiées. De la laine d'alumine (elle aussi purifiée) est ajoutée dans le tube avant qu'il ne soit fixé à la ligne. Elle permettra d'éviter la que la poudre d'échantillon ne s'envole lors de la mise sous vide des tubes.

Le tube est ensuite évacué sur une ligne à vide ( $< 5.10^{-5}\text{mbar}$ ) à 150°C durant la nuit. Cette étape permet de se débarrasser de l'azote atmosphérique adsorbé sur les particules (atmosphérique et/ou organique). Suite à cela, les tubes sont scellés sous vide à l'aide d'un chalumeau puis sont mis à réagir 6 h dans un four à 950°C, puis 3h à 600°C et enfin à 25°C jusqu'à refroidissement. Lors du premier palier à 950°C, le CuO relargue l'oxygène qui permet l'oxydation du carbone, de l'azote et de l'hydrogène de la matière organique en CO<sub>2</sub>, ainsi que l'ammonium libéré par les minéraux. Le second palier à 600°C permet de piéger de nouveau l'oxygène sur le cuivre en CuO, et de réduire les éventuels oxydes d'azote en N<sub>2</sub>. A la fin de ces étapes, le tube contient un mélange gazeux constitué principalement de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le tube est alors placé dans un casseur relié à la ligne à vide et mis sous vide ( $<5.10^{-5}\text{mbar}$ ).

Une fois les gaz détendus dans la ligne grâce à la casse du tube, l'utilisation de l'azote liquide permet de séparer le N<sub>2</sub> incondensable, du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>O qui sont condensables. Le piège à température variable plongé dans l'azote liquide ne retient que le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le N<sub>2</sub>

étant condensable, il reste seul dans la ligne et peut donc être quantifié à l'aide d'un manomètre à mercure (pompe Toeppler, tout comme pour l'azote mesuré dans les eaux et les gaz). Il est ensuite collecté dans un tube en quartz qui est fixé à posteriori sur le spectromètre de masse à double introduction. La mesure isotopique est effectuée dans la même journée que l'extraction et la quantification car le diazote est le constituant majeur de l'atmosphère, la moindre fuite contaminerait donc notre gaz et fausserait la mesure isotopique.

Le protocole de mesure, long et fastidieux, ne nous a pas permis d'analyser tous les échantillons prélevés. Le choix des échantillons s'est fait suivant les résultats DRX et l'observation au microscope optique : en premier lieu les roches les plus susceptibles de contenir de l'azote (micas – matière organique), puis les roches contenant le plus de Fe.

Des standards internationaux pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  (cristaux de sulfate d'ammonium IAEA-N1 et IAEA-N2) ont été analysés à chaque session de mesure afin d'estimer le fractionnement engendré par le protocole d'extraction, de purification et d'analyse isotopique de l'azote contenu dans les roches sous forme de  $\text{N}_2$  gazeux. Le résultat des analyses isotopiques du  $\delta^{15}\text{N}$  des standards IAEA-N1 et IAEA-N2 en fonction des intensités de mesure sur le spectromètre de masse est présenté [Tableau 2](#). L'écart à la cible est calculé suivant  $|\delta^{15}\text{N}_{\text{standard}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{mesuré}}|$ . Les domaines d'écart à la cible définis [Fig. 20](#) seront considérés comme incertitude sur la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote extrait des roches en fonction de leur intensité.

Pour chaque série d'échantillons, un tube "blanc" est préparé que l'on traite de la même manière que les échantillons mais dans lequel on n'introduit aucun échantillon. Il nous informe ainsi que la quantité de  $\text{N}_2$  généré par la ligne et donc de la capacité limite de quantification de  $\text{N}_2$  via cette méthode est de  $0.02 \mu\text{mol}$ . Des duplicata ont été réalisés pour certains échantillons, afin d'estimer la reproductibilité externe de la quantification et de la mesure isotopique du  $\text{N}_2$  pour les échantillons.

Ech	N (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Intensité du signal spectro (mv)	Ecart à la cible (‰)
<b>Standard</b>				
IAEA N1 (a)	20.8	-0.9	370	1.3
		-0.8	360	1.2
		-0.6	347	1.0
		-0.4	335	0.8
-----				
IAEA N2	21.8	20.0	528	0.3
		19.9	550	0.4
		19.8	505	0.5
		19.8	95	0.5
-----				
IAEA N1 (b)	23.0	18.2	25	2.1
		0.3	200	0.1
		0.4	190	0.0
		1.2	185	0.8
IAEA N1 (c)	22.0	1.3	180	0.9
		1.6	165	1.2
		1.6	160	1.2
		0.1	1400	0.3
-----				
IAEA N1 (c)	22.0	0.1	700	0.3
		0.4	700	0.0
		0.4	700	0.0

Tableau 2 - *Contenus et compositions isotopiques de l'azote pour les standards internationaux IAEA N1  $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} = 0.4 \pm 0.2$  (‰) et IAEA N2  $\delta^{15}\text{N}_{\text{AIR}} = 20.3 \pm 0.2$  (‰) (source IAEA) pour différentes intensités de signal au spectromètre de masse. Calcul de l'écart à la valeur cible du standard ( $|\delta^{15}\text{N}_{\text{standard}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{mesuré}}|$ ).*

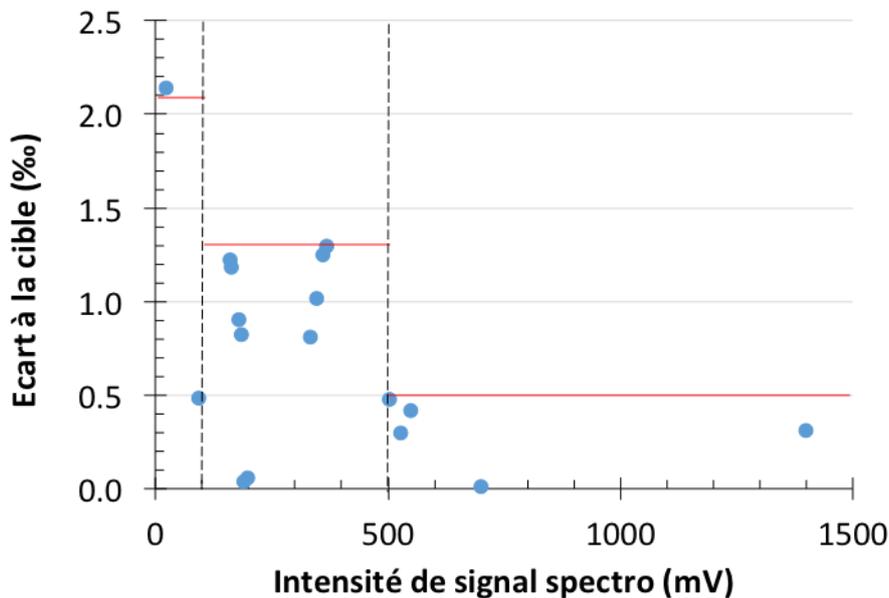


Figure 20 – *Ecart à la cible en (‰) en fonction de l'intensité (mV). Les domaines d'écart à la cible en fonction de l'intensité seront utilisés comme incertitude de mesure pour les analyses de  $\delta^{15}\text{N}$  de l'azote extrait des roches. Cette incertitude prend en compte l'ensemble du processus : extraction, purification et mesure du  $\text{N}_2$ .*

## III - ETUDE GEOCHIMIQUE

### III – 1. LES GAZ

#### III – 1.1. ETUDE TERRAIN – GAZ DE SURFACE

##### Comté de Lane

Des observations aériennes et satellitaires des Grandes Plaines du Kansas montrent une forte densité de structures de forme ovales et rondes en dépression appelées « playa lakes ». Environ dix pour cents des playas sont éparpillées à travers l'ouest du Kansas et dans les états environnants. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes demandé si ces structures pouvaient correspondre à des émanations de gaz réduits, en particulier du H<sub>2</sub>. En effet, les « playa lakes » peuvent être comparées à des structures en dépressions circulaires observées en Russie et en Caroline du Nord (Carolina Bays, USA) où des teneurs moléculaires de dihydrogène jusqu'à 0.37% et 1.25% ont respectivement été observées (Larin et al., 2014 ; Zgonnik et al., 2015). Le forage D#2 contenant du H<sub>2</sub> se situe à l'Est de ce territoire. On peut donc se demander, au vu du système de recharge en eau potentiellement situé dans les Rocheuses (Fig.9), si des réactions eaux-roches se produisent pendant le transport de l'eau de l'Ouest vers l'Est induisant la formation de H<sub>2</sub>. Le dihydrogène produit pourrait alors diffuser le long de conduits préférentiels qui se matérialiseraient par ces structures en dépressions nommées « playa lake ».

Les mesures ont été effectuées sur les terres de la famille Ehmke situées à environ 60 km au Sud-Est de la ville de Scott City. Même si les terrains sont agricoles (producteurs de graines), la plupart des playa lakes ne sont pas cultivés et restent en friche. Le sol est constitué de dépôt quaternaire de Loess et de sable. Les chiffres rouges représentent les différents « playa lakes » dont la teneur en H<sub>2</sub> dans les sols a été mesurée (Fig.20). Les mesures ont été effectuées tous les 30.48 m (100 pieds) le long de huit playa lakes en forant le sol à l'aide d'un perforateur équipé d'une mèche de 2 cm de diamètre et en mesurant la concentration en H<sub>2</sub> au fond de la zone forée au l'aide d'un tube en inox et d'un analyseur de Gaz (GEOTECH GA5000) Les profils de teneur en H<sub>2</sub> le long de ces structures sont visibles en Annexe 2.

De manière générale, de faibles teneurs en dihydrogène ont été mesurées sur les différentes sections croisées effectuées le long des « playa lakes ». En revanche, la plus forte concentration mesurée de 283 ppm a été mesurée de manière continue (et non uniquement après avoir foré le sol) et elle correspond donc bel et bien à un flux continu s'échappant du sol. Les concentrations maximales en H<sub>2</sub> dans le sol ont été mesurées en marge extérieure ainsi qu'au centre des structures en dépressions tout comme précédemment observé en Russie et en Caroline du Nord. Les concentrations en hydrogène enregistrées restent quoi qu'il en soit faibles par comparaison avec les mesures réalisées sur les structures étudiées en Russie et en Caroline. Nous n'avons pas détecté de H<sub>2</sub>S durant cette campagne de mesure.

Cette première prospection de mesures de l'hydrogène dans le sol des playa lakes de l'ouest du Kansas (Comté de Lane) ne donne pas la preuve d'importants flux de H<sub>2</sub> qui pourraient être associés à des processus géologiques. Au vu de ces résultats, il paraît donc difficile de faire une comparaison directe entre les playa lakes et les structures subcirculaires qui ont déjà été étudiés en Russie et en Caroline du Nord.



**Figure 21** : Vue Google Earth des playa lakes du comté de Lane. Les chiffres rouges correspondent aux playa lakes dans lesquels des mesures de H<sub>2</sub> dans le sol ont été réalisées.

## D#2

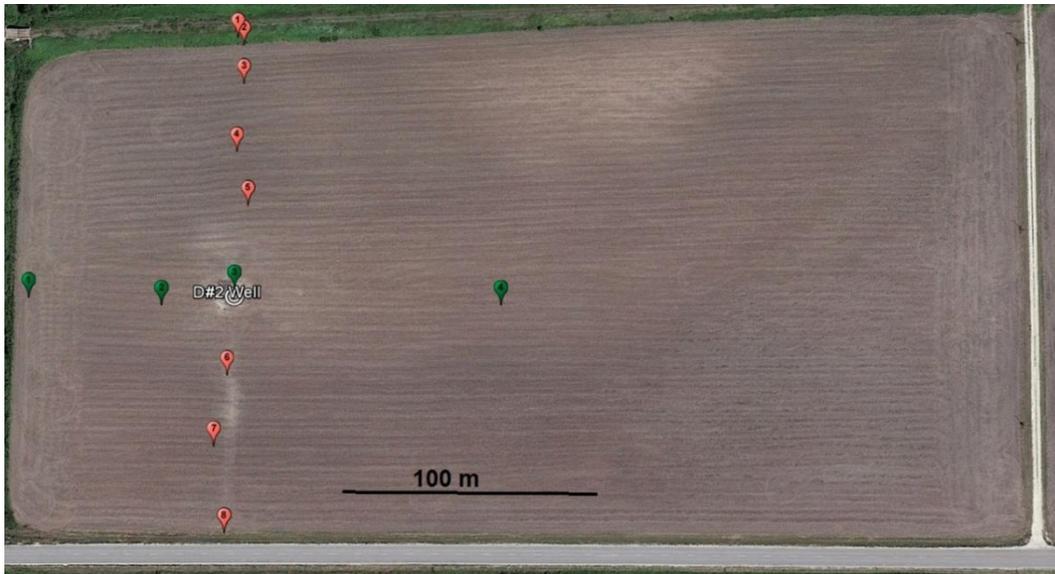


Figure 22 : Vue Google Earth des points de mesure de concentration de  $H_2$  dans le sol dans le champ de D #2. Les points rouges représentent les zones de mesures sur le transect nord-sud. Les points verts représentent les zones de mesures sur le transect ouest-est.

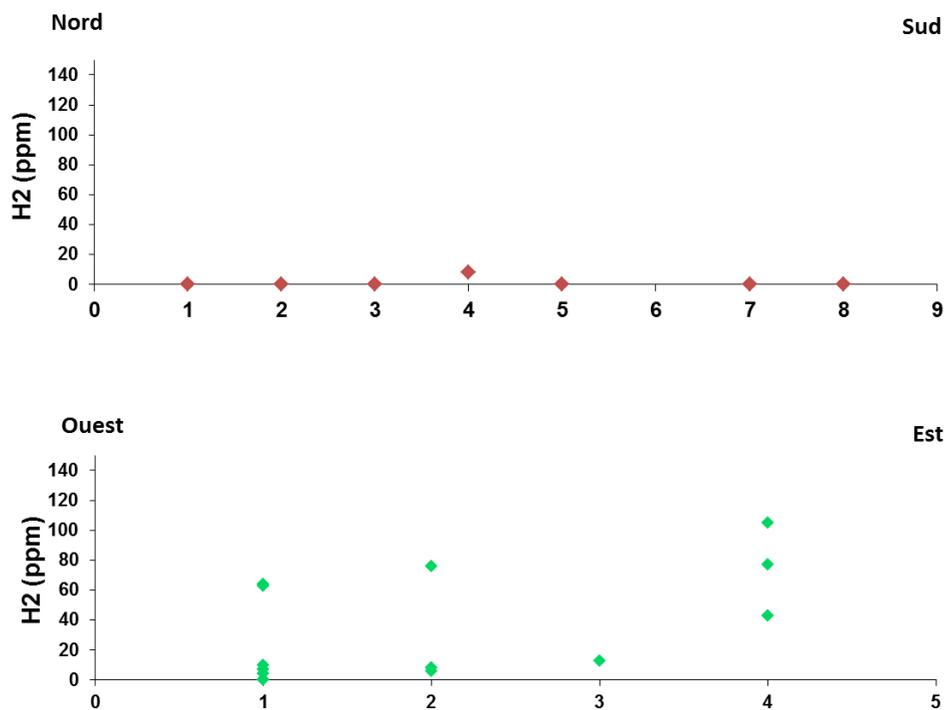


Figure 23 : Concentrations de  $H_2$  mesurées dans le sol du champs de D#2 sur les transects nord sud (profil situé en haut) et est-ouest (profil situé en bas). Pour une même localisation, dans un périmètre d'environ 1 mètre, plusieurs mesures de la teneur en  $H_2$  sont réalisées : on observe des résultats variables, notamment sur le transect Ouest-Est reflétant le caractère

*non homogène des teneurs en H<sub>2</sub> dans le sol d'une part, et la difficulté à réaliser ces mesures d'autre part.*

Diverses mesures de la concentration en H<sub>2</sub> dans le sol ont été effectuées autour du forage D#2. La concentration maximale de H<sub>2</sub> a été mesurée du côté Est de la tête de puits de D#2, elle est de 105 ppm de H<sub>2</sub> (Fig.21 et 22). Cette valeur reste modeste au regard des concentrations mesurées dans les sols russes et de Caroline du Nord. Les autres mesures aux alentours montrent des valeurs proches de 0 ppm. Ces faibles teneurs de dihydrogène en surface ne signifient pas qu'il n'existe pas diffusion d'H<sub>2</sub> en profondeur. Le dihydrogène peut en effet être consommé lors de son transport, soit par réaction minérale, soit par l'activité de microorganismes.

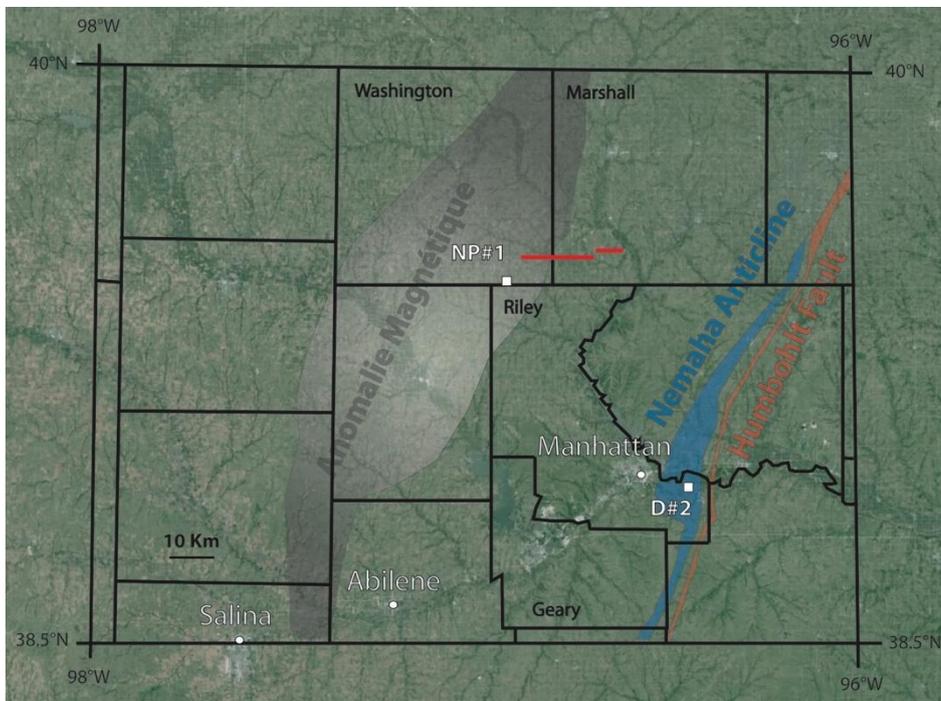
### Comté de Washington et de Marshall

Une série de mesures de concentration en H<sub>2</sub> dans les sols a également été réalisée le long d'Apache Lane, traversant les comtés de Washington et de Marshall. Ce profil Est-Ouest situé Nord-Est du Kansas est long de 40 Km (Fig.24 et Fig.25). Les mesures ont été réalisées tous les miles (1609m). Ce parcours a été choisi pour une raison particulière : il traverse l'anomalie magnétique et des mesures de gaz de surface avaient déjà été réalisées sur cette zone par le KGS dans les années 1980 (Johnsgard, 1988 ; Angino et al., 1990).

L'exploration étendue de concentrations de gaz du sol de H<sub>2</sub> a été réalisée dans les années 80, sur une superficie de plus de 7000 kilomètres carrés dans le nord du Kansas avec plus de 600 déterminations des teneurs de H<sub>2</sub>, de He et de CH<sub>4</sub> du gaz du sol. L'étude commence à l'été 1985, aux environs des puits de Scott#1 et Heins#1. Des quantités détectables de méthane ou de l'hélium ont été rapportées en 1985 par Angino et al. (Angino et al., 1990). Des teneurs anormalement élevées en H<sub>2</sub> dans les gaz du sol ont été identifiées dans la région et certaines des plus fortes concentrations de H<sub>2</sub> ont été trouvées dans des localités qui semblent être associées à des intersections de linéaments visibles sur images satellites (Johnsgard, 1988; Angino et al., 1990).

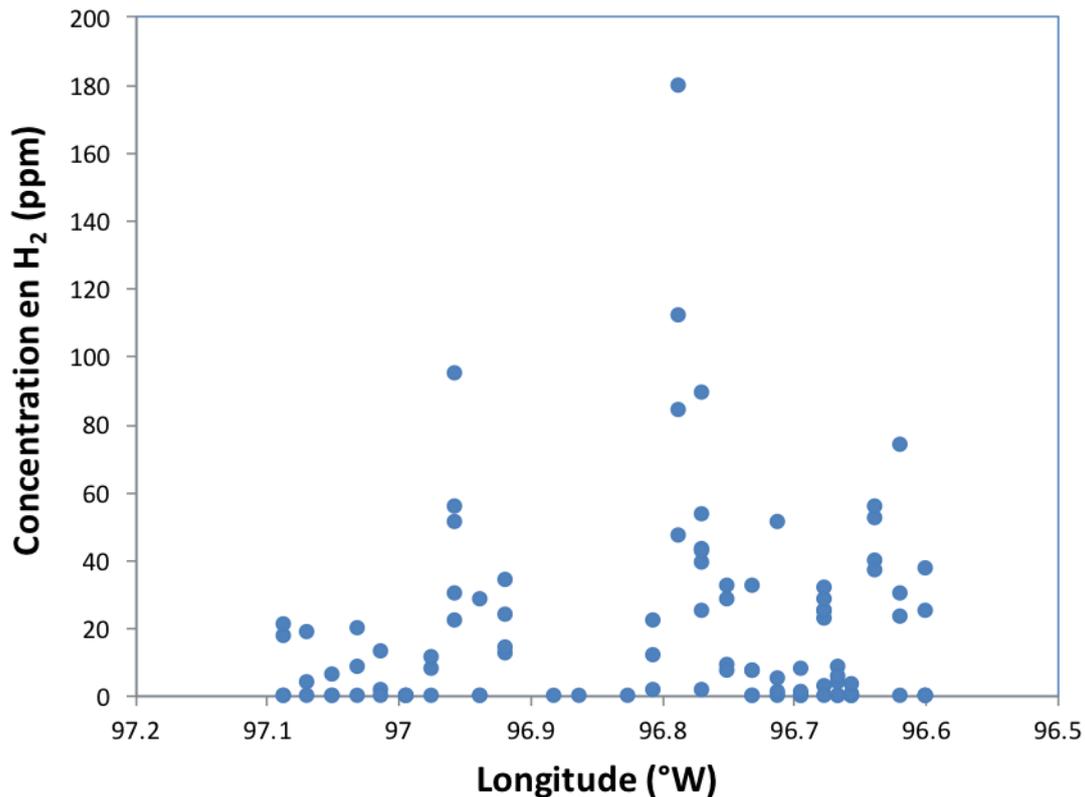
Les émissions de H<sub>2</sub> rencontrées dans les régions intra-cratoniques étudiées sont liées aux roches plutoniques et aux accidents majeurs. Les mesures de sol, sans pouvoir nous permettre de conclure à des flux similaires à ceux retrouvés en Russie et Caroline du Nord, confirme la présence de teneurs anormales de H<sub>2</sub> dans les gaz du sol du Kansas. Ce phénomène observé à une échelle conséquente conforte notre hypothèse d'une origine du

dihydrogène associée aux réactions eau/roche impliquant la réduction de l'eau par un métal de transition.



**Figure 24** – Schéma des comtés du nord-est du Kansas et des principales structures et formation géologique de la surface du socle précambrien. Traits rouges : transect de mesure des gaz dans le sol sur Apache Lane. Zone grisée : anomalie magnétique ; zone bleue : anticlinal du Nemaha ; zone rouge claire : faille Humboldt

Lorsque du  $H_2$  est détecté, sa présence est avérée mais ne pas détecter de  $H_2$  ne signifie pas qu'il n'y a pas l'  $H_2$  est absent en profondeur (Fig.24). Ce dernier peut être consommé, ou réagir avec les éléments à travers lesquels il diffuse. La variabilité des mesures faites à un même point est souvent forte. Ceci peut être attribué à différentes forces advectives : vent, variation de pression barométrique. Les mesures effectuées dans des conditions de pression atmosphérique différentes montrent, par exemple, des biais systématiques: les valeurs les plus élevées correspondent à la période d'anticyclone, les valeurs les plus faibles correspondent à la période de dépression.



*Figure 25 – Résultat des mesures de teneur de H<sub>2</sub> dans le sol à 1.2 m de profondeur, le long d’Apache Lane (transect est-ouest). Pour une même localisation, dans un périmètre d’environ 1 mètre, plusieurs mesures de la teneur en H<sub>2</sub> sont réalisées : on observe des résultats variables reflétant le caractère non homogène des teneurs en H<sub>2</sub> dans le sol d’une part, et la difficulté à réaliser ces mesures d’autre part.*

### III – 1.2. LES GAZ ECHANTILLONNES SUR LE TERRAIN

Les résultats de l’analyse de la teneur moléculaire, de la teneur en gaz rares et de la composition isotopique des gaz des puits de D#2, Scott#1 et Heins#1, et leurs interprétations sont présentés dans la première partie de ce chapitre sous la forme d’un article soumis à la revue G<sup>3</sup> (Geochemistry, Geophysics, Geosystems). Dans une deuxième partie nous nous sommes attaché à vérifier la cohérence entre les teneurs et les signatures isotopiques mesurées entre les gaz exsolvés sur le terrain (gaz libre) et le gaz dissous.

#### III – 1.2.1 INTRODUCTION

L’article ci-dessous présente les résultats de la composition moléculaire, des compositions isotopiques et des contenus en gaz rares des gaz des puits de D#2, Heins#1 et

Scott#1 des missions de mars 2012 (mission effectuée antérieurement au début de la thèse par Valérie Beaumont, Eric Deville, Slava Zgonnick et Daniel Pillot), de novembre 2013, de mai 2014 et de Septembre 2014 (réalisées au cours de cette thèse). L'étude des gaz de D#2, est complétée par des analyses de gaz fournies par le propriétaire du puits (Donald Clark) avant et après casing ainsi que l'historique de complétion du puits de D#2 renseignée par le KGS. L'ensemble de ces éléments nous a permis de discuter de l'origine de l'hydrogène au Kansas et des gaz associés : l'hélium, l'azote, et le méthane.

L'étude de la composition des gaz des puits de Scott#1 et Heins#1 mis en lumière par les analyses issues de la bibliographie, montre un phénomène régional de dégazage de H<sub>2</sub> avec une signature isotopique similaire ( $\delta D \sim \text{‰}$ ) des années 1980 à 2014.

### **III – 1.2.2. ARTICLE**

## Natural H<sub>2</sub> in Kansas: deep or shallow origin?

J. Guélard<sup>1,2</sup>, V. Beaumont<sup>1</sup>, V. Rouchon<sup>1</sup>, F. Guyot<sup>2</sup>, D. Pillot<sup>1</sup>, D. Jézéquel<sup>4</sup>, M. Ader<sup>4</sup>, K. D. Newell<sup>3</sup>, E. Deville<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IFPEN, 1 et 4 av. de Bois-Préau 92852 Rueil-Malmaison, France

<sup>2</sup>Sorbonne University-MNHN-IMPMC, 4 place Jussieu 75005 Paris, France

<sup>3</sup>Kansas Geological Survey, University of Kansas, 1930 Constant Ave., Lawrence, KS 66047, USA

<sup>4</sup>Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, University Paris Diderot, UMR7154 CNRS, 1 rue Jussieu, 75238 Paris, France

Corresponding author: Julia Guelard ([julia.guelard@gmail.com](mailto:julia.guelard@gmail.com))

### Key Points:

- Reappraisal of a persistent regional H<sub>2</sub> production in intra-continental settings, Kansas, USA.
- H<sub>2</sub> occurrences in intra-cratonic context: a crustal origin and a surficial origin.
- Geochemical properties of reduced gas combination in intra-continental settings.

### Abstract

A geochemical study of gas coming from three wells in northeastern Kansas supplements previous studies from the 1980s and points to a persistent regional phenomenon of H<sub>2</sub> production. In 2008, a new well showed, just after drilling, a free gas phase with more than 80 mole % of H<sub>2</sub>, followed by water production associated with gas. This gas is mainly composed of N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub> and occasionally CH<sub>4</sub>, with changing proportions through time. A drastic decrease in H<sub>2</sub> at the well was observed since the aquifer is produced, along with occasional recharges in H<sub>2</sub> evidenced notably in the early phases of gas sampling. We demonstrate that this evolution of gas composition is closely associated to the well completion story. Accordingly, two distinct origins of H<sub>2</sub> are proposed: (1) deep crustal H<sub>2</sub>: water reduction associated to iron oxidation in the Precambrian basement; (2) reactions occurring in the tubing, primarily attributed to high contents of reduced iron and/or dissolved organic carbon (DOC=4.1 mg.L<sup>-1</sup>) in the water. The low δD values averaging -760 ‰ are attributed to a low temperature process, possibly a re-equilibration with water. Furthermore, the suggested origins are supported by the observed gas associations: (a) deep crustal H<sub>2</sub> with radiogenic gases (<sup>4</sup>He and <sup>40</sup>Ar) and metamorphic N<sub>2</sub> (δ<sup>15</sup>N averaging +2.5‰); (b) surficial H<sub>2</sub> with methane produced in the sedimentary aquifer and the tubing by methanogenic organisms.

## 1. Introduction

The natural production of H<sub>2</sub> has been the subject of several studies over the last decades notably after the discovery of H<sub>2</sub>-rich fluids at mid-ocean ridges [Welhan and Craig, 1979; Charlou *et al.*, 2002; Proskurowski *et al.*, 2008; Keir *et al.*, 2010]. In these studies, H<sub>2</sub> was determined to be generated as a result of water interactions with ultrabasic oceanic rocks. These fluids could be a potential trigger for the development of early life [Maher & Stevenson, 1988; Holm, 1992; Martin *et al.*, 2008].

Studies of surface and subsurface fluid flows in fracture systems in Precambrian continental crust also provide evidences for natural H<sub>2</sub> production in the continental lithosphere [Lin *et al.*, 2005a; Sherwood Lollar *et al.*, 2007; Sherwood Lollar *et al.*, 2014], with locally focused seepages in circular structures in the sedimentary cover above [Larin *et al.*, 2015; Zgonnik *et al.*, 2015].

Precambrian rocks represent over 70% of the surface area of continental crust surface globally [Goodwin, 1996]. This environment has a distinctly lower geothermal gradient than mid-oceanic ridges and presents a different mineralogy. Despite these geological differences, H<sub>2</sub> in the Precambrian crust is commonly associated with CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>, just like it is in ophiolitic terranes [Neal and Stranger, 1983; Etioppe *et al.*, 2011; Deville & Prinzhofer, 2016]. Sherwood Lollar *et al.* [2014] claimed that the production rates of H<sub>2</sub> could reach  $0.36\text{--}2.27 \times 10^{11}$  moles per year in continental areas, which is comparable to estimates from marine systems by Bach *et al.* [2003] and Cannat *et al.* [2010]. It implies a consistent source of energy for the subsurface microbial biosphere community [Nealson *et al.*, 2005]. Furthermore, the understanding of the mechanism of natural H<sub>2</sub> production in this context could be of direct economic interest as well as a source for non-fossil-energy resources.

The origin of continental H<sub>2</sub> is still unclear. Studies in deep mines of the Witwatersrand basin, South Africa, and of the Timmins basin in Ontario, Canada, have suggested a link between dissolved H<sub>2</sub> and the radiolytic dissociation of water [Lin *et al.*, 2005a; Lin *et al.*, 2005b]. Further studies have suggested that in addition to radiolysis, Fe(II) oxidation coupled to H<sub>2</sub>O reduction could be responsible for H<sub>2</sub> generation in Precambrian shields. Indeed, Goebel *et al.* [1984] and Coveney *et al.* [1987] suggested that H<sub>2</sub> formation in Kansas could be caused by serpentinization of basement gabbro or mantle outgassing in to the vicinity of kimberlite pipes.

Since the early 1980s, H<sub>2</sub> gas was found in Kansas in wells near the Mid-Continent Rift System [Goebel *et al.*, 1984; Coveney *et al.*, 1987; Johnsgard, 1988; Angino *et al.*, 1990,

*Newell et al.*, 2007]. From 1982 to 1985, two wells (CFA Oil Scott#1 and CFA Oil Heins#1) yielded small amounts of gas containing 29-37 mole % H<sub>2</sub>, 65-66 mole % N<sub>2</sub>, with only traces of hydrocarbon gases. Sampling trips (in 2008, 2012 and 2014) gave additional information about the unusual gas in these wells. Moreover, a new well drilled in 2008 (and plugged in 2015) – the CFA Oil Sue Duroche#2 – allowed the sampling of gas and brine from a Pennsylvanian aquifer at the base of the sedimentary section. Fluids from this last well were sampled by Donald C. Clark in 2008 and 2011. Our team conducted 4 sampling trips: in March 2012, November 2013, May and August 2014. The study of the fluids from this new well, including the molecular and isotopic composition of its major and noble gases, provides new insight on the origin of the H<sub>2</sub> and its associated gases.

## **2. Geological and geochemical background**

### **2.1. Kansas geology**

The studied wells, Heins#1, Scott#1 and Sue Duroche#2, are located in Kansas, USA, in Geary, Morris and Riley counties respectively. They are situated along the Nemaha uplift a few kilometers west of the Humboldt fault ([Fig.1-a & b](#)), which cuts Precambrian basement rocks as well as lower Paleozoic strata. This fault is situated approximately 65 km east of the Kansas segment of Mid-Continent Rift System (MRS) ([Fig.1-b](#)), a 1.1 billion-year-old crustal fracture filled with basalts, gabbros, and arkosic sedimentary rocks extending 2000 km from Lake Superior to Oklahoma, and crossing Kansas NNE-SSW [*Chandler et al.*, 1989; *Ojakangas et al.*, 2001]. The rocks associated with this rift are exposed in the Lake Superior region, but steep gradients in the magnetic and gravity fields, caused by faulted contacts between the thick sequences of basalt and related mafic intrusives and sedimentary rocks in flanking basins [*Cannon et al.*, 2001] allow tracing of the feature where it is covered by cratonic Phanerozoic strata. Cores and well cuttings also have recovered gabbro and mafic rocks in contact with sedimentary rocks in Kansas [*Merriam*, 1963].

The Nemaha uplift trends NNE-SSW parallel and east of the MRS in eastern Kansas, and into Oklahoma and Nebraska states respectively S and N of Kansas ([Fig.1-a](#)). This uplift is mainly a product of early Pennsylvanian-age deformation. It is structurally asymmetric, with a faulted eastern margin, and a gradually dipping western margin. Mississippian strata and older rocks

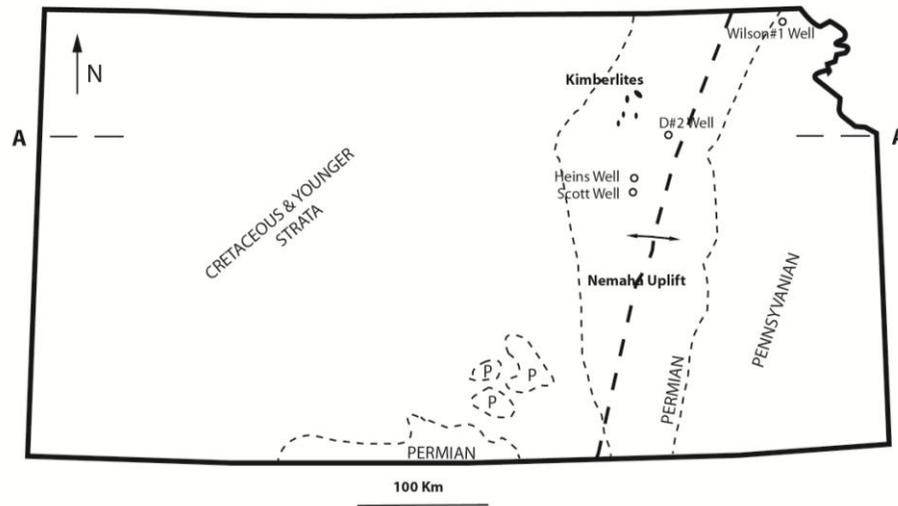
are tilted and eroded on the flanks of this high and unconformably overlain by Missourian-age Pennsylvanian strata [Merriam, 1963; Goebel *et al.*, 1984].

Exposures of kimberlite pipes are found in Riley and Marshall counties, Kansas, about 40 km north of the wells (Fig.1-a & b). These kimberlites are lower Cretaceous in age and are the only non-Precambrian intrusive rocks known in the area. They can be strongly serpentized and contain abundant lizardite and magnetite, which induces localized strong positive magnetic anomalies that aids in their detection [Brookins *et al.*, 1970; Goebel *et al.*, 1984; Coveney *et al.*, 1987; Berendsen *et al.*, 2000].

Near the H<sub>2</sub>-bearing wells, outcropping Permian beds dip less than 1° westward (Fig.1-b). Precambrian basement rocks are found below the Paleozoic strata [Bickford *et al.*, 1979]. Precambrian basement rocks in Kansas are primarily silicic igneous and metamorphic rocks and are not considered as potential targets for oil and gas [Newell *et al.*, 2007]. Although many wells penetrate a meter or less of the basement in Kansas, only 17 wells have penetrated in excess of 300 m (1000 ft). Most of these were drilled in the 1920s, 1930s and 1940s. Direct information on Kansas Precambrian geology is thus provided by these rare, deep and mostly old wells. The deepest well drilled so far in Kansas penetrated arkoses and basalts in the MRS in 1985 to a depth of 11,296 ft (3443 m). This well did not reveal any hydrocarbons [Newell *et al.*, 2007]. Data on wells penetrating the Precambrian are sparse in the central part of MRS and on the Nemaha uplift. Whereas the Phanerozoic stratigraphic section is the most complete above the MRS, much of it is not present at the crest of the Nemaha uplift where it is truncated and absent beneath angular unconformities reflecting the structural development of the uplift [Merriam 1963; Newell *et al.*, 2007].

The Sue Duroche#2 well was drilled in 2008 to a depth of 424 m, penetrating Paleozoic sedimentary strata as old as the Pennsylvanian, and then about 90 m of the underlying Precambrian basement (Fig.1-b). The well gives access to a Pennsylvanian aquifer located immediately above the basement. Thanks to the natural artesian production of water from this well, we were able to sample gas associated with this water (Fig.1-c). The Scott#1 well was drilled in 1982 and is located in Geary County a few kilometers southeast of Sue Duroche#2 well. It reaches 677 m and penetrates slightly inclined Paleozoic strata ranging from Mississippian-Devonian to Permian in age (Fig.1-b & c). The well reaches the upper Devonian-lower Mississippian Chattanooga Shale (commonly called the Kinderhook shale by drillers), but it is plugged at its base and is perforated at the top of a thick sequence of Mississippian limestone.

a)



b)

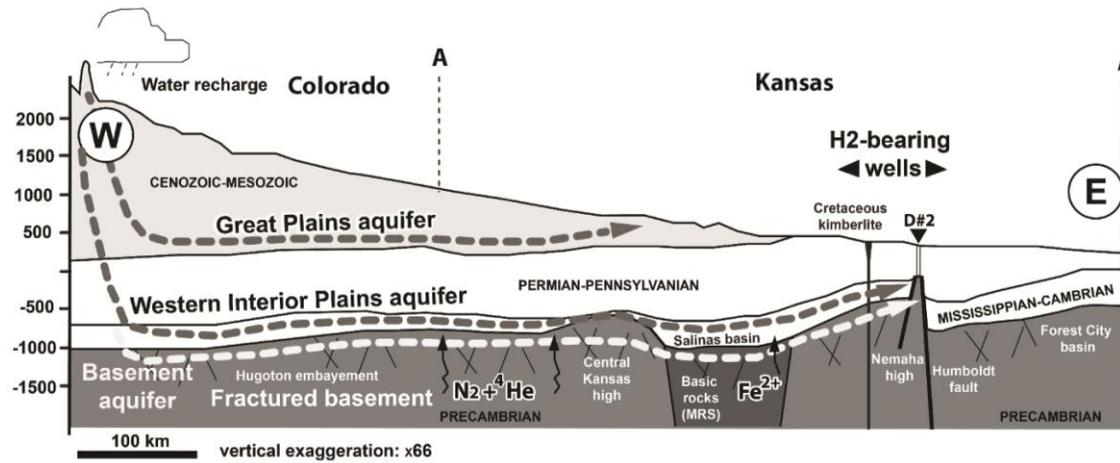


Fig.1.a & b - Geological and structural schematic map of Kansas, and localization of Heins#1, Scott#1 and Sue Duroche#2 (D#2) wells (modified from Bickford et al. 1979, and Coveney et al. 1987)

The well bore is filled with 605 m of water, capped with 65 m of headspace [Coveney *et al.*, 1987] (Fig.1-c). The Heins #1 well was drilled in 1981 and is located in Morris County. It reaches a depth of 770 m. The well produces from the same Mississippian strata as the Scott#1 well.

## 2.2. Initial discovery of natural H<sub>2</sub> in Kansas

In Kansas, several wells drilled since 1980, including the aforementioned Heins#1 and Scott#1 wells, have shown occurrences of gases rich in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, with subsidiary hydrocarbon gases [Goebel *et al.*, 1983; Goebel *et al.*, 1984; Angino *et al.*, 1984; Angino *et al.*, 1990; Coveney *et al.*, 1987; Newell *et al.*, 2007]. Oxygen mentioned in published analyses of gases from these wells ranges from 0.01 to 20.4%. This O<sub>2</sub> is considered to be atmospheric contamination during sampling. Traces of Ar and He are also present. Due to the poor concentration in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> is not considered as dominantly microbial [Coveney *et al.*, 1987].

The oxidation of steel pipes and well casings was one of the possible mechanisms by which H<sub>2</sub> could be generated in the Kansas wells [Coveney *et al.*, 1987]. Nevertheless, gases from drilling mud in eight wells were monitored before setting casing, and H<sub>2</sub> gas was detected in seven of these wells [Goebel *et al.*, 1985; Coveney *et al.*, 1987]. Subsequent shows of free gas from these wells contained H<sub>2</sub> [Goebel *et al.*, 1985; Coveney *et al.*, 1987]. The gases were recovered from zones open to rocks ranging in age from late Precambrian arkoses to the Pennsylvanian (i.e., Indian Cave Sandstone), Devonian-Mississippian Chattanooga Shale, and Silurian-Devonian Hunton limestone. Gas pressures in the head spaces of the wells were very low, generally only 2-8 psi (<0.55 bar) above atmospheric pressure. The presence of significant H<sub>2</sub> in several uncased wells likely rules out that the free H<sub>2</sub> was caused by rusting of the well casing or tubing.

Between 1982 and 1985, the gases of Scott#1 and Heins#1 showed widely varying H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios. In the Scott#1 well, H<sub>2</sub> proportions diminished with sampling between 1984 and 1985. This decrease was interpreted by Coveney *et al.* [1987] to be caused by production tests in early 1984 during which the well was acidized. The drop in H<sub>2</sub> at the Scott#1 well might be of natural origin, but conversely the Heins#1 well, which has not been subjected to such production tests, has maintained a high percentage of H<sub>2</sub> since 1982.

H<sub>2</sub> samples collected from the Heins#1 and Scott#1 wells have shown  $\delta D_{SMOW}$  values of -796‰ and -825‰, which were interpreted by Goebel *et al.* [1984] as reflecting equilibration

temperatures between H<sub>2</sub> and water at 30-50 °C. These authors considered that these calculated temperatures might reflect the temperatures of equilibration of H<sub>2</sub> in the wells. Stable isotopes measured on N<sub>2</sub> collected in the Scott#1 and Heins#1 wells were close to atmospheric values (between -0.7 and +1.8‰) [Coveney *et al.*, 1987; Vacquand, 2011] and were thus non-diagnostic.

Surficial measurement of H<sub>2</sub> proportions in soil have also been done by the United States Geological Survey [Johnsgard, 1988; Angino *et al.*, 1990]. This survey started in the summer 1985 in the vicinity of the Scott#1 and Heins#1 wells and ultimately extended over 85 km westward and 80 km northward (an area of ~7000 km<sup>2</sup>) by fall of 1987. H<sub>2</sub>, He and CH<sub>4</sub> were measured in more than 600 samplings and several localities recorded anomalously high H<sub>2</sub> soil gas values. Some of the highest concentrations of H<sub>2</sub> were associated with intersections of lineaments, possibly underlying subsurface faults. Some of the H<sub>2</sub> anomalies also appeared to extend along linear features that are visible on satellite imagery [Johnsgard, 1988; Angino *et al.*, 1990].

A more recent study [Newell *et al.*, 2007] reported gas occurrences in the Precambrian units of the WTW Operating Wilson #1 well in Brown County, in the Forest City Basin, northeastern Kansas. This well corresponds to the deepest penetration into the basement rock in the state to date except for cable-tool well drilled in 1929 and the Texaco Poersch #1 well in 1985 [Newell *et al.*, 2007]. When the well was drilling at 5385 ft (1641.3 m), approximately 1400 ft (427 m) into the Precambrian basement, gas chromatography of the drilling mud suddenly recorded elevated levels of methane, ethane, and propane. Gas obtained after days of swabbing casing perforations solely within the Precambrian, approximated the chemical composition of the gas obtained at the Scott#1 and Heins#1 wells: 17.2% H<sub>2</sub>, 1.5% He, 0.6% Ar, 34.6% N<sub>2</sub> and 45.1% CH<sub>4</sub> (corrected from atmosphere contamination and from CO<sub>2</sub> possibly resulting from acidification of the well by injection of hydrochloric and hydrofluoric acid) [Newell *et al.*, 2007]. Traces of heavier-molecular-weight hydrocarbons were present (only 0.9% C<sub>2</sub> and 0.02% C<sub>3</sub>). The isotopic signature of H<sub>2</sub> (average -789 ‰) was comparable to the low δD values at the Heins#1 and Scott#1 wells. The methane isotopic signature (averaging δ<sup>13</sup>C -57‰, δD 362‰) suggested a biogenic production. The R/R<sub>a</sub> ratio (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He<sub>sample</sub>/<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He<sub>atmosphere</sub>) of 0.035 indicated a predominantly radiogenic origin of helium from continental crustal rocks [Newell *et al.*, 2007].

These results are not sufficient to draw definitive conclusions on the origin of Kansas H<sub>2</sub>. Possible origins are discussed in Goebel *et al.* [1984], Angino *et al.* [1984] and Coveney *et al.*

[1987]. These authors concluded that the similarity of the elementary composition of these gases with the ones found in ophiolitic contexts, as well as the presence in the basement of complexes of ultramafic rocks, suggest a generation of H<sub>2</sub> from oxidation of Fe(II) over long time scales. The setting may be analogous to other areas where continental serpentinization may be occurring [Abrajano *et al.*, 1988, Charlou and Donval, 1993; Kelley *et al.*, 2001]. The Fe(II) could also be provided by the kimberlites found 40 km north of these two wells which contain serpentinization textures and abundant magnetite. Other mechanisms are commonly proposed in the literature to explain the origin of free H<sub>2</sub> in intracontinental contexts: (1) bacterial [Boone *et al.*, 1989] or thermogenic decomposition of organic matter [Seewald *et al.*, 2001], (2) radiogenic effect on organic matter or water [Lin *et al.*, 2005a, Lin *et al.*, 2005b], (3) mantle outgassing of primordial fluids which equilibrated isotopically while seeping into the crust [Lawrence and Taviani, 1988; Apps and van de Kamp, 1994], (4) shearing of silicate rocks (microseismicity) in the presence of water and under pressure (e.g., along faults and lineaments) [Kita *et al.*, 1982; Sugisaki *et al.*, 1983; Sato *et al.*, 1986], (5) release and chemical splitting of pore water, ammonium and organic matter during drilling (e.g., drilling effects) [Bjornstad *et al.*, 1994; Bjerg *et al.*, 1997].

### **3. Sampling and analytical methods**

#### **3.1. Sampling**

Following the objectives to provide major and noble gases composition for the CFA Oil Heins#1, Scott#1 wells, plus water geochemistry for Sue Duroche#2 well, five field trips were devoted to sampling in June 2008, March 2012, November 2013, May 2014, and August 2014. All fluids (gas and water) were sampled at the wellheads. The well conditions were different according to the wells and the field trips and are described hereafter. Gas types (1 to 4, see [Fig.1-c & d](#)) are defined according to these well conditions at the time of sampling.

#### **Gas sampling**

Heins#1 and Scott#1 wells give access to a free gas phase (referred as gas type (4) as shown in [Fig.1-c & d](#)) at low pressure (atmospheric or above atmospheric pressure) in equilibrium with water located few meters below. Water is therefore not accessible. Free gas was sampled in steel containers previously evacuated and directly connected to the wellheads. In the conditions of gas pressure encountered, it was not possible to flush the steel containers with

gas from the well. The containers were filled by expansion of the gas in the pre-evacuated steel containers.

Four different field trips were dedicated to the sampling and analyses of the fluids (gas and water) at the Sue Duroche#2 well. Different well conditions apply to these different field trips: the Sue Duroche#2 well was producing before sampling in March 2012 and August 2014, while it was opened for production, exclusively for sampling purpose in November 2013 and May 2014. This affected the nature and origin of the fluids. Indeed, in the first case, the stagnant waters from the well tubing were drained off before sampling: gas referred as type (2) was obtained. In the second case these stagnant waters were sampled, and provided gas referred as type (3). These well conditions and associated gas types are schematized in [Fig.1-c & d](#).

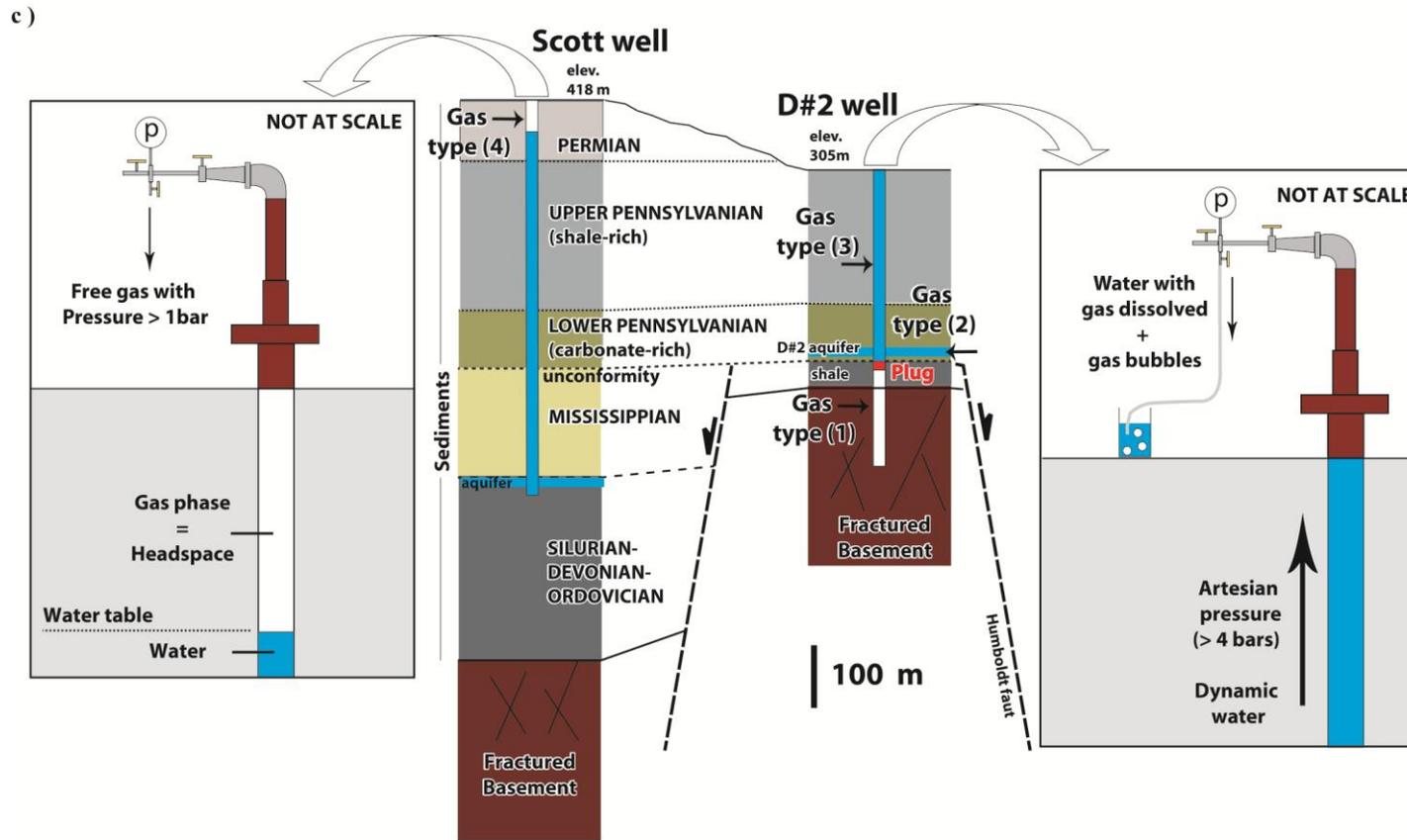
In March 2012, the fluids (gas and water) were sampled in a steel container directly connected to the outlet of the well. The gas separation was achieved in the laboratory on a vacuum line for Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography-Combustion (GC-C) analyses. Additional gas phase samplings were performed in vacutainers®. As the water from the wellhead was allowed to flow in a tray, gas bubbles were captured in vacutainers® previously filled with the fluids from the well and turned upside down in the tray. The well was opened and was producing at least a day before sampling. In these conditions, the stagnant waters in the well tubing have been drained off before sampling (gas type (2)).

For the three subsequent field trips (November 2013, May 2014, and August 2014), gases were separated from water on field. A “degassing bottle” was connected to the outlet of the well with gastight tubing. Before accumulating gas, both bottle and tubing were filled with well water in order to purge out atmospheric gases. Gas accumulates at the top of the bottle connected to a pre-evacuated steel container for gas collection. The steel container was flushed at least three times before collecting the gas.

### **Water sampling and on site analyses**

The physico-chemical properties of the water (see [Table 1](#)) were measured at the outlet of the “degassing bottle”, in a bucket where the water flow was maintained continuously.

Water samples were also collected by syringe through a septum directly connected to a valve on the wellhead, in order to avoid any contact with atmosphere, filtered and/or poisoned when necessary. Alkalinity, contents and speciation of iron (limits the loss of dissolved Fe(II) through oxidative precipitation) were measured by spectrophotometry on site according to



d)

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

Fig. 1.c & d – Schematic representation and informative table of the well conditions during sampling at Sue Duroche#2 (D#2) wellhead (water with gas dissolved) and at Scott#1 and Heins#1 wellhead (static gas phase).

Date	03/16/2012	05/16/2014	05/17/2014	05/17/2014	05/18/2014	29/08/2014	29/08/2014	30/08/2014	01/09/2014	02/09/2014
			a.m.	p.m.	a.m.	11:00 a.m.	02:00 p.m.	1:00 PM	09:00 a.m.	11:00 p.m.
pH	7,4	8,62	7,78	7,63	7,6	6,9	7	7,4	7,4	7,1
T (°C)	21	11,8	19,4	16,6	16,6	24,3	22,7	24	19,2	22,6
Sal (g/L)	55	-	-	-	-	55,8	55,8	54,9	55,8	56,3
cond (mS/cm)	80	68	68	67,2	58	79,8	79,8	78,7	79,8	80,4
ORP (mV)	-388	-	-	-	-	-172,8	-262,3	-266	-213	-186
Location	Aquifer	Tubing	Tub+Aq	Tub+Aq	Aquifer	Aquifer	Aquifer	Aquifer	Aquifer	Aquifer

Table 1 – Physico-chemical parameters of Sue Duroche#2 water measured at wellhead. pH, temperature (T(°C)), salinity (Sal(g/L), conductivity of the water at 25°C (C25(mS/cm)), oxidation-reduction potential (ORP (mV)).

Date	Ech	[FeII] (µM)	[FeIII] (µM)	Fe tot. (µM)	Location	Date	DOC (mg/L)	Location
31/08/2014	Aug-2014 -D3	1150	270	1420	Aquifer	May-2014-D2	2,0	Tub+Aq
31/08/2014	Aug-2014 -D3	1160	340	1500	Aquifer	May-2014-D2	2,0	Tub+Aq
						May-2014-D2	2,9	Tub+Aq
						May-2014-D2	4,2	Tub+Aq
						Aug-2014-D2	5,4	Aquifer
						Aug-2014-D2	5,4	Aquifer
						Aug-2014-D5	6,0	Aquifer
						Aug-2014-D5	4,8	Aquifer

Table 2 - Fe contents and speciations (FeII and FeIII) of the water Duroche#2 well (August-2014). The analyses were made on the field, by spectrophotometric measurements according to *Viollier et al.* [2000] method.

Table 3 - Dissolved Organic Carbon (DOC) contents of Sue in the water of Sue Duroche#2 well. The analyses were made at IPGP by Shimadzu TOC V CSH measurements.

methods developed by *Podda & Michard* [1994] and *Viollier et al.* [2000] respectively. Other samples were devoted to DOC (dissolved organic carbon) analysis at IPGP (Paris, France).

### 3.2. Analytical methods

Gas composition - GC (Gas Chromatograph) Analyses: analyses for determining the relative molecular composition of the gases were performed by a Varian 3800 high-resolution gas chromatograph (GC) in the laboratory of IFPEN (Rueil-Malmaison, France) from samples obtained in Vacutainers® and/or stainless steel tubes. This GC is equipped with several columns, with two thermal conductivity detectors (TCD) and one flame-ionization detector (FID) operating under He or N<sub>2</sub> as carrier gas. The quantification of H<sub>2</sub> and He is made on TCD with N<sub>2</sub> as the carrier gas, whereas CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, methane, ethane, propane and butane are analyzed with the other TCD with He as the carrier gas. The FID is used for the quantification of low levels of C1-to-C5 hydrocarbons for better accuracy. Relative concentrations are calculated after calibration of the chromatographic response with specific external standards. These standards are “Air Liquide TM” “Saphir” quality gas mixtures, including H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, available in the laboratory at different concentration, to encompass the specific sample compositions. Each analysis was bracketed with blanks (i.e., runs without a sample). The analyses are given with a precision of ± 5 %.

GC-C-IRMS (Gas Chromatograph - Combustion - Isotopic Ratio Mass Spectrometry) analyses: C and H isotopes of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> were analyzed in the gas contained in Vacutainer® or stainless steel tubes. The <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and D/H isotopic ratios were measured using a MAT253 (Finnigan Mat-Thermo Fischer) triple collection mass spectrometer coupled to a gas chromatograph, operating with He as a carrier gas.

CH<sub>4</sub>- C Isotopes: a Porabond Q column, heated at 40 °C, permits the release of hydrocarbons at different times. Gases pass through a combustion oven (1000 °C), which oxidizes CH<sub>4</sub> into CO<sub>2</sub>, which is then transferred to the mass spectrometer. The internal reference gas (CO<sub>2</sub>) was calibrated with the international gas reference standards RM8562, RM8563 and RM8564 with respective  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  equal to = -3.76 ± 0.03 ‰; -41.56 ± 0.04 ‰, -10.45 ± 0.03 ‰ [Verkouteren & Klinedinst, 2004] (the  $\delta$  notation stands for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1000 \times (\text{R}_{\text{sample}} - \text{R}_{\text{VPDB}}) / \text{R}_{\text{VPDB}}$ ). Repeatability and accuracy of the analysis of our internal reference allows us to obtain a relative uncertainty on the  $\delta^{13}\text{C}$  value of ± 0.4 ‰.

CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> - H isotopes: after column separation, gases pass through a high temperature reduction/pyrolysis furnace (1420°C). Free H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> pyrolysis are transferred to the mass spectrometer at different elution times for δD analysis. The instrument is calibrated by measuring an internal reference gas (H<sub>2</sub>), calibrated itself after the international reference standard NBS30, which δD<sub>VSMOW</sub> is equal to -65.7 ± 0.3 ‰ [Gonfiantini *et al.*, 1995] (the δ notation stands for δD<sub>VSMOW</sub> = 1000 × (R<sub>sample</sub> - R<sub>VSMOW</sub>) / R<sub>VSMOW</sub>). Repeatability and accuracy of the analysis of our internal reference allows us to obtain a relative uncertainty on the δD value of ± 4 ‰ for CH<sub>4</sub> and ± 6 ‰ H<sub>2</sub> (±1σ). Data are corrected from interferences of H<sub>3</sub><sup>+</sup> ions.

Vacuum line – IRMS analyses – δ<sup>15</sup>N composition: isotopes of N<sub>2</sub> were analyzed at IPGP (Paris, France) using the gas captured in Vacutainer® or stainless steel tubes. The N<sub>2</sub> is purified and isolated from other gases thanks to a vacuum line and transferred to an IRMS dual-inlet mass spectrometer Delta + XP (Finnigan Mat-Thermo Fischer) for the isotope analyses. N<sub>2</sub> purification starts with a cryogenic separation at liquid nitrogen temperature. The non-condensable gases at this temperature, including N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and He, are then inserted in a high vacuum line maintained down to 10<sup>-5</sup> mbar. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> are oxidized through a CuO reactor maintained at 950 °C for 30 minutes and then cooled to 450 °C. Resulting CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are cryogenically trapped at liquid-nitrogen boiling temperature. Excess oxygen is then resorbed and the NO<sub>x</sub> potentially generated, during the previous oxidation phase are reduced into N<sub>2</sub> in a Cu reactor maintained at 600 °C. The resulting gases (N<sub>2</sub> and He) are then quantified and collected using a mercury Toeppler pump, in vials for measurements by GC-IRMS. This instrument is calibrated by measuring an internal reference gas (N<sub>2</sub>) that is calibrated with the air standard (international reference standard), which has an absolute value of δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 0 ‰ (the δ notation stands for δ<sup>15</sup>N<sub>Air</sub> = 1000 × (R<sub>sample</sub> - R<sub>Air</sub>) / R<sub>Air</sub>). Repeatability and accuracy of the analysis of our internal reference allowed us to obtain a relative uncertainty on the δ<sup>15</sup>N value of ± 0.5 ‰, taking in account the N<sub>2</sub> extraction process.

Noble Gases Composition and the <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar ratio: The noble gases elemental abundances and the <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar isotopic ratio were determined by quadrupolar mass spectrometry after treatment of the gas sample through an ultra-high vacuum preparation line. Only samples in stainless steel tubes were analyzed in order to guarantee a negligible air noble gas contamination after sampling. The ultra-high vacuum line is evacuated down to 10<sup>-9</sup> mbar by the means of three turbomolecular pumps. The inlet part that connects to the sample tube is evacuated under

primary vacuum ( $<5.1^{-3}$  mbar) by a roughing pump. An aliquot of the sample is admitted inside a volume of about  $10\text{ cm}^3$  where its pressure is adjusted and precisely measured by a thermostated capacitance manometer (MKS Baratron®). A  $1.2\text{ cm}^3$  aliquot is then taken out of that volume at a pressure adjusted between 0.1 and 100 mbar (depending on the expected Ar composition). The purification of this aliquot is performed under the action of two titanium foam traps heated at  $650\text{ }^\circ\text{C}$  during 30 mn. Both traps are cooled down to ambient temperature after purification in order to trap residual  $\text{H}_2$ . The purification process is monitored thanks to a Pirani gauge. The purified gas is admitted into a portion of the line equipped with an activated charcoal trap and a SAES Getters GP50 ST707 operating at 3 V. The cold trap is maintained at liquid nitrogen temperature ( $-198^\circ\text{C}$ ) in order to trap the heavy gases, Ar and Kr while He and Ne are analyzed by the mass spectrometer. During He and Ne analyses, an activated charcoal cold trap is maintained at liquid nitrogen temperature in the measurement volume for suppressing isobaric interferences of Ar and carbon-bearing compounds on  $m/z$  of interest. After pumping out He and Ne, the temperature of the trap is raised to ambient temperature for Ar and Kr to be desorbed and enter the spectrometer for analysis.

The mass spectrometer is a HiQuad quadrupole mass spectrometer (Pfeiffer Vacuum) with an open ion source. The analyzer allows measurements of compounds with a  $m/z$  ratio (mass over charge) from 0 to 200 a.m.u (atomic mass unit). The mass spectrometer is equipped with two detectors, a Faraday cup and an electron multiplier (SEM) that can be used alternately. The SEM (SEV 217, Pfeiffer Vacuum) provides a gain of 10,000 compared to the Faraday cup and therefore allows for a high dynamic range of the measurement system.

For each sample, the response of the spectrometer is calibrated by performing systematic analyses of a purified air dose (Calibrated Dose) for which the quantities of He, Ne, Ar and Kr as well as the  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratio are controlled weekly by an air standard analysis. The  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  isotopic ratio is calibrated against the Ar pressure in the mass spectrometer whenever the source is tuned (approximately once a month) in order to correct for the non-linearity of the mass discrimination factor. The  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  is calculated based on the air reference of  $295.5 \pm 0.5$  [Nier, 1950]. All of the analyses are performed with the SEM, comprising 30 successive measurements of the signals associated to  $m/z$  ratios 3, 4, 18, 20, 21, 22, 28, 36, 38, 40, 44, 82, 84 and 86. The drift of the signal is corrected to the time of introduction of the gas and the residual background noise measured prior to introduction of the sample is subtracted. The isobaric interferences of  $40\text{Ar}^{++}$  and  $20\text{Ne}^{++}$  are corrected by a calibration made on the background blank and controlled by the measurements of the  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  and  $^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$  ratios.

Interference of CO<sub>2</sub> on mass 44 with <sup>22</sup>Ne is always negligible. A procedural blank for the entire line is measured every week and does not exceed 1 ± 2% of the signal for each noble gas of a Calibrated Dose (DC) and typical sample analyses. The mean blank is subtracted to the signal of the sample and its standard deviation is integrated to the uncertainty of the sample analysis. The control over the introduction pressure of the sample allows a very low detection limit implying no limitation when analyzing natural samples. Global relative uncertainty (at 2σ) for quantification of noble gases with this method is of: He: ± 10%; Ne: ± 20%; Ar: ± 5%; Kr: ± 8%, and for the quantification of the ratio <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar: ± 1%.

<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He isotopic ratios: Helium isotopic ratios and contents were determined by the means of a high-resolution magnetic sector mass spectrometer Micromass 5400. The gas admitted in the 5400 mass spectrometer is an aliquot of the gas previously purified in the same preparation line as for the quadrupole measurements. He and Ne are both introduced into the mass spectrometer under an optimal partial pressure, allowing very accurate and sensitive quantification. The mass spectrometer is equipped with a modified Nier type electron impact source (Bright). The latter is adjusted in order to obtain an optimal signal for helium, operating at 800 μA of trap current and electron energy of near 70 eV. As for the quadrupole, the Micromass 5400 comprises a Faraday cup and an electron multiplier (SEV 217, Pfeiffer Vacuum). These collectors are used alternately for the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio analysis. The most abundant isotope (<sup>4</sup>He) is measured on the Faraday cup whereas <sup>3</sup>He is measured by the electron multiplier. A resolution of 600 is obtained on the electron multiplier and is also necessary and sufficient for a good separation of the HD molecule and <sup>3</sup>He. Thirty successive measurements are performed for each isotope. A statistic regression is made in order to determine the intensity of the signal at the time of gas introduction into the source. The calibration of the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio is achieved by repeated analyses of an air standard with a known composition of <sup>4</sup>He 5.24 ppm and <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 1.39 10<sup>-6</sup> [Ozima and Podosek, 2002]. The uncertainty (2σ) on the quantification of <sup>4</sup>He is of ± 8%. For the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio it is of ± 4%.

## 4. Results

### 4.1. Water characteristics

Water from the Sue Duroche#2 well is weakly reduced (average  $E_h = -248$  meV) and neutral to basic (pH values range from 6.9 to 8.6), see [table 1](#). It shows high salinity: 1.5 times that of seawater. The measured temperatures range from 24.3 to 16.6°C. These temperatures are not considered as those of the aquifer but rather as consequence of heating or cooling of the well and sampling devices during the day.

The most striking characteristics of the Sue Duroche#2 well water is its high Fe concentration of 1.1 mM ([table 2](#)). Such enrichments are rarely observed, although higher Fe contents have been recorded in Mississippi Valley-type brines (~8mM; [Kharaka *et al.*, 1987], which are also rich in Pb, Zn and Mn). More than 80% of the Fe is in the Fe(II) form, which is coherent with the reduced character of the water and its content in reduced gases. Its DOC composition is ~4.1 mg.L<sup>-1</sup> ([table 3](#)) which is considered as an intermediate DOC value [Wassenar *et al.*, 1990; Aravena *et al.*, 1993]. The alkalinity is equal to 3.1 mM.

### 4.2. Gas Molecular composition and temporal variations

The compositions of gases from the Sue Duroche#2 well are shown in [table 4](#). It includes analytical data provided by Donald Clark (CFA Oil, the operator of the well) performed on: 1) a free gas phase collected immediately after drilling in 2008 (gas type (1), see [Fig.1-c & d](#)); 2) a gas phase exsolved from well water in 2011 (gas type (2) and (3)). Published and newly acquired gas compositions from the Scott#1 and Heins#1 wells (gas type (4)) are compiled in [table 5](#). The compositions recorded are similar to Sue Duroche#2: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, are major components, and He is a minor component, although the gas type are different ([Fig.1-c & d](#)). Note that the compositions are not normalized and not corrected from possible atmospheric contamination in both [tables \(4 & 5\)](#) except for data acquired in 2008 [from Vacquand, 2011]. One sample is characterized by atmospheric proportions of O<sub>2</sub> (sample D#2-1-nov2013, 20.3 mol% O<sub>2</sub>), which is likely due to atmospheric contamination during sampling. The CO<sub>2</sub> proportion is generally lower than 1 mole %. The evolution over time of N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and He proportions of Sue Duroche#2 well together with Scott#1 and Heins#1 wells are shown in [Fig.2-a, b & c](#).

#### 4.2.1. Sue Duroche#2 well

High amplitude variations in H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He and N<sub>2</sub> proportions are observed for the gas from Sue Duroche#2 well from one field trip to another. The variations of gas relative proportions are also remarkable at the day scale in 2012, 2013 and 2014 ([table 4](#)). These variations are attributed to different well conditions during the fluids sampling as mentioned in the sampling section and illustrated in [Fig.1c, d](#).

During the artesian production of water from the Sue Duroche#2 well, the first fluids coming out are those accumulated in the tubing of the well, gas type (3), and it is only after several hours that the well produces fluids coming from the aquifer (gas type (2)). In November 2013, gas of type (3), exclusively, was collected at the Sue Duroche#2 well: the well was produced during less than 24 hours, the minimum duration of production needed to purge the stagnant waters, according to the recorded flows. In May 2014, the samples were collected over several days: both gases of type (2) and (3) were collected. In March 2012 and August 2014, the well was allowed to flow before the sampling trips, stagnant water were drained off: gas type (2), exclusively, was collected. The compositions of the gases sampled in March 2012 and August 2014 are considered as representative of the aquifer whereas in November 2013 and at the beginning of May 2014, they are representative of the gas contained in stagnant water from the tubing. The evolution of the composition of gases between the tubing and the aquifer is appropriately illustrated by the series of samples collected in May 2014. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He and N<sub>2</sub> proportions are stable only from the third day of production (D3) ([Fig.2-a](#)). The large differences in gas compositions observed at the day-scale thus illustrate the difference between the water from the well tubing and the water from the aquifer ([Fig.2-a](#)).

Overall, the general trend for the gases is a drastic decrease in H<sub>2</sub> percentage: from 91.7 mole % in 2008 in the free gas phase, to 0.1 mole % bubbling out from the Pennsylvanian aquifer at atmospheric pressure in August 2014. In addition to H<sub>2</sub> present before the plugging, small recharges of H<sub>2</sub> are observed in the first collected samples of May 2014 and August 2014 (D#2-1 May 2014, 8.7 mole %- D#2-3 August 2014, 1.6 mole %).

The relative concentration of CH<sub>4</sub> is below 5 mole % until November 2013 when it increases to 44.9 mole % in the wellhead (D#2-3 Nov 2013). In the subsequent sampling trips though, the CH<sub>4</sub> proportion measured for the gas from the aquifer was less than 9 mole %. 3 mole % is the final trend observed in the aquifer in August 2014. As for H<sub>2</sub>, the highest levels of CH<sub>4</sub>, considering sampling over several days, are observed within the first collected samples or gas type (3) (D#2-1 May 2014, 32.7 mole % - D#2-3 August 2014, 8.4 mole %).

Overall, the N<sub>2</sub> concentration increases with time. Its proportion ranges from 51.6 mole % in November 2013 (D#2-3 Nov2013) in a sample that also records substantial CH<sub>4</sub>, to 93.3 mole % in August 2014 (D#2-7 Aug2014). He concentration is fairly constant in the gas from the aquifer, with a maximum value of 3.1 mole % (D#2-2 May2014). Its small variations (D#2-1 2012 with 0.6 mole %, D#2-2 2012 with 0.5 mole %) do not necessarily reflect a varying absolute proportion in He. He/N<sub>2</sub> ratios were similar in November 2013, May 2014 and August 2014, so these variations might be the result of a dilution effect due to other gases, which could be CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, or both.

#### 4.2.2. Scott#1 well

H<sub>2</sub> relative concentrations in the gas phase of the Scott#1 well were first measured in 1982 [Goebel *et al.*, 1984] ([table 5](#)). Values ranged from 25 to 56 mole %. Particularly striking are the high concentrations of O<sub>2</sub> coexisting with H<sub>2</sub> (in a ratio of 1/2), as well as O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios much higher than those of the atmosphere (Scott 26/08/1982 and 20/09/1982). H<sub>2</sub> proportion varies from 1.4 mole % (12/06/1984) to 56 mole % (20/09/1982). While the H<sub>2</sub> proportion was substantial in the Scott#1 gas from August 1982 to June 1983 (25 to 56 mole %), Goebel *et al.* [1984] and Coveney *et al.* [1987] recorded a decrease in H<sub>2</sub> proportion since June 1984 - attributed to the production tests of the well. Sampling in 2008 [Vacquand, 2011] showed a renewal of H<sub>2</sub> since June 1985 with proportion rising up to 18.3 mole %. In association with that increase in H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> increased to 5.7 mole % (Scott June 2008), whereas before it was present only as traces. Contrary to the Sue Duroche#2 well, the Scott#1 well does not show He contents significantly different from the atmosphere.

Table 4 – Sue Duroche#2 well: gas compositional (mol%) and isotopic (‰) analyses. \* He was not distinguished from H<sub>2</sub>. (n.a) not analyzed. (b.d.l.) Below detection limits. (1) Personal communication of Donald Clark. Analyzed on dry pressured gas by Priority Analytical Laboratory Inc., Wichita, Kansas (USA). (2) Personal communication of Donald Clark. Analyzed on dissolved gas by Isotech Laboratories Inc., Champaign, Illinois (USA). (a) Accuracy ± 5% (b) Accuracy ± 6 ‰ (c) Accuracy ± 4 ‰ (d) Accuracy ± 0.4 ‰ (e) Accuracy ± 0.5 ‰.

Sample	Sampling date	Sampling hours	Gas type	Mole (%)							Isotopes (‰)			
				He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C1	Σ C2-C5	δ D H <sub>2</sub> <sup>a</sup>	δ D CH <sub>4</sub> <sup>b</sup>	δ <sup>13</sup> C CH <sub>4</sub> <sup>c</sup>	δ <sup>15</sup> N N <sub>2</sub> <sup>d</sup>
D#2 <sup>1</sup>	2008	-	Type (1)	*	91,8	0,2	4,7	3,2	0,1	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D#2 <sup>2</sup>	2011	-	Type (2)	0,5	7,7	2,8	84,7	1,6	2,0	n.d.	n.a.	-299	-64,3	n.a.
D#2- 1	3/16/2012	-	Type (2)	0,6	8,8	0,2	87,6	0,8	2,0	0,05	b.d.l.	b.d.l.	n.a.	n.a.
D#2- 2	3/17/2012	-	Type (2)	0,5	14,6	0,4	80,8	0,1	3,4	0,20	b.d.l.	b.d.l.	n.a.	n.a.
D#2-Vacu 3	3/17/2012	-	Type (2)	1,7	19,7	0,9	74,3	0,1	3,3	0,06	-754	-345	-59,1	n.a.
D#2- 1	11/12/2013	10:25 a.m.	Air	0,1	0,2	20,3	75,0	0,5	4,0	0,02	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D#2- 2	11/12/2013	10:30 a.m.	Type (3)	1,4	1,4	3,6	54,7	0,0	38,9	0,02	-770	-403	-21,9	n.a.
D#2- 3	11/12/2013	11:00 a.m.	Type (3)	1,7	1,2	0,7	51,6	0,0	44,9	0,02	-757	-402	-21,5	n.a.
D#2- 4	11/12/2013	05:00 p.m.	Type (3)	1,7	0,3	0,4	54,8	0,0	42,8	0,02	-770	-402	-21,0	n.a.
D#2- 5	11/13/2013	09:45 a.m.	Type (3)	2,3	1,1	0,4	56,6	0,0	39,5	0,02	-758	-399	-21,4	n.a.
D#2 Vacu7	11/13/2013	10:00 a.m.	Type (3)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,4
D#2- 1	5/16/2014	06:00 p.m.	Type (3)	1,4	8,7	0,4	56,7	0,0	32,7	0,02	-759	-403	-20,1	2,5
D#2- 2	5/17/2014	02:30 p.m.	Type (2) + (3)	3,1	1,1	0,5	89,1	0,0	6,3	0,01	b.d.l.	-376	-42,6	n.a.
D#2- Vacu1	5/17/2014	02:30 p.m.	Type (2) + (3)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-799	-370	-43,0	n.a.
D#2- 3	5/18/2014	11:30 a.m.	Type (2)	2,9	0,7	0,5	92,3	0,0	3,6	0,01	b.d.l.	-333	-51,3	2,7
D#2- Vacu2	5/18/2014	11:30 a.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-792	-313	-51,5	n.a.
D#2- 4	5/18/2014	01:00 p.m.	Type (2)	2,9	0,8	0,5	92,1	0,1	3,7	0,01	b.d.l.	-326	-51,6	n.a.
D#2- 5	5/18/2014	01:45 p.m.	Type (2)	2,9	0,8	0,5	92,1	0,1	3,7	0,01	b.d.l.	-324	-51,3	n.a.
D#2- 1	8/29/2014	00:20 p.m.	Type (2)	2,6	1,0	0,4	88,1	0,0	7,9	0,01	-717	-344	-51,5	n.a.
D#2- 2	8/29/2014	03:20 p.m.	Type (2)	2,6	1,1	0,4	87,5	0,1	8,3	0,01	b.d.l.	-352	-50,7	3,0
D#2- 3	8/29/2014	04:45 p.m.	Type (2)	2,6	1,6	0,3	87,1	0,0	8,4	0,01	-726	-345	n.a.	n.a.
D#2- 4	8/30/2014	02:00 p.m.	Type (2)	2,7	0,0	0,5	92,1	1,0	3,8	0,01	b.d.l.	-308	-52,4	n.a.
D#2- 5	8/30/2014	05:40 p.m.	Type (2)	2,4	0,2	2,2	91,5	0,3	3,3	0,01	b.d.l.	-310	-52,9	2,5
D#2- 6	8/31/2014	11:45 a.m.	Type (2)	2,6	0,2	1,3	92,6	0,2	3,1	0,01	b.d.l.	-291	-52,3	n.a.
D#2- 7	8/31/2014	02:30 p.m.	Type (2)	2,7	0,0	0,4	93,3	0,3	3,3	0,01	b.d.l.	-294	-54,8	n.a.
D#2- 8	9/2/2014	11:45 a.m.	Type (2)	2,6	0,1	1,1	93,0	0,2	3,0	0,00	b.d.l.	-296	n.a.	n.a.
D#2- vacu1	8/29/2014	00:20 p.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,1
D#2- vacu6	8/29/2014	03:20 p.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,3
D#2- vacu11	8/29/2014	04:35 p.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,5
D#2- vacu15	8/30/2014	02:00 p.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,5
D#2- vacu27	8/31/2014	02:25 p.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,6
D#2- vacu46	9/2/2014	11:45 a.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2,3

Table 5 – Scott#1 and Heins#1 wells: gas compositional (mol%) and isotopic (‰) analyses. Table revised from Goebel et al. 1984, and Coveney et al. 1987 and new data. (1) Total not normalized to 100; values reported as received from commercial labs. (2) Mass spectrometry at University of Kansas Chemistry Department. (3) Global geochemistry, courtesy of Peter Jenden (GRI Contract 5081-360-0533). (4) Semi-quantitative assays by quadrupole mass spectrometer on site by U.S. Geological Survey (Denver). (5) Courtesy of Ivan Barnes (1985, personal communication), average of three compositional analyses for Scott#1, and for Heins#1 well, two deuterium analyses. (6) Vacquand, 2011, cor. = corrected from air contamination. (7) CFA Oil Company 1 Scott#1 well, Mississippian Kinderhook formation. (\*) correspond to O<sub>2</sub> + Ar content. (-) non available. (a) Accuracy ± 10-30 % (b) Accuracy ± 4 ‰ (c) Accuracy ± 0.4 ‰ (d) Accuracy ± 0.5 ‰ (e) Accuracy ± 0.1 ‰. Dotted red outline: acid injection.

Well	Date	Source	Gas type	Mole (%)									Isotopes (‰)				
				He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> *	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C1	Ar	H <sub>2</sub> O	ΣC1-C5	δ D H <sub>2</sub> <sup>a</sup>	δ D CH <sub>4</sub> <sup>b</sup>	δ <sup>13</sup> C CH <sub>4</sub> <sup>c</sup>	δ <sup>15</sup> N N <sub>2</sub> <sup>d</sup>	δ <sup>18</sup> OH <sub>2</sub> O <sup>e</sup>
Scott <sup>1</sup>	12/08/1982	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	39,0	2	65,0	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-
Scott <sup>1</sup>	26/08/1982	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	25,0	11,4	71,0	<0,01	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
Scott	26/08/1982	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	41,0	1,8	58,0	<0,01	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-
Scott <sup>2</sup>	20/09/1982	Gooble et al. 1984	Type (4)	tr	42,6	20,4	32,2	0,3	-	tr	2,07	-	-	-	-	-	-
Scott <sup>2</sup>	20/09/1982	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	56,0	-	41,0	0,9	-	tr	0,92	-	-	-	-	-	-
Scott	27/06/1983	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	33,6	1	64,8	-	-	-	-	-	-796	-	-	-	-
Scott	27/06/1983	Gooble et al. 1984	Type (4)	<0,1	39,4	0,5	60,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scott	14/09/1983	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-740	-	-	-0,2	-
Scott <sup>3</sup>	12/06/1984	Coveney et al. 1987	Type (4)	0,002	1,4	0,01	96,0	0,002	-	1,1	-	0,002	-	-	-	-	-
Scott <sup>3</sup>	07/07/1984	Coveney et al. 1987	Type (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-836	-	-	-0,2	-
Scott <sup>4</sup>	20/07/1984	Coveney et al. 1987	Type (4)	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scott <sup>5</sup>	14/06/1985	Coveney et al. 1987	Type (4)	<0,02	4,5	1	92,8	0,5	-	1,1	-	0,01	-818	-	-	-	-
Scott <sup>6</sup>	juin-08	pers. com. C.V.	Type (4)	0,08	18,3	cor.	75,4	0,02	5,7	n.a.	n.a.	6,241	-775	-423	-31,5	n.a.	n.a.
well water <sup>7</sup>	02/02/1983												-103	-	-	-	-13,2
well water <sup>8</sup>	05/01/1985												-120	-	-	-	-15,6
Heins <sup>1</sup>	07/09/1983	Gooble et al. 1984	Type (4)	0,9	24,2	8,6	75,9	<0,1	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Heins <sup>1</sup>	07/09/1983	Gooble et al. 1984	Type (4)	0,81	36,7	3,9	67	<0,1	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Heins	22/09/1983	Gooble et al. 1984	Type (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-826	-	-	-0,45	-
Heins <sup>3</sup>	12/06/1984	Coveney et al. 1987	Type (4)	-	29,5	1,4	63,6	0,03	-	-	,006	-	-	-	-	-	-
Heins <sup>3</sup>	07/07/1984	Coveney et al. 1987	Type (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-810	-	-	-0,7	-
Heins <sup>4</sup>	20/07/1984	Coveney et al. 1987	Type (4)	-	56-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heins <sup>5</sup>	14/06/1985	Coveney et al. 1987	Type (4)	0,06	35,1	4,5	59,5	0,3	0,1	0,7	-	-	-776	-	-	-	-
Heins	June-08	pers. com. C.V.	Type (4)	0,20	24,0	cor.	28,8	0,13	46, 2	n.a.	n.a.	46,85	-776	-438	-25,0	n.a.	n.a.
Heins <sup>6</sup>	March-12	pers. com.V.B.	Type (4)	0	27,0	0,5	64,6	0,01	7,8	n.a.	n.a.	7,85	-766	-422	-29,4	n.a.	n.a.
Heins(2)	March-12	pers. com.V.B.	Type (4)	0	27,9	0,5	63,7	0,06	7,8	n.a.	n.a.	7,82	-765	-419	-26,2	n.a.	n.a.
Heins	August-14	This study	Type (4)	0,09	20,5	4,8	67,6	0,04	6,9	n.a.	n.a.	6,94	-745	-477	-20,8	-0,2	n.a.

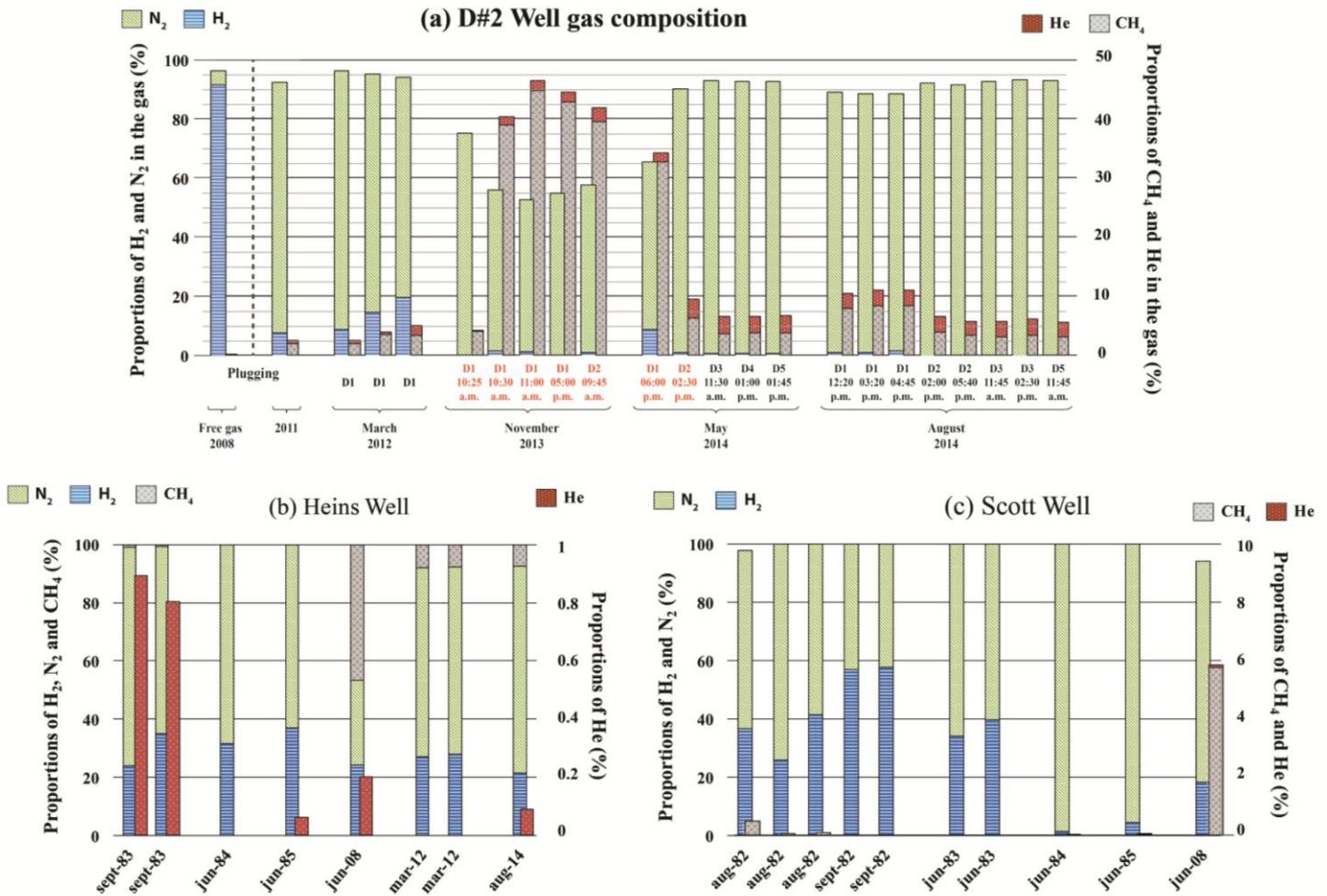


Fig 2– Compositional variations (mol%) of major gas components. For Sue Duroche#2 (a), Scott#1 (b) and Heins#1 (c) wells according to sampling date. For Sue Duroche#2, sampling dates are in red when the well has not been produced before sampling (fluids from tubing, gas type 3), in black when the well was producing before sampling (fluids from aquifer, gas type 2).

#### 4.2.3. Heins#1 well

H<sub>2</sub> concentrations in the gas phase of this well were measured for the first time in September 1983 by *Goebel et al.* [1984]. From September 1983 to June 1985, *Goebel et al.* [1984] and *Coveney et al.* [1987] showed H<sub>2</sub> proportion ranging from 24 to 80 mole %. We note a slight downward trend in the H<sub>2</sub> proportion since June 1985. In contrast to the Scott#1 well, there has been no drastic decrease in H<sub>2</sub> since June 1984. Twenty-seven years after *Coveney et al.* [1987] last sampled the Heins#1 well, the gas samples from 2008 [*Vacquand, 2011*], and the

March 2012 and August 2014 IFPEN field trips still show substantial H<sub>2</sub> (i.e., 20.5 mole % in August 2014). CH<sub>4</sub> appears in the Heins#1 gas well in June 2008 [Vacquand, 2011] (46.2 mole %), similarly to the Scott#1 well. He contents at the Heins#1 well in 2008, 2012 and 2014 are significantly different from the atmosphere, but largely lower than for Sue Duroche#2 well. The highest value measured is 598 ppm (Heins-2 March 2012).

### 4.3. C, H, N isotope compositions

Carbon, hydrogen and nitrogen isotopic compositions in CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are shown in [table 4](#) for the Sue Duroche#2 well, and in [table 5](#) for Scott#1 and Heins#1 wells.  $\delta^{13}\text{C}$  values of CH<sub>4</sub> recorded at the Sue Duroche#2 well display two different ranges of values: a) -20.1 to -21.9 ‰, which correspond to gas accumulated in the tubing (gas type (3), [Fig.1-c](#)), and b) -50.7 to -64.3 ‰, which corresponds to gas in the Pennsylvanian aquifer (gas type (2), [Fig.1-c](#)). The series of samples taken in May 2014 illustrate this effect with a  $\delta^{13}\text{C}$  of -20.1 ‰ the first day (D#2-1 May 2014), -42.6 ‰ the second day (D#2-2 May 2014) and -51.6 ‰ the third day (D#2-4 May 2014). The steady decrease in  $\delta^{13}\text{C}$  values occurs with a steady decrease in CH<sub>4</sub> concentration. The most negative  $\delta^{13}\text{C}$  values of CH<sub>4</sub> at the Sue Duroche#2 well were recorded for the aquifer in March 2012 and August 2014 whereas the highest values were recorded in the tubing in November 2013. The average value for  $\delta^{13}\text{C}$  for CH<sub>4</sub> in the Pennsylvanian aquifer at the Sue Duroche#2 well is -53.6 ‰ (gas type (2)). This value, which is highly enriched in <sup>12</sup>C, is classically considered as characteristic of microbial methane (see discussion later). The average value for  $\delta^{13}\text{C}$  of CH<sub>4</sub> from gas type (3) of the Sue Duroche#2 well is -21.2 ‰. The  $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$  values in the Sue Duroche#2 well range from -402.7 ‰ (D#2-2 Nov 2013) to -290.7 ‰ (D#2-6 Aug 2014), with values lower than -400 ‰ in gas type (3) and values higher than -350‰ in the aquifer (gas type (2)). C and H isotopic signatures of CH<sub>4</sub> in Scott#1 and Heins#1 wells are similar to the those of gas type (3) of the Sue Duroche#2 well, with respective averages of -423 ‰ and -439 ‰ for  $\delta\text{D}$  and from -31.5 ‰ to -25.3 ‰ for  $\delta^{13}\text{C}$ .

The  $\delta\text{D}$  of H<sub>2</sub> is relatively constant in the Sue Duroche#2 well, ranging from -717 ‰ (D#2-1 Aug 2014) to -799 ‰ (D#2- vacu1) with an average value of -760 ‰. For the Scott#1 and Heins#1 wells, the average values are respectively -793‰ and -781 ‰. The  $\delta\text{D}$  values of H<sub>2</sub>

in the gas of Heins#1 and Scott#1 wells (measured in 2008 [Vacquand, 2011], 2012 and 2014) are similar to those measured by Coveney *et al.* [1987] (table 5).

Measurements of nitrogen isotopes in N<sub>2</sub> emphasize that N<sub>2</sub> from Heins#1 is not isotopically different from the atmosphere (Heins Aug 2014,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{vs Atm}} = -0.2 \text{ ‰}$ ), as previously discussed by Goebel *et al.* [1984] and Coveney *et al.* [1987]. However, N<sub>2</sub> from the Sue Duroche#2 well records positive  $\delta^{15}\text{N}_{\text{vs Atm}}$  values ranging from +2.1 ‰ (D#1-vacu1 Aug 2014) to +3.0 ‰ (D#1-2 Aug 2014). With respect to the precision of these measurements ( $\pm 0.5 \text{ ‰}$ ), the values are significantly different from atmosphere. Most of the nitrogen isotope measurements were performed on gases sampled in vacutainers. They were submitted to variable air contamination up to 31 %, if we assume that all oxygen in samples is atmospheric, which maximal effect would be lowered the  $\delta^{15}\text{N}$  of -1.1%. We consider the measured values as minimal values. These values don't show any significant change over time, with an average of +2.5 ‰.

#### 4.4. Noble gases

Compositions of noble gases from the Sue Duroche#2 well are shown in table 6; for Scott#1 and Heins#1 wells, result from this work and Vacquand [2011] are shown in table 7. Fig.3a & b shows the air-normalized noble gas abundances for <sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne, <sup>36</sup>Ar and <sup>84</sup>Kr as well as the isotopic ratios for <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar, <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He and <sup>4</sup>He/<sup>40</sup>Ar\*. The patterns indicate a large <sup>4</sup>He excess compared to Atmosphere-Derived Noble Gases (ADNG: <sup>20</sup>Ne, <sup>36</sup>Ar, and <sup>84</sup>Kr). The ADNG abundances are all depleted compared to air values. ADNG Air-normalized patterns for most samples of the three wells show a degree of depletion correlated with the elemental mass of the noble gases (Ne > Ar > Kr), which is consistent with a solubility fractionation of air. The atmospheric component found in the water is therefore related to an air saturated water (ASW) component and not the result of air-contamination of the sample.

The Sue Duroche#2 sample which contains 20.3 % O<sub>2</sub> presents a noble gas pattern similar to the air (Fig.3-b). This observation confirms the singular air contamination for this sample.

The Sue Duroche#2 noble gases have weakly depleted ADNG (<sup>36</sup>Ar from 6.3 to 11.9 ppm) with variable <sup>4</sup>He contents (8199-31870 ppm). The <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar mean ratio of 431 is superior to the air value of 295.5 [Nier, 1950]. The <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He mean ratio is  $1.5 \times 10^{-7}$  with values ranging from  $1.3 \times 10^{-7}$  to  $2.1 \times 10^{-7}$ . The <sup>4</sup>He/<sup>40</sup>Ar\* ratios range from 8.5 to 22.7 with a mean value of  $18.0 \pm 3.6$ . These values are higher than the mean crustal <sup>4</sup>He/<sup>40</sup>Ar\* ratio determined at 4.92 by Ballentine *et al.* [1991].

The Heins#1 well presents ADNG compositions close to the air values ( $^{36}\text{Ar}$  from 18.2 to 27.95 ppm) ([Fig.3-a](#)). The  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  mean ratio of 297.2 is close to the air value of 295.5 [Nier, 1950]. Despite this atmospheric component,  $^4\text{He}$  is found in high proportion (374 to 598 ppm) giving a mean isotopic composition of He of  $2.0 \times 10^{-7}$ , different from the air value [ $1.39 \times 10^{-6}$ , Ozima and Podosek, 2002]. The  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  ratio of 10.5 measured in August 2014 is higher than the mean crustal  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  ratio determined at 4.92 by Ballentine *et al.* [1991].

The Scott#1 well noble gas shows ADNG slightly depleted compared to the air ( $^{36}\text{Ar}= 17.2$  ppm) ([table 7](#)). The  $^4\text{He}$  contents of 11 ppm is lower than the one of the Sue Duroche#2 and Heins#1 wells but still superior to the atmospheric value (5.2 ppm).

## 5. Discussion

Four types of gases, sampled at wellheads, are considered in this study ([Fig.1-c & d](#) and [Table 8 & 9](#)): (1) free gas observed, right after drilling, at the Sue Duroche#2 well, before the well was plugged back from the basement; (2) gas exsolved from the water that originates from the Pennsylvanian aquifer at the sedimentary section of the Sue Duroche#2 well, collected after the stagnant water was drained off; (3) gas exsolved from the water that was stagnant in the tubing of the Sue Duroche#2 well (which shows punctual  $\text{H}_2$  recharges), and (4) free gas collected at Scott#1 and Heins#1 wellheads.

### 5.1. Atmospheric component in dissolved gas

The ADNG abundances in the gas phase reflect the re-equilibration of the air saturated water (ASW) component in the water due to the degassing of  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , He during the rise of the water in the well. At sampling conditions (1 bar, ambient T), the volume gas/water ratio of Sue Duroche#2 well is low ( $\sim 4.3 \times 10^{-3}$ ) and is expected to be much lower in the aquifer condition due to higher artesian pressure. Considering very low gas/water ratios, it is expected that the noble gas composition in the gas phase in equilibrium with an ASW phase will be characterized by an air-like composition [Ballentine *et al.*, 1991 ; Prinzhofer, 2013]. We can verify this solubility effect by comparing  $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$  ratios with the calculated effect of degassing ASW at surface conditions following Henry's law as described by Ballentine *et al.* [1991]. This confirms that the ADNG recovered from Sue Duroche#2 aquifer water is derived from water degassing rather than by air contamination. At 1 bar and  $20^\circ\text{C}$ , ASW contains 4.8

$\times 10^{-5} \text{ mol/ m}^{-3}$  of  $^{36}\text{Ar}$  as predicted by the solubility of argon in freshwater [Crovetto *et al.*, 1982] and based on argon atmospheric content (9340 ppm). Considering that all  $^{36}\text{Ar}$  in the gas phase results from exsolution of the water phase, the normalizing of major gas contents to  $^{36}\text{Ar}$  makes a direct reference to the volume of degassed water. All major gas data are represented as normalized to  $^{36}\text{Ar}$  in order to discuss the composition and evolution of the water of the Sue Duroche#2 well ([Fig.4 & 5](#)).

Sample	Date	Hours	Gas Type	Noble gas (ppm)							$\sigma$						
				<sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne	<sup>36</sup> Ar	<sup>84</sup> Kr	<sup>40</sup> Ar / <sup>36</sup> Ar	<sup>3</sup> He / <sup>4</sup> He	<sup>4</sup> He / <sup>40</sup> Ar*	<sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne	<sup>36</sup> Ar	<sup>84</sup> Kr	<sup>40</sup> Ar / <sup>36</sup> Ar	<sup>3</sup> He / <sup>4</sup> He	<sup>4</sup> He / <sup>40</sup> Ar*
Atm	-	-	-	5,24	16,45	31,57	0,65	295,5	1,39E-06								
ASW	-	-	-	0,05	0,17	1,07	0,04	0,24	2,01								
D#2	2008	-	Type (1)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
D#2	2011	-	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
D#2- 1	3/16/2012	-	Type (2)	10978	3,45	8,53	0,19	419,2	2,1E-07	10,40	1238,8	0,4	0,3	1,1E-02	1,29	2,6E-08	0,09
D#2- 2	3/17/2012	-	Type (2)	8199	2,43	8,20	0,20	413,4	2,0E-07	8,48	924,8	0,3	0,3	1,2E-02	1,69	9,4E-08	0,09
D#2-Vacu 3	3/17/2012	-	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D#2- 1	11/12/2013	10:25 a.m.	air	1050	16,01	28,83	0,62	306,8	1,4E-07	3,24	76,0	2,4	0,9	2,2E-02	3,62	1,5E-08	0,77
D#2- 2	11/12/2013	10:30 a.m.	Type (3)	12786	4,78	10,24	0,25	376,9	1,5E-07	15,33	921,7	0,7	0,3	9,3E-03	4,42	2,6E-08	0,11
D#2- 3	11/12/2013	11:00 a.m.	Type (3)	16495	3,07	6,25	0,16	453,9	1,4E-07	16,65	1189,1	0,5	0,2	6,3E-03	5,60	1,8E-08	0,06
D#2- 4	11/12/2013	05:00 p.m.	Type (3)	15676	2,16	6,63	0,18	459,3	1,4E-07	14,43	1131,0	0,3	0,2	7,5E-03	5,66	1,5E-08	0,06
D#2- 5	11/13/2013	09:45 a.m.	Type (3)	20458	2,23	6,66	0,17	457,6	1,5E-07	18,94	1484,3	0,3	0,1	5,7E-03	2,02	1,5E-08	0,03
D#2 Vacu7	11/13/2013	10:00 a.m.	Type (3)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D#2- 1	5/16/2014	06:00 p.m.	Type (3)	14413	3,19	6,57	0,17	417,8	1,3E-07	17,95	668,3	0,2	0,1	4,5E-03	6,59	1,8E-08	0,03
D#2- 2	5/17/2014	02:30 p.m.	Type (2) + (3)	31076	4,93	9,72	0,22	436,5	1,5E-07	22,68	1440,3	0,3	0,1	5,5E-03	6,64	1,3E-08	0,03
D#2- Vacu1	5/17/2014	02:30 p.m.	Type (2) + (3)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D#2- 3	5/18/2014	11:30 a.m.	Type (2)	28089	4,30	9,45	0,22	442,4	1,4E-07	20,24	1301,5	0,4	0,1	5,4E-03	6,76	1,3E-08	0,03
D#2- Vacu2	5/18/2014	11:30 a.m.	Type (2)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
D#2- 4	5/18/2014	01:00 p.m.	Type (2)	31159	4,91	10,36	0,24	441,4	1,3E-07	20,61	1443,5	0,3	0,1	6,0E-03	6,67	1,3E-08	0,03
D#2- 5	5/18/2014	01:45 p.m.	Type (2)	31870	4,59	10,32	0,25	440,7	1,3E-07	21,26	1477,4	0,4	0,1	6,6E-03	6,85	1,7E-08	0,03
D#2- 1	8/29/2014	00:20 p.m.	Type (2)	28343	6,01	10,68	0,26	429,0	1,3E-07	19,88	675,0	0,5	0,2	5,2E-03	1,47	1,5E-08	0,04
D#2- 2	8/29/2014	03:20 p.m.	Type (2)	25523	5,33	9,65	0,24	428,0	1,5E-07	19,96	626,8	0,5	0,2	4,9E-03	1,46	1,8E-08	0,04
D#2- 3	8/29/2014	04:45 p.m.	Type (2)	25145	4,76	9,85	0,24	431,7	1,4E-07	18,74	605,2	0,4	0,2	5,1E-03	1,58	4,4E-08	0,04
D#2- 4	8/30/2014	02:00 p.m.	Type (2)	25859	5,56	10,90	0,32	415,3	1,5E-07	19,79	617,4	0,5	0,2	6,3E-03	1,34	2,4E-08	0,04
D#2- 5	8/30/2014	05:40 p.m.	Type (2)	21817	6,65	11,88	0,30	397,5	1,4E-07	18,01	520,8	0,6	0,2	6,3E-03	1,18	1,5E-08	0,05
D#2- 6	8/31/2014	11:45 a.m.	Type (2)	28860	6,19	11,51	0,27	418,4	1,7E-07	20,40	687,8	0,6	0,2	5,3E-03	1,30	2,5E-08	0,04
D#2- 7	8/31/2014	02:30 p.m.	Type (2)	27467	5,21	9,95	0,25	432,5	1,4E-07	20,15	655,2	0,5	0,2	5,0E-03	1,40	1,4E-08	0,04
D#2- 8	9/2/2014	11:45 a.m.	Type (2)	26757	5,61	11,24	0,28	421,1	1,4E-07	18,94	638,5	0,5	0,2	5,6E-03	1,26	1,6E-08	0,04

Table 6 –Sue Duroche#2 well noble gas composition and isotopic ratios.  
(-) not available. (n.a) not analyzed

Well	Sampling date	Source	Gas Type	Noble gas (ppm)							$\sigma$								
				<sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne	<sup>36</sup> Ar	<sup>84</sup> Kr	<sup>40</sup> Ar / <sup>36</sup> Ar <sup>a</sup>	<sup>3</sup> He / <sup>4</sup> He <sup>b</sup>	<sup>4</sup> He / <sup>40</sup> Ar*	<sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne	<sup>36</sup> Ar	<sup>84</sup> Kr	<sup>40</sup> Ar / <sup>36</sup> Ar	<sup>3</sup> He / <sup>4</sup> He	<sup>4</sup> He / <sup>40</sup> Ar*		
Atm	-	-	-	5,24	16,45	31,57	0,65	295,5	1,39E-06	1,39E-06									
ASW	-	-	-	0,05	0,17	1,07	0,04	0,24	2,01	2,01									
Scott <sup>1</sup>	June-08	Vaquand 2011	Type (4)	11	13,88	17,24	0,33	-	-	-									
Heins <sup>1</sup>	June-08	Vaquand 2011	Type (4)	374	10,73	18,19	0,33	-	-	-									
Heins	March-12	This study	Type (4)	540	12,86	26,89	0,53	-	2,21E-07	-	60,9	1,3	9	0,98	0,03	5,31E-08	-		
Heins(2)	March-12	This study	Type (4)	598	14,12	27,95	0,56	-	2,25E-07	-	67,5	1,5	2	1,03	0,03	2,76E-08	-		
Heins	August-14	This study	Type (4)	476,58	17,87	26,05	0,55	297,24	1,52E-07	10,5	11,4	1,6	0	1	0,43	0,01	0,88	1,87E-08	0,05

Table 7 – Scott#1 and Heins#1 wells: noble gas compositions and isotopic ratios.

(1) Data listed from Vacquand, 2011. (-) not available

Gas types	Average chemical compositions of gases								Average isotopic compositions of gases											
	<b>H<sub>2</sub> (%)</b>		<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>		<b>N<sub>2</sub> (%)</b>		<b>He (%)</b>		<b><math>\delta</math>D H<sub>2</sub> (‰)</b>		<b><math>\delta</math>D CH<sub>4</sub> (‰)</b>		<b><math>\delta</math><sup>13</sup>C CH<sub>4</sub> (‰)</b>		<b><math>\delta</math><sup>15</sup>N N<sub>2</sub> (‰)</b>					
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max				
Type (1) <sup>a</sup>	<b>91,8</b>		<b>0,1</b>		<b>4,7</b>		<b>*</b>		<b>n.a.</b>		<b>n.a.</b>		<b>n.a.</b>		<b>n.a.</b>					
Type (2)	<b>3,8</b>		<b>4,2</b>		<b>88,6</b>		<b>2,2</b>		-		-		-		<b>2,5</b>					
	0,1	19,7	2,0	8,4	74,3	93,3	0,5	2,9	-792	<b>747</b>	-757	-376	<b>320</b>	-291	59,1	<b>53,6</b>	-50,7	2,1	3,0	
Type (3)	<b>2,5</b>		<b>39,8</b>		<b>58,2</b>		<b>1,4</b>		-		-		-		<b>2,5</b>					
	0,3	8,7	32,7	44,9	51,6	75,0	0,1	2,3	-770	<b>763</b>	-717	-403	<b>402</b>	-399	21,9	<b>21,2</b>	-20,1	2,4	2,5	
Type (4)	<b>29,3</b>		<b>9,5</b>		<b>63,7</b>		<b>0,3</b>		-		-		-		-					
	1,4	56,0	0,1	46,2	28,8	96,0	0,06	0,9	-836	<b>786</b>	-740	-477	<b>436</b>	-419	31,5	<b>26,6</b>	-20,8	-0,7	<b>0,4</b>	-0,2

Table 8 – Average chemical and isotopic composition of each gas type. The minimum and maximum values are specified and encompass the mean value. (a): value of the single measurement available. (n.a): non-analyzed. (\*)

Gas types	Average water properties														
	pH		T (°C)		Sal (g/L)		C25 (mS/cm)		ORP (mV)						
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max					
Type (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Type (2)	6,9	7,3	7,6	16,6	21,4	24,3	54,9	55,4	56,3	58,0	76,9	80,4	388	-283	-173
Type (3)	8.62 <sup>a</sup>		11.8 <sup>a</sup>		n.a.		68 <sup>a</sup>		n.a.						
Type (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 9 - Average the water properties corresponding to each gas type. The minimal and maximal values are specified and encompass the mean value. (a): value of the single measurement available. (-): these gases are not associated to water that can be sampled at wellhead.

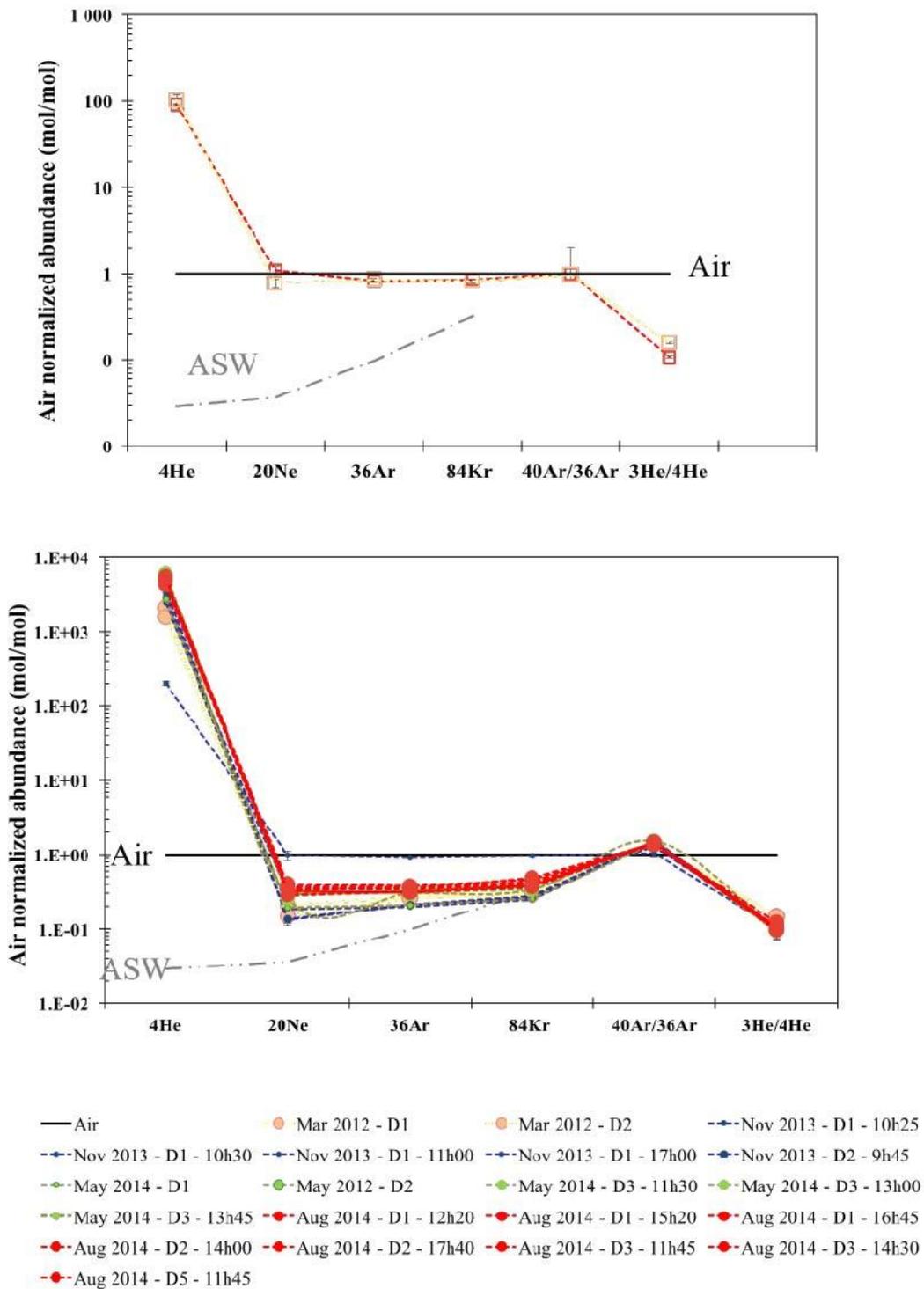


Fig. 3- Relative abundance of air-normalized isotope composition of noble gas ( $^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  and  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) for (a) Heins#1 well (b) Sue Duroche#2 well. Sample values are normalized to the air abundances. Normalization value used as a reference is 295.5 for the  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratio [Nier, 1950].  $1.39 \times 10^{-6}$  for the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio [Ozima & Podosek, 2002].

## 5.2. Origin of gas

### 5.2.1. Helium

The Sue Duroche#2  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios, as well as those of Heins#1 wells, are one order of magnitude higher than typical crustal rocks ( $1.3 \times 10^{-8}$ ) [Gerling *et al.*, 1971] (Fig.4-a). This isotopic ratio of helium can result from several contributions. The large excess of He ( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} > 2676$ ) compared to the atmospheric, or ASW composition ( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} < 3$ ) rules out the influence of excess air and tritiogenic  $^3\text{He}$ , which may only contribute to a negligible extent to the He budget of the Sue Duroche#2 samples [Solomon, *et al.*, 1995; Castro *et al.*, 2000]. Mantle volatile are enriched in  $^3\text{He}$ , with  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ranging from  $8.42 \times 10^{-6}$  to  $1.40 \times 10^{-5}$  [O Nions & Oxburg, 1983]. The last episode known of mantellic fluid contribution (kimberlites) in the geological history of Kansas is Cretaceous in age [Coveney *et al.*, 1987]. The mantle volatiles associated with this past magmatic event have probably been degassed to the atmosphere and are likely no longer stored in the upper crust. However, the Humboldt fault located few kilometers East of the wells cuts lower Paleozoic strata as well as Precambrian basement rocks and could be of lithospheric scale. This main structure could potentially be associated with the trapping of mantle helium. The contribution of mantle volatiles to the Central Midwest Regional Aquifer System may also be inherited from the recharge area in the Eastern Rocky Mountains in Colorado and New-Mexico. Volcanic activity as young as Neogene has been reported [Fitton *et al.*, 1991] and numerous  $\text{CO}_2$  fields with a magmatic origin are known, such as the Sheep Mountain and Bravo Dome [Gilfillan *et al.*, 2008]. The low abundances in  $\text{CO}_2$ , and the extremely low  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratios of our samples ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He} < 2 \times 10^5$ ) argue against a mantle contribution (MORB  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  ratio ranging  $1-10 \times 10^9$ , Marty and Jambon, 1987) for the abundant  $^3\text{He}$ . However these low  $\text{CO}_2$  abundances could also be the result of  $\text{CO}_2$  precipitation. In these conditions, we cannot rule out a mantle contribution only based on this ratio.

We can calculate the maximal proportion of mantle He in the Sue Duroche#2 gas if we consider two fixed end-members : (1) radiogenic  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.3 \times 10^{-8}$  [Gerling *et al.*, 1971], (2) mantle  $^3\text{He}/^4\text{He} = 8.42 \times 10^{-6}$  [O Nions & Oxburg, 1983]. Using this following relationship:

$$X (\%) = (R_{\text{Sample}} - R_{\text{Radiogenic}}) / (R_{\text{Mantle}} - R_{\text{Radiogenic}}) \times 100$$

The contribution of mantle helium in Sue Duroche#2 gas with such hypotheses is of 1.5 %.

Another possibility explaining such  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios could reside in crustal processes through  $^3\text{He}$  production or specific release mechanisms. *Martel et al.* [1990] have shown that preferential release of  $^3\text{He}$  from minerals of the Carnmellis Granite is responsible for disequilibrium between circulating fluids and the rock, with a relative enrichment of  $^3\text{He}$  in the fluid by a factor of at least 10, the same order of magnitude that is observed between typical crustal and Sue Duroche#2  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios.

A last potential contribution of  $^3\text{He}$  could reside in specific conditions of radiogenic He production. Nucleogenic  $^3\text{He}$  is generated by the thermal neutron-induced fission of lithium ( $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}(\beta^-)^3\text{He}$ ) [*Martel et al.*, 1990; *Solomon et al.*, 1992]. The production rate of  $^3\text{He}$  by this mechanism, and so the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio that results from this production, depends upon both the abundance of Li and the neutron fluency. Calculating the ratio of the  $^3\text{He}$  over the  $^4\text{He}$  radiogenic production rate [*Castro et al.*, 2000] using 100 ppm Li content results in a  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio of  $2.2 \times 10^{-7}$ . Given the available data it is impossible to discriminate between a mantle and a radiogenic origin for the  $^3\text{He}$  excess compared to the mean  $^3\text{He}/^4\text{He}$  production ratio of the crust of  $1.3 \times 10^{-8}$  [*Gerling et al.*, 1971]. First scenario would imply 1.5 % mantle contribution in gas and second scenario would imply a concentration at least of 100 ppm in Li in rocks. In both cases, the large majority of He is of radiogenic origin.

Even if the noble gas compositions could not be measured on gas type (1), those of gas types (2), (3) and (4) plot on a same trend indicating that the gases are sourced by a similar radiogenic component ([Fig.4-a](#)).

Gas samples from the aquifer at the Sue Duroche#2 well – gas type (2) – are characterized by high proportions of radiogenic isotopes of the noble gases, e.g.  $^4\text{He}$  and  $^{40}\text{Ar}$  ([table 6](#)).  $^4\text{He}$  and  $^{40}\text{Ar}$  proportions ([Fig.4-b](#)) show that almost all the Sue Duroche#2 samples (except D#2 mar2012) are spread along a mixing line between an atmospheric end-member and a radiogenic end-member. The  $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$  ratios of the Sue Duroche#2 gas and the Heins#1 gas are largely higher than the crustal ratio measured by *Ballentine et al.* [1991]. Classically these values are interpreted in the literature as a higher diffusion of He compare to Ar at low temperature [*Stuart et al.*, 1995; *Ballentine & Burnard*, 2002; *Kendrick and Burnard*, 2013]. The radiogenic fluids present in Sue Duroche#2 gas and Heins#1 gas are produced at low temperature compared to metamorphic environment.

### 5.2.2. Nitrogen

High N<sub>2</sub> proportions are found in the different types of gas ([Fig. 2-a, b, c, d & table 8](#)). In the aquifer at the Sue Duroche#2 well – gas type (2) –, N<sub>2</sub> is correlated with <sup>4</sup>He and <sup>40</sup>Ar ([Fig.4-b & c](#)): all Sue Duroche#2 samples distribute on a mixing line between an N<sub>2</sub> and <sup>4</sup>He-rich end-member and an atmospheric end-member. N<sub>2</sub> and He are probably associated with the same source. The minimal δ<sup>15</sup>N values, as defined in the result section, ranges from +2.1 ‰ to 3‰, which is consistent with a crustal origin of N<sub>2</sub> (release of ammonium from metasedimentary rocks) in the aquifer [*Bebout et al.*, 1992; *Boyd & Philippot*, 1998; *Mingram and Bräuer*, 2001]. This positive isotopic signature of N<sub>2</sub> is probably not simply due to a fractionation of N<sub>2</sub> isotopes by degassing effect during the sampling because such a fractionation process would favor the lighter isotopes and would thus generate a δ<sup>15</sup>N more negative than the atmosphere. N<sub>2</sub> with a minimal average δ<sup>15</sup>N of +2.5 ‰ may result from the mixing between atmospheric N<sub>2</sub> (issued from ASW= 0‰, not considering here the atmospheric contamination discussed in the result section) and another source such as metamorphic N<sub>2</sub> [*Mingram and Bräuer*, 2001; *Svensen et al.*, 2008]. The N<sub>2</sub> isotopic composition of Kansas basement rocks [*Guelard*, 2016], with δ<sup>15</sup>N<sub>vs Air</sub> ranging between +5 and +10‰, is consistent with this hypothesis. A comparison can be made with the crustal gas present in the Hugoton-Panhandle giant gas field [*Ballentine & Sherwood Lollar*, 2002] and with the gas issued from KTB-pilot hole fluid production test [*Lippmann et al.*, 2005], which are both rich in He and N<sub>2</sub> with almost identical isotopic signatures for both elements (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He and δ<sup>15</sup>N) as for the Sue Duroche#2 gas. The link between N<sub>2</sub> and He is not visible in the Scott#1 and Heins#1 gas samples ([Fig.4-d](#)). Even if Heins#1 shows higher <sup>4</sup>He/<sup>36</sup>Ar ratios, no N<sub>2</sub> enrichment compared to atmosphere is observed. Due to the atmospheric signature of noble gases vs N<sub>2</sub>, the Scott#1 and Heins#1 N<sub>2</sub> budget is probably largely due to air dilution ([Fig.4-a](#)), suggesting mixing and attendant contamination with air in free gas at the wellhead. Gas of type (4) is characterized by atmospheric noble gas contents. It is likely that atmospheric signature overrides the original one inherited from the water in contact with the free gas ([Fig.1-c & d; Fig.3](#)).

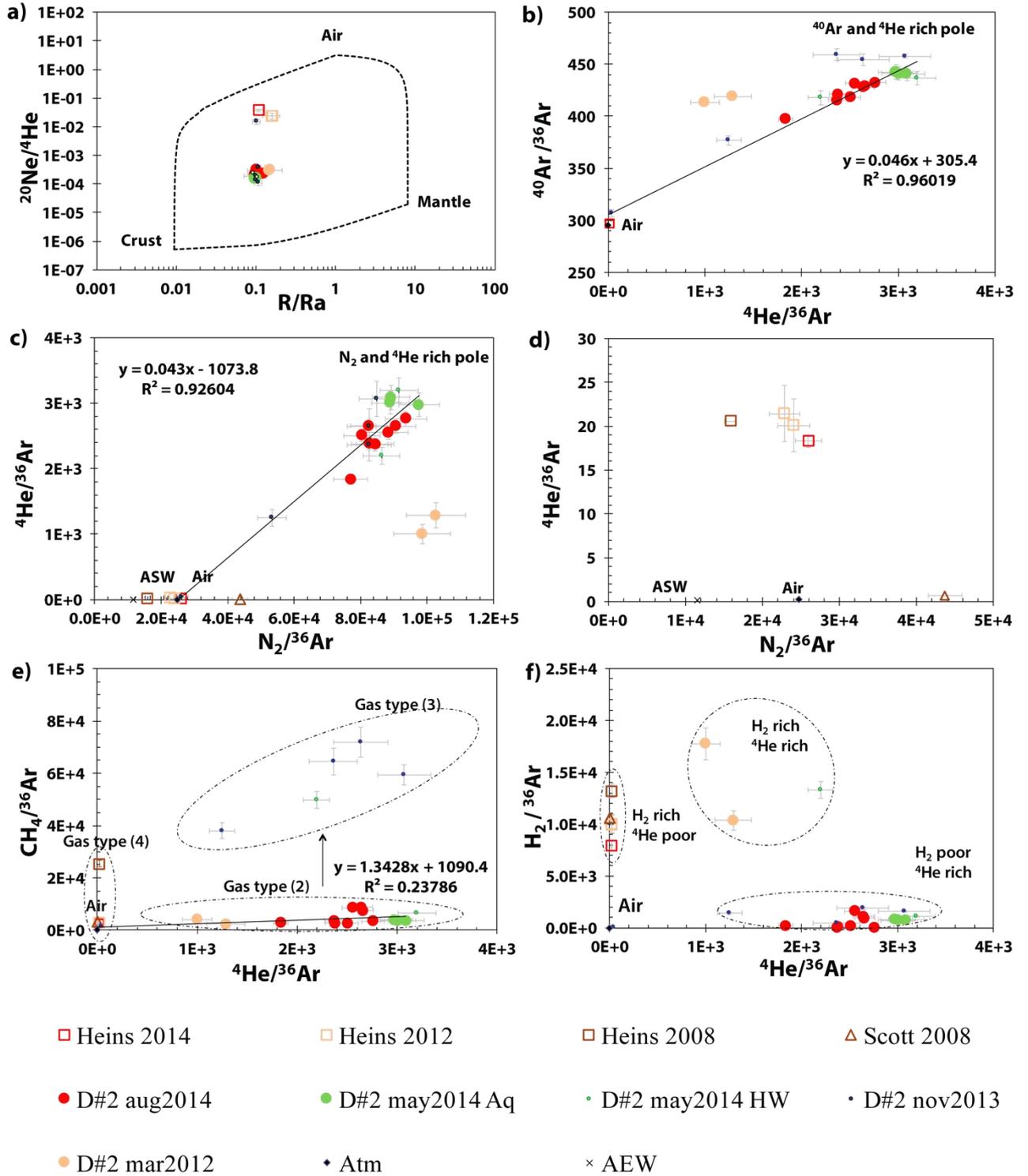


Fig. 4- a –  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$  vs  $R/R_a$  ( $^3\text{He}/^4\text{He}$  air normalized) and three end member mixing lines: radiogenic, mantle, and Air. Mantelic  $R/R_a$  calculated from  $R$  mentioned by O’Nions & Oxburg [1983], crust  $R/R_a$  from Gerling et al. [1971], and air  $R/R_a$  from Ozima & Podosek [2002].

Fig 4- b, c, d, e, f – Variations of [ $^4\text{He}$ ], [ $^{40}\text{Ar}$ ], [ $\text{CH}_4$ ], [ $\text{N}_2$ ], normalized to an atmospheric noble gas content ( $^{36}\text{Ar}$ ). Sue Duroche#2 well: circles (large one for gas type 2, small one for gas type 3); Heins#1 well: squares and Scott#1 well: triangles. ASW = Air Saturated Water

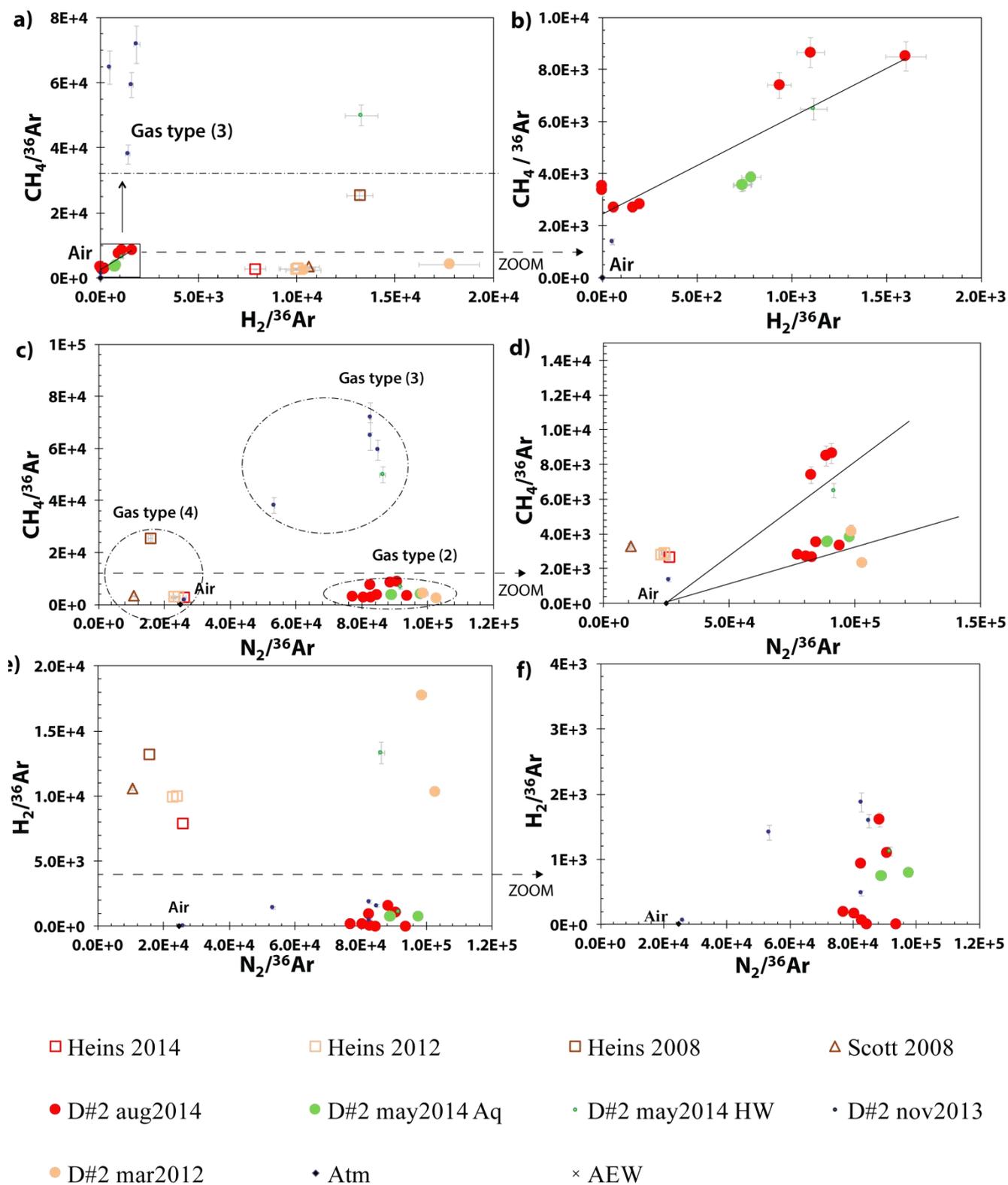


Fig. 5- a, b, c, d, e & f – Variations of  $[\text{CH}_4]$ ,  $[\text{N}_2]$ ,  $[\text{H}_2]$ , normalized to an atmospheric noble gas content  $[\text{}^{36}\text{Ar}]$ . Sue Duroche#2 well: circles (large one for gas type 2, small one for gas type 3); Heins#1 well: squares and Scott#1 well: triangles

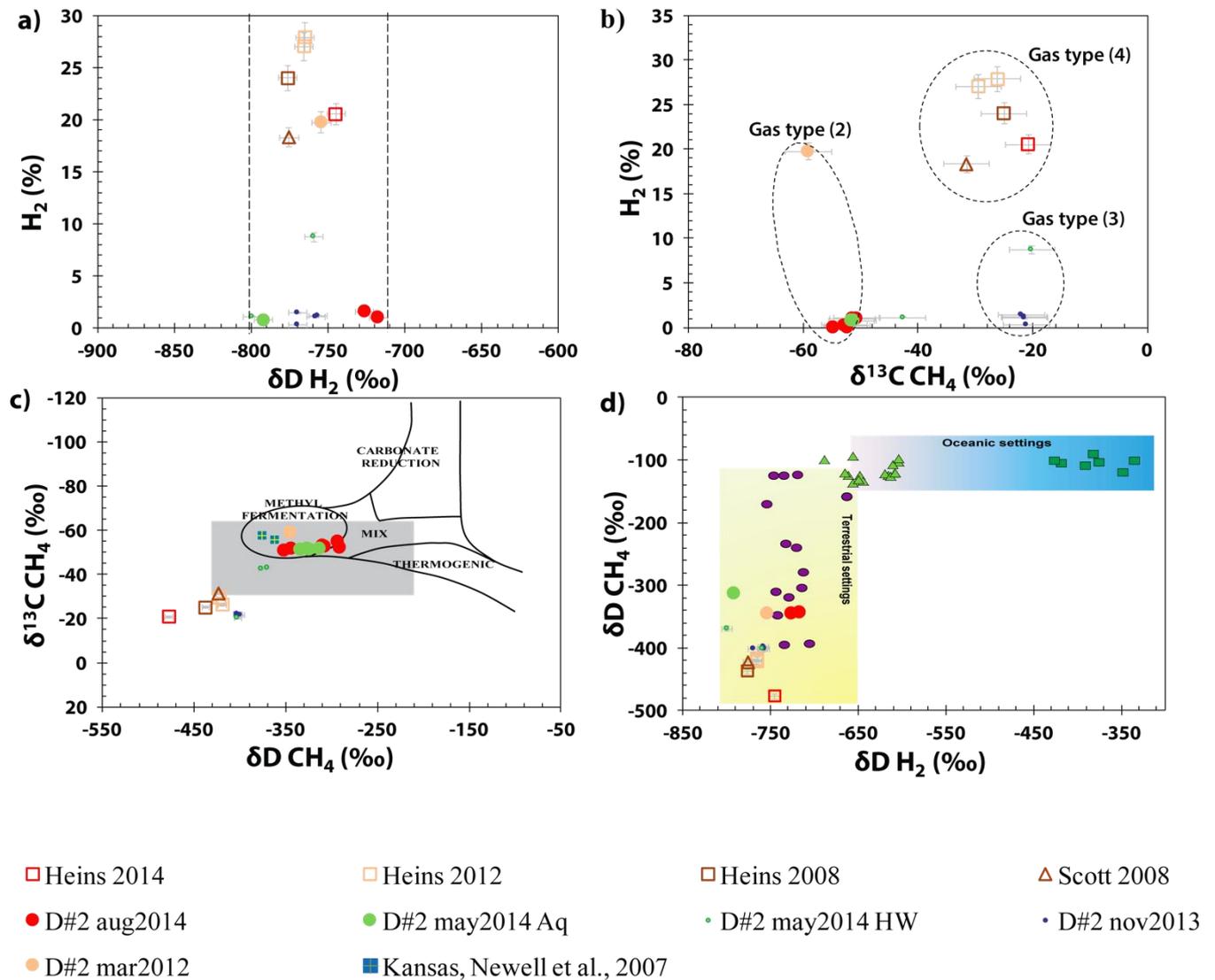


Fig. 6-(a): (top, left)  $\delta D H_2$  versus  $[H_2]$ . (b): (top, right)  $\delta D CH_4$  versus  $[H_2]$ . c: (Bottom, left)  $\delta^{13}C CH_4$  versus  $\delta D CH_4$ . d: (Bottom, right)  $\delta D H_2$  versus  $\delta D CH_4$ .

a, b, c, d: Sue Duroche#2 well: circles (large one for gas type 2, small one for gas type 3); Heins#1 well: squares and Scott#1 well: triangles. c: Little blue squares: the deep well Wilson1# [Newell et al. 2007]. Blue/Grey area: domain of values found in deep Precambrian mines [Sherwood Lollar et al., 2008]. d: Green squares: oceanic settings characterized by high temperature [Proskurowski et al., 2006], Green triangles: oceanic settings characterized by low temperature [Proskurowsky et al., 2006]; purple circles: ophiolitic setting in Liguria (Italia), Philippines, Turkey and Oman [Etiopie et al., 2011; Vacquand, 2011].

### 5.2.3. Di-hydrogen

$H_2$  and  $^4He$  proportions normalized to  $^{36}Ar$  (Fig.4-f) are not correlated. It seems therefore unlikely that the  $H_2$  is associated with a radiogenic noble gas end-member. A similar

conclusion can be drawn from comparing N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> normalized to <sup>36</sup>Ar (Fig.5-e & f), indicating that N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> do not originate from a common source. δD values for H<sub>2</sub> are low and homogenous despite the differences in H<sub>2</sub> proportions and the gas type (Fig.6-a). It is worth noting here that the isotopic composition of hydrogen for the Heins#1 and Scott#1 wells are among the lightest reported in the literature (Fig.6-d). These low isotopic values do not reflect necessarily the process involved in the production of H<sub>2</sub>. Such light values can be the result of re-equilibration with water at well temperature, as suggested by Coveney *et al.* [1987]. We suggest that strong variations of H<sub>2</sub> content in the Sue Duroche#2 well gas is closely linked to the completion story of the well. This completion story, described below, suggests two different sources for H<sub>2</sub>: a deep one, from the crystalline Precambrian basement –gas type (1) and (2)– and a surficial one, H<sub>2</sub> being produced in the tubing of the well –type (3) and (4).

#### 5.2.3.1. Deep H<sub>2</sub>

Gas type (1) which was initially seeping out from the Sue Duroche#2 well before plugging at the top of the basement was very rich in H<sub>2</sub> (91.8 %). Note that recently, the PETROMA private company mentioned the discovery of a similar small shallow gas field in Mali, about 50 km north of Bamako (also in a cratonic context), in which the gas is made of up to 98 % of H<sub>2</sub> with some methane and helium [Jerrykiewicz, 2011].

Gases of type (1) and (2) likely originate from fractured Precambrian basement rocks [like those found in Precambrian fractures by Sherwood Lollar *et al.*, 2007]. Such gases are H<sub>2</sub>-rich and He-rich. At first sight, this is not in agreement with the H<sub>2</sub> content of type (2) gases (Fig.4-f). However, the low H<sub>2</sub> contents of gas type (2) can result from a depletion/consumption of this very reactive gas in the Pennsylvanian aquifer. In counterpart, this depletion induces higher relative contents of the non-reactive gases: N<sub>2</sub> and He. Consequently, H<sub>2</sub> in type (2) gas would be a combination of residual H<sub>2</sub> from the basement and newly produced H<sub>2</sub> in the tubing. Among the hypotheses proposed in the literature, radiolysis of water and reduction of water coupled to Fe(II) oxidation are those favoured by Lin *et al.* [2005] and Sherwood Lollar *et al.* [2014] to explain H<sub>2</sub> production in crystalline Precambrian rocks. The presence in the basement of Fe-bearing rocks (Gabbros referred as Basic rocks (MRS) in Fig.1-b) together with the magnetic anomaly observed in the area rather suggest that Fe(II) oxidation produces H<sub>2</sub> in the basement. Regional hydrology is consistent with this hypothesis: water flows over long distances in this region, with a recharge in the

Rockies and a circulation towards the east, over and through Fe-rich rocks in the MRS ([Fig.1-b](#)) [*Jorgensen et al.*, 1993; *Musgrove & Banner*, 1993; *Macfarlane*, 2000]. According to  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio, enriched in  $^3\text{He}$  when compared to the classic crustal value ([Fig.4-a](#)), one can argue that a mantle input can contribute significantly to Kansas  $\text{H}_2$ -bearing gases accumulations ( $\text{R}/\text{Ra}$  between  $9.2 \times 10^{-2}$  and  $1.5 \times 10^{-1}$ ). In this prospect, a mantle origin for  $\text{H}_2$  cannot be definitely excluded, although other processes can produce  $^3\text{He}$  in the crust such as  $^6\text{Li}$  induced fission, as described beyond. Biogenesis of  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  through fermentation cannot be definitely ruled out for the origin of type gas (1), even though organic matter in crystalline basement rocks is not abundant [*Newell et al.*, 2007].

### 5.2.3.2. Surficial $\text{H}_2$

Surficial  $\text{H}_2$  can be attributed to processes reported in literature such as (1) biological fermentation of organic matter, that could be assisted with  $\text{Fe}^{2+}$  [*Ma et al.*, 2016] or (2) the corrosion of steel tubing ( $\text{Fe}(0)$ ) at low temperature by salted water with low sulphate contents [*Angino et al.*, 1984; *Goebel et al.*, 1984]. Herein, (3) we propose a third mechanism for  $\text{H}_2$  formation: water splitting at low temperature catalysed by dissolved compounds, for instance, organic carbon and  $\text{Fe}(\text{II})$ . The redox conditions (ORP, Oxidation-Reduction Potential [table 1 & table 9](#)) observed while sampling the water of the Sue Duroche#2 well present strong variations. This supports the hypothesis that surficial redox reactions are taking place in the tubing. Furthermore, the presence of high  $\text{Fe}(\text{II})$  contents in water, higher  $\text{H}_2$  contents at the first stage of the sampling campaign, together with the observation of  $\text{Fe}(\text{III})$  precipitation soon after contact of the water with the atmosphere, lead us to infer that  $\text{Fe}(\text{II})$  is involved in  $\text{H}_2$  formation along the tubing. The following reactions involving  $\text{Fe}(\text{II})$  and water are considered:



These reactions are in competition and depend on the availability of  $\text{O}_2$  in the considered environment. Reaction (2) takes place in presence of  $\text{O}_2$  and does not lead to  $\text{H}_2$  formation. A possible interpretation would be to propose the following sequence: (a) during the first stage of the sampling, water is rapidly in contact with atmosphere, (b) oxygen from air induces formation of  $\text{Fe}(\text{III})$ , (b) the association of  $\text{Fe}(\text{III})$  with organic matter in the water could create a dissolved  $\text{Fe}(\text{III})$ -OM complex available to catalyse reaction (1) once all  $\text{O}_2$  is consumed [*Weber et al.*, 2006; *Georgi et al.*, 2007; *Niu et al.*, 2011].  $\text{H}^+$  produced by these

reactions can be consumed notably by the corrosion of the steel tubing and this could explain the pH measured in the water flowing out from the tubing ([table 1 & 9](#)).

#### 5.2.4. Methane

About 0.1 % of CH<sub>4</sub> is present in gas type (1) which originates from Precambrian basement. Isotopic compositions for CH<sub>4</sub> in this gas type are not available to help in discussing its origin. However, one can assume that in basement conditions, it could be produced through either biogenic pathway: acetoclastic fermentation or CO<sub>2</sub> reduction; or abiogenic pathways: Fischer-Tropsch Type (FTT) reactions. The very low CH<sub>4</sub> concentration compared to H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 918), the low abundance of organic matter in crystalline basement rocks precludes acetoclastic fermentation while the absence of higher hydrocarbons (ethane or propane) in the gas phase tends to preclude FTT reactions. It leads us to favor a recombination of H<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> according to biogenic processes.

The gas type (2) show CH<sub>4</sub> contents from 2 to 8.4 %. The δ<sup>13</sup>C and δD values of the CH<sub>4</sub> in these gases suggest a biologic origin through acetoclastic fermentation ([Fig.6.-c](#)) which is consistent with the presence of lignite and the DOC contents in the water.

The gas type (3) display a relative concentration enrichment in CH<sub>4</sub> when compared to the gas type (2) ([Fig.4-e](#) & [Fig.5- c & d](#)). This suggests that CH<sub>4</sub> can be produced in the tubing. The δ<sup>13</sup>C and δD values of the CH<sub>4</sub> of these gases with respective mean value of -21.2 and -402 ‰ are similar to those of gas type (4), suggesting a similar process of origination ([Figs.5-c & 6-c](#)). According to *Whiticar* [1999] such values are attributed to artificial processes (such as those occurring during drilling) or metamorphism. Such a possibility is excluded in our case. More recently, *Etioppe & Ionescu* [2014] suggest that these kinds of CH<sub>4</sub> isotopic compositions can be issued from abiotic CH<sub>4</sub> formation catalyzed by ruthenium at low temperature. Herein, C and H isotopic compositions of CH<sub>4</sub> for gas types (3) and (4) are strongly enriched in <sup>12</sup>C and depleted in <sup>2</sup>H ([Fig.6-c](#)) and the gas samples show the highest H<sub>2</sub> proportions compare to gas type (2). To explain these isotopic characteristics, we propose that the CH<sub>4</sub> is produced by biological H<sub>2</sub> autotrophy with an inorganic source of carbon (Dissolved Inorganic Carbon) in a closed system (CO<sub>2</sub> reduction). Such an interpretation is supported by the absence of hydrocarbon gases of higher molecular weight than methane.

These atypical isotopic values of CH<sub>4</sub> are similar to gas samples from Precambrian basement reported by *Sherwood Lollar et al.* [2006]. *Sherwood Lollar et al.* [2006] indeed suggest that the association of high concentrations of H<sub>2</sub> with <sup>13</sup>C-enriched and <sup>2</sup>H-depleted CH<sub>4</sub> may

indicate that CH<sub>4</sub> is produced by biological H<sub>2</sub> autotrophy in the deep subsurface, as it is proposed herein. Although their existence is not yet unequivocal, a growing body of evidences supports the existence of litho-autotrophic H<sub>2</sub> microbial systems (Slimes) in the subsurface [*Chapelle et al.*, 2002; *Nealson et al.*, 2005]. We thus suppose that a specific catalyst or microorganisms (methanogens) may play a role in CH<sub>4</sub> production in water close to the tubing of Kansas wells.

### 5.2.5. CO<sub>2</sub>

The CO<sub>2</sub> proportion observed in this gas ([table 4](#)), is generally lower than 1 mole %. This CO<sub>2</sub> may have originated from microbial fermentation or respiration activity, but it also could result from water interaction with carbonates.

## 5.3. Completion reconstitution story of Sue Duroche#2 and evolution of gas composition through time

### 5.3.1. Crustal fluids and access to crystalline basement

The Sue Duroche#2 well encountered Precambrian granitic basement rocks from 317 m to 424 m depth. Just after drilling, this well flowed free gas enriched in H<sub>2</sub> (91.8%) – gas type (1). This H<sub>2</sub> cannot be assigned to corrosion of tubing because the well was not cased yet, nor to drilling processes because H<sub>2</sub> resulting from purely artificial drill-bit processes typically yield low proportions of H<sub>2</sub> [*Erzinger et al.*, 2006]. The H<sub>2</sub> produced soon after this well was drilled likely originated within the basement. After the placement of the plug at a depth of 311 m, between the sedimentary aquifer and the underlying basement, H<sub>2</sub> proportion decreased drastically in the gas issued from the aquifer – gas type (2) ([Fig.2-a](#)). The radiogenic signature of the gas in the sedimentary aquifer strongly suggests a connection for fluids between the Pennsylvanian aquifer and the Precambrian basement. Crustal gases, such as <sup>4</sup>He and N<sub>2</sub>, are relatively constant over time in the Sue Duroche#2 well, despite the decrease of H<sub>2</sub> with time after the plug-back of the well ([Fig.2-a](#)). Gas from the Sue Duroche#2 well does not show any consistent correlation between H<sub>2</sub> and crustal signatures, (e.g., <sup>4</sup>He or N<sub>2</sub>) ([Figs.4-f & 5-e & f](#)). We therefore suggest that during drilling, there was mixing between H<sub>2</sub>, <sup>4</sup>He, and N<sub>2</sub> coming from the basement and the sedimentary aquifer. Since the isolation from the basement

by a plug, the decrease of  $H_2$  simply via well production would imply a similar decrease of He and  $N_2$ , but this was not observed. Instead, the He and  $N_2$  proportions remain stable over time. Since the plugging, we suppose that a weak flux of crustal gas mostly composed by  $N_2/He/H_2$  reached the sedimentary aquifer by diffusion. Due to their low reactivity He and  $N_2$  then accumulated in the aquifer without being consumed unlike  $H_2$ . Assuming that in the aquifer all the  $H_2$  and  $N_2$  are coming from a constant flux from the basement, and comparing the  $H_2/N_2$  ratios between gas type (1) and gas type (2), we can deduce that more than 99 % of  $H_2$  coming from the basement has been consumed in the aquifer. The lack of correlation between  $H_2$  and other crustal gas coming from basement (e.g.  $N_2$ ,  $^4He$ ,  $^{40}Ar$ ) is then likely related to the high reactivity of  $H_2$  compared with  $N_2$  and  $^4He$ .  $H_2/^4He$  ratios are thus impacted: relative proportions of  $N_2$  and He concomitantly rise as  $H_2$  is consumed.  $H_2$  may have been consumed by microorganisms or may have reduced Fe(III)-bearing minerals in sedimentary rocks. The presence of high proportion in Fe(II) in the Sue Duroche#2 water could come from reduction of iron oxide-rich rocks in presence of  $H_2$ . In this intracratonic context and contrary to ophiolitic context, the Sue Duroche#2 water presents a crustal-type pH (6.9 to 7.7) which allows Fe(II) to be dissolved and then mobilized within the water of sedimentary aquifer (Fig.7). At higher pH, which is characteristic of ophiolitic settings, Fe(II) oxidation (associated to reduction of water) induces magnetite precipitation and then iron immobility (Fig.7).

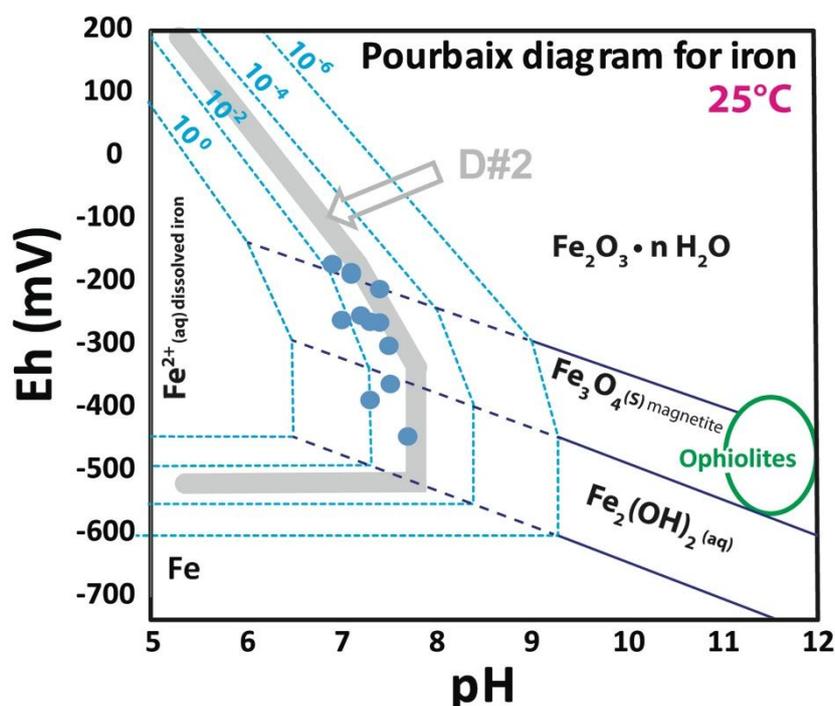


Fig. 7 – Eh-pH Pourbaix diagram at atmospheric pressure and 25°C. Blue line represent domain limit of  $Fe^{2+}$  for different  $[Fe^{2+}]$ . Grey line represent  $Fe^{2+}$  domain limit for Sue Duroche#2  $[Fe^{2+}]$

An alternative hypothesis, radically different could explain the high H<sub>2</sub> proportions just after the drilling, the drop of H<sub>2</sub> and the appearance of CH<sub>4</sub> after setting of the deep plug. This hypothesis suggest that H<sub>2</sub> is exclusively issued from the Pennsylvanian sedimentary aquifer. Indeed, a correlation between CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> is observed in the gas issued from this aquifer at (gas type (2)) in that the higher the H<sub>2</sub> proportion, the greater the enrichment in CH<sub>4</sub> ([Fig.5-a & b](#)). This observation, together with the isotopic composition of methane, could be consistent with a simultaneous biological production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. In an equilibrated ecosystem, acetoclastic bacteria are known to live with H<sub>2</sub>-producing microorganisms [*Nealson et al.*, 2005], but produced H<sub>2</sub> is not in any abundance because it is directly consumed. The Pennsylvanian sedimentary aquifer at the Sue Duroche#2 well is a karstic reservoir underlying younger strata containing lignite. One possibility is the creation of a new ecosystem, with flash biodegradation right after the drilling. Available organic substratum is consumed by microorganisms colonizing the environment like in landfills. Indeed, in landfills, H<sub>2</sub> producers are known to develop before CH<sub>4</sub> producers, inducing H<sub>2</sub> proportions observable on day-scale times [*Tchobanoglous et al.*, 1993]. In these conditions, the gas type (1) would be issued from flash biodegradation in this aquifer. This gas would progressively evolve to gas type (2) with the development of methanogens in the ecosystem. However, this hypothesis is unlikely in regard of the free gas phase (gas type (1)) pressure observed right after drilling and the low recharges lately observed for CH<sub>4</sub> through time. It leads us to reject this hypothesis of H<sub>2</sub> originating initially (gas type (1)) exclusively from biogenic processes in sedimentary levels.

### 5.3.2. Recharge events

We noticed in tubing gas from the Sue Duroche#2 well that H<sub>2</sub> recharge events are observable between each sampling field trip – gas type (3) – despite the decrease of H<sub>2</sub> proportion in the aquifer – gas type (2) ([Fig.2-a](#)). This observation could be the result of either 1) a reaction taking place in the tubing of the well that generates H<sub>2</sub> and/or 2) an accumulation in the wellhead of H<sub>2</sub> still present in the aquifer (H<sub>2</sub> has both a low mass and a low solubility). This latter hypothesis would imply that He (present in the aquifer at the percent level) would also accumulate with H<sub>2</sub> in the wellhead. This is not the case. We therefore suggest that the H<sub>2</sub> found in the tubing - gas type (3) - is not a H<sub>2</sub> coming from aquifer like it is in gas types (1) and (2). We further note that in type (3) gas, H<sub>2</sub> is associated with high amounts of Fe(II) and

dissolved organic matter. These considerations lead us to propose that H<sub>2</sub> and/or CH<sub>4</sub> in gas type (3) form in close connection with the wellhead or tubing.

The Scott#1 and Heins#1 wells show the highest H<sub>2</sub> proportions – gas type (4) – but they are associated with the weakest crustal gas signatures ([Fig.4-a & f](#)). The hydrologic settings of Scott#1, Heins#1 and Sue Duroche#2 wells are very different ([Fig.1-c & d](#)). Scott#1 and Heins#1 wells have headspace gas in equilibrium with static water. Accumulation of gas in the headspace of the Heins#1 and Scott#1 wells occurs gradually over time. Conversely, the Sue Duroche#2 system is dynamic: this well produces water with dissolved gases thanks to artesian pressure. Water pressure at the Sue Duroche#2 wellhead limits atmospheric contamination whereas the relatively static conditions and low pressure of the headspace gas at the Scott#1 and Heins#1 wells could encourage it to be gradually and readily diluted by atmosphere ([Fig.1-c & d](#)). Moreover, the accumulation of newly formed H<sub>2</sub> related to wellhead or tubing in gas headspace of the wells could explain the highest proportions of H<sub>2</sub> measured in Heins#1 and Scott#1 static headspace gas – gas type (4).

## 6. Conclusions

This study has shown that wells in Northeastern Kansas have yielded H<sub>2</sub>-rich gas for several years. Also, a high proportion of H<sub>2</sub> existed in free gas soon after the drilling of the Sue Duroche#2 well. This well has been subject to punctual small gas recharges in the following years. Configuration of the wells also has to be taken in account: the Scott#1 and Heins#1 wells are characterized by static water lying at few meters below their well heads. This permits gas accumulation in the headspace of these wells, whereas the Sue Duroche#2 well is an artesian well producing water that contains dissolved gases.

The Sue Duroche#2 well initially produced high-H<sub>2</sub> gas when the wellbore was open to fractured Precambrian basement soon after drilling. The gas was thus likely sourced in the basement. The high contribution of crustal gas (e.g., <sup>4</sup>He, <sup>40</sup>Ar and N<sub>2</sub> with δ<sup>15</sup>N of +2.5‰) in the sedimentary aquifer above the basement in the Sue Duroche#2 well also indicates that the gases in the aquifer originate from the basement. The presence of abundant iron-rich rocks in the basement leads us to propose that H<sub>2</sub> is generated by coupled Fe(II) oxidation and reduction of H<sub>2</sub>O. Following the setting of a plug in the Sue Duroche#2 well that isolated the basement from the overlying sedimentary aquifer, a drastic decrease of H<sub>2</sub> was observed that we interpret as due to the isolation of the aquifer from the basement. Then, much of the H<sub>2</sub> present in the sedimentary aquifer was consumed by redox reactions. Gas migration of H<sub>2</sub>, He

and N<sub>2</sub> from the basement to the sedimentary aquifer probably still occurred after the plugging (as shown by the persistent presence of He and N<sub>2</sub>), at the same time that H<sub>2</sub> was consumed in the sedimentary aquifer. Reduction of Fe(III) by H<sub>2</sub> could thus have contributed to elevated Fe(II) concentrations in this aquifer. In parallel, CH<sub>4</sub> and surficial H<sub>2</sub> present in tubing water of the well might be produced from the combination of an evolution of Eh-pH conditions in the tubing, which could favor H<sub>2</sub> production (Fig.5) by means of biological activity (Fe-rich anoxic waters with consistent DOC content). We therefore suggest that recharges of H<sub>2</sub> observed between each field sampling of the Sue Duroche#2 well, are not strongly linked to H<sub>2</sub> coming from the basement. This neo-formed H<sub>2</sub> would rather be issued from reactions of iron(II) oxidation or from organic matter fermentative production of H<sub>2</sub> close to the tubing/water interface. Methane proportion present in this gas might result from autotrophic methanogen H<sub>2</sub>-consumers activity.

We suggest that the Scott#1 and Heins#1 wells in their headspaces have both the two “types” of H<sub>2</sub> previously discussed: the residual one coming from the basement and the other type that forms in the tubing. Methane found in the tubing of the wells probably results from microorganisms consumption of H<sub>2</sub>.

In summary, our results suggest that both deep and shallow origins of H<sub>2</sub> are probable in Kansas. If H<sub>2</sub> presence in the Kansas Precambrian basement is certain, its origin and quantification still deserves new studies from more wells penetrating these formations. However, we observed that when migrating into aquifers of the sedimentary pile, H<sub>2</sub> is mostly consumed even if in some cases, such as in Scott#1 and Heins#1 wells, small parts of this primary H<sub>2</sub> might be preserved by transfer to a free gas phase. A secondary process of H<sub>2</sub> generation has to be involved at Scott#1 and Heins#1, which is likely the same as the one operating in the water of well tubing at the Sue Duroche#2 well. The connections between a source of H<sub>2</sub> in the basement, high Fe(II) concentrations in waters from the sedimentary section, and secondary production of H<sub>2</sub> in water in the tubing need to be further investigated.

### **Acknowledgments**

Sincere thanks are due to Alain Prinzhofer and the other reviewer of this paper for their fruitful comments that highly improve the quality of the manuscript. We gratefully thank Don Clark (CFA Oil) for fruitful collaboration, open and enthusiastic discussions, and for giving access to the wells that have been studied in this work. We thank also Rodney Wolf (CFA Oil) and David Laflen (Kansas Geological Survey) for helping us in many ways for our fluid sampling. Supporting data are included as 9 tables in the paper.

### III – 1.2.3. CONCLUSION

Suite à l'étude des gaz des puits de D#2, Scott#1 et Heins#1, nous avons pu distinguer 4 types de gaz (voir section Article Fig.1c). Le gaz de type (1), échantillonné sur le puits de D#2 par le propriétaire du puits juste après le forage, sort à l'aplomb du trou de forage sous forme de gaz libre à forte pression. Lors de ces prélèvements, le forage est ouvert et pénètre dans le socle sur environ 100 m. Le gaz de type (2) est issu de l'eau située dans l'aquifère sédimentaire produit par D#2. A ce moment-là, le puits a été « pluggé » à 311 m de profondeur, isolant ainsi l'aquifère sédimentaire, situé dans les strates d'âge pennsylvanien, du socle précambrien. Le gaz de type (3) est associé à l'eau stagnant dans le tubing entre deux périodes de production du puits D#2. - Le gaz de type (4) correspond à la phase gaz localisée au-dessus des eaux stagnantes des puits de Scott#1 et Heins#1.

Les gaz de type (2) du puits de D#2, montrent de grandes variations de composition à échelle journalière et annuelle. Les variations annuelles peuvent être expliquées par l'histoire de complétion du puits : ainsi la diminution drastique de la quantité relative de H<sub>2</sub> est attribuée à la mise en place d'un bouchon de ciment (plug), isolant l'aquifère sédimentaire, actuellement produit par le puits, du socle précambrien. Le dihydrogène proviendrait donc initialement du socle précambrien fracturé. Depuis la mise en place du « plug », le H<sub>2</sub> est soit retenu par les sédiments de base de la pile sédimentaire, soit il diffuse de manière modérée à travers ces sédiments. Cette diffusion est susceptible d'induire des réactions minérales consommant le H<sub>2</sub>. Dans tous les cas, ceci permet d'expliquer que la teneur en H<sub>2</sub> des eaux diminue avec la mise en production du puits.

L'hélium et le diazote associés au H<sub>2</sub>, de par leur signature isotopique radiogénique, proviennent du socle précambrien. L'inertie chimique de ces espèces leur permet de continuer à s'accumuler dans l'aquifère, sans perte par réaction lors du transfert depuis le socle, expliquant ainsi l'augmentation relative de la teneur en N<sub>2</sub> et en He par rapport à la diminution de la teneur de H<sub>2</sub> dans les gaz associés aux eaux de l'aquifère.

Nous proposons que le H<sub>2</sub> provenant du socle, soit issu de la réduction de l'eau sur les roches précambriennes riches en Fe(II) (gabbros notamment) ou sur les intrusions mantelliques (péridotite de kimberlites) recoupant le socle et datant du Crétacé. L'hélium

quant à lui serait en majorité issu de la désintégration radioactive de U et de Th contenu dans les granites présents en grande quantité dans le socle précambrien, tandis qu'une minorité serait éventuellement issue de la désintégration induite du lithium potentiellement présent dans ces roches. Le diazote, quant à lui, résulterait de la volatilisation de l'ammonium contenu dans les roches du socle suite au métamorphisme subit par ces dernières.

Nous interprétons les variations de la composition du gaz de D#2 de type (2) à plus petite échelle (journalière), comme étant dues à des phénomènes différents affectant l'eau se situant dans le tubing du puits ou l'eau se situant dans l'aquifère sédimentaire. De petites recharges en H<sub>2</sub>, et des teneurs conséquentes en méthane sont observées en début de mission (novembre 2013 – mai 2014), quand le puits n'a pas été produit avant échantillonnage, c'est à dire associées aux eaux stagnantes dans le tubing du puits de D#2. La composition des gaz associés à l'eau de l'aquifère sédimentaire semble, en revanche, stable lors d'une même mission (jour 3 en mai 2014, mission d'août 2014) et évolue de manière globale vers un appauvrissement en H<sub>2</sub> au fil des missions de terrain.

Les recharges en H<sub>2</sub> observées dans les gaz associés aux eaux du tubing pourraient être expliquées par une ségrégation gravitaire des gaz au sein de l'aquifère et du tubing : la présence de dihydrogène serait donc plus importante en début de production. Cette hypothèse impliquerait une ségrégation similaire pour l'hélium, ce qui n'est pas observé. Nous avons ainsi été amené à proposer qu'un dihydrogène « superficiel » soit formé dans les eaux du tubing. La formation de H<sub>2</sub> serait liée aux teneurs importantes en Fe(II), et en DOC de ces eaux neutres, anoxiques et réduites. Une formation biologique de ce H<sub>2</sub> est possible. Le méthane localisé dans les eaux du tubing présente des signatures isotopiques particulières ( $\delta^{13}\text{C} \sim -21,2 \text{ ‰}$  ;  $\delta\text{D} \sim -402 \text{ ‰}$ ) et pourrait être le produit de microorganismes méthanogènes consommant du DIC et de l'hydrogène. Le méthane localisé dans les eaux de l'aquifère présente une signature isotopique différente ( $\delta^{13}\text{C} \sim -52,7 \text{ ‰}$  ;  $\delta\text{D} \sim -324 \text{ ‰}$ ). Compte tenu de la signature isotopique typique de méthane résultant de l'activité de microorganismes méthanogènes consommant de l'acétate, ainsi que de la teneur importante en DOC de l'aquifère et de la présence de lignite dans la pile sédimentaire, nous proposons que le méthane soit produit dans l'aquifère sédimentaire par voie biologique.

Il faut noter qu'il nous manque un élément fondamental pour pousser plus loin dans la réflexion et l'interprétation des variations de composition moléculaire du gaz entre les différentes missions : le flux de gaz et ses variations que nous ne sommes pas en mesure

d'évaluer sur le terrain. Nous proposons dans la section suivante, une approche quantitative basée sur l'exploitation des données de gaz rares.

### III – 1.3. VERIFICATION DES CONDITIONS D'EXTRACTION DES GAZ SUR LE TERRAIN

Les eaux de D#2 présentent un fort rapport volumique eau/gaz, ~ 290 (rapport gaz/eau ~  $3.4 \cdot 10^{-3}$ , mesuré lors de la mission de novembre 2013). Les gaz de l'eau de D#2 ont été prélevés à P atmosphérique et à température ambiante sur le terrain afin, notamment, de ne pas devoir transporter de grandes masses d'eau. Toutefois, l'échantillonnage des gaz sur le terrain peut mener à des extractions partielles qui engendrent des teneurs relatives des espèces gazeuses et des signatures isotopiques biaisées. Afin de vérifier que le mécanisme d'échantillonnage des gaz sur le terrain, ne fractionne pas les espèces gazeuses et leurs compositions isotopiques, nous avons déterminé les concentrations et les compositions isotopiques en C et en N du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub> d'échantillons d'eau de D#2 non dégazés.

A cette fin, nous avons prélevé des échantillons d'eau dans des tubes inox de 5,5mL directement connecté au puits D#2. Les échantillons d'eau du puits de D#2 ont été prélevés au maximum quelques heures avant ou après les échantillons de gaz libre dits « exsolvés » sur le terrain. Ceci nous permet de comparer les teneurs et les signatures isotopiques de l'azote et du méthane des échantillons extraits sur ligne à ceux prélevés (exolvés) sur le terrain au même moment. Des échantillons d'eau du puits de M#1 ont également été analysés. Le puits M#1 (ou Mertz#1) est situé à 300 m de D#2. Il a été foré récemment (novembre 2013), et produit également de l'eau salée associée à des gaz. Les gaz de M#1 ne comportent pas de dihydrogène mais du méthane. Les prélèvements d'eau sur le puit de M#1 nous permettent d'étudier les effets du mécanisme d'échantillonnage sur le terrain sur une plus large gamme d'échantillons. Un protocole d'extraction de N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sur ligne à vide a été développé (voir Annexe 4) et validé pour ces travaux. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des gaz extraits sur le terrain.

### III – 1.3.1. BILANS D’EXTRACTIONS SUR LIGNE A VIDE

Le protocole développé pour extraire les gaz des eaux échantillonnées est présenté en Annexe 4. Les quantités et concentrations de N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> des échantillons retenus suite à la mise au point du protocole sont présentés [Tableau 3](#).

Ech	Vol eau (L)	Quantités (μmol)			Concentrations (mmol)		Ratios
		incondensables (μmol)	N <sub>2</sub> + He (μmol)	CH <sub>4</sub> (μmol)	N <sub>2</sub> + He	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> + He / CH <sub>4</sub>
D#2 e1	5.5E-03	10.5	5.7	5.4	1.0	1.0	1.0
D#2 e2	5.5E-03	26.3	15.0	11.1	2.7	2.0	1.4
D#2 e5	5.5E-03	11.0	10.6	0.6	1.9	0.1	17.0
DX6	5.5E-03	11.0	10.4	0.8	1.9	0.1	13.4
M e8	5.5E-03	14.3	12.4	1.7	2.3	0.3	7.2
MX4	5.5E-03	17.4	14.3	1.9	2.6	0.3	7.5

Tableau 3 - *Quantités et concentrations de N<sub>2</sub> + He et de CH<sub>4</sub> extraits des échantillons d’eau de D#2. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, échantillons commençant par D : provenant du puits de D#2.*

Les échantillons D#2-e1 et D#2-e2 ont été prélevés pendant la même opération d’échantillonnage. Ils reflètent donc la reproductibilité externe de nos échantillons. L’échantillon D#2-e1 montre des concentrations en gaz beaucoup plus faibles (1 contre 2.7 mM de N<sub>2</sub>+He, et 0.9 contre 2.0 mM de CH<sub>4</sub>) et présente un ratio N<sub>2</sub>+He/CH<sub>4</sub> plus faible (1.1 contre 1.4) que celui de D#2-e2. L’échantillon D#2-e2 a donc plus de gaz mais présente un enrichissement en N<sub>2</sub> et He plus important que celui en CH<sub>4</sub> par rapport à D#2-e1.

Cette comparaison souligne une variabilité des contenus en gaz sur le court terme avec la méthode d’échantillonnage de l’eau : le volume d’échantillonnage (5.5 mL) est probablement sous-dimensionné relativement à la dynamique de production artésienne de l’eau du puits et la répartition du gaz qui pourrait ne pas être homogène à cette échelle.

### III – 1.3.2. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES

Les δ<sup>15</sup>N et δ<sup>13</sup>C du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> des gaz extraits des échantillons du puits de D#2 et M#1 sont présentés [Tableau 4](#) assortis des incertitudes (2σ) liées à l’amplitude des signaux mesurés au spectromètre de masse (voir [Annexe 4](#)).

Les compositions isotopiques validées en δ<sup>13</sup>C du méthane s’échelonnent de -20.9 à -49.2 ‰ pour le puits de D#2 ; une seule valeur de -52.2‰ est retenue pour M#1. Les valeurs

de  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  sont comprises entre +3.3 et +4.4 ‰ pour le puits D#2 ; la valeur retenue est de +3.6 ‰ pour le puits de M#1.

Les échantillons D#2 e1 et D#2 e2, malgré une concentration en méthane et un rapport  $\text{N}_2+\text{He}/\text{CH}_4$  différents, présentent un écart de seulement 0.6 ‰ sur le  $\delta^{13}\text{C}$  de leur méthane. L'écart sur le  $\delta^{15}\text{N}$  est de 0.8 ‰ n'est pas significatif au vu de la précision sur la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  de D#2 e1.

Tube eau	Date	$\text{N}_2+\text{He}/\text{CH}_4$	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$2\sigma$	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$2\sigma$
D#2 e1	16/05/2014	1.0	4.1	0.8	-21.5	0.2
D#2 e2	16/05/2014	1.4	3.3	0.1	-20.9	0.2
D#2 e5	18/05/2014	17.0	3.3	0.1	-49.2	2.4
DX6	02/09/2014	13.4	3.2	0.8	-42.0	2.4
M e8	18/05/2014	7.2	2.7	0.1	-54.1	2.4
MX4	01/09/2014	7.5	2.5	0.1	-52.2	2.4

Tableau 4 - *Compositions isotopiques en carbone et en azote du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{N}_2$  des échantillons de gaz exsolvés sur ligne à vide. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, Echantillons commençant par D : provenant du puits de D#2.*

### III – 1.3.3. COMPARAISON

La variabilité des quantités de  $\text{N}_2+\text{He}$  et  $\text{CH}_4$  dans le gaz de l'eau révèle que notre système n'est pas homogène à l'échelle de la méthode de prélèvement (temps à l'échelle de la minute et volume à l'échelle du mL). Ce système diffère de celui des gaz libre échantillonnées sur le terrain qui représentent un volume de gaz associé à plusieurs dizaines de litres d'eau et cela sur une échelle de temps de ~ 1h.

De plus, les quantités de gaz analysées sont différentes : les quantités de gaz à l'échelle du mL d'eau prélevée sont faibles. Les analyses du  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  et du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  des gaz exsolvés sur ligne sont donc moins précises (Tableau 5).

La comparaison des ratios  $\text{N}_2+\text{He}/\text{CH}_4$  et des compositions isotopique en C et en N du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{N}_2$  du gaz exsolvé sur ligne à vide et celui du gaz recueilli sur le terrain est présentée Tableau 5.

Gaz dissous exsolvé sur ligne à vide							Gaz exsolvés sur le terrain						
Tube eau	Date	N <sub>2</sub> +He /CH <sub>4</sub>	δ <sup>15</sup> N (‰)	2σ	δ <sup>13</sup> C (‰)	2σ	Tube gaz	Date	N <sub>2</sub> +He /CH <sub>4</sub>	δ <sup>15</sup> N (‰)	2σ	δ <sup>13</sup> C (‰)	2σ
D#2 e1	16/05/2014	1.0	4.1	0.8	-21.5	0.2	D G1	16/05/2014	1.8	2.5	0.5	-20.1	0.4
D#2 e2	16/05/2014	1.4	3.3	0.1	-20.9	0.2	D G1	16/05/2014	1.8	2.5	0.5	-20.1	0.4
D#2 e5	18/05/2014	17.0	3.3	0.1	-49.2	2.4	D G3	18/05/2014	26.4	2.7	0.5	-51.3	0.4
DX6	02/09/2014	13.4	3.2	0.8	-42.0	2.4	D G12	02/09/2014	31.6	2.3	0.5	-54.8	0.4
M e8	18/05/2014	7.2	2.7	0.1	-54.1	2.4	M G12/13	18/05/2014	10.5	n.d.	-	-53.2	0.4
MX4	01/09/2014	7.5	2.5	0.1	-52.2	2.4	M G11	01/09/2014	10.7	2.0	0.5	-52.2	0.4

Tableau 5 - Comparaison des rapports  $N_2+He/CH_4$ , des  $\delta^{15}N$  et des  $\delta^{13}C$  des gaz de D#2 exsolvés sur ligne à vide à ceux des gaz prélevés sur terrain. Le tube gaz D G1 est analysé une seule fois, il est l'échantillon de référence pour les eaux de D#2 e1 et D#2 e2 échantillonnées au même moment et servant de référence externe.

Les rapports  $N_2+He/CH_4$  des gaz exsolvés sur ligne à vide sont tous plus faibles que ceux prélevés sur le terrain. Ceci implique que l'échantillonnage des gaz sur le terrain favorise l'exsolution de  $N_2+He$  au détriment du  $CH_4$ . L'observation de cet effet indique que les compositions moléculaires mesurées par GC sur les gaz prélevés sur le terrain ne représentent pas les proportions relatives présentes dans l'eau et sous-estime les teneurs de méthane. Cette observation est logique au vue des constantes de dissolution différentes du  $CH_4$ , du  $N_2$  et du He. L'extraction des gaz sur le terrain n'est donc pas complète et il reste encore une partie de méthane dissous dans les eaux suite à notre échantillonnage et probablement aussi des autres gaz même s'ils restent dissous en quantité moindre que le méthane.

La comparaison du  $\delta^{13}C$  du  $CH_4$  des gaz exsolvés sur ligne avec celui du gaz prélevé sur le terrain est présentée [Fig.26](#). La comparaison du  $\delta^{15}N$  du  $N_2$  des gaz exsolvés sur ligne avec celui du gaz prélevé sur le terrain est présentée [Fig.27](#).

Il n'y a pas de différence significative du  $\delta^{13}C$  mesuré sur les gaz exsolvés sur ligne à vide avec le  $\delta^{13}C$  mesuré sur les gaz prélevé sur le terrain, malgré la grande variabilité des valeurs d'un prélèvement à un autre (-54.8 à -20.1 ‰) et les différences d'incertitude liées aux méthodes, excepté pour l'échantillon DX6 ([Fig.26](#)).

L'échantillon DX6 ne contient que 0.8  $\mu\text{mol}$  de  $CH_4$ . La contribution du blanc pour cet échantillon est de 30 %. L'impact du  $\delta^{13}C$  du blanc sur le  $\delta^{13}C$  de cet échantillon est donc potentiellement important. L'échantillon D#2 e5 qui présente une quantité de  $CH_4$  du même ordre de grandeur (0.6  $\mu\text{mol}$ ) ne présente pas, quant à lui, d'écart majeur en  $\delta^{13}C$  comparé à l'échantillon prélevé sur le terrain. Ceci peut effectivement refléter la variabilité du blanc, principale facteur d'incertitude pour les échantillons de faible volume.

Les compositions isotopiques en azote mesurées sur les gaz exsolvés sur ligne à vide sont significativement enrichies en isotope lourd (~de 0.8 à 1.7 ‰) par rapport aux valeurs mesurées sur les gaz prélevés sur le terrain. Les valeurs mesurées sur le terrain sont relativement homogènes ( $+2.4 \pm 0.3$  ‰) d'un échantillon à l'autre bien qu'associées à une incertitude de mesure de 0.5 ‰ ([Fig. 27](#)). La composition moyenne des échantillons exsolvés sur ligne à vide est de  $+3.9 \pm 0.5$  ‰. Ces valeurs sont un peu plus dispersées que celles des

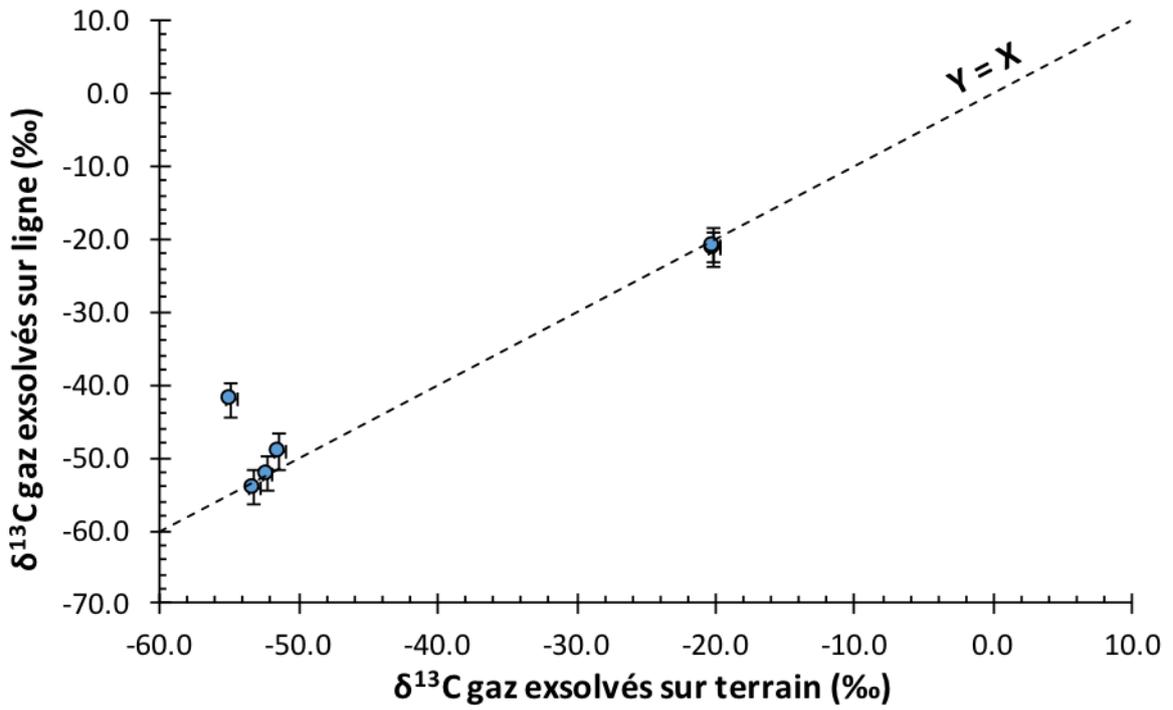


Figure 26 - Comparaison du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  des gaz exsolvés sur ligne avec celui du gaz prélevés sur le terrain. Droite en pointillée :  $Y=X$ .

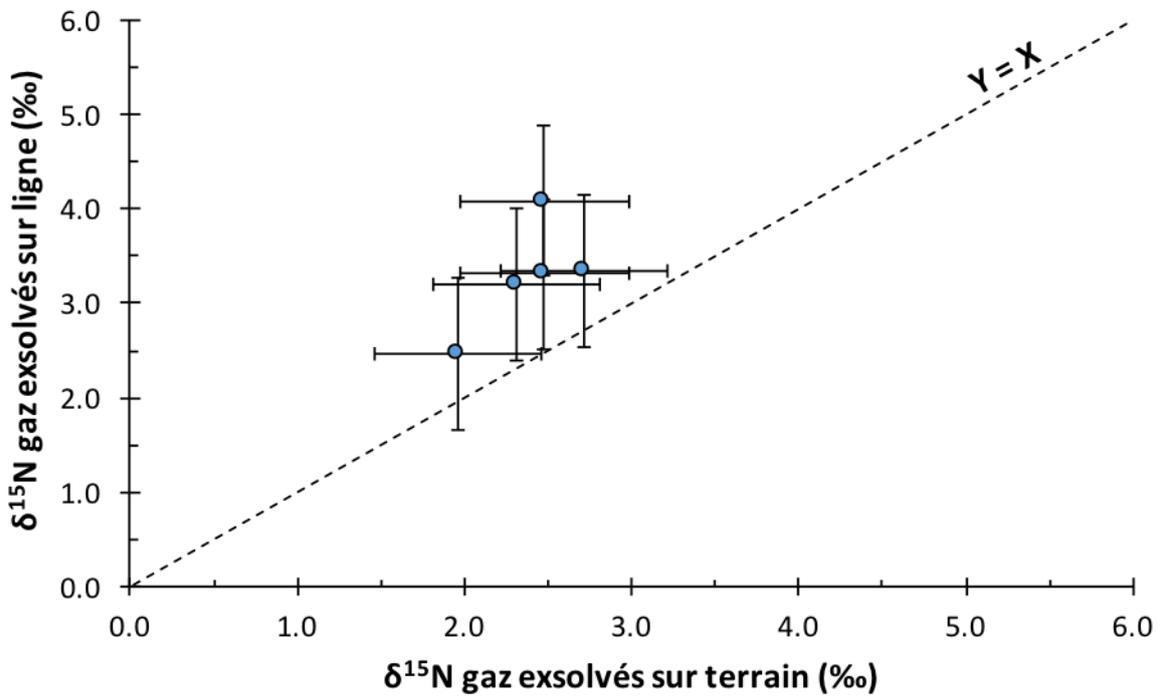


Figure 27 - Comparaison du  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  des gaz exsolvés sur ligne avec celui du gaz prélevés sur le terrain. Droite en pointillé  $Y=X$ .

échantillons prélevés sur le terrain et associées à des incertitudes de mesure comprises entre 0.1 et 0.8 ‰.

Cette comparaison peut rendre compte d'un fractionnement significatif résultant de l'une des techniques d'extraction.

Si l'extraction est incomplète, l'azote extrait a tendance à s'appauvrir en  $^{15}\text{N}$ , le processus d'extraction favorisant le dégazage de l'isotope léger. Dans ces conditions, nous estimons que l'extraction est incomplète sur le terrain. La valeur isotopique de l'azote total serait donc celle mesurée dans les échantillons de gaz exsolvés sur ligne à vide.

Une contribution atmosphérique ( $\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰}$ ), liée au procédé d'échantillonnage des gaz exsolvés sur le terrain, pourrait également rendre compte des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  plus faibles que nous observons pour ces échantillons. Dans ces conditions, une fois de plus, les gaz extraits sur ligne à vide, approchent de manière plus exacte la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  du gaz d'origine.

Quoi qu'il en soit, ces tests valident la pertinence des résultats obtenus des gaz prélevés sur le terrain qui nous permet d'approcher correctement les valeurs compositionnelles et isotopiques que nous cherchons à déterminer. Ces données seront exploitées pour valider les modèles de production et d'origine des gaz.

## III – 2. LES EAUX

Les eaux du puits D#2 ont été prélevées lors des missions de novembre 2013, mai et septembre 2014. La détermination de l'alcalinité sur le terrain ainsi que la spéciation du Fe ne sont disponibles que pour la mission de septembre 2014.

Un autre puits (M#1, Mertz#1) a été échantillonné. Situé à 300 m de D#2, et foré récemment (novembre 2013), il produit également de l'eau salée associée à des gaz. Les gaz de M#1 ne comportent pas de dihydrogène mais du méthane. Des tests de production et les mesures de pression en tête des puits indiquent que les aquifères de M#1 et D#2 ne sont pas connectés hydrauliquement. Les résultats d'analyses de M#1 sont néanmoins présentés et comparés à ceux de D#2. Ils permettront de souligner des phénomènes locaux et/ou régionaux.

Les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques des deux eaux sont présentés [Tableau 6](#). Les résultats des mesures de la concentration des cations sont présentés [Tableau 7 & 8](#).

### III – 2.1. RESULTATS

#### III – 2.1.1. Le puits D#2

La température mesurée dans l'eau en sortie du puits de D#2 ne semble pas refléter la température de l'aquifère. Bien que les valeurs de température ne montrent pas de lien logique avec un cycle diurne, nous attribuons la variabilité des mesures de température à des phénomènes de surface ou associée à la remontée des eaux (température moyenne de 19.8 °C). L'eau présente une conductivité moyenne de 74.6 mS cm<sup>-1</sup>, une salinité moyenne de 55.4 g.L<sup>-1</sup>, et un pH moyen de 7.4. Les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction (ORP) montrent un milieu réducteur (-283 mV). L'alcalinité, lors de la mission de mai 2014, a été déterminée de retour au laboratoire en France sur de l'eau échantillonnée en tubes Exetainer® Labco™. La valeur moyenne de 2.5 mM est donc une valeur minimale. Ceci est vérifié par la détermination sur le terrain lors de la mission d'août 2014, qui nous donne une alcalinité de 3.1 mM. La teneur en Fe dissous est de 1.2 mM dont au moins 78.9 % est sous forme réduite

Fe<sup>2+</sup>. Les 21.1 % au maximum sous forme Fe<sup>3+</sup> sont peut-être dus à la présence d'oxygène dissous dans le premier réactif nécessaire à la mesure colorimétrique.

Les eaux de D#2 ont été prélevées à différentes périodes durant la mise en production du puits. Comme l'étude des gaz l'a mis en valeur, il existe une eau associée au gaz dans le tubing de D#2 et une eau associée au gaz dans l'aquifère situé dans la pile sédimentaire. Ainsi on remarque que l'eau de l'aquifère est légèrement moins basique et plus salée que celle située dans le tubing (pH de 7.3 contre 8). Les autres paramètres physico-chimiques ne semblent pas être différents selon qu'il s'agisse de l'eau située dans l'aquifère sédimentaire ou de l'eau dans le tubing.

Les analyses des cations de l'eau sont présentées dans le [Tableau 7](#) et [8](#). On peut voir que les concentrations varient en fonction des missions. L'analyse des anions n'a pas été concluante, la concentration en sel des eaux étant très forte, la dilution n'a pas permis de détecter les autres espèces ioniques hormis les chlorures ([Tableau 9](#)). Des analyses plus spécifiques ont permis d'étudier les concentrations de Br<sup>-</sup> ([Tableau 9](#)). Nous décrivons les variations de compositions en fonction du temps de production du puits et des différentes missions de terrain dans la partie 2.2.3.

### **III – 2.1.2. Le puits M#1**

L'eau du puits de M#1 a une température moyenne de 18 °C, une conductivité de 85.0 mS cm<sup>-1</sup>, une salinité de 64.5 g.L<sup>-1</sup>, et un pH moyen de 7.3. La valeur ORP montre également un milieu réducteur (-280 mV). La valeur moyenne d'alcalinité de l'eau est de 4,3 mM. Nous n'avons pas pu déterminer sur le terrain la teneur et la spéciation du Fe. L'eau échantillonnée lors de la mission de mai 2014 correspond à l'eau se situant dans le tubing du puits tandis qu'en août 2014, un suivi sur plusieurs jours des eaux du puits nous a permis d'accéder aux eaux de l'aquifère sédimentaire. On remarque ainsi que les conditions réduites de l'eau sont plus marquées (-389 mV) à l'aplomb du puits, dans le tubing et moins prononcées dans les eaux de l'aquifère (-190 mV). La température de l'aquifère est de 17°C tandis qu'elle est plus élevée dans le tubing (24.7 °C – probablement dû à l'influence diurne). La salinité, elle, est plus élevée dans l'aquifère sédimentaire (65.3 g.L<sup>-1</sup>) que dans le tubing (61.3 g.L<sup>-1</sup>).

**Sue Duroche#2 (D#2)**

Jour de production du puits (mission) Heure	mars-2012			mai-14				août-14				
	D1	D2	D2	D1 P.M.	D2 A.M	D2 P.M	D3 A.M	D1 11h	D1 14h	D2 13h	D4 9h	D5 11h
pH	7	7.5	<b>7.7</b>	8.62	7.78	7.63	7.6	6.9	7	7.4	7.4	7.1
Température (°C)	20	19.9	23.5	11.8	19.4	16.6	16.6	24.3	22.7	24	19.2	22.6
Salinité (g/L)	54.4	54.1	56.1					55.8	55.8	54.9	55.8	56.3
conductivité (mS/cm)	78	77.7	80.1	68	68	67.2	58	79.8	79.8	78.7	79.8	80.4
ORP (mV)	-353	-363	-447					-172.8	-262.3	-266	-213	-186

**Mertz#1 (M#1)**

Jour de production du puits (mission) Heure	mai-14	août-14				
	D3 A.M.	D1 P.M.	D4 12h	D4 14h	D4 17h	D5 15h
pH	7.27	7.3	7.5	7.3	7.2	7.1
Température (°C)	15.5	24.7	17.3	16.5	17	17.2
Salinité (g/L)		61.3	65	65.3	65.3	65.6
conductivité (mS/cm)	60	86	90	91.3	91.3	91.6
ORP (mV)		-389	-303	-265	-255	-190

Tableau 6 - Paramètres physico-chimiques de l'eau des puits de Sue Duroche#2 (D#2) et Mertz#1 (M#1)

Puits	Ech	Localisation	Al	B	Ba	Ca	Fe	K	Li	Mg
	<b>Eau de mer (SW) S = 35</b>		0.08	416	0.1	10300	0.001	10200	25	53200
	Eau de mer S = 55.25	D#2	0.13	657	0.2	16259	0.002	16101	39	83980
	Eau de mer S = 65.7	M#1	0.15	781	0.2	19335	0.002	19147	47	99864
D#2	Nov-2013-D1-11h30(1)	Tubing	10	140	6	48546	93	2514	415	41893
D#2	Nov-2013-D1-11h45(2)	Tubing	10	140	6	46618	92	2689	414	40305
D#2	Nov-2013-D1-13h30(2)	Tubing	8	147	6	50032	88	2659	414	41836
D#2	Mai-2014-D2-16h00(1)	Tub+Aqu		318	4	39341	744	2493		33787
D#2	Mai-2014-D2-16h00(2)	Tub+Aqu	12	299	5	42998	724	2232	366	37061
D#2	Mai-2014-D2-16h10(2)	Tub+Aqu	11	296	5	44211	725	2165	365	38074
D#2	Mai-2014-D3-17h00(1)	Aquifère		319	4	40574	834	2780		35372
D#2	Mai-2014-D3-17h(2)	Aquifère	10	294	5	44909	829	2274	374	38369
D#2	Mai-2014-D3-17h10(2)	Aquifère	24	297	5	48298	782	2251	372	40124
D#2	Aout-2014-D2-15h00(2)	Aquifère	24	313	5	45331	785	2405	388	39492
D#2	Aout-2014-D5-12h00(1)	Aquifère		296	5	45690	1138	2733	375	38764
D#2	Aout-2014-D5-12h00(2)	Aquifère	11	294	5	47564	724	2332	385	40055
D#2	Aout-2014-D5-12h10(2)	Aquifère	12	298	5	46611	724	2330	387	40287
M#1	Aout-2014	-		315	7	54155	693	3094	389	44329
M#1	Aout-2014	-	12	329	7	58001	510	2791	391	46809
M#1	Aout-2014	-	13	327	7	55909	512	2846	392	45939

Tableau 7- Concentration des eaux de Sue Duroche#2 (D#2) en cations (1ere partie)

Puits	Ech	Localisation	Mn	Na	P	S	Si	Sr	Ti
	<b>Eau de mer (SW) S = 35</b>		0.0005	468000	2.3	28200	100	90	0.02
	Eau de mer S = 55.25	D#2	0.0008	738771	3.6	44516	158	142	0.03
	Eau de mer S = 65.7	M#1	0.0009	878503	4.3	52935	188	169	0.04
D#2	Nov-2013-D1-11h30(1)	Tubing	109	729232	5	51	0	1968	-
D#2	Nov-2013-D1-11h45(2)	Tubing	109	700353	9	16	8	1928	-
D#2	Nov-2013-D1-13h30(2)	Tubing	108	745608	11	18	0	2004	-
D#2	Mai-2014-D2-16h00(1)	Tub+Aqu	16	592977	29	953	143	1412	-
D#2	Mai-2014-D2-16h00(2)	Tub+Aqu	16	646812	8	852	97	1721	-
D#2	Mai-2014-D2-16h10(2)	Tub+Aqu	3	647252	5	851	98	1769	-
D#2	Mai-2014-D3-17h00(1)	Aquifère	11	605623	33	1280	141	1459	-
D#2	Mai-2014-D3-17h(2)	Aquifère	11	660044	7	1184	118	1779	-
D#2	Mai-2014-D3-17h10(2)	Aquifère	11	701339	5	1145	129	1875	-
D#2	Aout-2014-D2-15h00(2)	Aquifère	9	682228	8	1056	113	1837	-
D#2	Aout-2014-D5-12h00(1)	Aquifère	18	691856	183	1428	215	1831	-
D#2	Aout-2014-D5-12h00(2)	Aquifère	6	712862	7	1239	143	1878	-
D#2	Aout-2014-D5-12h10(2)	Aquifère	6	693157	7	1250	143	1856	-
M#1	Aout-2014	-	0	810841	102	876	296	2295	-
M#1	Aout-2014	-	3	844831	15	784	220	2339	-
M#1	Aout-2014	-	3	826679	14	797	222	2283	-

Tableau 8 - Concentration des eaux de Sue Duroche#2 (D#2) en cations (2<sup>e</sup> partie)

Ech	Localisation	F	Cl	N	P	S	Br-	DOC (mg/L)
<b>Eau de mer (SW) S = 35</b>		68	546000	30	2	28200	840	
Eau de mer S = 55.25		107	861900	47	4	44516	1326	
Eau de mer S = 65.7		128	1024920	56	4	52935	2093	
Nov-2013-D1	Tubing	0	1487538	0.00	0.00	0		
Mai-2014-D2	Tub+Aqu	66	1530209	0.00	0.00	943		2.8
Mai-2014-D2	Tub+Aqu	1327	1019163	0.00	0.00	727		
Mai-2014-D3	Aquifère	0	1571131	0.00	0.00	1349		
Aout-2014-D2	Aquifère	3847	880547	1783.15	0.00	2144	1451	5.4
Aout-2014-D5	Aquifère	0	890221	0.00	0.00	1943	1476	5.4

Tableau 9 - Composition en anion des eaux de Sue Duroche#2 (D#2)

**Mertz#1 (M#1)**

Date	$\delta D$ SMOW (‰)	±
Mai - 2014 - D2	-53	25177

**Mertz#1 (M#1)**

Date	$\delta^{18}O$ smow (‰)	±
Aout - 2014 - D5	-8.191579	0.052

**Sue Duroche#2 (D#2)**

Date	$\delta D$ SMOW (‰)	±	Localisation
Aout - 2014 - D2	-69	24738	Aquifère
Aout - 2014 - D2	-74	27053	Aquifère
Aout - 2014 - D5	-73	25540	Aquifère

**Sue Duroche#2 (D#2)**

Date	$\delta^{18}O$ smow (‰)	±	Localisation
Mai - 2014 - D2	-10.04	0.099	Tub+Aqu
Mai - 2014 - D3	-9.93	0.055	Aquifère
Aout - 2014 - D2	-9.94	0.049	Aquifère
Aout - 2014 - D5	-9.86	0.036	Aquifère
Aout - 2014 - D5	-9.90	0.038	Aquifère

Tableau 10 -  $\delta^{18}O$  et  $\delta D$  de l'eau du puits de Sue Duroche#2 (D#2) et Mertz#1 (M#1)

		Concentration ( $\mu\text{M}$ )		
		NH4+	NO2-	NO3-
D#2	Aout - 2014 - D2	998	3.5	0
D#2	Aout - 2014 - D5	1009	3.3	0
M#1	Aout - 2014 - D5	1277	3.5	12.2

Tableau 11 – Concentrations des différentes espèces d’azote dans les eaux de du puits de D#2 et de M#1.

Les analyses des cations de l’eau sont présentées [Tableau 7](#) et [8](#). Tout comme pour l’eau de D#2, l’analyse exhaustive des anions n’a pas été concluante en raison de la salinité élevée ([Tableau 9](#)).

### III – 2.1.3. COMPOSITIONS ET VARIATIONS AU COURS DU TEMPS

Ayant remarqué une évolution rapide de la composition des gaz aux échelles journalière et annuelle, il est important de faire le parallèle entre la chimie de ces gaz et l’eau associée. L’eau de D#2 a pu être prélevée et la composition de ses gaz suivis sur plusieurs jours.

Les prélèvements d’eau ont été réalisés sur une même journée (D1) sur la mission de novembre 2013 et correspondent à l’eau localisée dans le tubing (temps de purge insuffisant pour atteindre l’aquifère). Lors de la mission de mai 2014, les prélèvements ont été réalisés un jour après la mise en production du puits et cela sur deux jours consécutifs : jour 2 (D2) – correspondant à un mélange entre l’eau du tubing et l’eau de l’aquifère - et jour 3 (D3) – correspondant à l’eau de l’aquifère sédimentaire. Lors de la mission d’août 2014, nous avons également pu échantillonner l’eau de D#2 à deux dates différentes : jour 2 (D2) et jour 5 (D5). Sur ces deux jours, il s’agit de l’eau de l’aquifère sédimentaire (le puits avait déjà été produit avant notre arrivée, la purge de l’eau tubing était donc déjà réalisée).

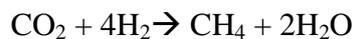
D’importantes variations de composition sont observables entre la mission de novembre 2013 et celle de mai 2014 et août 2014, et cela concernant de nombreux éléments : B, Li, S, Fe, Mn, Si ([Fig.28 - a, b, c, d, e, f](#)). Certaines de ces variations sont parfois visibles à l’échelle d’une même mission pour des doublons d’échantillons ([Fig.28 - b](#)). Les tubes Extainer des missions de mai et d’août 2014 ayant été conservés de la même manière, il est

probable que ces variations reflètent une hétérogénéité de l'aquifère, d'autant plus que le puits n'a pas souvent été produit.

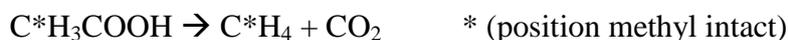
De manière générale on peut observer que les eaux du tubing comparées à l'aquifère montrent des teneurs plus faibles en bore, en sulfate, en fer et en silice, et présentent des teneurs plus élevées en manganèse et en lithium (principalement lors de la mission de novembre 2013). Les plus fortes concentrations en Li et Mn dans les eaux du tubing peuvent être liées à : (1) un relargage de lithium et de manganèse par un matériel constituant du casing du puits de D#2 ou (2) une consommation de Li et Mn dans l'aquifère. Le sens de circulation de l'eau allant de l'aquifère au tubing, il est plus probable que l'enrichissement de ces éléments dans le tubing résulte du relargage de Li et Mn par le tubing suite à des modifications des conditions physico-chimiques. Concernant l'appauvrissement des eaux en B, S, Fe, et Si, on peut penser à la précipitation éventuelle de ces éléments (FeS, FeS<sub>2</sub>, FeO<sub>3</sub>, piègeage du B et du Si sur des oxydes de fer et de la matière organique) suite à une modification des conditions physico-chimiques ou à une contamination en dioxygène possibles au niveau de la tête de puits. Il est également probable que certains de ces éléments soient assimilés par des micro-organismes (Fe, S). Le B peut être adsorbé sur de la matière organique, cependant il garde en général un caractère conservatif (non réactif).

Lors de la mission de novembre 2013, les gaz du puits de D#2 présentaient une teneur importante en méthane (44.9 %) avec un  $\delta^{13}\text{C} = -21.5 \text{ ‰}$  et un  $\delta\text{D} = -402 \text{ ‰}$ . Deux métabolismes principaux génèrent du méthane (Whiticar, 1999) :

- les microorganismes qui pratiquent la méthanogenèse hydrogénotrophique :

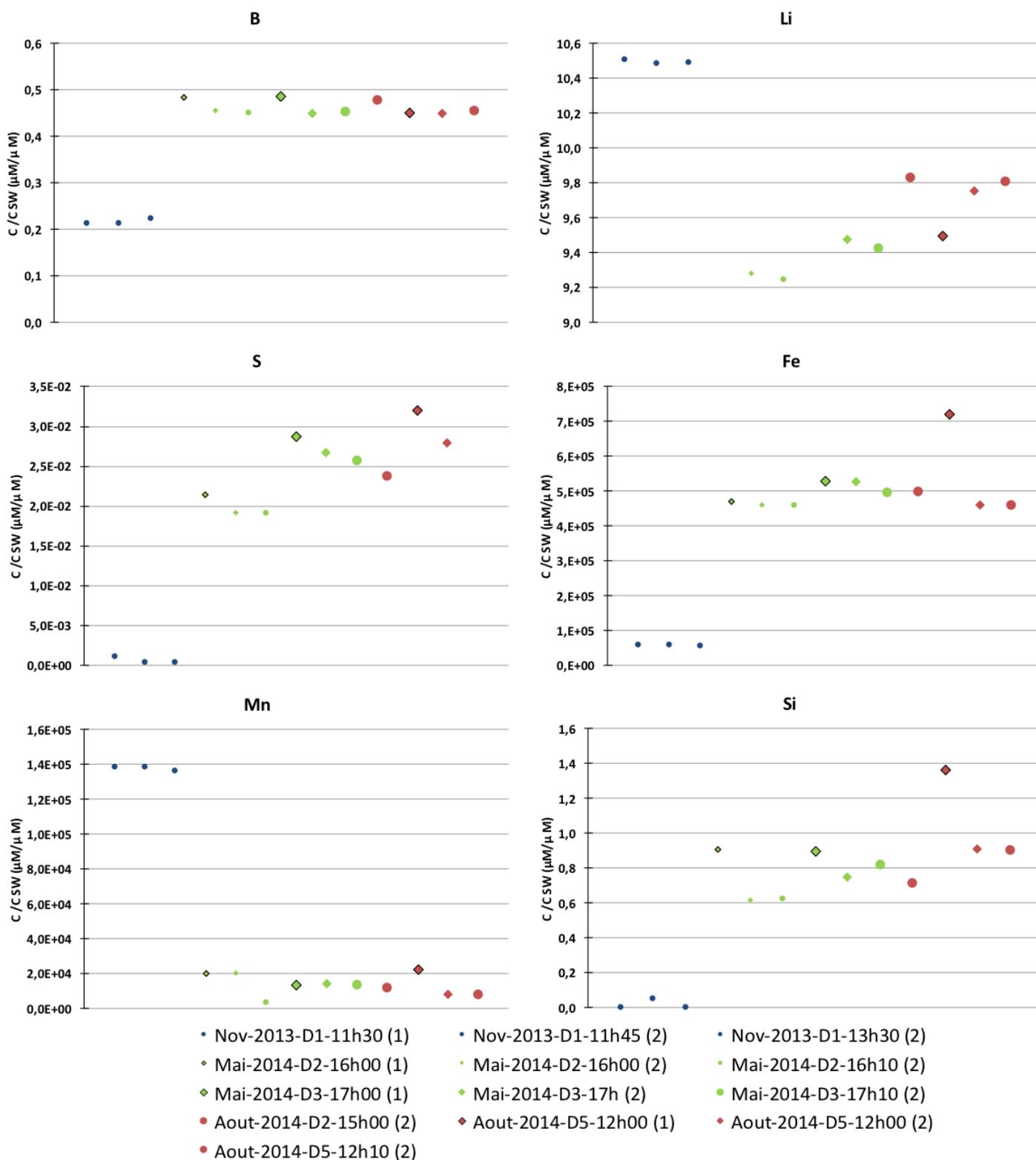


- les microorganismes qui pratiquent la méthanogenèse acétoclastique :



Ce méthane est interprété d'après notre étude (voir section III-1.2.2.) comme le résultat de l'activité de microorganismes méthanogènes (probablement des archées), autotrophes pour le carbone (à partir de Carbone Inorganique Dissous – DIC –, et non de matière organique) et qui consomment du H<sub>2</sub> (organismes hydrogénotrophes).

**Figure 28** - Rapport de la concentration ( $C$  en  $\mu\text{M}$ ) en bore (a), lithium (b), sulfate (c), fer (d), manganèse (e), et en silice (f) dans l'eau de D#2 au cours du temps, normalisée à une eau de mer dont la salinité serait de  $55 \text{ g.L}^{-1}$  ( $C_{\text{SW}}$  en  $\mu\text{M}$ ). (1) première session d'analyse, (2) deuxième session d'analyse, les losanges représentent un même échantillon analysé au cours de sessions différentes.



La concentration plus faible en éléments tel que le Fe, le S et le B dans l'eau du tubing, pendant la mission de novembre 2013, pourrait résulter d'une consommation par de tels microorganismes (probablement des archées).

### III – 2.1.4. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES EN H, O ET DU CARBONE DISSOUS

#### III – 2.1.4.1. COMPOSITION ISOTOPIQUE EN H ET EN O DE L'EAU

Les valeurs du  $\delta D$  et  $\delta^{18}O$  des eaux de D#2 et M#1 sont présentées [Tableau 10](#) et comparées aux différentes eaux terrestres [Fig.29](#). La représentation du  $\delta D$  *versus*  $\delta^{18}O$ , nous indique que ces aquifères sont constitués d'eaux météoriques.

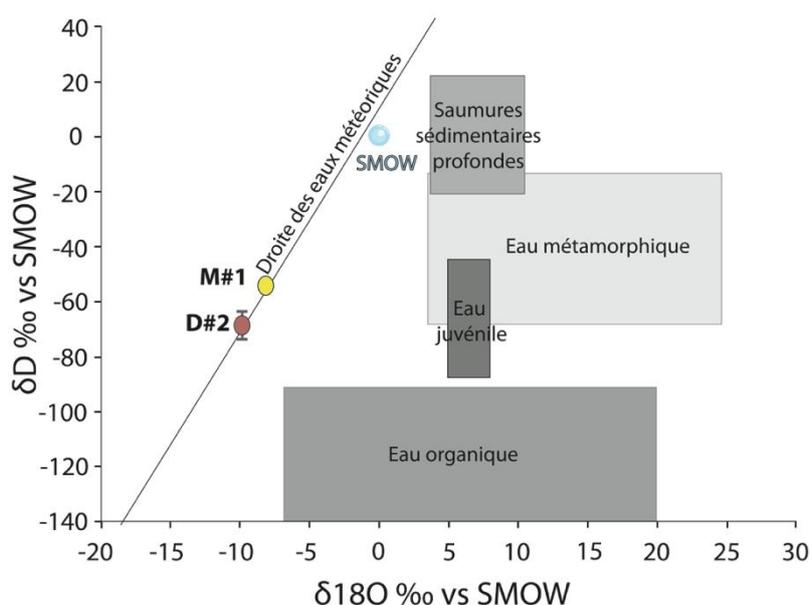


Figure 29 -  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$  des eaux de D#2 et M#1

#### III – 2.1.4.2. QUANTIFICATION ET COMPOSITION ISOTOPIQUE DU C DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS

Le DIC (carbone inorganique dissous) comprend les espèces :  $CO_{2aq}$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$ . Les analyses de DIC ne sont disponibles que pour le puits de D#2 ([Tableau 12](#) et [Fig.30](#)). La concentration de DIC est beaucoup plus importante dans l'aquifère (2.3 mmol/L) que dans le tubing (0.2 mmol/L). On observe une valeur intermédiaire dans l'échantillon

prélevé le deuxième jour (D2) qui correspond à un mélange entre l'eau du tubing et celle de l'aquifère (1.7 mmol/L). Le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC au sein de l'aquifère est de -4.57 ‰ contre -5.77 ‰ dans le tubing.

La baisse de concentration de DIC dans le tubing peut être expliquée par l'association de cations divalents (Ca, Mg, Mn, Fe) avec le DIC engendrant une précipitation de carbonates. Le Ca, le Mg et le Mn ne présentent pas de concentrations significativement plus faibles dans le tubing que dans l'aquifère et ne montrent ainsi aucune corrélation avec la baisse de la concentration de DIC dans le tubing. En revanche, le Fe présente une concentration plus faible dans le tubing que dans l'aquifère, il est donc possible que ce Fe précipite dans le tubing, éventuellement avec le DIC pour former de la sidérite  $\text{FeCO}_3$  ou de la chukanovite souvent observées comme phases secondaires dans ces milieux. Une grande quantité de méthane est observable dans les gaz associés aux eaux échantillonnées en novembre 2013. Une autre hypothèse est que la diminution de la quantité de DIC dans l'eau du tubing et la variation de sa composition isotopique résulte de la formation de méthane biologique à partir de DIC et de  $\text{H}_2$ .

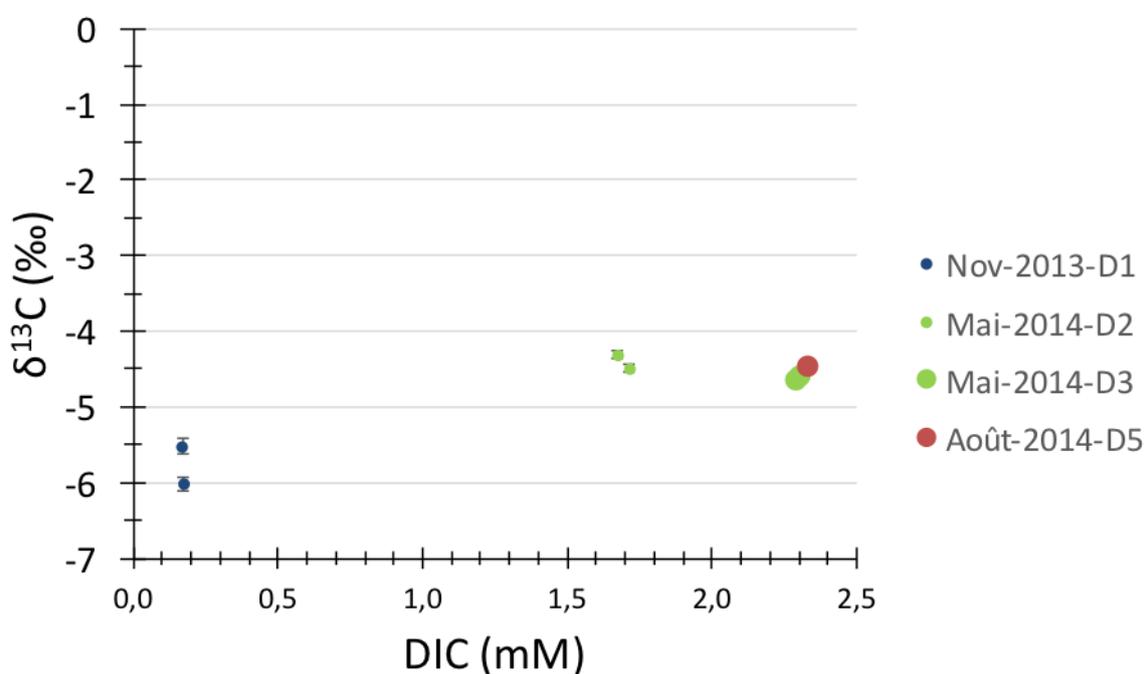


Figure 30 -  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC en fonction de la quantité du DIC dans les eaux de D#2 lors des différentes missions.

Ech	DIC (mM)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ mesuré	±	Localisation
Nov 2013 - D1 - 14h30	0.17	-5.52	0.09	Tubing
Nov 2013 - D1 - 14h30	0.17	-6.02	0.11	Tubing
Mai 2014 - D2 - 15h00	1.67	-4.32	0.04	Tub+Aqu
Mai 2014 - D2 - 15h00	1.72	-4.50	0.05	Tub+Aqu
Mai 2014 - D3 - 16h00	2.30	-4.61	0.03	Aquifère
Mai 2014 - D3 - 16h00	2.29	-4.65	0.03	Aquifère
Aout 2014 - D5 - 12h00	2.33	-4.47	0.04	Aquifère

Tableau 12 - *Quantité et  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous (DIC)*

Si l'on considère que la baisse de concentration du DIC dans le tubing est due à une activité de microorganismes hydrogénotrophes et qu'initialement, la concentration de DIC dans le tubing et sa composition isotopique sont les mêmes que celles mesurées dans l'aquifère, alors la variation du  $\delta^{13}\text{C}$  reflète le fractionnement engendré par l'assimilation du DIC par les microorganismes. Les microorganismes incorporent préférentiellement le  $^{12}\text{C}$  enrichissant le  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC résiduel en  $^{13}\text{C}$ . Ceci est contraire au  $\delta^{13}\text{C}$  mesurés dans l'aquifère et dans le tubing respectivement de -4.57 ‰ contre -5.77 ‰.

Par contre, les organismes pratiquant la méthylation (méthanogénèse acétoclastique) consomment de l'acétate (matière organique) et génèrent du  $\text{CH}_4$  ainsi que du  $\text{CO}_2$ . Le  $\delta^{13}\text{C}$  de ce  $\text{CO}_2$  est généralement positif (Whiticar, 1999 ; Conrad, 2005).

Les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  du DIC du tubing et de l'aquifère peuvent donc être le résultat d'un mélange de DIC produit par les organismes pratiquant la méthylation et de DIC résiduel de l'aquifère consommé par ceux pratiquant l'hydrogénotrophie. Une contribution différente de chacun de ces processus, générant ou consommant le DIC, pourrait engendrer ces différences de composition isotopique entre le tubing et l'aquifère.

### III – 2.2. COMPARAISON DES EAUX DE D#2 ET M#1

Les deux eaux présentent des paramètres physico-chimiques différents en ce qui concerne la température, la salinité, et l'alcalinité.

Dans la Fig.31, on peut voir les teneurs des éléments majeurs et mineurs de M#1 divisées par celles de D#2, en prenant leurs différences de salinité en compte (division par le ratio salinité M#1/D#2). Ainsi le ratio devrait tendre vers 1 s'il s'agissait d'une simple dilution entre les deux eaux. On peut donc remarquer que les éléments majeurs conservatifs (Mg, Na, Cl, Ca et K) sont proches de 1, un peu moins concernant le calcium et le potassium mais cela reste de petites variations. Ceci nous laisse penser que ces eaux ont une signature chimique commune. Néanmoins au vu des différences d'éléments réactifs (Fe, P, Mn, S), de température, de salinité, de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  on vérifie que ce sont bien deux masses d'eau distinctes. On aurait alors pour chacun des deux puits, deux aquifères isolés avec des eaux météoriques ayant circulé sur des roches similaires leur conférant ainsi une composition chimique semblable. L'évolution différente de ces eaux aurait ensuite conduit à des compositions différentes, notamment concernant les éléments réactifs qu'elles contiennent.

Les salinités de M#1 et D#2 sont élevées : presque deux fois supérieures à l'eau de mer pour M#1 et une fois et demie pour D#2. Elles peuvent résulter de la circulation d'eau dans des lithologies riches en sels (évacuaires) et/ou à un temps de résidence/percolation sur des roches contenant du sel. La salinité de D#2, plus faible que M#1, nous indique un possible effet de dilution qui pourrait résulter d'un mélange avec une eau douce superficielle. La salinité plus élevée de M#1 pourrait aussi s'expliquer par la dissolution d'un volume d'évacuaires plus important qu'à D#2. Ces évacuaires pourraient être celles mentionnées dans la littérature dans les strates permianes (Hutchinton Salt Member - Meriam, 1963 ; Gogel, 1981), localisées dans la partie supérieure de la pile sédimentaire, au-dessus des dépôts pennsylvaniens et mississippiens, et donc de l'aquifère de M#1 et D#2.

On peut voir sur la Fig.32 les teneurs des deux eaux en cations et anions. Ces dernières sont normalisées à une eau de mer de même salinité. Ainsi si on suit une simple loi de dilution par rapport à l'eau de mer, les éléments  $>1$  nous informent d'un enrichissement relatif, ceux  $<1$  nous informent d'un appauvrissement.

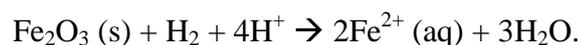
Concernant le calcium, un enrichissement est observé dans les eaux de D#2 et M#1 par rapport à une eau de mer. Ceci peut être engendré par la dissolution de carbonates présents dans la pile sédimentaire. L'appauvrissement en potassium des eaux par rapport à une eau de mer est important. Il peut être expliqué par le phénomène d'illitisation : la transformation des smectites au profit de l'illite prélève des ions potassium et induit une libération de cations dans l'eau ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) (Kharaka & Hanor, 2003).

Les eaux de D#2 et M#1 sont très enrichies en Li par rapport à une eau de mer. Le lithium est probablement issu de la dissolution d'évaporites et donc associé au sel dissous. L'eau de D#2 moins salée contient plus de lithium que l'eau de M#1, ce qui signifie que le Li a pu précipiter dans l'aquifère de M#1. Néanmoins, le Li présente généralement un caractère conservatif, il est donc possible que l'eau de D#2 et M#1 n'ait pas dissous la même évaporite : celle engendrant la salinité de M#1 présenterait alors une teneur en Li plus faible que celle de D#2.

Les analyses montrent une teneur en ammonium élevée dans D#2 et M#1 (1 et 1.2 mM – [Tableau 11](#)) et peu de formes oxydées de l'azote ce qui est cohérent avec les valeurs ORP indicatrices de conditions réductrices. Le rapport de la teneur en ammonium de M#1/D#2 en tenant compte des salinités (=1.08), suggère, tout comme les éléments conservatifs, que l'ammonium des deux eaux proviendrait d'une source commune.

L'appauvrissement des eaux de M#1 et D#2 en sulfate pourrait résulter de l'activité de bactéries sulfato-réductrices. N'ayant pas détecté d'H<sub>2</sub>S dans les gaz de l'aquifère et au vu du potentiel redox des eaux et de leur richesse en fer, le résultat de la sulfato-réduction peut s'exprimer par la formation de sulfure de fer insoluble.

Même si D#2 possède des concentrations en fer plus élevées (1,1 mM) que M#1 (0,6 mM), ces dernières restent conséquentes. Elles pourraient être le résultat de l'altération de minéraux contenant du fer (II) dans les gabbros présents dans le socle précambrien. Une autre possibilité pour expliquer la richesse en fer de ces eaux est la dissolution réductive de roches sédimentaires contenant du fer (présence d'une strate d'oolithes ferrugineuses dans la Boite shale, cf. I-2. Cadre géologique régional : le Kansas). Ainsi l'eau contenant du H<sub>2</sub>, au contact avec ces roches riches en oxydes de fer aurait pu réduire ces derniers. Cette hypothèse implique donc une consommation massive d'hydrogène pour réduire la forme minérale oxydée du fer en Fe<sup>2+</sup> dissous. Le bilan de ces réactions pourrait s'écrire :



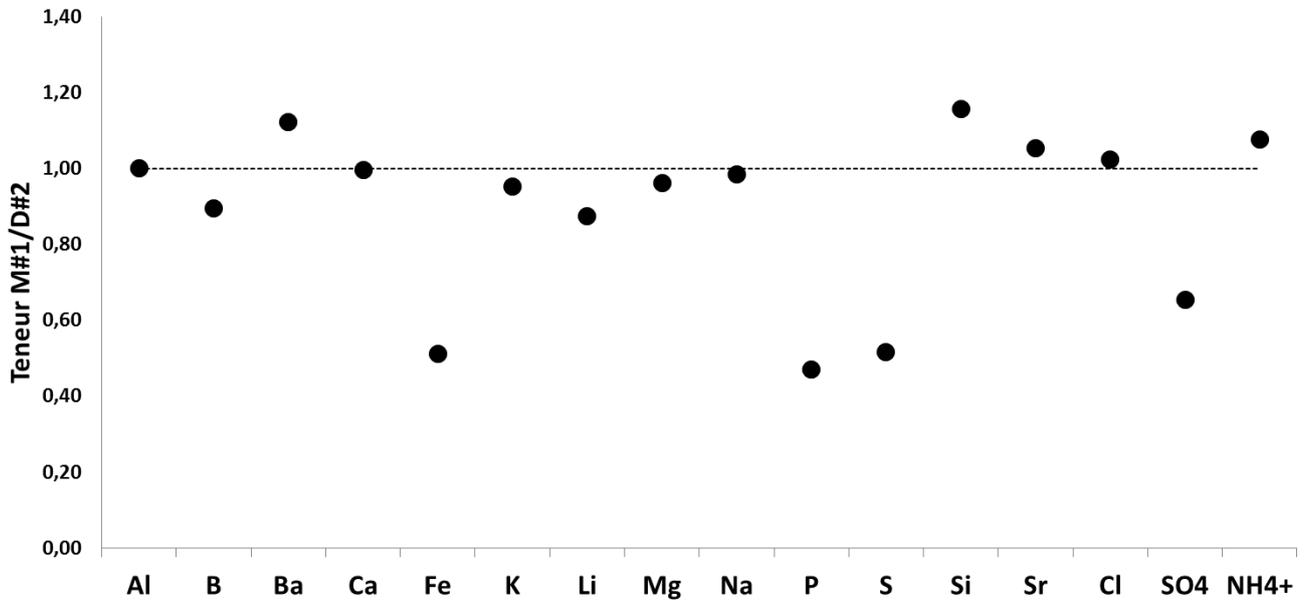


Figure 31 - Rapports des compositions des eaux de M#1 et D#2 normalisés par rapport au ratio salinité M#1/D#2

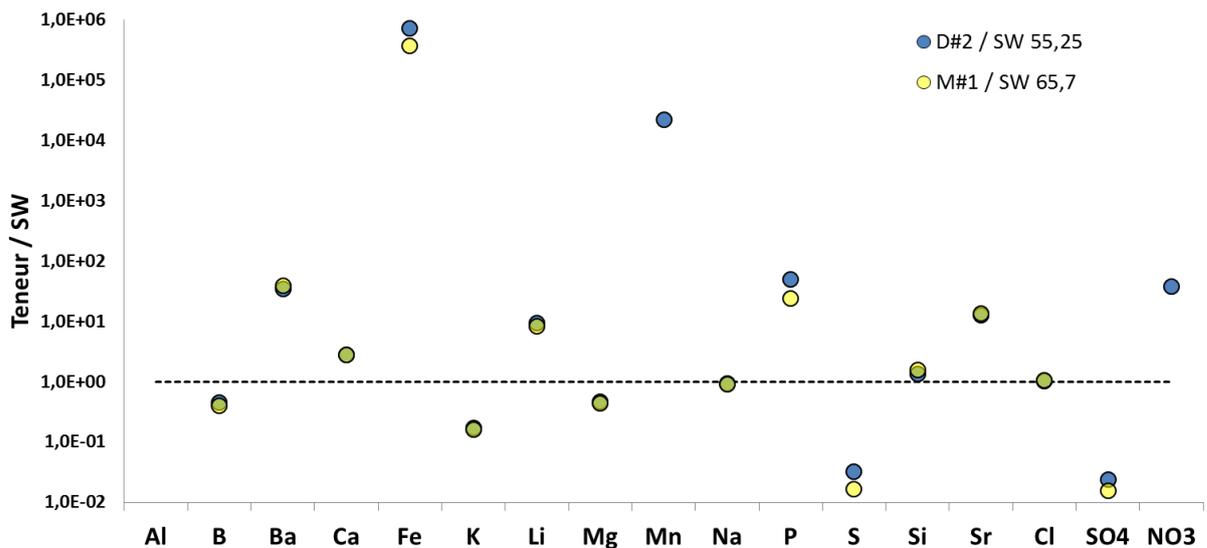


Figure 32 - Compositions des eaux de D#2 et M#1 normalisées à une eau de mer de même salinité

La teneur en manganèse dans les eaux de M#1, de 2  $\mu\text{M}$  est élevée mais celle de D#2 l'est encore plus (17  $\mu\text{M}$ ) par rapport à l'eau de mer ( $0.8 \times 10^{-2} \mu\text{M}$ ). Ce manganèse pourrait avoir la même origine que le fer.

Ces observations mises en parallèle avec la présence de gabbro dans le socle et d'hydrogène dans les gaz associés à l'eau, pourrait nous conduire à envisager une hypothèse de formation d'hydrogène par hydrolyse de molécule d'eau sur des roches qui contiennent des minéraux

riches en fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), tels que les gabbros du socle. Néanmoins, il est surprenant de retrouver à la fois du  $\text{H}_2$  (produit), du  $\text{Fe(II)}$  et du  $\text{Mn(II)}$  (réduits) dans les eaux de D#2, excepté si la réaction est incomplète ce qui supposerait que la quantité des réactifs serait encore plus importante dans les eaux initiales (avant réaction). Deux processus peuvent expliquer ce phénomène : (1) un découplage de la formation de  $\text{H}_2$  et de la présence de  $\text{Fe(II)}$  (2) une réduction secondaire des oxydes de fer formés par serpentinisation.

Dans le cas (1), les eaux circuleraient sur des roches riches en  $\text{Fe(II)}$  et formeraient du  $\text{H}_2$  et des précipités d'oxyde de fer. Les eaux circuleraient ensuite sur des roches riches en  $\text{Fe}^{3+}$  (e.g les oolïthes ferrugineuses observées au sein de la formation Boite shale, ou l'argile hématitique présente à la base de la formation sédimentaire paléozoïque) engendrant une consommation d'une partie du  $\text{H}_2$  (biologique ou non). Cette (bio ?) réduction consommerait ainsi une partie du  $\text{H}_2$  produit, et le fer ainsi que le manganèse, réduits, se retrouveraient alors dissous dans les eaux, engendrant l'enrichissement observé. Avec cette hypothèse, le fer et le manganèse de l'eau ne proviendraient donc pas de l'altération de roches basiques et ultrabasiques du socle.

Dans le cas (2), tout comme dans le cas précédent, les eaux circuleraient sur des roches riches en  $\text{Fe(II)}$  formant du  $\text{H}_2$ . Lorsque le  $\text{Fe}^{2+}$  ne serait plus disponible, le  $\text{Fe}^{3+}$  produit par oxydation serait alors réduit par un autre phénomène. Dans ce scénario, le  $\text{Fe}^{2+}$  proviendrait des roches drainées à l'origine de la formation du  $\text{H}_2$ . Il suggèrerait un « cycle » d'oxydation/réduction du fer. La mobilité du fer serait donc dépendante de la localité et de la temporalité de l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$ .

On pourrait également relier la teneur en ammonium de l'eau à la présence de  $\text{H}_2$  et de  $\text{N}_2$  gazeux. Le fait qu'il y ait encore de l'ammonium dans l'eau de D#2 suggèrerait que la réaction n'est pas totale. Certaines études (Clément et al., 2005 ; Park et al., 2009) montrent une réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  couplée à de l'oxydation de  $\text{NH}_4^+$  dans des milieux anoxiques. Les nitrates produits pourraient alors être utilisés par les microorganismes réalisant la réaction d'anammox pour synthétiser du  $\text{N}_2$ . Ceci expliquerait la présence d'un  $\text{N}_2$  possédant un  $\delta^{15}\text{N}$  positif, la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi que l'absence de nitrate dans les eaux de D#2. Le  $\text{N}_2$  et le  $\text{H}_2$  ne proviendraient alors pas du socle mais serait produit dans l'aquifère sédimentaire. Une analyse isotopique du  $\delta^{15}\text{N}$  de l'ammonium aurait pu nous apporter plus d'informations quant à son origine et son implication dans la formation de  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ .

Comme précédemment discuté, il est probable que  $H_2$  ne soit pas produit directement dans cette eau. Il viendrait alors s'accumuler dans cet aquifère par diffusion, tout comme  $N_2$  et He. Le Fe et le Mn présent dans l'eau de D#2 serait donc associé à la consommation de  $H_2$  par du Fe (III) dans la pile sédimentaire.

Le pH faiblement basique de ces deux eaux est très différent de ceux mesurés en contexte ophiolitique (où le  $pH > 9$ , Boulart et al. 2013) et des zones hydrothermales à proximité de rides océaniques (pH acides compris entre 2.8 et 6 pour les fumeurs noirs (Charlou, J P Donval, et al. 2002), et pH basiques compris entre 9 et 11 pour les fumeurs blancs (Proskurowski et al. 2008). Par rapport aux situations très basique, ce pH a la particularité de conserver le fer sous forme dissoute (Fig.33).

Le DOC mesuré est de  $5,4 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les eaux de l'aquifère de D#2 et de  $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les eaux du tubing. Celui des eaux de M#1 est de  $6,1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ces teneurs sont de l'ordre de celles retrouvées dans les rivières. En revanche pour une eau souterraine cela semble élevé (limite pour une eau potable :  $DOC < 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). On pourrait attribuer cette valeur à la présence de matière organique dans les sédiments : ceci est cohérent avec les valeurs élevées de Gamma Ray sur les diagraphies de forages observées dans la pile sédimentaire qui indiquent la présence de strates de lignites et/ou de charbons. Dans l'aquifère, le gaz associé à l'eau présente une teneur en méthane non négligeable ( $\approx 3 \%$ ), dont la signature isotopique indique une origine microbienne via méthyl-fermentation (voir section : III-1.1.2. Article). Ces microorganismes utilisant probablement une partie du DOC de par leur activité métabolique, il est possible que la concentration en DOC fût encore plus élevée initialement. Une étude moléculaire et isotopique du DOC pourrait être envisagée afin de valider ou d'invalider cette hypothèse.

D'après l'étude des diagraphies de D#2, il est raisonnable de considérer que la présence de  $NH_4^+$  et la quantité de DOC traduisent des interactions de l'eau de D#2 avec des niveaux sédimentaires riches en matière organique et que le Fe et le Mn sont associés à la consommation  $H_2$  par du Fe(III) dans la pile sédimentaire.

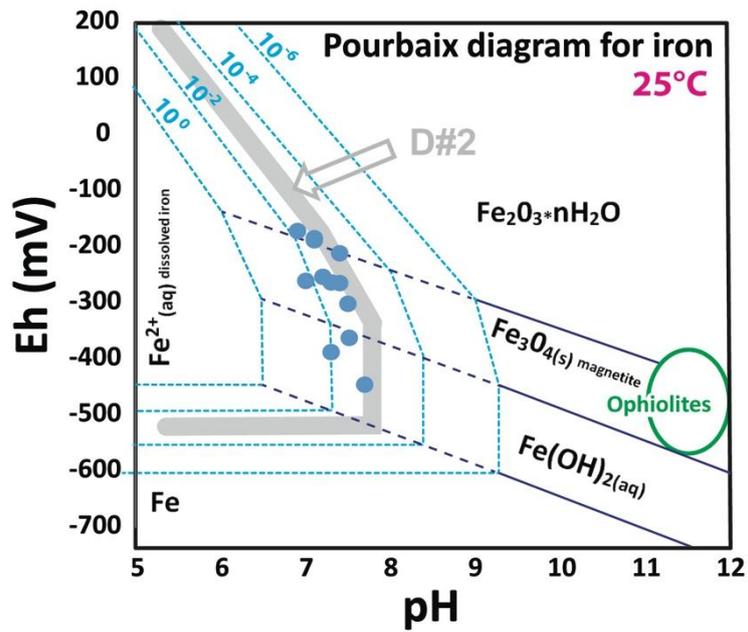


Figure 33 – Diagramme de Pourbaix (Eh-pH), à 25°C et à pression atmosphérique. Les lignes bleues représentent les limites des domaines des différentes espèces du Fe en fonction de la concentration en Fe de la solution. La bande grise représente la limite de domaine du Fer pour la concentration en Fe de D#2.

## IV - ETUDES DES ECHANTILLONS DE ROCHES

### IV – 1. APPROCHE PETROGRAPHIQUE

Réalisée dans la perspective d'évaluer d'éventuels processus générateurs de gaz impliquant des réactions fluide/roche, cette approche pétrographique a pour objets, 1) d'une part de documenter d'éventuelles figures d'altération résultant de ces interactions eau/roche ; 2) d'autre part de rendre compte de la présence de minéralogies spécifiques, en lien direct avec la génération de H<sub>2</sub> (minéraux contenant des métaux de transition, notamment Fe), de N<sub>2</sub> et de He. Cette approche pétrographique se concentre donc sur les roches précambriennes disponibles (carottes et cuttings dont nous avons pu prélever des échantillons grâce au Kansas Geological Survey).

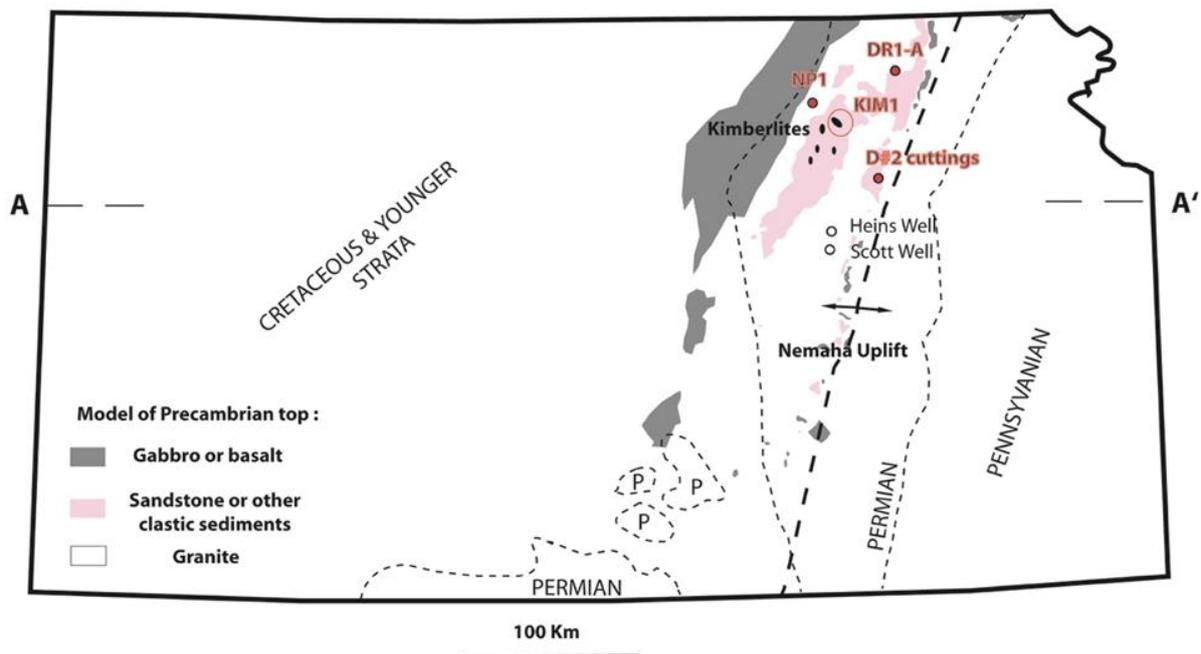


Figure 34 - Localisation des carottes, cuttings et roches étudiées

Le choix premier s'est porté sur la carotte du forage NP-1 car il s'agit du forage le plus profond pénétrant au sein du socle précambrien dans le nord-est du Kansas (11300 ft soit 3450 m de profondeur). De plus, il est localisé entre l'anomalie magnétique située au centre-ouest du Kansas, et les puits montrant des résurgences d'H<sub>2</sub> situés près de la faille de

Humboldt, à l'est du Kansas. La circulation des eaux météoriques s'effectuant d'Ouest en Est (cf. III-1.2.2. Article), l'étude de cette carotte permettait donc de mettre en évidence de potentielles figures de dissolution/précipitation pourraient témoigner de la circulation des fluides d'ouest-est et des réactions associées, réactions impliquant éventuellement la production de H<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> observés sur les puits situés à proximité de la faille de Humboldt.

Nous avons également étudié le forage DR1-A car, tout comme les puits de D#2, de Scott#1 et de Heins#1, il se situe à proximité de la faille de Humboldt, sur le soulèvement du Nemaha (bloc haut à l'ouest de la faille normale de Humboldt). Les roches précambriennes étant peu profondes (~350 m) sur cette structure, le forage pénètre dans le socle sur un peu plus d'une centaine de mètre. Une carotte de roche disponible sur ce forage nous donne ainsi accès aux roches basiques du socle.

Dans cette section, nous présentons donc les différentes lithologies précambriennes rencontrées dans le secteur du « Nemaha Uplift » à proximité des puits montrant des résurgences d'H<sub>2</sub>, ceci à travers l'étude des roches de deux carottes de ces forages, DR1-A et NP-1. En plus des roches issues de ces carottes, les débris de forage (cuttings) de D#2 ainsi qu'un échantillon de pipe de kimberlite (Kim-1) ont été étudiées. La localisation de ces échantillons est représentée [Fig.34](#).

#### **IV - 1.1. LES CAROTTES DE FORAGES NP-1 ET DR1-A**

Une observation frappante est la présence de fractures naturelles au sein des carottes NP-1 et DR1-A ([Fig. 35 – a](#)). Ces fractures constituent des zones potentielles de circulation de fluide ([Fig. 35 – b](#)).

Les séquences lithologiques des carottes NP-1 et DR1-A que nous avons identifiées sont présentées [Fig. 36](#) et décrites dans les paragraphes suivants.

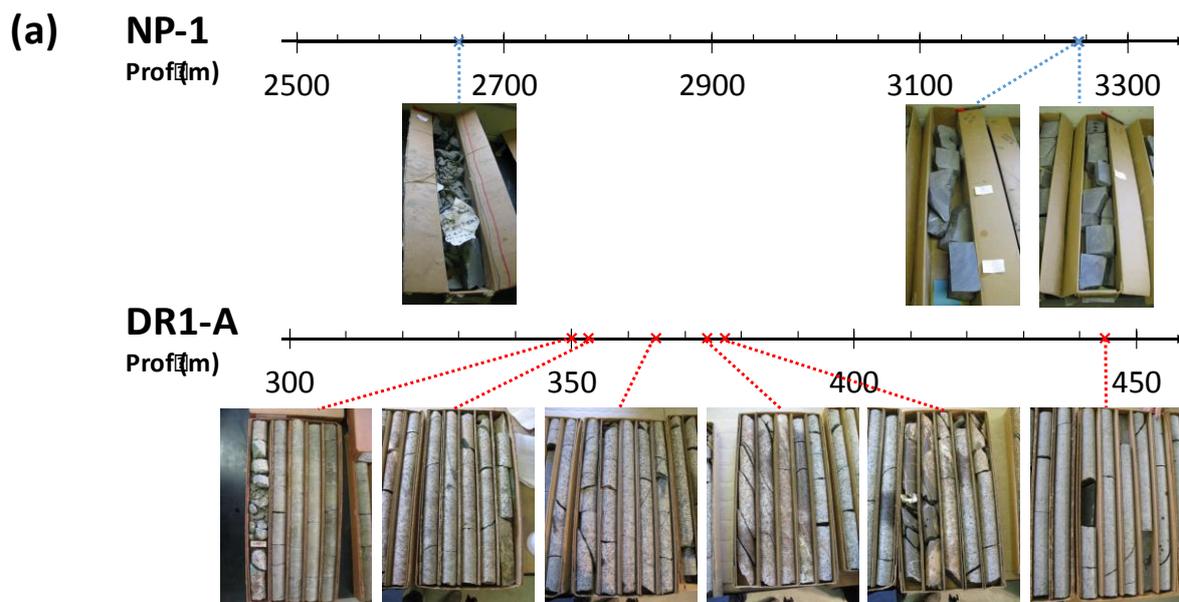


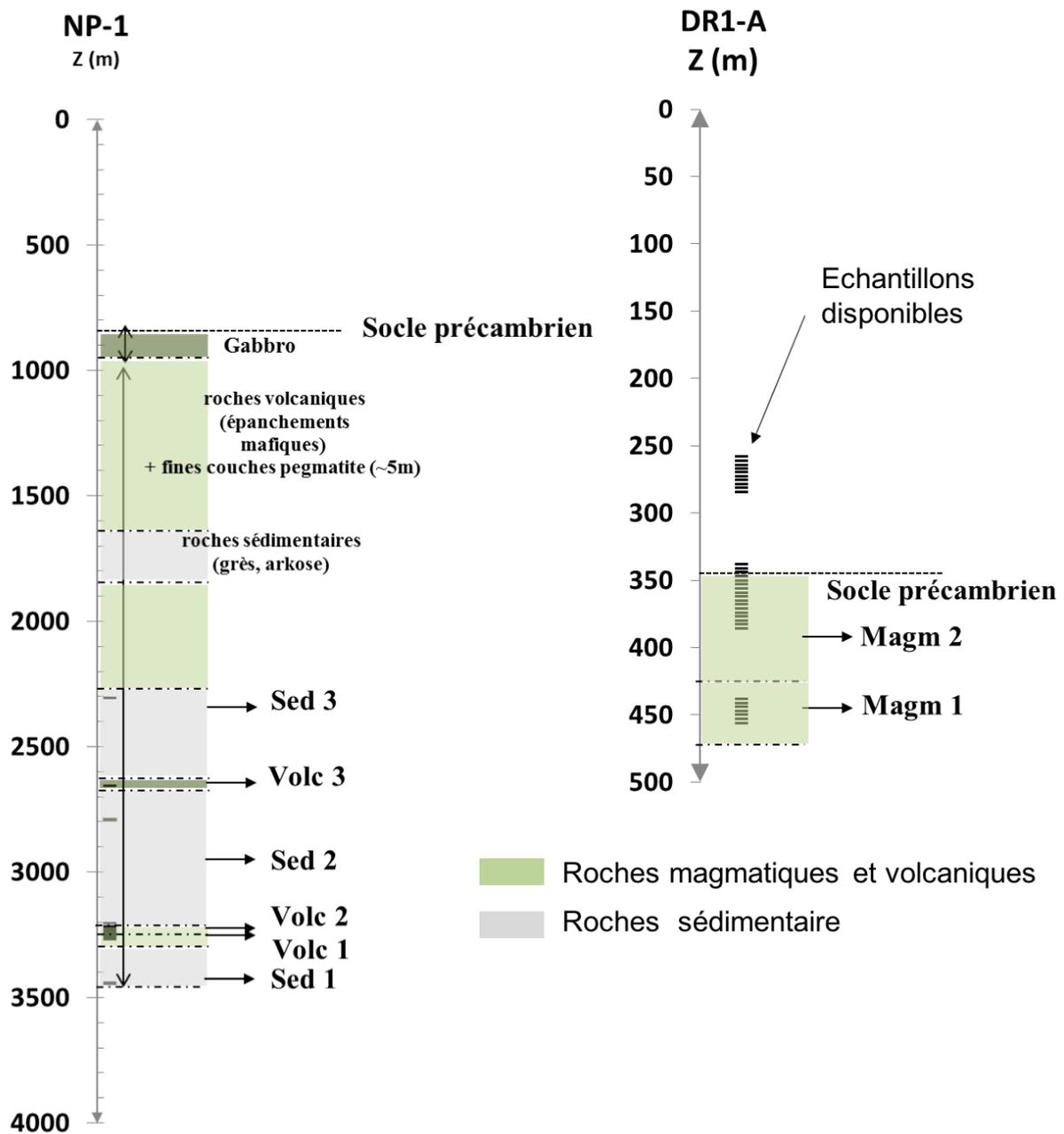
Figure 35 – (a) Photos et profondeurs associées (en mètre) des zones les plus fracturées de la carotte NP1 (en haut) et DR1-A (en bas). (b) Détail d'une zone fracturée du socle précambrien sur la carotte DR1-A à 353m de profondeur.

#### NP-1

Le socle atteint par le forage NP1 est composé d'alternance de roches sédimentaires détritiques et de roches volcaniques (Fig. 36).

Les roches sédimentaires d'âge précambrien sont des grès feldspathiques plus ou moins fins avec un ciment calcique (Sed 1 et Sed 2 – Planches 1 et 2). Elles sont recoupées à de nombreux endroits par des veines de quartz dans lesquelles on trouve également des feldspaths (plagioclases). Les grains sont composés de plagioclases (albite) et microclines

partiellement altérés en muscovite et illite. On note la présence de grains de chlorites. Ces roches sédimentaires présentent de nombreux grains d'oxyde de fer et notamment de petits grains d'hématite agglomérés en grandes plages. La localisation de ces derniers indique qu'ils ont été formés postérieurement au dépôt de la roche.



**Figure 36** - Schémas montrant la profondeur des échantillons étudiés (traits noirs) ainsi que les différentes familles lithologiques observées dans le socle des forages NP-1 et DR1-A. Seules les roches du socle précambrien sont représentées. En vert : roches magmatiques et volcaniques ; en gris : roches sédimentaires. Les séquences lithologiques Sed 1, Volc 1, Volc 2, Sed 2, Volc 3, Sed 3, Magm 1, Magm 2 sont présentées plus en détail dans les planches qui suivent.

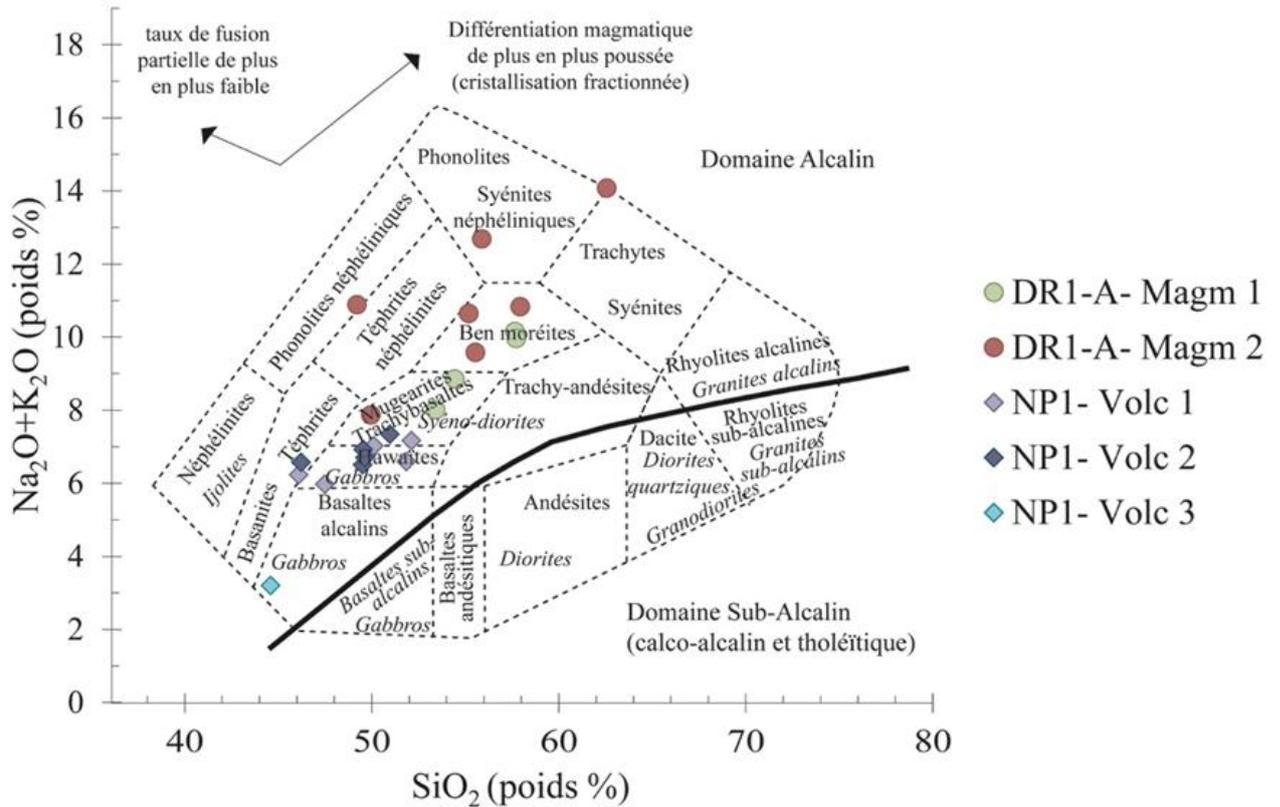
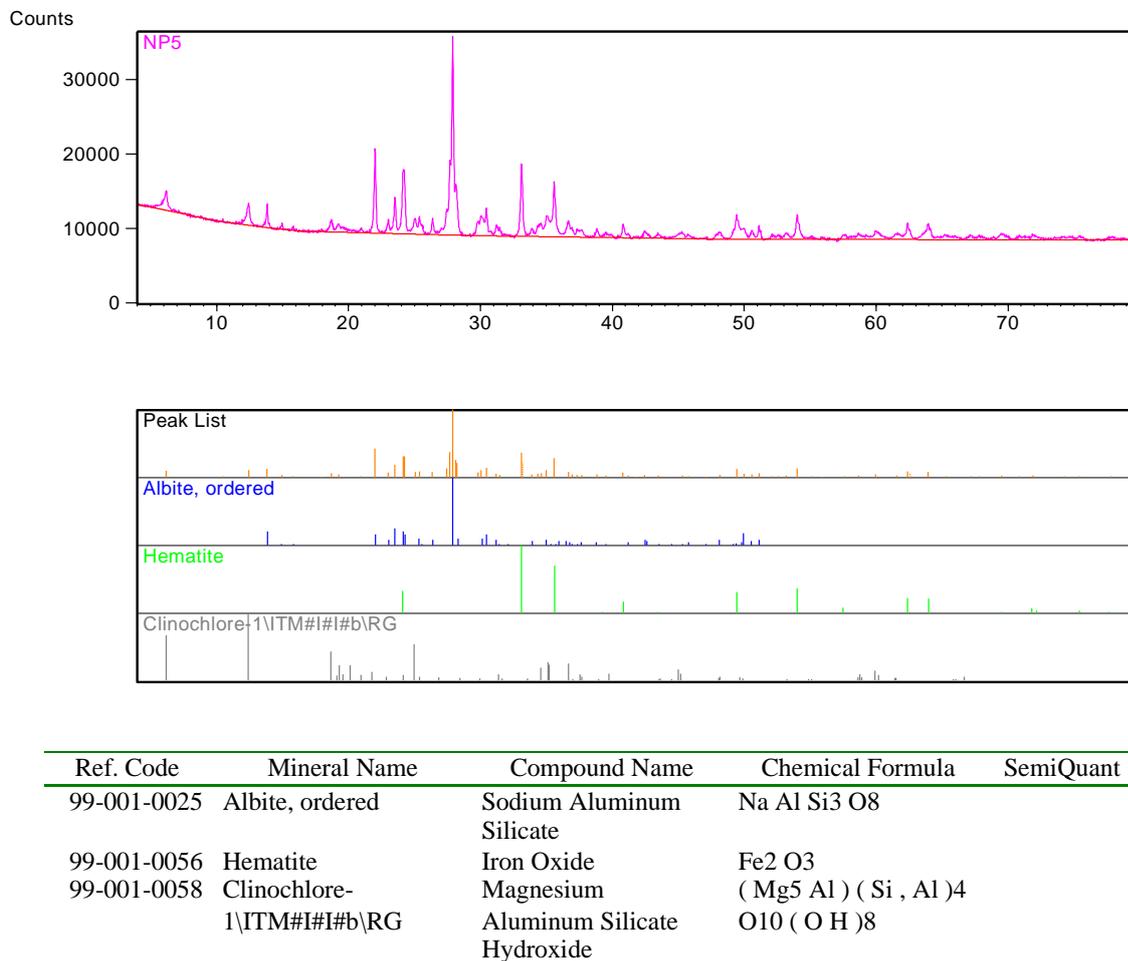


Figure 37 - Détermination des roches magmatiques du socle des forages NP1 et DR1-A d'après leur teneur en silice et en alcalin (d'après Cox, Bell et Pankhurst, 1979)

Les roches volcaniques (Volc 1 et Volc 2, voir planches 3 et 4) sont alcalines et peu différenciées, de type hawaïte à trachy-basaltes (Fig.37). Elles sont composées de fines baguettes de feldspaths non orientées majoritairement sodiques (albite). On trouve également des feldspaths potassiques (microcline). Ces feldspaths se trouvent dans une pâte microlithique où l'on observe de nombreux oxydes de fer. On distingue également des vestiges structuraux de pyroxènes.

Plus l'on se rapproche du contact socle-couverture sédimentaire phanérozoïque, plus les feldspaths sont altérés : on observe un mélange de phases contenant de l'épidote caractéristique du phénomène de saussuritisation. Ces roches volcaniques sont très riches en oxydes de fer, principalement en hématite. L'analyse DRX montre pour un échantillon une concentration de l'ordre de 20% d'hématite (Fig.38). L'hématite se trouve sous forme de plages qui recouvrent la majorité des lames minces (Planches 1, 2, 3 et 4). On retrouve aussi ces oxydes sous forme de minéraux sub-automorphes primaires. On observe à certains endroits des « vésicules » de feldspaths contenant des petits cristaux d'épidote (altération des

feldspaths : phénomène de saussuritisation) ou contenant de la calcite. On observe que les oxydes de fer sont particulièrement concentrés autour des vésicules.



**Figure 38** - Résultat de l'analyse DRX de la poudre de roche provenant de la série Volc1

Au-dessus de la séquence Sed-2, on observe une roche volcanique (Volc 3 – Planche 5) de type gabbro à olivine (Fig. 46 & 47). Elle présente quelques sulfures de cuivre et de nickel. On note aussi la présence d'amphibole ferreuse (ferropargasite), ainsi que de la chlorite et de l'épidote.

#### DR1-A

Le socle atteint par le forage DR1-A est composé exclusivement de roches magmatiques (Fig.36). Ce socle montre deux séries magmatiques alcalines : une première correspondant à un trachy-basalte, et une deuxième, plus différenciée, allant jusqu'à la composition d'une trachyte (Fig.37). Ces roches présentent de nombreuses veines dans

lesquels on observe des figures de dissolution et de précipitation. Le haut de la séquence granitique est complètement altéré (nb : l'élaboration de la lame mince a nécessité l'inclusion dans une résine afin de ne pas émietter complètement la roche).

La roche de type trachy-basalte (Planche 6) est composée de clinopyroxènes, de feldspaths (plagioclases), de biotites, d'amphiboles (hornblende verte), et de quelques apatites. Plus on monte dans la colonne du forage, plus la roche est altérée : on observe de moins en moins d'olivine à laquelle se substitue une chlorite fibroradiée (serpentine) et une amphibole ferreuse (ferropargasite).

Les roches plus différenciées (Planche 7) sont composées de feldspaths, de biotite, de quartz. L'altération de la biotite ou de l'amphibole ferreuse au fur et à mesure que l'on remonte vers la limite socle/sédiment laisse place à de la chlorite et des oxydes de fer. Les feldspaths sont également altérés ce qui leur confère une couleur rosâtre. On observe qu'à la limite socle/sédiment, les roches du socle sont très altérées (texture friable).

Finalement, on rencontre à la base de la pile sédimentaire, un horizon constitué d'oolithes ferrugineuses dans une matrice calcique (Planche 8).

L'étude des roches des carottes NP-1 et DR1-A montre donc que les roches du socle précambrien sont fracturées, et présentent des témoignages de circulations de fluides (veines) ainsi que d'hydrothermalisme (chlorite). Le fer est un constituant remarquable de ces roches, notamment sous forme de plages d'oxydes. Il est également observé sous forme  $Fe^{2+}$  au sein d'olivine, de clinopyroxène et d'amphibole ferreuse (ferropargasite). La présence non négligeable de ces trois phases minérales dans les roches du socle constitue la base du mécanisme potentiel de génération de  $H_2$  au Kansas

Planche 1 – NP-1 – Sed 1 – Grès feldspathique : quartz, oxydes de fer, feldspaths (albite et microcline), ciment calcique, chlorite.



Figure 39 - Photos des lames minces

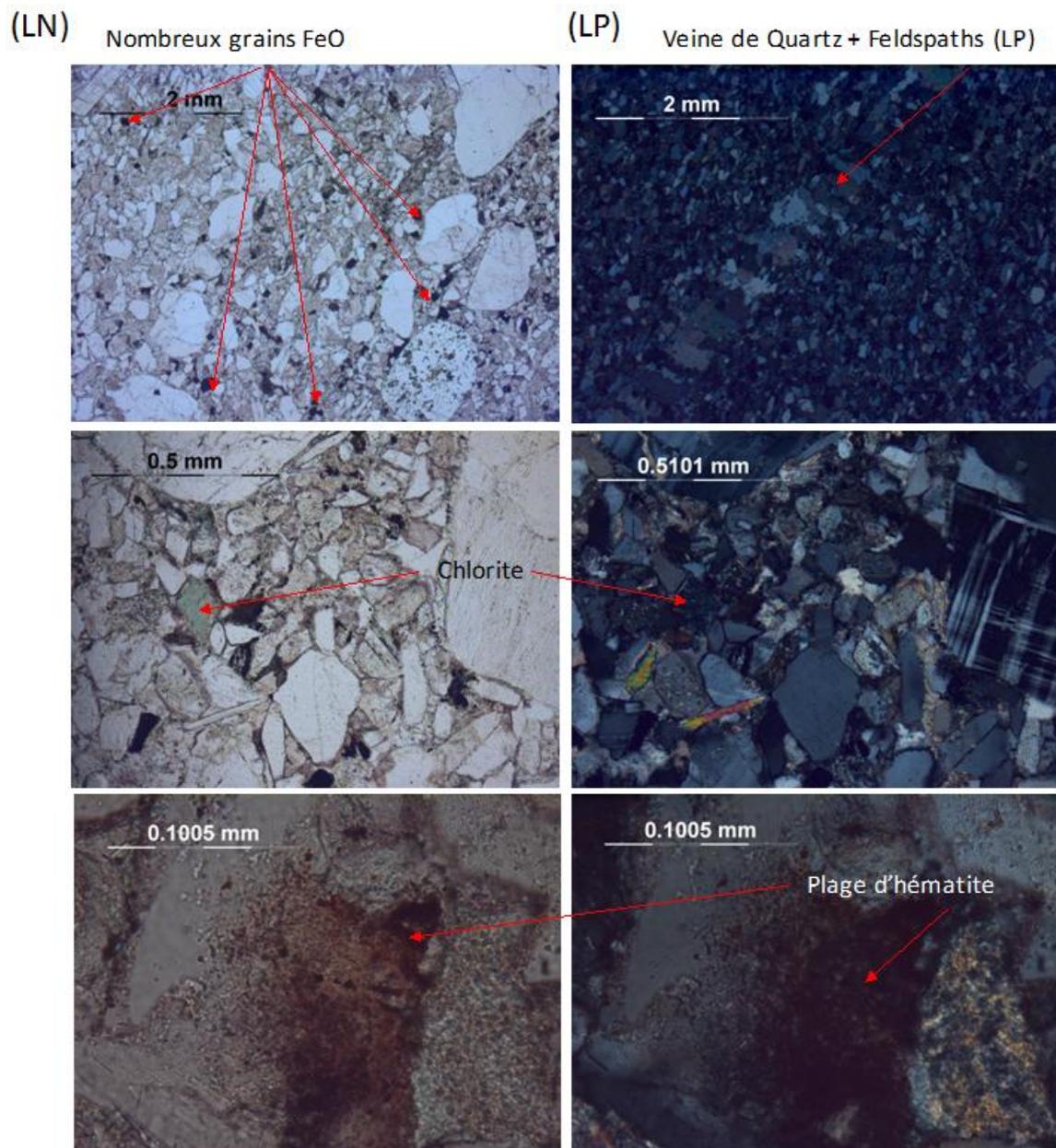


Figure 40– Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

Planche 2– NP-1 – Sed 2 – Grès feldspathique : quartz, oxydes de fer, feldspaths (albite et microcline), ciment calcique, chlorite.



Figure 41 - Photos des lames minces

(LN)

(LP)

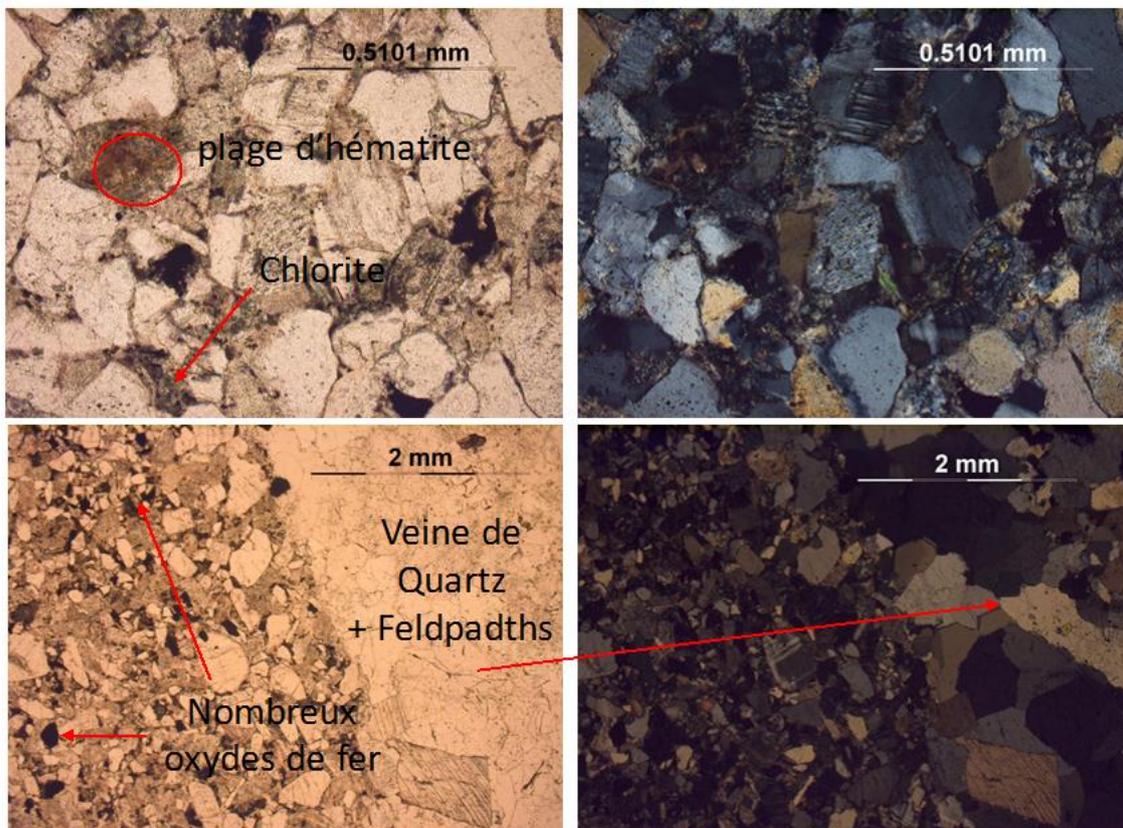


Figure 42 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

Planche 3 - NP-1 – Volc 1– roche volcanique peu différenciée, type Hawaïte : Feldspaths (albite ++, microcline +), épidote qui remplace les feldspaths, oxydes de fer.



Figure 43 - Photos des lames minces

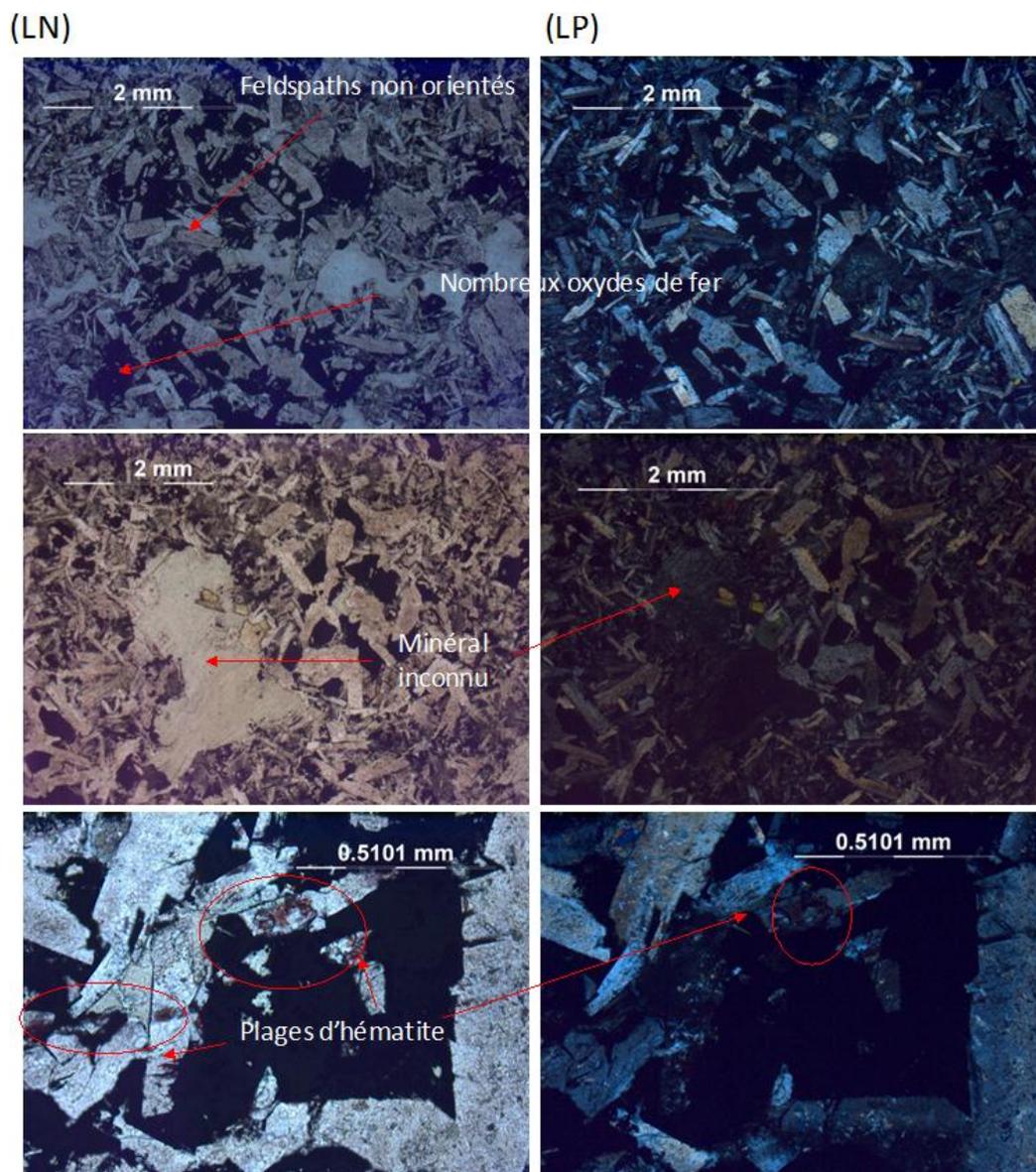


Figure 44 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

Planche 4 - NP-1 – Volc 2– roche volcanique peu différenciée, type Hawaïte : Feldspaths (albite +++, microcline +), épidote qui remplace les feldspaths, oxydes de fer, grosses vésicules de calcite ou de feldspaths, matrice recouvertes de plages d'hématite.

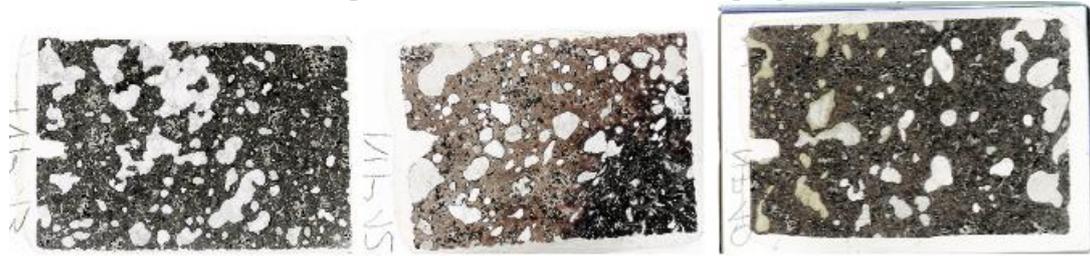


Figure 45 - Photos des lames minces

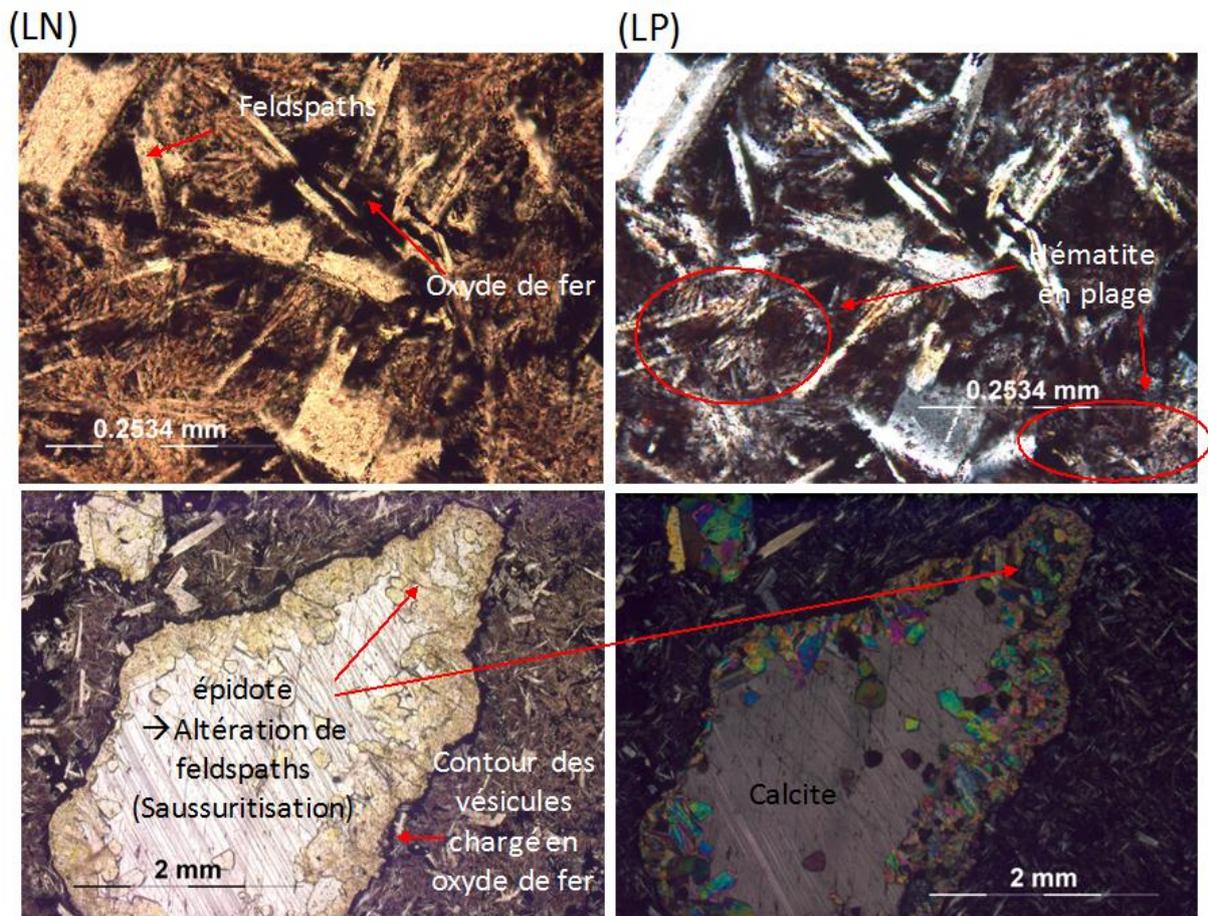


Figure 46 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

Planche 5 - NP-1 – Volc 3– roche volcanique non différenciée, type gabbro : Feldspaths (albite), olivine, amphibole ferreuse (ferropargasite), quartz.



Figure 47 - Photo de la lame mince

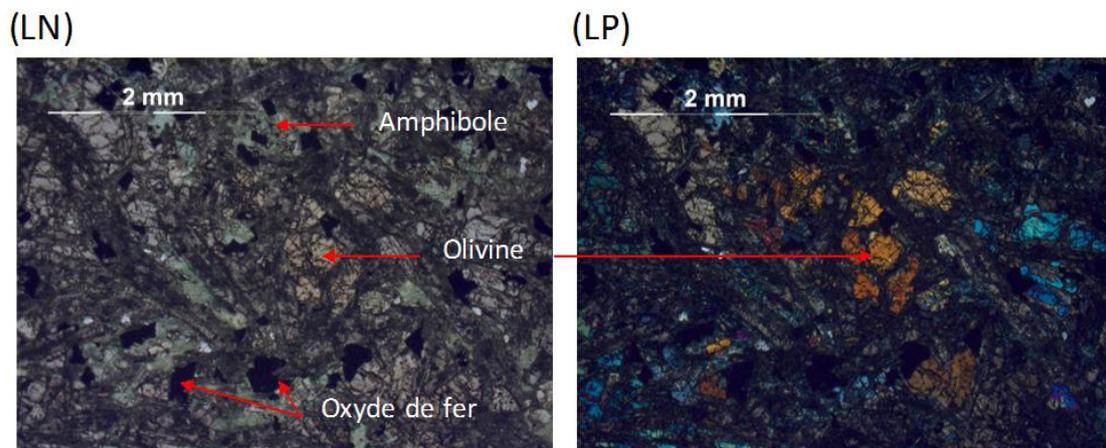


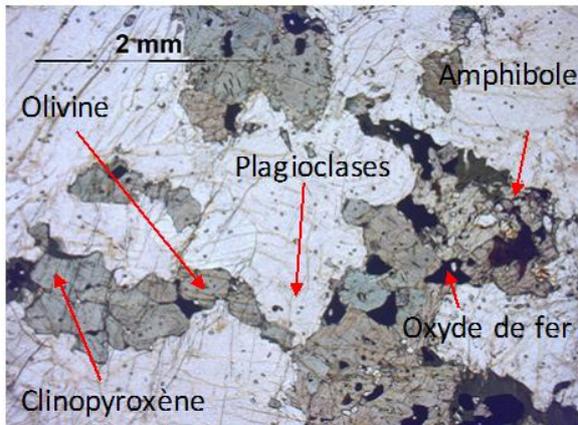
Figure 48 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

Planche 6 – DR1-A – Magm 1 – roche magmatique peu différenciée, type trachy-basalte : Clinopyroxène, Feldspaths plagioclases et microclines, Olivines, Amphibole (Hornblende verte), oxyde de fer, biotite, quelques apatites. Olivine s'altère en chlorite. Au niveau des veines : Chlorite fibroradiée et heulandite.



Figure 49 - Photo de la lame mince

(LN)



(LP)

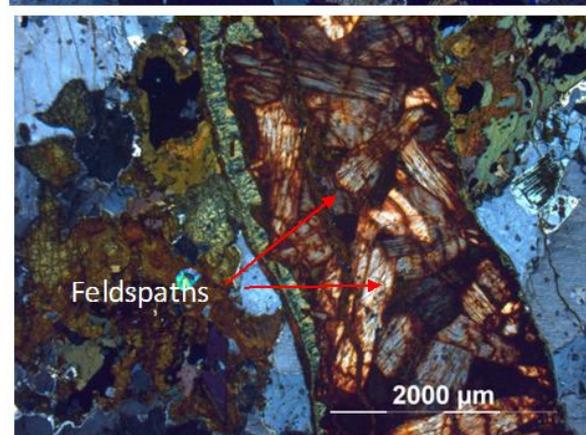
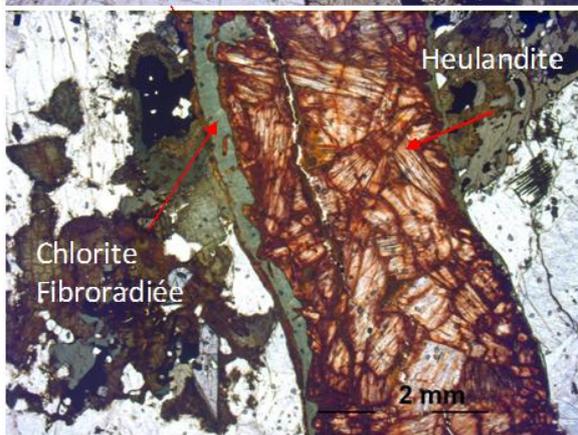
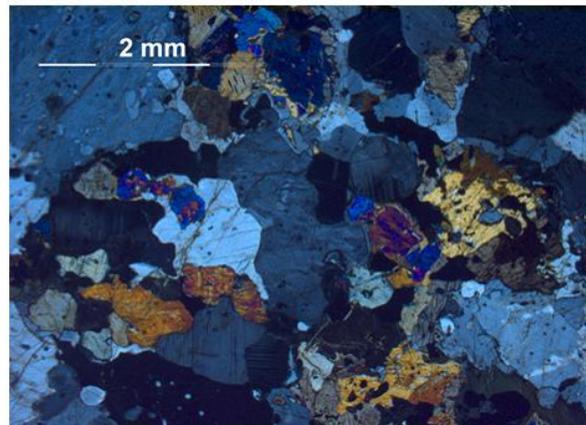


Figure 50 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière

Planche 7 – DR1-A – Magm 2 – roche magmatique plus différenciée que Magm 1, type trachyte : quartz, feldspaths (albite), Hématite.



Figure 51 - Photo de la lame mince

(LN)

(LP)

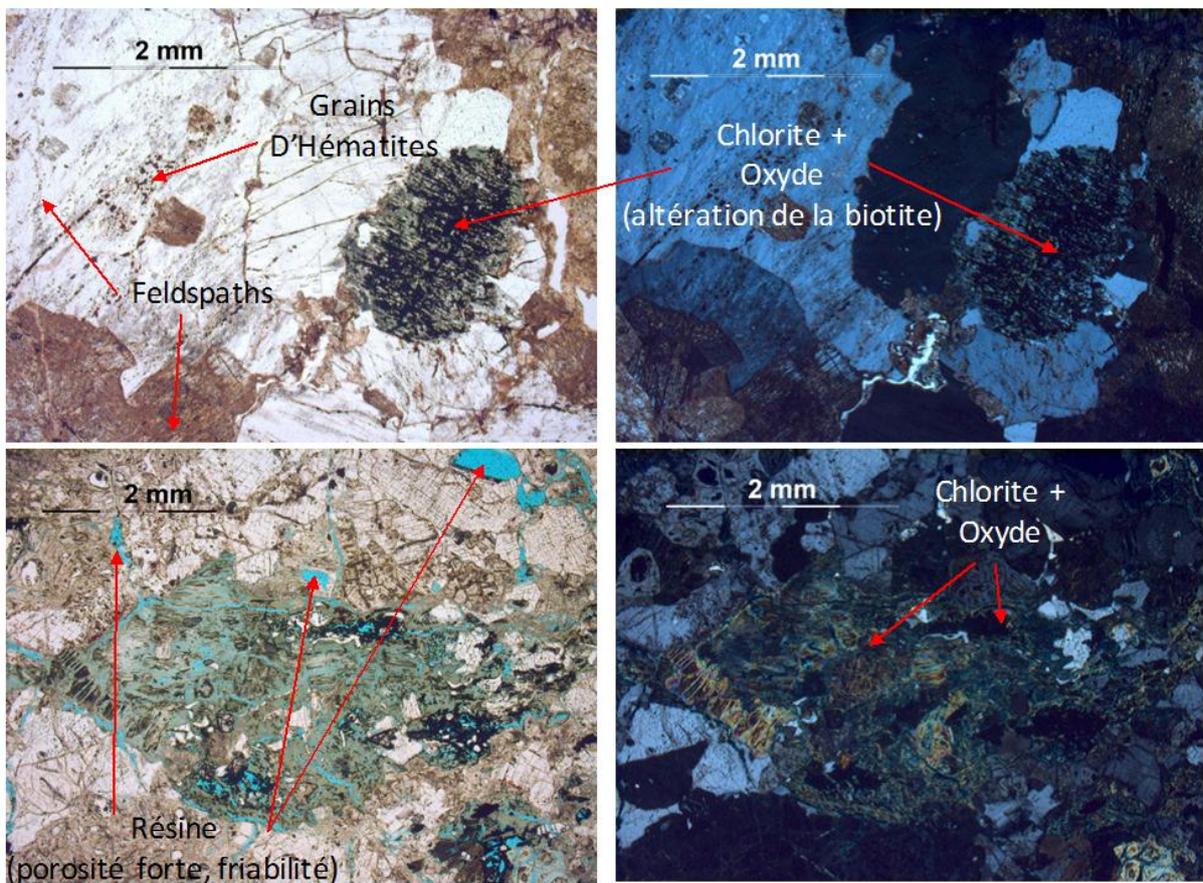


Figure 52 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

Planche 8 – DR1-A – Roche sédimentaire détritique : oolithe ferrugineuse dans matrice calcique.

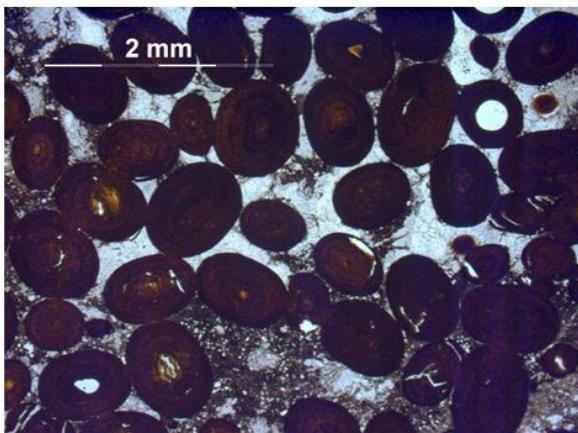


Figure 53 – Photo du niveau contenant les oolithes ferrugineuse sur la carotte de forage DR1-A



Figure 54 - Photo de la lame mince

(LN)



(LP)

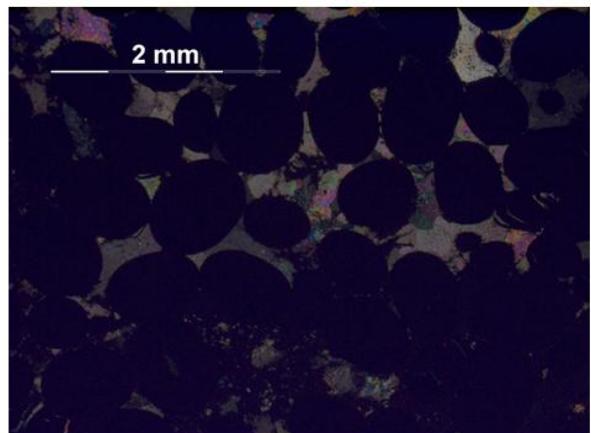


Figure 55 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)

#### IV - 1.2. ETUDES DES CUTTINGS DE D#2

Nous avons pu analyser certains déblais de forages (cuttings) pour le puits de D#2. Les cuttings étudiés sont compris entre 300 et 450 m de profondeur dans le socle précambrien (Fig.56). Sur ces cuttings nous avons fait des analyses la DRX et une cartographie MEB.

Les résultats des analyses DRX des cuttings de D#2 montrent que les roches du socle sont de composés de quartz, de feldspaths (albite et microcline), de muscovite, de chlorite et d'hématite. Cette composition ne nous permet pas de préciser s'il s'agit d'un granite altéré ou d'un grès feldspathique mais l'examen de ces cuttings à la loupe binoculaire plaide pour un grès feldspathique très recristallisé (absence de texture de roche magmatique et présence de grains émoussé par des processus sédimentaires).

L'observation de la poudre des cuttings se situant à la limite socle sédiment, au MEB, montre un grain alumino-silicaté qui comporte une couche d'oxydes de fer (Fig.57).

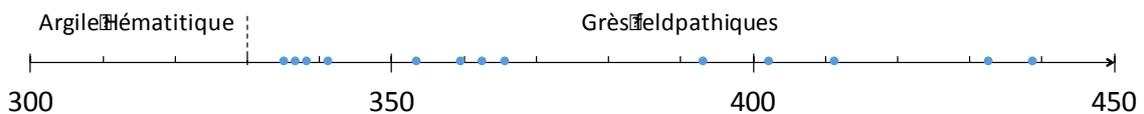


Figure 56 - Schéma montrant la profondeur des cuttings étudiés (points bleus) dans le socle du forage de D#2. Le top du socle précambrien se situe à 330 m de profondeur, juste en dessous d'une formation argileuse hématitique.

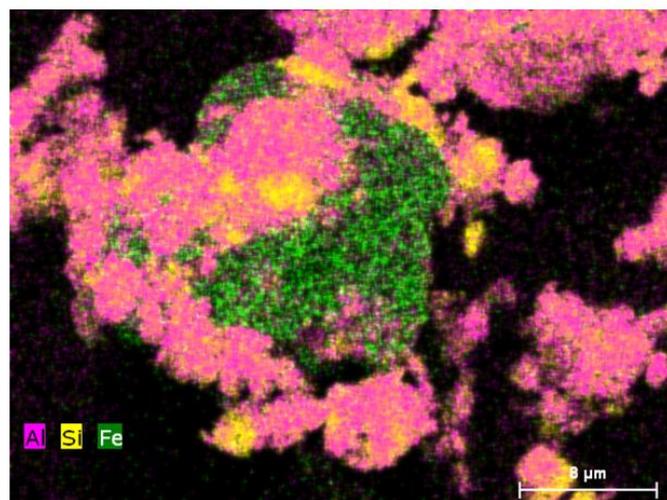


Figure 57 – Cartographie chimique de la poudre issue des cuttings du socle précambrien de D#2 observé au MEB, principalement constitué de quartz, de feldspaths et de fer (d'après analyse DRX) - Rose : aluminium ; Jaune : Silice ; Vert : Fer.

L'étude des cuttings de D#2 montrerait ainsi la présence d'un grès feldspathique présentant une composition similaire à la séquence lithologique Sed 1 et Sed 2 de la carotte NP-1 ou Magm 1 et 2 de la carotte DR1-A avec une fois de plus la présence de fer, ici sous forme de couche oxydée sur des particules alumino-silicatées.

#### IV - 1.2. LES KIMBERLITES

De l'H<sub>2</sub> a été observé en bordure des pipes de Kimberlites (cf. III-1.1. Etude Terrain – Gaz de surface). L'étude rock-eval d'un échantillon de kimberlite prélevé à l'affleurement nous montre une roche composée principalement de carbonate (98%) (Tableau 13). Il s'agit donc une brèche associée au pipe de kimberlite constituée de fragments de roches sédimentaires. La présence de fer et de figures d'oxydation est notable à l'observation en lame mince Fig.58 et 59.

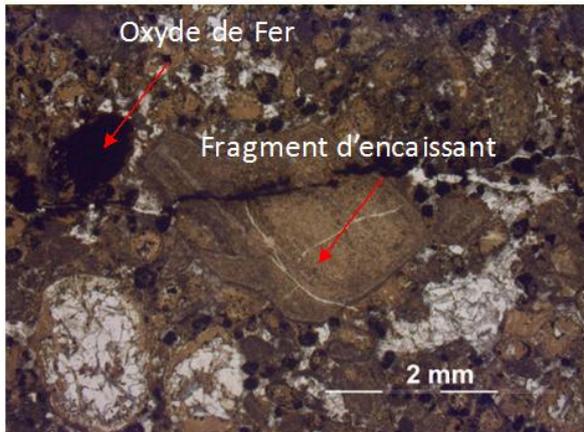
Site localisation	Nature, description	Rock Sample	TOC (%)	MinC1	MinC2	MinC	%Carbonate calcite aragonite	%Carbonate Dolomite	%Carbonate magnesite	% Other minerals
Riley county	Carbonate	Kim1	0,09			11,8	98			2

Tableau 13 - Résultat de l'analyse Rock-Eval de Kim-1

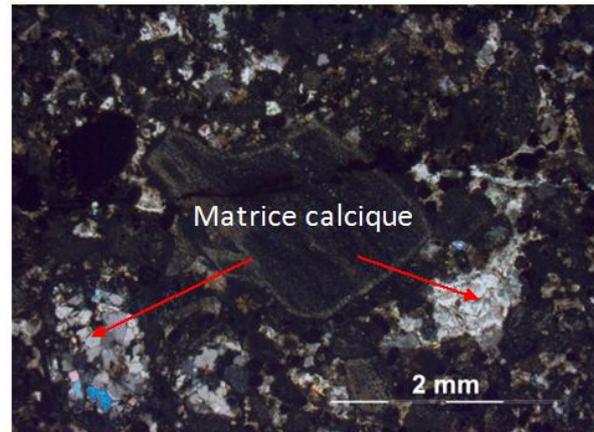


Figure 58 - Photo de lame mince de Kim-1 (les oxydes de fer sont visibles)

(LN)



(LP)



*Figure 59 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP)*

On retrouve donc encore la présence de fer oxydé, cette fois pas dans les roches constituant le socle précambrien, mais au niveau d'une brèche sédimentaire de calcite. Cependant rien ne nous permet de relier la kimberlite à la formation d' $H_2$ . Au vu de la localisation des résurgences d' $H_2$  au niveau du pipe, il semblerait surtout que la structure de la brèche ait permis un chemin préférentiel d'échappement de gaz.

L'étude pétrographique des roches de la carotte NP-1, DR1-A, et des cuttings de D#2 souligne donc la présence redondante du fer dans les roches constituant le socle échantillonné par ces forages. De manière générale, ce fer se retrouve le plus souvent en plages d'oxyde et est le résultat d'une oxydation secondaire. Il existe également encore à l'état  $Fe^{2+}$  dans des minéraux tels que l'olivine, la ferropargasite, et les clinopyroxènes (gabbro et trachy-basalte). Les fractures observées suggèrent une circulation de fluide postérieure à la formation de la roche. La présence de chlorite, l'altération des feldspaths, témoigne d'un hydrothermalisme. On peut donc proposer que les circulations hydrothermales sur les minéraux ferreux tels que l'olivine aient été à l'origine de la genèse de  $H_2$  dans cet environnement géologique.

## IV – 2. APPROCHE GEOCHIMIQUE : ISOTOPIE DE L'AZOTE

Les mesures de la quantité et de la valeur isotopique de l'azote contenu dans les différentes roches sont présentées dans cette section. Elles peuvent nous indiquer si les contenus en azote dans les différentes roches du socle sont compatibles avec une production crustale substantielle telle que supposée pour les gaz du puits de D#2. La signature isotopique de cet azote minéral pourra nous indiquer si une source métamorphique est plausible.

Les quantités et les rapports isotopiques de l'azote contenu dans les roches du socle du Kansas sont présentés [Tableau 14](#).

La carotte NP-1 présente des roches sédimentaires et volcaniques (voir section IV-1.1.). Les roches, leur concentration en azote et le  $\delta^{15}\text{N}$  de ce dernier sont référencées [Tableau 14](#), des dépôts les plus profonds aux dépôts les moins profonds. La teneur moyenne en  $\text{N}_2$  des roches volcaniques est de 17 ppm. La signature isotopique de l'azote contenu dans ces roches est la plus faible mesurée, avec une moyenne de  $+3.5 \pm 2.1$  ‰. Les roches sédimentaires de cette même carotte montrent des quantités d'azote du même ordre (Sed 1 et Sed 2,  $\sim 17$  ppm). Aucune analyse isotopique n'est disponible pour ces roches. Le grès précambrien le moins profond (Sed 3) présente la plus grande quantité d'azote ( $\sim 45$  ppm) ainsi qu'une signature isotopique en  $\text{N}_2$  ( $+6.7 \pm 2.1$  ‰) typique des sédiments en milieu marin, plus positive que celle des roches volcaniques.

Concernant les roches de la carotte DR1-A, les roches Magm-1, les plus profondes, contiennent de très faible quantité d'azote ( $\sim 9$  ppm). Les quantités d'azote dans les roches magmatiques magm-2 sont de l'ordre de  $\sim 42$  ppm, avec une teneur maximale de  $\sim 75$  ppm pour la roche la moins profonde, avec un  $\delta^{15}\text{N}$  moyen de  $+9.0$  ‰. Le granite très altéré reposant sur les roches magmatiques (Magm-1 et Magm-2) au niveau de la limite socle précambrien/pile sédimentaire présente la plus grande teneur en azote ( $\sim 160$  ppm) et un  $\delta^{15}\text{N}$  plus faible ( $+6.6 \pm 1.3$  ‰) par rapport aux roches magmatiques plus profondes.

On observe sur cette carotte que le contenu en azote diminue quand la profondeur augmente. Cette perte d'azote avec la profondeur s'accompagne d'un enrichissement en  $^{15}\text{N}$ .

Type de roche	Ech	N (ppm)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Intensité (mV)	Incertitude (‰)
<b>NP1</b>					
Sed 1	NP2	15			
Volc 1	NP5	7			
	NP15	28	4.4	25	2.1
			4.5	24	2.1
Volc 2	NP15b	18	2.3	30	2.1
				30	2.1
Sed 2	NP16	19			
	NP20	16			
Volc 3	NP20b	17	2.9	30	2.1
			3.3	29	2.1
	NP21	52	5.9	25	2.1
			6.0	25	2.1
Sed 3	NP21b	36	7.5	64	2.1
			7.5	62	2.1
<b>DR1-A</b>					
Magm 1	S1	9			
	S7	34			
Magm 2	S7b	32	7.9	29	2.1
			7.8	28	2.1
Magm 2	S10	38	9.0	23	2.1
	S10b	31			
Magm 2	S11b	75	8.3	125	2.1
			8.5		
Lim Pre/Sed (Grès)	S13b	160	6.6	130	1.3
			6.6	125	1.3
<b>SD#2</b>					
Grès	SD#4	596	5.6	800	0.5
			5.6	775	0.5
	SD#16	528	6.5	450	1.3
Grès	SD#16b	525	6.3	600	0.5
			6.3	570	0.5

Tableau 14 - *Contenus et compositions isotopiques de l'azote pour les échantillons de roches de NP-1, DR1-A et les cuttings de D#2. Intensité du signal mesurée au spectromètre de masse et incertitude associée (voir section II-2.2.2.3). Les échantillons annotés b, correspondent aux résultats d'analyse d'une seconde prise d'essai de roche. Lors de cette prise d'essai, la quantité de roche à été doublé afin d'obtenir un signal de plus grande intensité au spectromètre de masse.*

Le grès feldspathique ou le granite altéré précambrien échantillonné via les cuttings du forage de D#2, montre également une quantité plus faible d'azote dans l'échantillon le plus profond : ~ 600 ppm contre ~ 530 ppm. Les signatures isotopiques en azote de ces deux échantillons de profondeurs différentes sont représentatives des variations naturelles que l'on peut observer dans des milieux marins classiques (Peters et al., 1978) :  $5.6 \pm 0.5$  ‰ (échantillon le moins profond) et  $6.4 \pm 0.5$  ‰ (échantillon le plus profond).

Les mesures des quantités d'azote contenues dans les roches du socle des carottes de NP-1 et DR1-A montrent de quantités faibles d'azote dans les roches volcaniques et magmatiques (< 75ppm). Les roches contenant le plus d'azote sont les grès feldspathiques/granites altérés précambriens des cuttings de D#2 et de la carotte de DR1-A. Nous n'avons pas pu établir de corrélation directe entre ces roches mais on notera toutefois qu'elles se situent toutes les deux au sommet du socle précambrien, à la même distance de la faille Humboldt sur le bloc soulevé. Il est donc probable qu'il s'agisse de roches contemporaines présentant des variations latérales faciès.

Le N<sub>2</sub> est l'un des constituants majoritaires, généralement prépondérant dans les échantillons de gaz des puits étudiés au Kansas. Dans le gaz du puits de D#2, sa valeur isotopique est de +2.5%. Cette valeur, significativement différente de l'air (0%), pourrait indiquer une origine métamorphique : le métamorphisme subi par les roches sédimentaires ou ignées précambriennes profondes engendre une volatilisation de l'azote contenu dans ces dernières. Les teneurs en azote observées dans les roches des carottes NP-1 et DR1-A diminuent avec la profondeur ; ceci pourrait être le résultat d'une volatilisation partielle. Les teneurs les plus élevées sont observées dans les « grès » précambriens les plus jeunes (limite socle précambrien/sédiments). Ces grès pourraient correspondre au pôle d'azote sédimentaire initial en terme de concentration et de composition isotopique.

#### **IV – 3. DISCUSSION**

Suite à la description des différentes lithologies retrouvées dans le socle précambrien, nous pouvons constater que le fer prend une place importante dans les constituants des différentes roches. De nombreux oxydes de fer sont observables. La présence de plages d'hématites dans les échantillons sédimentaires et magmatiques est le résultat d'une oxydation secondaire, postérieure à la formation des roches. L'altération des feldspaths, la présence de veines ainsi que de chlorite nous indique que les roches du socle ont subi de l'hydrothermalisme. De plus, du fer sous forme Fe<sup>2+</sup> est présent principalement dans les olivines, les clinopyroxènes et les ferropargasites au sein du gabbro de la carotte NP-1. Ces observations sont favorables à l'hypothèse d'une formation d'H<sub>2</sub> par lyse de la molécule d'eau via l'oxydation de minéraux riches en métaux de transition, notamment le fer. On peut néanmoins se poser la question de la quantité de Fe(II) nécessaire pour créer de tels volumes d'H<sub>2</sub> correspondant au moins au débit mesuré dans les puits du Kansas sur plus de 40 ans.

L'observation d'une couche sédimentaire constituée d'oolithes ferrugineuses et d'un horizon d'argile hématitique au niveau de la limite socle/sédiment sur la carotte DR1-A et le forage de D#2 pourrait expliquer la diminution relative du flux d'H<sub>2</sub> par rapport au N<sub>2</sub> et He crustal dans les gaz de l'aquifère de D#2. Il est en effet possible que la diffusion d'H<sub>2</sub> du socle vers la surface, engendre la réduction de ces oxydes de fer. Ceci expliquerait également la quantité de Fe<sup>2+</sup> dissous dans les eaux de l'aquifère de D#2.

La trachyte est une roche différenciée. Elle est de par sa formation enrichie en éléments incompatible (U, Th, K) comparativement aux roches du manteau. La présence dans le socle de grandes quantités de cette roche peut expliquer les quantités d'<sup>4</sup>He trouvée dans les gaz des puits étudiés. Ce point est approfondi dans la partie V – 3. Quantité et origine de l'He excédentaire.

Les analyses de gaz de D#2 montrent que le rapport isotopique de l'He est enrichi en <sup>3</sup>He par rapport à une signature considérée comme classiquement crustale (voir section III-1.2.2.). Ce phénomène peut être dû à une forte concentration de <sup>6</sup>Li. En effet le <sup>6</sup>Li produit indirectement du <sup>3</sup>He nucléogénique expliquant ainsi l'augmentation du rapport <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, de l'ordre d'un facteur 10. L'analyse de la quantité du lithium contenu dans ces roches nous permettrait donc de savoir si l'enrichissement en <sup>3</sup>He du gaz du Kansas pourrait être associé à la présence de <sup>6</sup>Li.

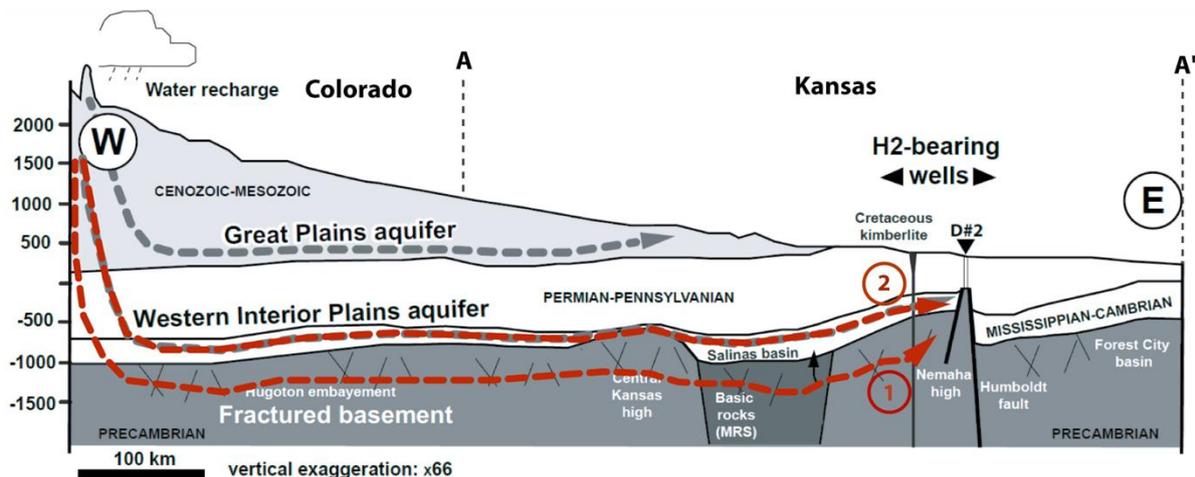
Les roches possédant une signature isotopique en azote significativement supérieure à +2.5 ‰ pourraient avoir déjà perdu une partie de l'azote qu'elles contiennent. En effet, ce phénomène volatilise préférentiellement l'isotope le plus léger, enrichissant en <sup>15</sup>N l'azote restant dans la roche et en <sup>14</sup>N le gaz produit. L'azote mesuré à +2.5‰ dans la phase gaz de D#2 pourrait donc être issu du métamorphisme de ces roches.

En définitive, l'étude de l'azote dans les roches du socle du nord-est du Kansas ne nous permet pas de conclure de manière univoque sur l'origine de l'azote à +2.5 ‰ observé dans les gaz de D#2. Toutefois, elle accrédite l'hypothèse d'une origine métamorphique du N<sub>2</sub> trouvé dans le gaz. Nous étudierons l'origine et la quantité d'azote non atmosphérique mesurée dans les gaz de D#2 à l'aide de l'étude de la composition en gaz rares dans la section suivante (V-2. Détermination de la quantité et de l'origine du N<sub>2</sub> excédentaire).

## V - DISCUSSION DES DONNEES GEOCHIMIQUES –

### APPORT DES GAZ RARES

Selon l'histoire de complétion du puits de D#2 décrite dans la section précédente (III-1.2.2. Article), l'association de  $N_2$ , He et  $H_2$  que nous pouvons étudier actuellement sur le site de D#2 dans le gaz de type 2, est issue du socle. Le dihydrogène issu du socle serait consommé/transformé avant d'arriver dans l'aquifère pennsylvanien produit par D#2, tandis que le flux de  $N_2$  et de He moins réactifs serait plus important. Les gaz rares issus de l'eau peuvent en partie être associés à ces gaz que l'on estime produits profondément (scénario 1, Fig.60). Il est également possible que le He et le  $N_2$  ne soient pas issus d'un flux crustal et soient produits par la percolation de l'eau météorique sur des roches au sein de l'aquifère sédimentaire (scénario 2, Fig. 60).



**Figure 60** – Coupe schématique ouest-est du Kansas, représentant les chemins de migrations possibles des eaux météoriques potentiellement à l'origine des gaz observés dans l'eau du puits de D#2. 1 – scénario : l'eau circule dans les roches fracturées précambrienne ; le  $N_2$ , le  $H_2$  et le He proviennent du socle. 2 – scénario : l'eau circule dans les roches sédimentaires localisées au-dessus du socle précambrien ; le  $N_2$ , le He et le  $H_2$  sont produits dans l'aquifère sédimentaire.

Les gaz rares sont d'excellents traceurs de source et de nombreux travaux se basent sur leur étude afin de comprendre la circulation des fluides et la dynamique des aquifères dans les bassins sédimentaires (Torgensen and Clarke, 1985 ; Marty et al., 1988 ; Martel et al. 1990 ; Ballentine et al., 1991 ; Solomon et al., 1996 ; Tolstikhin et al., 1996 ; Pinti et al., 1997 ; Battani et al., 2000 ; Castro et al., 2000 ; Ballentine et al., 2002 ; Marty et al., 2003 ;

Prinzhofer, 2013 ; Darrah et al., 2015). Non affectés par les phénomènes chimiques, contrairement au H<sub>2</sub>, ils peuvent nous aider à contraindre l'origine des gaz et expliquer ainsi leur source de production et leur association. Dans une première partie, nous avons estimé les concentrations en N<sub>2</sub>, He et H<sub>2</sub> dans l'aquifère en utilisant les compositions isotopiques en gaz rares des gaz de type 2. Dans une seconde partie, toujours à travers l'étude des gaz rares, nous avons cherché à déterminer la composition isotopique du N<sub>2</sub>, de l'He et de l'H<sub>2</sub>. L'origine de ces gaz et leur association seront discutées dans la partie suivante.

## **V – 1. ETAT DE PHASE ET COMPOSITION DE CES PHASES DANS L'AQUIFERE, APPROCHE THERMODYNAMIQUE.**

### Objectif

Les gaz de D#2 sont prélevés à l'exutoire du puits à une pression atmosphérique et à ~20°C. Nous nous intéresserons à déterminer l'état de phase (monophasique ou diphasique) et la composition de ces phases qui sont à l'origine des gaz de type (2) échantillonnés.

### Modèle et méthode

Afin de remonter à une information correspondant à l'état compositionnel du système dans l'aquifère, nous faisons un calcul inverse de dégazage.

Pour cela, nous utilisons un calculateur exploitant une équation d'état développée à IFPEN sur la base du modèle de [Soreide & Whitson \(1992\)](#). Ce calculateur permet d'étudier l'état de phase des fluides de systèmes complexes H<sub>2</sub>O-NaCl-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S en intégrant les gaz rares Ar-Kr-He-Xe-Ne ([Creon, 2015](#)). Afin d'exploiter ce calculateur dans le but de reconstituer l'état du système fluide dans l'aquifère, il nous faut faire un certain nombre d'hypothèses sur 1) la pression hydrostatique de l'aquifère (donc sa profondeur et sa charge artésienne le cas échéant), 2) un point de référence compositionnel du système, ou les rapports volumiques eau/gaz à l'exutoire.

### Conditions initiales

Pour ce calcul, la pression de dégazage est celle de la surface, soit 1 bar. Nous prenons ensuite pour référence compositionnelle la teneur en gaz rares atmosphériques, assimilée à l'équilibre de l'eau avec l'air à 1 bar et à une température de surface moyenne annuelle (20°C) (désigné ci-après ASW pour air-saturated-water), c'est à dire sans excès d'air et sans oxygène. Cette composition est une hypothèse satisfaisant le cas le plus général pour des aquifères situés sous la nappe phréatique (déjà en anoxie). Cette référence compositionnelle permettra d'utiliser les gaz rares dits « atmosphériques » ( $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ), ainsi que le diazote atmosphérique associé ( $\text{N}_2$  atm) pour déterminer la contribution de l'eau (ASW) à la composition du gaz du système (Ballentine et al., 1991). Tout composé en excès par rapport à cette référence correspond à l'ajout d'un constituant dans l'aquifère. Le calculateur pouvant fidèlement calculer le fractionnement de ces constituants de référence entre la phase liquide et la phase vapeur pour tous les équilibres, la concentration de ces composés atmosphériques dans la phase gaz exsolvée (donc la phase que nous analysons dans cette étude) permet de déduire l'abondance de la composante ASW dans le système aquifère, par rapport à une composante dite « excédentaire ». La composante excédentaire dont on cible ici la détermination peut contenir du  $\text{H}_2$ , de l'He, du  $\text{N}_2$  et du  $\text{CH}_4$ .

### Hypothèses

En pratique pour ces calculs, deux hypothèses fortes ont été faites : 1) on suppose que les gaz récoltés sont présents sous forme dissoute dans l'aquifère ce qui n'est pas nécessairement le cas ; 2) on se place dans l'hypothèse d'un système initial monophasique composé d'une eau de type ASW. En modélisant un enrichissement en  $\text{H}_2$ , en  $\text{CH}_4$  et en He, pour un équilibre à 1 bar et une T de 20°C, on obtient une phase vapeur de composition moléculaire qu'on cherche à ajuster avec une composition d'un échantillon analysé. On procède ainsi par itérations afin d'estimer la composition initiale du gaz dans l'aquifère. Etant donnée la multiplicité des paramètres compositionnels calculés, nous nous basons sur différents rapports pour caler le système. Ces rapports sont :  $\text{H}_2/^{36}\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$ ,  $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4/^{36}\text{Ar}$ . Les résultats de ces calculs sur les échantillons représentant les données de l'aquifère (dernier prélèvement de la mission de mai 2014 et d'août 2014) sont fournis [Tableau 15](#) et [Tableau 16](#) en comparaison aux analyses des gaz d'aquifère de D#2 exsolvés sur le terrain. Pour chaque exemple de calcul, sont présentées la composition du système initial, et la composition des deux phases (vapeur et liquide) à l'équilibre (1 bar, 20°C).

## Résultats

A partir de la composition de l'eau initiale (à l'origine de la phase gaz exsolvée en surface), nous pouvons maintenant grâce à ce même calculateur, tenter de simuler l'évolution du système et de l'état de ce dernier en fonction de la profondeur. L'évolution du rapport volumique gaz/eau et du rapport  $H_2/N_2$  en fonction de la profondeur pour les différentes missions est représentée [Fig.61 - a & b](#).

On note qu'à la profondeur de l'aquifère (~300 m), le système est diphasique dans l'aquifère avec des fractions volumiques gaz/eau de 0.01 % en mai 2014 et de 0.008 % en août 2014. La saturation en gaz dans l'aquifère D#2 est un facteur qui conditionne la mobilité de la phase gaz. Cette saturation dépend de la proportion volumique de gaz remplissant la porosité du réservoir qui contient l'aquifère. Une fraction volumique gaz/eau de 0.15, correspond à une saturation en gaz de 15%. On considère habituellement la saturation d'expulsion comme la saturation à partir de laquelle le gaz peut migrer spontanément par effet gravitaire. Cette saturation d'expulsion est généralement supérieure à 0.1. La saturation en gaz calculée pour notre système aquifère est nettement inférieure à cette saturation d'expulsion et n'est donc pas suffisante pour permettre d'exprimer une phase gaz directement dans l'aquifère (le dégazage observé ne peut se produire que lors de la remontée artésienne de l'eau dans le forage).

## Conclusion

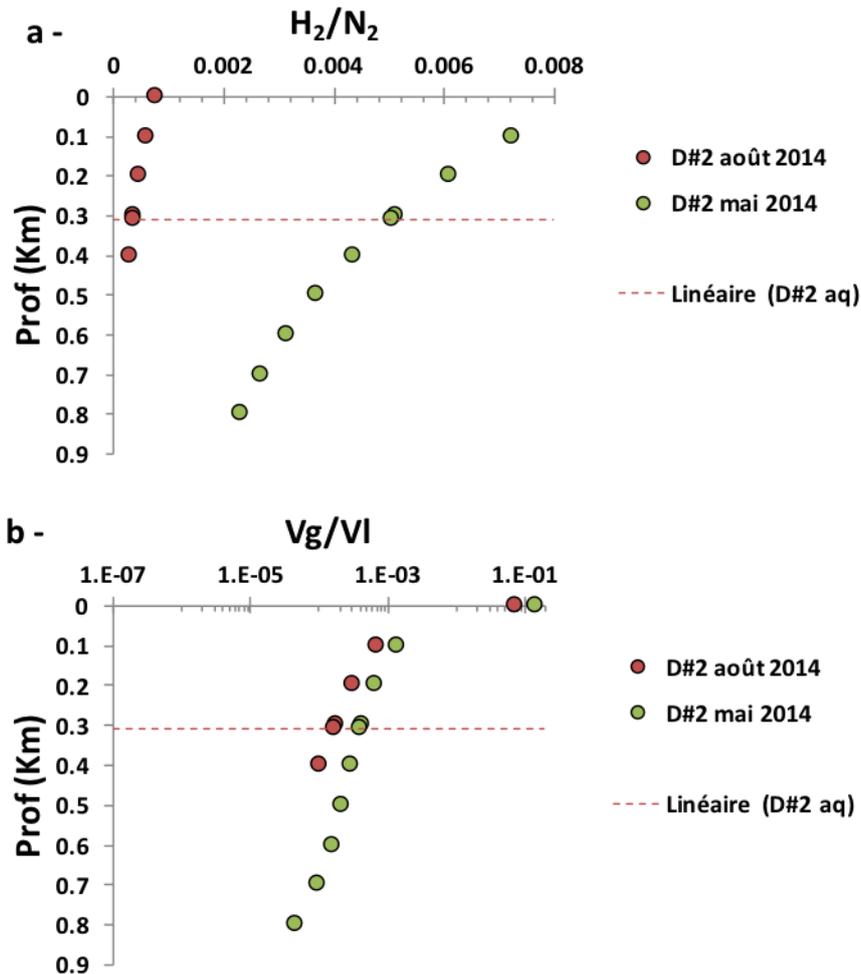
Grâce à ces calculs nous disposons maintenant d'une estimation des concentrations d'He, d' $H_2$  et de  $N_2$  dans l'aquifère pennsylvanien de D#2 ([Tableau 14 & 15](#)). Nous pouvons également en conclure que bien que dans un état diphasique, la saturation extrêmement faible en gaz de l'aquifère ne permet pas d'engendrer des accumulations de gaz en phase isolée.

Mai 2014 20°C, 1bar	calculateur			Analyses
	a : Phase eau initiale (mol/m3)	b : Phase eau finale (mol/m3)	c : Phase gaz finale (ppm)	d : Phase gaz terrain (ppm)
[CO2]	3.2E-02	2.5E-02	1116	1102
[H2S]	0	0	0	n.d.
<b>[CH4]</b>	<b>2.5E-01</b>	4.0E-02	36525	36712
[C2H6]	1.6E-04	2.8E-05	22.95	23.06
[C3H8]	5.0E-05	8.4E-06	7.23	11.12
[C4H10]	6.0E-05	9.0E-06	8.87	13.28
<b>[N2]</b>	<b>5.8E+00</b>	4.6E-01	927136	920525
[O2]	3.2E-02	4.1E-03	4763	4745
[CH4S]	0	0	0	n.d.
[THT]	0	0	0	n.d.
[MeOH]	0	0	0	n.d.
<b>[H2]</b>	<b>4.9E-02</b>	4.6E-03	7662	7668
<b>[He]</b>	<b>1.3E-01</b>	6.4E-03	20767	20458
[Ne]	8.2E-06	4.8E-07	1.2	2.2
[Ar]	1.4E-02	2.2E-03	6.7	6.7
[Kr]	3.0E-06	7.8E-07	0.2	0.2
[Xe]	4.8E-17	1.8E-17	0.0	0.0
<b>e : Vg/VI</b>	<b>0.14</b>			

Tableau 15 - Concentration des différents gaz pris en charge par le calculateur des phases eau (b) et gaz (c) finales, calculés à partir d'une phase eau initiale (a) de composition donnée à 20°C et 1bar. Concentrations des différents gaz exsolvés sur le terrain en mai 2014 (échantillon D#2-5) (d) pour comparaison par rapport à la phase gaz finale calculée (c). Rapport du volume de gaz sur le volume de liquide calculé (e).

Aout 2014 20°C, 1bar	calculateur			Analyses
	a : Phase eau initiale (mol/m3)	b : Phase eau finale (mol/m3)	c : Phase gaz finale (ppm)	d : Phase gaz terrain (ppm)
[CO2]	6.3E-02	5.6E-02	2472	2476
[H2S]	0	0	0	n.d.
<b>[CH4]</b>	<b>1.2E-01</b>	3.3E-02	30212	30214
[C2H6]	7.5E-05	2.2E-05	17.70	17.70
[C3H8]	3.4E-05	9.3E-06	8.01	8.00
[C4H10]	0	0	0	0.00
<b>[N2]</b>	<b>3.3E+00</b>	4.6E-01	925549	929888
[O2]	4.3E-02	9.4E-03	10955	10978
[CH4S]	0	0	0	n.d.
[THT]	0	0	0	n.d.
[MeOH]	0	0	0	n.d.
<b>[H2]</b>	<b>2.6E-03</b>	4.3E-04	703.9	703.7
<b>[He]</b>	<b>8.9E-02</b>	8.3E-03	26767	26757
[Ne]	8.2E-06	8.6E-07	2.19	5.61
[Ar]	1.4E-02	3.6E-03	11.12	11.24
[Kr]	3.0E-06	1.2E-06	0.34	0.28
[Xe]	4.8E-17	2.6E-17	0.00	0.00
<b>e : Vg/VI</b>	<b>0.08</b>			

Tableau 16 - Concentration des différents gaz pris en charge par le calculateur des phases eau (b) et gaz (c) finales, calculés à partir d'une phase eau initiale (a) de composition donnée à 20°C et 1bar. Concentrations des différents gaz exsolvés sur le terrain en août 2014 (échantillon D#2-8) (d) pour comparaison par rapport à la phase gaz finale calculée (c). Rapport du volume de gaz sur le volume de liquide calculé (e).



**Figure 61** - (a) Rapport  $H_2/N_2$  et (b) rapport volumique gaz/eau - calculés à partir de la composition de l'eau initiale, en fonction de la profondeur pour la mission de mai 2014 (à partir des calculs basés sur l'échantillon D#2-5) et pour la mission d'août 2014 (à partir des calculs basés sur l'échantillon D#2-8). La ligne en pointillée représente la profondeur de l'horizon produit par le puits D#2

## V – 2. DETERMINATION DE LA QUANTITE ET DE L'ORIGINE DE L' $N_2$

### EXCEDENTAIRE

#### V – 2.1. QUANTITE DE $N_2$ EXCEDENTAIRE

Le diazote est un constituant majeur des gaz des puits présentant du  $H_2$  au Kansas ainsi que dans la quasi-totalité des observations de  $H_2$  dans les contextes intracontinentaux, ophiolitique et océanique. La corrélation des fortes teneurs en diazote avec celles en hélium dans les gaz de D#2 nous pousse à envisager une origine profonde de l'azote autre que le  $N_2$

atmosphérique dissous dans des eaux souterraines (voir section III- 1.1.2. Article). Dans cette partie, nous exploitons les compositions des gaz rares et le calculateur décrit dans le paragraphe précédent afin de quantifier la proportion de N<sub>2</sub> atmosphérique issue d'une eau ASW.

La composition en gaz rares de la phase gaz associée à une eau souterraine dépend du rapport volumique gaz/eau, de la composition de l'eau de départ, et des conditions de pression et de température. Il est ainsi possible de comparer l'évolution du rapport de deux gaz rares dits « atmosphériques » de constante de dissolution différentes, notamment <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar, et celui d'éléments typiquement atmosphériques, notamment N<sub>2</sub>/<sup>36</sup>Ar. Le <sup>84</sup>Kr a une constante de dissolution plus forte que le <sup>36</sup>Ar, plus la phase gaz sera importante, plus le ratio <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar augmentera.

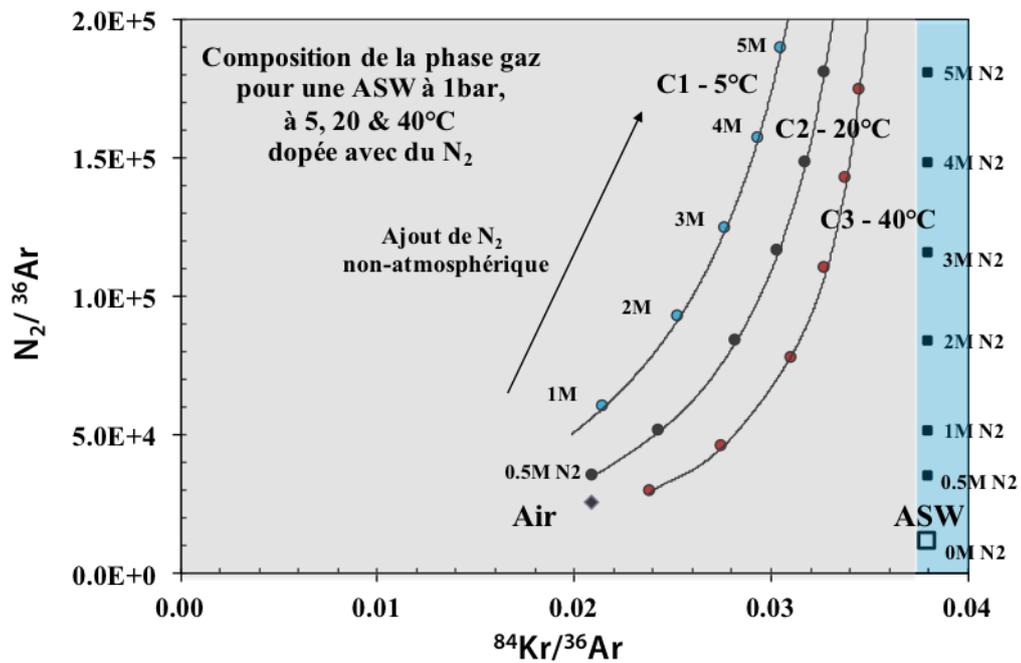
A l'aide du calculateur, un schéma modèle est présenté Fig.62 – a & b. Il représente le rapport <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar en fonction du rapport N<sub>2</sub>/<sup>36</sup>Ar, dans la phase eau (partie bleue) et dans la phase gaz associée à une eau ASW présentant un enrichissement en différents gaz et à différentes températures (partie grise).

Dans un premier temps, les valeurs de ces rapports sont calculées **dans une eau en équilibre avec l'air** à 1 bar et 20°C, à laquelle on ajoute de 0 (ASW), à 5 M (mol/L) de N<sub>2</sub> non atmosphérique (figurés carrés noirs – **partie bleue**) (Fig.62 - a & b).

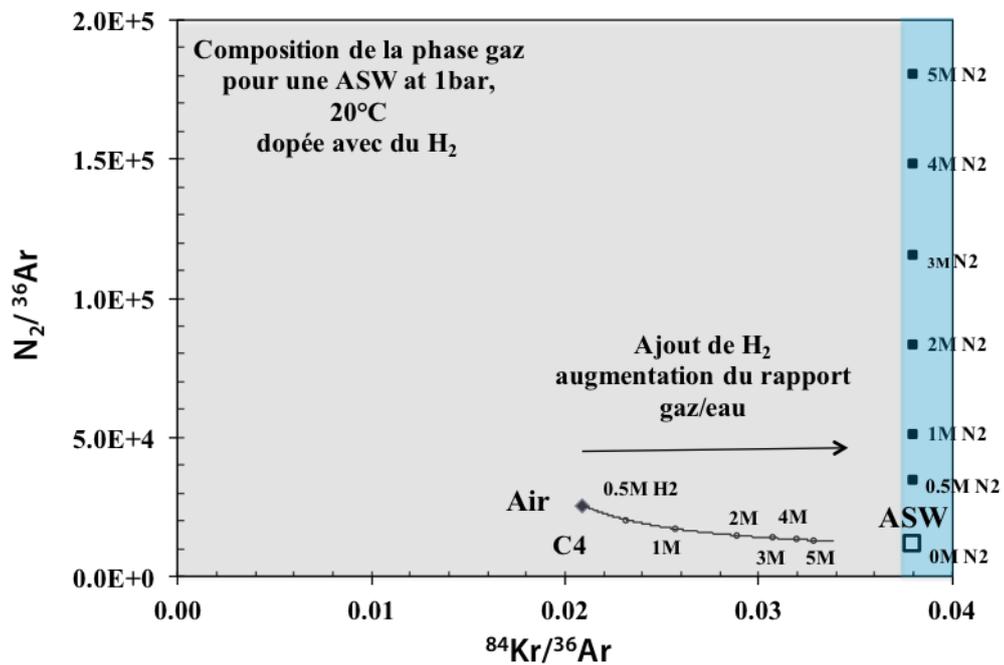
Dans un deuxième temps, les valeurs de ces rapports sont calculées **dans la phase gaz issue de cette eau dopée en N<sub>2</sub>** et ceci pour plusieurs températures (**partie grise**) : à 1 bar et 20°C (C2 - points noirs), à 1 bar et 5°C (C1 - points bleus), et à 1 bar et 40°C (C3 - points rouges). Ces conditions correspondent respectivement à des cas moyen, minimum et maximum de température de recharge d'aquifère (Fig.62 - a). A volume d'eau constant, pour chaque teneur en N<sub>2</sub> ajoutée, on crée une sursaturation de ce gaz dans l'eau qui engendre un rapport N<sub>2</sub>/<sup>36</sup>Ar plus élevé et un V<sub>g</sub>/V<sub>1</sub> plus élevé (Fig.62 - a).

Dans un troisième temps, sont calculés les rapports <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar et N<sub>2</sub>/<sup>36</sup>Ar **de la phase gaz exsolvée d'une ASW à laquelle on ajoute du H<sub>2</sub>** à 1 bar et 20°C (C4 – **partie grise**). Les points de cette courbe correspondent aux valeurs des rapports suivant les concentrations ajoutées en H<sub>2</sub>. A volume d'eau constant, pour chaque teneur en H<sub>2</sub> ajoutée, on crée une sursaturation de ce gaz dans l'eau qui engendre un rapport V<sub>g</sub>/V<sub>1</sub> plus élevé (Fig.62 - b).

(a)



(b)



◆ Air   □ AEW   ■ Série Eaux   ● N<sub>2</sub> 5°C   ● N<sub>2</sub> 20°C   ● N<sub>2</sub> 40°C   ○ H<sub>2</sub> 20°C

Figure 62 - a & b - Rapport  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  vs  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$  calculé via le calculateur dans une phase eau (zone bleue) et dans une phase gaz (zone grise) à l'équilibre à 1 bar avec une eau initiale ASW dopée en N<sub>2</sub> à différentes températures (a) ou en H<sub>2</sub> à 20°C (b)

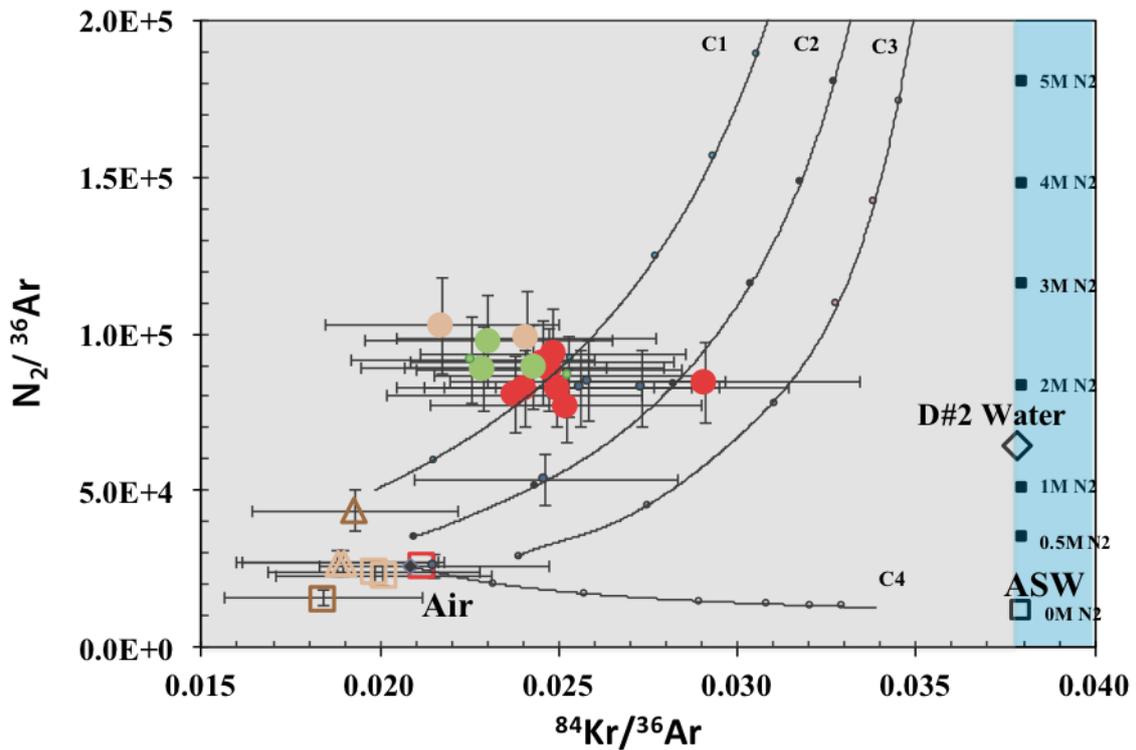
On illustre ainsi que plus le volume de la phase gaz est important par rapport au volume d'eau (donc plus on ajoute dans l'eau des espèces « peu solubles » qui vont créer une phase gaz), plus la composition en gaz rares de la phase gaz exsolvée correspond à celle d'une ASW. Au contraire, quand le volume de la phase gaz est faible par rapport à la phase eau, la composition en gaz rares de la phase gaz exsolvés tend vers celle de l'atmosphère (AIR) (Ballentine et al., 1991 ; Pinti et al., 1995).

Ainsi, la représentation du rapport  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  en fonction du  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$  fournit des informations quant au rapport gaz/eau du système. Pour un rapport  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  donné et donc un rapport volume gaz/eau, elle indique également l'écart de la valeur du rapport  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$  d'un gaz par rapport au rapport de la courbe C4, reflétant ainsi la quantité de diazote dans le gaz qui n'est pas issue de l'atmosphère (ou d'une ASW). Les valeurs des rapports  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  et  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$  des échantillons prélevés sur Scott#1, Heins#1 et D#2 sont représentés dans ce modèle : Fig.63.

Le gaz des puits de Scott#1 et Heins#1, prélevés sous forme de gaz libre au puits à une pression de l'ordre de l'atmosphère, ont des rapports  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  de type atmosphérique. Ils ne présentent pas d'écart à la courbe C4 et donc pas d'excès notable en azote par rapport à celui apporté par une ASW. La signature isotopique en gaz rares indique donc une signature atmosphérique du  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$  qui peut résulter (1) d'une contamination atmosphérique, (2) de la signature isotopique en gaz rares d'un grand volume d'ASW équilibrée avec un petit volume de gaz.

D'après l'incertitude attribuée à la mesure du  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ , les points localisés à gauche de la droite C1 ne présentent pas de rapport  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$  différent de celui de l'air. Si on fait l'hypothèse d'une même température de recharge concernant les eaux météoriques initiales, les gaz du puits D#2 présentent entre eux des rapports volumiques gaz/eau différents mais une quantité similaire  $\sim 2 \text{ mol.m}^{-3}$  d'azote excédentaire (non-atmosphérique). L'eau à la recharge, la plus probable, serait une ASW équilibrée plutôt à 5°C qu'à 20°C, ce qui est discutable au vu de l'incertitude des mesures  $^{84}\text{Kr}/^{36}\text{Ar}$ .

Lors de la mission de mai 2014, D#2 présente ainsi 91% d'azote non atmosphérique et 9% d'azote atmosphérique. Lors de la mission d'août 2014, les gaz de D#2 présentent un peu moins d'azote non atmosphérique 83% (contre 17% d'azote atmosphérique) (obtenu par résolution graphique sur la Fig.63, l'azote excédentaire est l'écart du rapport  $\text{N}_2/^{36}\text{Ar}$  par rapport à la courbe C4).



- Heins 2014      □ Heins 2012      □ Heins 2008      △ Scott 2012
- △ Scott 2008      ● D#2 aug2014      ● D#2 may2014 Aq      ● D#2 nov2013
- D#2 mars2012      ◆ Atm      □ AEW      ● D#2 may2014 HW
- Série Eaux      ● N2 5°C      ● N2 20°C      ● N2 40°C
- H2 20°C

Figure 63 - Rapport  $N_2/^{36}Ar$  et  $^{84}Kr/^{36}Ar$  des échantillons de gaz de Heins#1, Scott#1 et D#2 contextualisés dans le modèle de composition d'une phase gaz en équilibre avec une eau dopée en  $N_2$  à différentes températures (C1-5°C, C2-20°C, C3-40°C) ou dopée en  $H_2$  (C4-20°C) à 1bar.

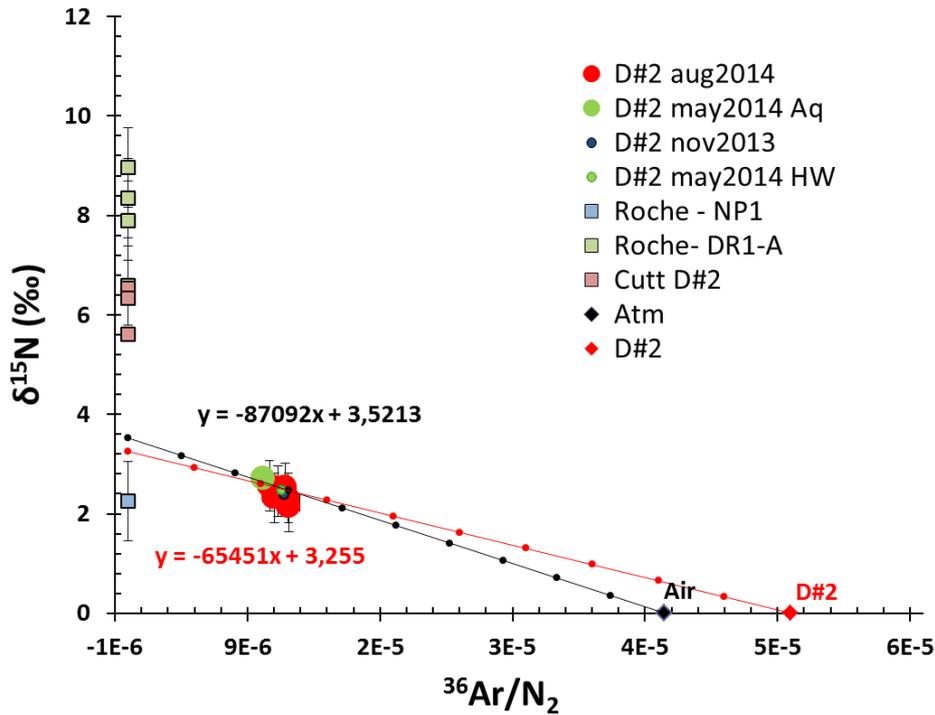
Ces calculs nous ont permis de vérifier que le  $N_2$  présent dans la phase exsolvée de D#2 n'était pas le résultat exclusif du dégazage de l'azote atmosphérique dissous (issu de ASW), suite à une augmentation du rapport  $Vg/Vl$  engendrée par l'ajout de  $CH_4$  et de  $H_2$  dans l'eau. Ils démontrent l'existence d'un autre apport de  $N_2$  substantiel. Cet azote « excédentaire » représente 91 à 83 % de l'azote mesuré dans les gaz de D#2.

## V – 2.2. ISOTOPIE DU N<sub>2</sub> EXCEDENTAIRE

Il est possible de tenter de déterminer la signature isotopique du pôle N<sub>2</sub> non-atmosphérique afin d'avoir des indications sur la/les sources potentiellement à l'origine de la présence de N<sub>2</sub> excédentaire dans les gaz de D#2.

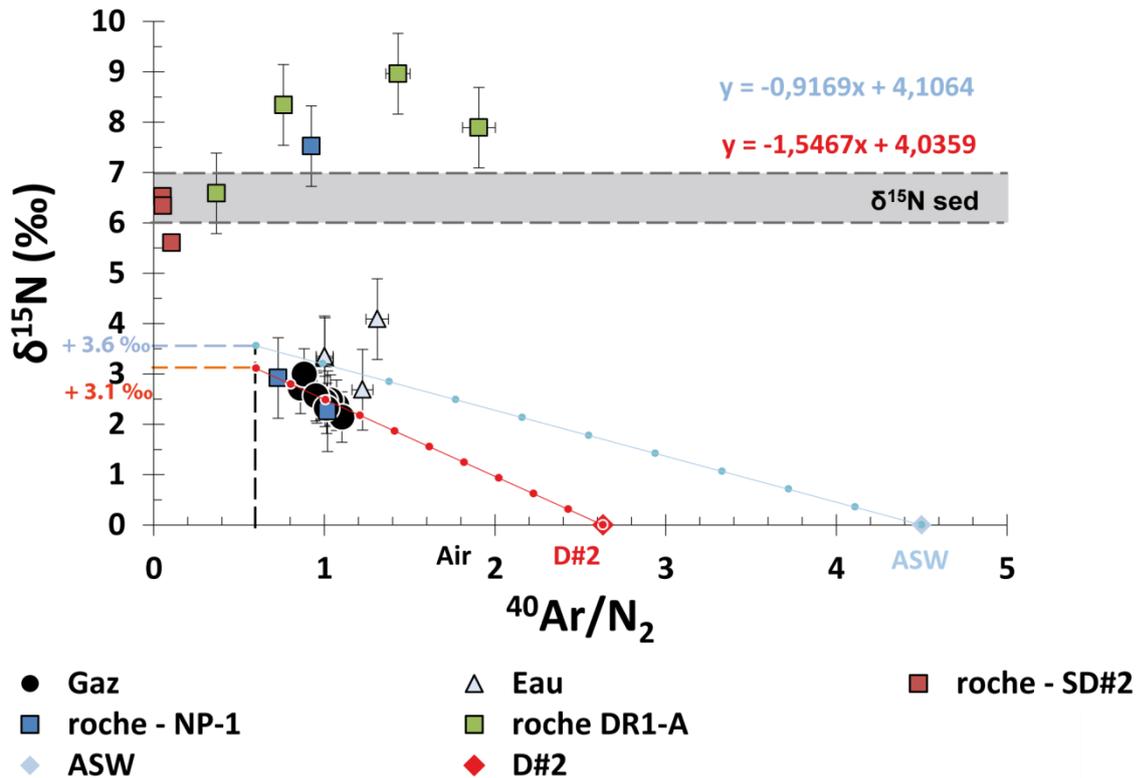
La représentation du  $\delta^{15}\text{N}$  en fonction du rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$  (déterminé par GC et spectromètre de masse quadripolaire) est présentée Fig.64. Le N<sub>2</sub> des échantillons de gaz de D#2 est issu d'un mélange entre un N<sub>2</sub> d'origine atmosphérique et un N<sub>2</sub> d'origine non-atmosphérique. Connaissant le rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$  de l'air, celui de l'échantillon, la composition isotopique du N<sub>2</sub> de l'atmosphère (0‰), et considérant que le pôle de N<sub>2</sub> non atmosphérique ne possède pas de  $^{36}\text{Ar}$  (gaz rare atmosphérique), on peut résoudre graphiquement la composition isotopique du pôle N<sub>2</sub> profond non-atmosphérique par régression linéaire. Grâce aux calculs effectués précédemment via le calculateur, nous connaissons maintenant la valeur du rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$  d'un gaz à l'équilibre avec une ASW dans les conditions volume gaz/eau, température et pression de l'échantillonnage de gaz de D#2 (point D#2 sur la Fig.64). La droite de régression effectuée à partir du rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$  et du  $\delta^{15}\text{N}$  de ce point et du rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$  et du  $\delta^{15}\text{N}$  des échantillons de gaz de D#2, nous donne une composition isotopique en azote de la source non-atmosphérique de  $3.3 \pm 0.5$  ‰ pour un rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2 = 0$  (Fig.64).

La représentation graphique de la droite de mélange montre une proportion de N<sub>2</sub> non atmosphérique de 80% dans les gaz de D#2 en août 2014. Cette valeur est similaire à celle calculée précédemment. La proportion de N<sub>2</sub> atmosphérique par rapport au N<sub>2</sub> total dans les gaz de D#2 en mai 2014 est plus faible que celle déterminée précédemment : elle est de 85% contre 92% via la méthode précédente. Cette différence n'est pas significative à l'incertitude près sur le  $\delta^{15}\text{N}$  (0.8 ‰) et la mesure du  $^{36}\text{Ar}$  (8 %).



**Figure 64** – Valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) en fonction du rapport  $^{36}\text{Ar}/\text{N}_2$  des échantillons de gaz exsolvés sur le terrain de D#2 (cercles) et des échantillons de roches prélevées sur carotte au KGS (carrés) ; de l'air et de la phase gaz d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2 (diamants noir et rouge respectivement). Les droites noire et rouge sont définies par les corrélations des points représentant les gaz échantillonnés à D#2 et (1) le point représentant l'air ; (2) le point représentant la phase gaz en équilibre avec l'eau dans les conditions d'échantillonnage de D#2. Les ordonnées à l'origine permettent de déterminer graphiquement des valeurs d'encadrement pour le  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) de l'azote excédentaire (pôle non atmosphérique) égale à (1) + 3.5 et (2) + 3.3 ‰.

La représentation du  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  en fonction du rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  (rapport des intensités de ces masses dans la source du spectromètre de masse à source gazeuse - Dual Inlet) est présentée Fig.65. Ce graphique nous permet également de calculer le  $\delta^{15}\text{N}$  de la source non-atmosphérique afin de la comparer à celles calculées précédemment. Les échantillons de gaz de D#2 exsolvés sur ligne à vide (désignés « eau » sur le graphique) présentent des valeurs de gaz complètement exsolvé d'une eau et donc une composante en gaz rares atmosphériques en théorie équivalente à une composante ASW. Les échantillons de gaz de D#2 exsolvés sur le terrain présentent une composante atmosphérique de type D#2, correspondant à l'équilibre à 20°C et à 1bar d'une ASW enrichie en He,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  telle que définie plus haut (Tableau 15 & 16 - section III-1.3.2.1. Quantité de  $\text{N}_2$  excédentaire).



**Figure 65** – Valeurs du  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) en fonction du rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  des échantillons de roches prélevées sur carotte au KGS (carrés bleus et verts) et des cuttings de D#2 (carrés rouges); des échantillons de gaz de D#2 exsolvés soit sur le terrain (gaz, cercle noir) soit sur la ligne à vide (eau, eau triangle gris); de l'air et d'une ASW dans les conditions standards (diamants noir et bleu); d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2 (diamant rouge). La zone grisée représente le  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) moyen des sédiments marins en milieu oxygéné. La droite bleue représente la composition d'un gaz constitué par le mélange entre l'azote excédentaire et le gaz d'une ASW en conditions standard. Elle a été obtenue en corrélant les points des gaz extraits des eaux (triangle gris) sur ligne à vide et la composition d'une ASW, tel que la composition en azote excédentaire représente entre 83 et 91 % de l'azote total. La graduation représente des tranches de 10%. La droite rouge représente la composition d'un gaz constitué par le mélange entre l'azote excédentaire et le gaz d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2. Elle a été obtenue en corrélant les points des gaz extraits sur le terrain (cercles noirs) et la composition d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2, tel que la composition en azote excédentaire représente entre 83 et 91 % de l'azote total. La graduation représente des tranches de 10%. Ces deux droites permettent la détermination graphique, à la proportion d'azote excédentaire de 100%, du rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  de 0.6 du  $\text{N}_2$  excédentaire (non atmosphérique) associé à des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) de +3.1 pour les gaz (cercles noirs) et +3.6 pour les eaux (triangle gris).

Contrairement au cas du  $^{36}\text{Ar}$ , il serait erroné d'assimiler à un pôle non atmosphérique d'azote une concentration nulle en  $^{40}\text{Ar}$ . En effet le  $^{40}\text{Ar}$  est un isotope radiogénique produit par désintégration du  $^{40}\text{K}$ , lui-même très abondant dans les lithologies crustales et sédimentaires silico-clastiques (grès, arkoses, argiles). Le pôle non atmosphérique de  $\text{N}_2$ , dans ce type de représentation, ne se situe donc pas nécessairement sur l'axe des ordonnées.

En ajustant la position du pôle non atmosphérique afin que les proportions de celui-ci dans les échantillons d'eau et de gaz du puits de D#2 correspondent à celles déterminées précédemment (91 et 83%), on définit le rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  de ce pôle non atmosphérique. Cette résolution graphique permet de définir un pôle non atmosphérique avec un rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  de 0.6 (Fig.65) et un  $\delta^{15}\text{N}$  de +3.1 ‰ pour les gaz et +3.6 ‰ pour les eaux. Ces deux compositions isotopiques en azote ne présentent pas de différences significatives avec la valeur calculée précédemment ( $+3.3 \pm 0.5\text{‰}$ ). Au vu de l'incertitude de mesure de la composition isotopique en azote, nous pouvons considérer que ces valeurs, issues de méthodes d'analyses différentes, sont similaires. Nous estimons donc le  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  provenant du pôle non-atmosphérique de D#2 à  $+3.3 \pm 0.5 \text{‰}$ .

Sur la Fig. 65, nous pouvons comparer les roches aux gaz. Nous remarquons 2 tendances sur les roches. En partant des cuttings de D#2 sédimentaires et représentatifs des valeurs des sédiments marins moyen en terme de contenu en  $^{15}\text{N}$ , nous distinguons les roches de DR1-A qui s'enrichissent en  $^{15}\text{N}$  et celle de NP-1 qui tendent vers les valeurs identifiées dans les gaz. La relation entre les roches et les fluides sera développée dans les sections suivantes.

### V – 2.3. ORIGINE DU $\text{N}_2$ EXCEDENTAIRE

De par la composition en gaz rares atmosphérique des échantillons de gaz de D#2, nous savons que l'azote excédentaire n'est pas associé au plus grand réservoir d'azote, à savoir l'atmosphère. Deux autres grands réservoirs d'azote sont connus : l'azote organique contenu dans les roches sédimentaires et leurs dérivés métamorphiques et plutoniques dans la croûte, et l'azote mantellique.

L'azote dans le manteau supérieur montre une valeur de  $\delta^{15}\text{N} \sim -5\text{‰}$  (Javoy et al., 1984 ; Boyd et al., 1987, 1992, 1994 ; Cartigny and Ader, 2003). Le pôle non-atmosphérique de  $\text{N}_2$  montrant une valeur de  $\delta^{15}\text{N} \sim 3.3 \pm 0.5 \text{‰}$ , nous écartons donc l'hypothèse d'un  $\text{N}_2$  d'origine mantellique.

Dans les roches sédimentaires n'ayant pas été soumises à de haute température, l'azote est principalement présent sous forme d'azote organique (Muller, 1977 ; Freudenthal et al., 2001). Peters et al. (1978) rapportent une valeur moyenne de  $\delta^{15}\text{N}$  de  $+6.1 \pm 1.8 \text{‰}$  de l'azote

organique contenu dans les dépôts sédimentaires actuels (voir partie II – 2.2.2.3. Le diazote). L'azote organique peut être reminéralisé pendant la diagénèse, et est parfois ré-incorporé sous forme de  $\text{NH}_4^+$ -fixé dans les feuillets argileux (substitué aux ions potassium). Cet azote ne subit généralement pas de fractionnement lors de la diagénèse précoce (voir partie II – 2.2.2.3. Le diazote). Lors du métamorphisme, il est possible que le  $\text{NH}_4^+$  des roches contenant des minéraux potassiques se volatilise (Juster et al. 1987 ; Daniels and Altaner, 1990,1993 ; Sucha et al. 1994 ; Mingram et al., 2005 ; Ader et al., 2016). Le métamorphisme engendre une volatilisation de  $\text{N}_2$  ou  $\text{NH}_3$  avec une composition isotopique en azote plus légère que l'ammonium contenu dans les roches dont ils sont issus. Lorsque ce gaz est expulsé des roches qui le contiennent, ceci induit un fractionnement donnant lieu à une augmentation de la valeur du  $\delta^{15}\text{N}$  du N résiduel dans les roches et une diminution du  $\delta^{15}\text{N}$  du gaz expulsé (Svensen et al., 2008 ; Mingram et al., 2005 ; Mingram and Braüer, 2001 ; Bebout and Fogel, 1992 ; Bebout et al., 1999 ; Ader et al., 2016). Le résultat de cette dévolatilisation est que la composition isotopique de l'azote suit une loi de distillation de Rayleigh avec un effet sur la composition isotopique de plus en plus important, plus le métamorphisme subit par la roche est important (Ader et al., 2016).

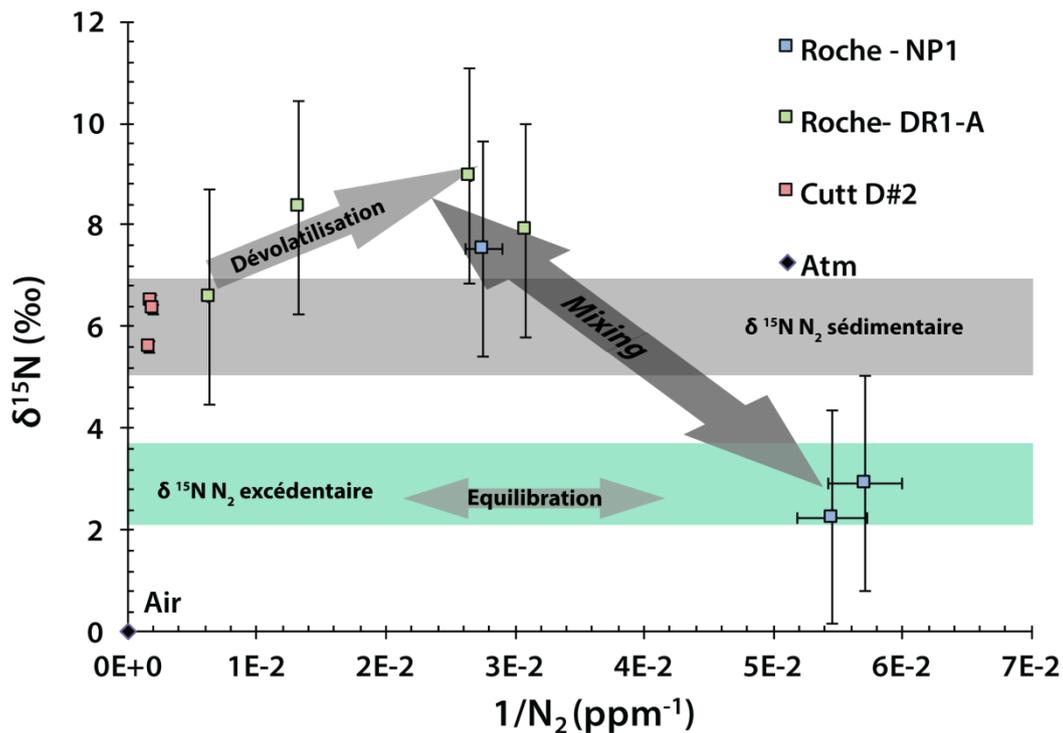
Le  $\text{N}_2$  non atmosphérique contenu dans les gaz de D#2, présentant un  $\delta^{15}\text{N} \sim + 3.3 \pm 0.5 \%$ , pourrait être donc être issu de la dévolatilisation d'ammonium contenu dans des roches sédimentaires ayant subi un métamorphisme.

### **V – 2.3.1. Composition isotopique de l'azote des gaz versus l'azote des roches**

Afin d'étudier la viabilité de l'hypothèse d'un azote excédentaire issu du métamorphisme et/ou métasomatisme des roches, il est possible de comparer les rapports  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  des roches du socle du Kansas (voir section IV-2.) ainsi que la valeur moyenne du  $\delta^{15}\text{N}$  moyen des roches sédimentaires ( $+ 6.1 \pm 1.8 \%$ , Peters et al., 1978 ; Beaumont et al., 1999) aux rapports  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$ , et aux  $\delta^{15}\text{N}$  des gaz et des eaux de D#2 (Fig.65). Il est également possible de faire la même comparaison mais au lieu du rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$ , partir du rapport  $1/\text{N}_2$  afin d'associer le  $\delta^{15}\text{N}$  à la quantité d'azote directement (Fig.66).

Les cuttings issus des grès précambriens les moins profonds sont ceux qui possèdent le plus faible rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$ . Ceci peut à la fois suggérer une plus faible accumulation de  $^{40}\text{Ar}^*$  dans la roche (issue de la dégradation du  $^{40}\text{K}$  au cours du temps) et/ou une plus grande

quantité d'azote dans ces roches que dans les roches plus profondes. Le  $\delta^{15}\text{N}$  vs  $1/\text{N}_2$  montre qu'il y a bien une plus grande quantité de  $\text{N}_2$  dans les grès précambriens les plus superficiels par rapport aux plus profonds. Ces grès précambriens montrent un  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  égal à la valeur moyenne de la signature isotopique en azote des sédiments marins moyens actuels (Peters et al., 1978 ; Beaumont et al., 1999). Nous supposons donc que le  $\delta^{15}\text{N}$  de ces roches n'a pas été affecté par des phénomènes diagénétiques et métamorphiques et que cette composition reflète le  $\text{N}_2$  organique syn-dépot.



**Figure 66** - Teneurs et compositions isotopiques de l'azote contenu dans les échantillons de gaz de D#2 et des roches du socle Kansas de la carotte NP1, DR1-A et des débris de forage de D#2

Les roches de la carotte DR1-A, montrent un gradient positif des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  et du rapport  $1/\text{N}_2$  en fonction de la profondeur : plus les roches sont profondes plus leur  $\delta^{15}\text{N}$  est positif et plus leur rapport  $1/\text{N}_2$  est grand. Le  $\delta^{15}\text{N}$  positif est significativement supérieur à la valeur moyenne du  $\delta^{15}\text{N}$  organique moyen des sédiments et à celle du grès précambrien atteint par D#2. Ces observations soulignent donc une diminution de la quantité de  $\text{N}_2$  en fonction de la profondeur corrélée à une augmentation du  $\delta^{15}\text{N}$  des roches, ce qui est

caractéristique des phénomènes de dévolatilisation d'azote lors d'épisodes métamorphiques. Ce phénomène volatilise préférentiellement l'isotope le plus léger, enrichissant en  $^{15}\text{N}$  l'azote restant dans la roche et en  $^{14}\text{N}$  le gaz produit (Svensen et al., 2008 ; Mingram et al., 2005 ; Mingram and Braüer, 2001 ; Bebout and Fogel, 1992 ; Bebout et al., 1999 ; Ader et al., 2016). L'azote excédentaire estimé à  $+ 3.3 \pm 0.5 \text{ ‰}$  dans la phase gaz de D#2 concorde donc avec un  $\text{N}_2$  issu d'une dévolatilisation de l'azote contenu dans ces roches.

Le rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  est plus important en fonction de la profondeur. Ceci pourrait indiquer une quantité de  $^{40}\text{Ar}$  croissante en fonction de la profondeur ce qui est cohérent avec le fait qu'une roche plus profonde est plus ancienne, et peut accumuler plus de  $^{40}\text{Ar}^*$ .

Les roches de la carotte NP-1, montrent des quantités d'azote plus faibles que les roches de la carotte DR1-A. Le  $\delta^{15}\text{N}$  de ces roches est compris entre  $+ 2.3$  et  $+ 7.5 \text{ ‰}$  ( $\pm 1.5$ )  $\text{‰}$  (voir section IV – 2. Approche géochimique : isotopie de l'azote). Ce sont les compositions isotopiques les plus basses mesurées dans les roches étudiées, avec des valeurs proches de la composition mesurées dans le gaz de D#2 mais également proches de la composition moyenne du  $\delta^{15}\text{N}$  moyen des sédiments. On peut ainsi supposer, au vu des petites quantités d'azote présentes dans les roches possédant les  $\delta^{15}\text{N}$  les plus bas, que cette signature isotopique résulte d'un équilibre du  $\text{NH}_4^+$ -fixé de ces roches avec un fluide contenant le  $\text{N}_2$  libéré lors du métamorphisme ou alors même d'inclusions fluides de ce dernier.

Le gradient positif des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  du  $\text{N}_2$  et du rapport  $1/\text{N}_2$  en fonction de la profondeur des roches de la carotte DR1-A, semble donc indiquer une dévolatilisation de l'azote par métamorphisme, avec un métamorphisme plus important plus la roche est profonde. La présence de  $\text{N}_2$  excédentaire à  $3.3 \pm 0.5 \text{ ‰}$  dans les gaz de D#2 coïncide avec un azote issu de la dévolatilisation de N : l'azote contenu dans les roches de NP1, à la suite d'un épisode métagénétique, se volatiliserait en partie avec une composition isotopique affectée par une distillation de Rayleigh. Les teneurs faibles en azote corrélées aux valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  les plus positives dans les roches du socle de la carotte DR1-A pourraient donc être le résultat d'une volatilisation partielle passée.

On ne peut cependant pas exclure une réaction d'anammox qui se déroulerait dans l'aquifère pennsylvanien à partir du  $\text{NH}_4$ -fixé et/ou de la matière organique (DOC) ainsi que

du  $\text{Fe}^{3+}$  contenu dans les argiles constituant la base de l'aquifère (Clément et al., 2005 ; Kanduc et al., 2005 ; Park et al., 2009). Ce processus engendre la production de  $\text{N}_2$ , dans des environnements proches de l'OMZ (oxygen minimum zone), via l'oxydation de  $\text{NH}_4$ -fixé dû à la proximité de  $\text{NO}_3^-$  (voir section II-2.2.2.3. Le diazote). Ici, la proximité à l'OMZ n'est pas nécessaire car l'oxydation du  $\text{NH}_4$ -fixé se fait à partir de  $\text{Fe}^{3+}$  et non de  $\text{NO}_3^-$ . La réaction d'anammox entraîne un enrichissement diagénétique fort en  $^{15}\text{N}$ . Ce phénomène est observé principalement dans les milieux marins, et produit du  $\text{N}_2$  dans une histoire relativement précoce du dépôt sédimentaire. Un tel phénomène pourrait se dérouler dans l'aquifère anoxique salé de D#2. En effet, il présente une concentration en DOC de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , se situe à  $\sim 410 \text{ m}$  de profondeur en présence de phase à Fe (III), montre de grande concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1.1 \text{ mM}$ ) et possède un gaz comportant un  $\text{N}_2$  avec  $\delta^{15}\text{N}$  à  $+3.3 \text{ ‰}$ .

Les faibles teneurs en azote dans les roches de la carotte NP-1, quant à elles, sont associées à des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  plus faibles que la valeur moyenne des sédiments. Cela pourrait être le résultat de l'équilibration isotopique de l'azote contenu dans ces roches avec un fluide contenant le  $\text{N}_2$  excédentaire à  $3.3 \pm 0.5 \text{ ‰}$  observé dans les gaz de D#2 potentiellement issu de la dévolatilisation d'azote sédimentaire. Les teneurs en  $\text{N}_2$  les plus élevées dans les grès précambriens étudiés à la limite socle précambrien/sédiments (les moins profonds) dont le  $\delta^{15}\text{N}$  est égal à celui du  $\text{N}_2$  moyen des roches sédimentaires, témoigneraient d'une absence d'effet métamorphique sur l'azote de ces roches.

### V – 2.3.2. Gaz rares radiogéniques et azote excédentaire

Dans l'hypothèse d'un azote issu du métamorphisme des roches du socle du Kansas, l'azote excédentaire devrait être associé à des gaz radiogéniques. On observe que le rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  est plus important dans les roches les plus profondes (Tableau 17). Le taux de dévolatilisation du  $\text{NH}_4^+$  contenu dans les roches pourrait donc être associé à leur profondeur, et également à leur teneur en  $^{40}\text{Ar}$  (produit via désintégration radioactive de  $^{40}\text{K}$  noté  $^{40}\text{Ar}^*$ ). Cet argon radiogénique est généralement associé à de l'hélium radiogénique produit par la désintégration de U et Th (noté  $^4\text{He}^*$ ). Le  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  de la croûte moyenne est estimé autour de 4.92 (Ballentine et al., 1991). Les rapports  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  des gaz de D#2 s'échelonnent de 14.4 à 22.7, avec une moyenne de  $19.1 \pm 2.1$ . Ces rapports sont beaucoup plus élevés que ceux mesurés dans les échantillons de gaz issus de mines dans des roches précambriennes

(compris entre 4 et 5.4, [Holland et al., 2016](#) ; [Lippmann et al., 2003](#)) et celui de la croûte moyenne.

	Série	Ech	Prof (m)	d15N (‰)	40Ar/N2
<b>SD#2</b>	Grès	SD#4	342	5.6	0.1
		SD#16	439	6.5	0.1
	Grès	SD#16bis		6.3	0.1
<b>NP1</b>	Volc 2	NP15	3220	4.4	1.2
		NP15b		2.3	1.0
	Volc 3	NP20b	2656	2.9	0.7
	Sed 3	NP21	2645	5.9	1.1
		NP21b		7.5	0.9
<b>DR1-A</b>	Magm 2	S7b	372	7.9	1.9
	Magm 2	S10	352	9.0	1.4
	Magm 2	S11	350	8.3	0.8
	Lim	S13b	341	6.6	0.4
	Pre/Sed				

Tableau 17 – Profondeurs (m), isotopie de l'azote (‰) et rapport  $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$  (rapport des intensités mesuré sur le spectromètre de masse), des cutting de D#2 et d'échantillons de roche des carottes NP-1 et DR1-A.

Le rapport  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  très élevé des gaz de D#2 peut être le résultat, (1) d'un rapport U+Th / K dans les roches du Kansas différent de la croûte moyenne avec un excès de U et Th par rapport au K ; (2) d'une diffusion plus rapide du  $^4\text{He}^*$  que du  $^{40}\text{Ar}^*$  des roches vers l'aquifère ; (3) d'un effet d'équilibre de phases fluides pouvant fractionner le rapport  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  en fonction du rapport Vg/Vl ([Ballentine et al., 1991](#)).

Le calcul du rapport He/Ar dans l'eau initiale sur celui du gaz exsolvé à 1 bar et 20°C montrent un coefficient de 0.8 (voir section V - 1.). Le rapport  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  moyen des gaz de D#2, corrigé de l'effet du processus de dégazage est de  $15.2 \pm 1.7$ . Ce rapport est toujours largement supérieur à celui de la croûte moyenne, ce qui indique vraisemblablement une particularité des sources de gaz rares radiogéniques qu'il serait intéressant d'approfondir afin de mieux contraindre les origines couplées du  $\text{N}_2$ , He,  $^{40}\text{Ar}^*$ .

Le rapport  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  déterminé par le rapport (U+Th/K) peut être exprimé par l'équation suivante ([Ballentine et Burnard, 2002b](#)) :

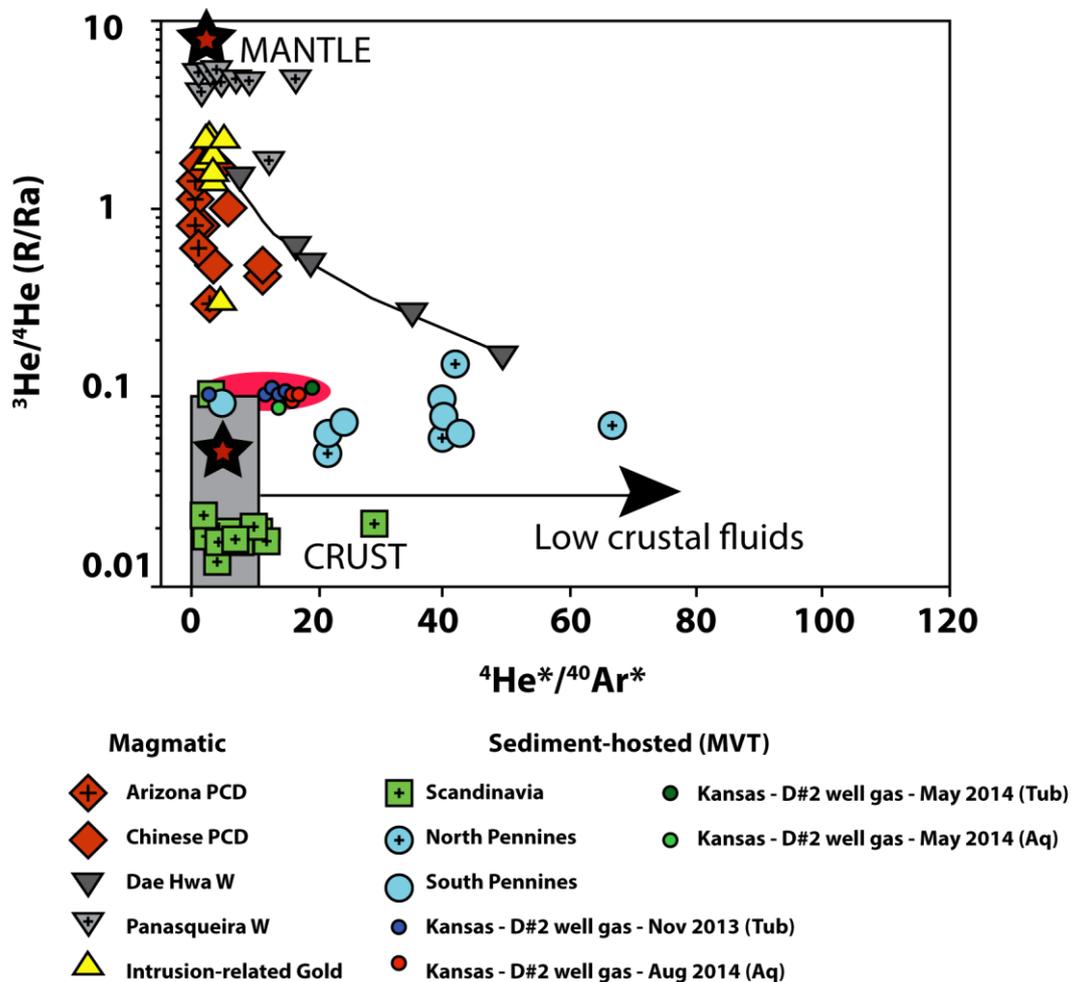
$$^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^* = \{(3.115 \times 10^6 + 1.272 \times 10^5) [\text{U}] + 7.710 \times 10^5 [\text{Th}]\} / 102.2 [\text{K}]$$

D'après les teneurs en U, Th, et K des roches issues des carottes NP-1 et DR1-A, les taux de production de  $^4\text{He}^*$  et  $^{40}\text{Ar}^*$  donnent des rapports  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  compris pour la

Forage	Ech	Prof (m)	Th (ppm)	U (ppm)	K (ppm)	4He*/ <sup>40</sup> Ar
	S1	454	1.9	1.1	60420	1
	S2	452	1.5	0.7	56050	1
	S3	446	1.3	0.6	51950	1
	S4	439	2.2	1.1	49300	1
	S5	382	2.9	1.2	56980	1
	S6	378	0.4	10.1	53810	6
	S7	372	2.4	12.4	100000	4
	S8	362	1.8	1.0	46870	1
	S9	355	1.9	2.3	74260	1
	S10	352	2.1	1.5	67480	1
DR1-A	S11	350	2.0	2.6	129800	1
	S12	350	1.8	2.2	118200	1
	S13	341	18.8	5.0	64950	5
	S14	345	7.7	13.2	29150	16
	S15	343	13.9	6.1	97590	3
	S16	341	16.1	3.1	50290	4
	S17	283	1.0	1.0	3150	13
	S18	276	7.9	1.3	5340	18
	S19	274	12.2	2.8	21670	8
	S20	271	19.1	2.6	27920	8
	S21	264	0.9	0.9	1840	18
	S22	257	11.4	2.7	26730	6
	NP-1	3443	8.8	3.3	31360	5
	NP-2	3443	11.2	4.3	55440	4
	NP-3	3442	8.3	3.1	46470	3
	NP-4	3442	8.6	3.6	34600	5
	NP-5	3254	1.9	0.6	6670	5
	NP-6	3253	2.0	0.6	4220	8
	NP-7	3253	1.8	0.6	7310	4
	NP-8	3253	1.7	0.5	3490	8
	NP-9	3252	1.6	0.5	4060	7
NP-1	NP-10	3249	1.6	3.3	1480	77
	NP-11	3248	1.8	1.7	2860	23
	NP-12	3247	1.6	1.5	3040	19
	NP-13	3246	1.8	2.8	3730	27
	NP-14	3246	2.1	1.1	10070	5
	NP-15	3220	1.8	0.6	6480	5
	NP-16	3204	10.0	3.0	32760	5
	NP-17	3204	7.9	2.0	28690	4
	NP-18	2793	8.9	2.3	30400	5
	NP-19	2793	8.9	2.4	33680	4
	NP-20	2656	0.7	0.2	4100	3

Tableau 18 -  ${}^4\text{He}^*/{}^{40}\text{Ar}^*$  calculé en fonction des teneurs en U, Th et K des roches de la carotte DR1-A et NP-1. Les teneurs en U, Th et en K ont été analysées par le CRPG.

plupart entre 1 et 5 (Tableau 18) qui correspondent à un rapport crustal. Toutefois, certains des échantillons présentent des rapports supérieurs à ceux d'une valeur crustale. Un déséquilibre des teneurs en U, Th et K n'est donc pas exclu.



**Figure 67** –Rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en fonction des rapports  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  de fluides magmatiques et d'eaux de formation dérivées de fluides de gisement (repris de Kendrick & Burnard, 2013 - Analyses obtenues par broyage sous vide). (Stuart and Turner 1992; Stuart et al. 1995; Burnard and Polya 2004; Hu et al. 1998, 2004 ; Kendrick et al. 2002b, 2005). Les étoiles représentent les valeurs moyenne des ratios R/Ra et  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  du manteau (MORB), et celles de la croûte. Le rectangle gris représente la gamme de compositions attendues pour une croûte présentant des compositions variables en K, U et Li. La zone ovale rouge représente la gamme de valeurs mesurées dans les gaz de D#2. Les fluides de faible température sont particulièrement riches en  $^4\text{He}^*$  relativement au  $^{40}\text{Ar}^*$  (Ballentine and Burnard 2002).

Des études font état de fluides comportant un rapport  $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$  largement supérieur à une valeur crustale et interprètent cette différence de rapport par une diffusion plus lente du  $^{40}\text{Ar}$  à basse température (Stuart et al., 1995 ; Kendrick et al., 2002 ; Aggarwal et al., 2014). On

favorise donc l'hypothèse d'un rapport  ${}^4\text{He}^*/{}^{40}\text{Ar}^*$  reflétant une diffusion plus rapide du  ${}^4\text{He}^*$  que du  ${}^{40}\text{Ar}^*$  depuis les roches vers l'aquifère.

L'étude des gaz radiogéniques permet donc d'attribuer le  ${}^4\text{He}^*$  et le  ${}^{40}\text{Ar}^*$  dans le gaz échantillonné à D#2 à une source crustale standard avec une libération des gaz à basse température (Fig.67).

### V – 3. QUANTITE ET ORIGINE DE L'HE EXCEDENTAIRE

Nous nous intéressons donc maintenant à l'origine de l'hélium excédentaire, associé, comme nous avons pu le voir à la section III-1.2.2. Article (Fig.4 - c), à l'azote non atmosphérique présent dans les eaux de D#2.

D'après les calculs effectuées dans la partie III – 1.3.1, nous estimons la quantité de He dans l'aquifère D#2 à  $0.13 \text{ mol.m}^{-3}$  en mai 2014 et à  $0.09 \text{ mol.m}^{-3}$  en août 2014, Tableau 15 et Tableau 16 (section V-1). Avec un rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  compris entre  $1.3 \times 10^{-7}$  et  $2.1 \times 10^{-7}$  dans les gaz de D#2. La quantité d'He dans l'échantillon résulte de la somme de la quantité d'He apporté par une ASW ( $\text{He}_{\text{ASW}}$ ), et de la quantité de He dite excédentaire ( $\text{He}_{\text{Exc}}$ ) :

$$\text{He}_{\text{Ech}} = \text{He}_{\text{ASW}} + \text{He}_{\text{Exc}}$$

Afin d'essayer de contraindre la quantité et l'isotopie de l' $\text{He}_{\text{exc}}$  qui serait associée au  $\text{N}_2$  et au  $\text{H}_2$ , il est possible de calculer la composition isotopique en He de l'échantillon corrigé de la contribution en He atmosphérique lié à l'ASW ( $\text{He}_{\text{exc}}$ ):

$$({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{Ech}} = \text{He}_{\text{ASW}} \times ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{ASW}} + \text{He}_{\text{Exc}} ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{Exc}}$$

La concentration en  $\text{He}_{\text{ASW}}$  est de  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-3}$ , comme déterminé à la section III-1.3.1. La quantité de He apporté par une ASW ( $\text{He}_{\text{ASW}}$ ) est inférieure de cinq ordres de grandeur à la quantité d'hélium calculée dans les échantillons : son impact sur la signature isotopique est donc très largement négligeable. On considère donc que  $\text{He}_{\text{Ech}} = \text{He}_{\text{Exc}}$  et  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{Ech}} = ({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_{\text{Exc}}$ . Ceci est confirmé par les rapports  ${}^4\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$  des gaz de D#2 largement supérieurs à celui de l'atmosphère, soulignant un très large excès d'He par rapport à une contribution atmosphérique.

L'He excédentaire peut être expliqué par l'apport d'He via différentes sources (Castro et al., 2000) : (1) une composante atmosphérique en excès ( $^3\text{He}_{\text{EA}}$  et  $^4\text{He}_{\text{EA}}$ ), (2) la décroissance radioactive  $\alpha$  d'U et Th naturels présent dans les roches ( $^4\text{He}_{\text{rad}}$ ). (3) la contribution mantellique de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  ( $^3\text{He}_m$  et  $^4\text{He}_m$ ).

De par la très forte teneur en He et au rapport  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  des gaz de D#2 par rapport à l'atmosphère, nous pouvons écarter l'hypothèse (1) car l'excès d'air ne peut engendrer que de faibles excès en hélium. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} ^4\text{He}_{\text{exc}} &= ^4\text{He}_{\text{rad}} + ^4\text{He}_m \\ ^3\text{He}_{\text{exc}} &= ^3\text{He}_{\text{rad}} + ^3\text{He}_m + ^3\text{He}_{\text{nucléo}} \end{aligned}$$

Les rapports  $R_{\text{Ech}}/R_a$  [ $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{Ech}} / (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{Atm}}$ ] des échantillons de gaz de D#2 sont compris entre 0.09 et 0.15, avec une moyenne  $0.11 \pm 0.02$ . Cette composition, discutée dans la partie III.1.1.2. Article, est supérieure d'un ordre de grandeur à celle produite par une croûte moyenne ( $R/R_a \sim 0.02$ , O'Nions and Oxburgh, 1983 ; Andrews, 1985). Un tel rapport  $R_{\text{Ech}}/R_a$  peut résulter de la contribution d'une source qui apporte plus de  $^3\text{He}$  que de  $^4\text{He}$ . Dans ce cas trois hypothèses sont possibles : (1) Le  $^3\text{He}$  provient d'une décroissance radioactive  $\beta$  du  $^3\text{H}$  naturel (ou hypothèse improbable issu de bombe  $^3\text{H}$  ( $^3\text{He}_{\text{trit}}$ )\*). (2) le  $^3\text{He}$  est apporté par une contribution de gaz mantellique, dont le rapport  $R/R_a$  varie de 5 à 42 pour le manteau inférieur et est de 8 pour le manteau supérieur ( $^3\text{He}_m$ ) (Allegre et al., 1983; Kaneoka & Takaoka, 1985 ; O'Nions & Oxburgh, 1988 ; Staudacher et al., 1989 ; Farley et al., 1992 ; Hanan & Graham, 1996) , (3) le  $^3\text{He}$  peut être issu d'une production nucléogénique à partir  $^6\text{Li}$  ( $^3\text{He}_{\text{nucléo}}$ ).

Nous allons maintenant chercher à déterminer les quantités de  $^4\text{He}_{\text{exc}}$  et de  $^3\text{He}_{\text{exc}}$  dans l'eau de D#2 avec l'hypothèse (1) d'une source possédant une composante mantellique et crustale ( $^4\text{He}_{\text{exc}} = ^4\text{He}_m + ^4\text{He}_{\text{rad}}$  et  $^3\text{He}_{\text{exc}} = ^3\text{He}_m + ^3\text{He}_{\text{rad}}$ ) ou (2) complètement crustale ( $^4\text{He}_{\text{exc}} = ^4\text{He}_{\text{rad}}$  et  $^3\text{He}_{\text{exc}} = ^3\text{He}_{\text{nucléo}} + ^3\text{He}_{\text{rad}}$ ).

Après séparation de ces différentes composantes, la présence de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  peut être expliquée par différents scénarii :

Dans le cas d'un système fermé, les concentrations en  $^4\text{He}$  peuvent être considérées comme produites in-situ par décroissance du U/Th contenu dans les roches en contact avec l'eau. La teneur en  $^4\text{He}_{\text{Rad}}$  représente l'âge de fermeture du système, et donc le temps de résidence de l'eau dans l'aquifère.

\*La contribution d' $^3\text{He}$  tritiogénique est ici vraisemblablement négligeable, car les excès de  $^3\text{He}$  tritiogénique sont très inférieurs à ceux déterminés pour les gaz de D#2.

Dans le cas d'un système ouvert, les concentrations en  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  peuvent également être le résultat de flux d'He diffus et/ou de la circulation d'eaux profondes contribuant aux sources des différents isotopes en He de l'aquifère.

### V - 3.1. SCENARIO D'UN HE D'ORIGINE MANTELLIQUE ET RADIOGENIQUE

Dans cette partie nous avons tenté d'estimer la quantité de  $^4\text{He}$  potentiellement apportée par une source mantellique et le  $^4\text{He}$  apporté par une source radiogénique sur la base d'hypothèses concernant les compositions isotopiques de ces deux pôles d'He. On estime que la quantité de  $^3\text{He}$  de l'échantillon provient d'une source atmosphérique (ASW), mantellique, et radiogénique. La quantité de  $^3\text{He}$  apporté par une ASW est de  $1.4 \times 10^{-12} \text{ mol.m}^{-3}$  et la quantité totale de  $^3\text{He}$  dans les gaz de D#2 est de  $1.7 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-3}$  en mai 2014 et  $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-3}$  en août 2014. L'apport de He via l'ASW est inférieur de 4 ordres de grandeur, il est donc négligeable. On note :

$$\text{He}_{\text{Ech}} = \text{He}_{\text{m}} + \text{He}_{\text{rad}}$$

En estimant un  $R/R_a$  du manteau lithosphérique subcontinental (SLCM) moyen de 6.1 (Gautheron & Moreira, 2002), et un  $R/R_a$  moyen de la croûte de 0.01 (Gerling et al., 1971), la proportion de  $^4\text{He}_{\text{m}}$  est calculée selon les formules :

$$R_{\text{Ech}} = xR_{\text{m}} / (1 - x) R_{\text{rad}}$$

$$x (\%) = \left( \frac{R_{\text{Ech}} - R_{\text{rad}}}{R_{\text{m}} - R_{\text{rad}}} \right) \times 100$$

La quantité de  $^4\text{He}_{\text{m}}$  par rapport à la quantité de  $^4\text{He}_{\text{Ech}}$  est de 1.4 % dans le gaz de D#2 en mai 2014 et de 1.5 % dans le gaz de D#2 en août 2014.

La quantité de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  est donc de  $1.2 \times 10^{-1} \text{ mol.m}^{-3}$  soit  $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{STP.g}^{-1}$  dans les eaux de D#2 en mai 2014 et de  $8.8 \times 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}$  soit  $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{STP.g}^{-1}$  dans l'eau de D#2 en août 2014.

De même, la contribution en  $^3\text{He}$  mantellique peut être calculée selon les formules :

$$^3\text{He}_{\text{m}} = ^3\text{He}_{\text{Ech}} - ^3\text{He}_{\text{rad}}$$

$${}^3\text{He}_m = {}^4\text{He}_m \times R_m \times R_a$$

La teneur en  ${}^3\text{He}_m$  est de  $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{STP.g}^{-1}$  en mai 2014 et  $1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3\text{STP.g}^{-1}$  en août 2014, ce qui représente respectivement 16.4 % et 16.2 % du  ${}^3\text{He}_{\text{Ech}}$ .

Dans ce scénario basé sur la mise en jeu de pôles isotopiques mantelliques et radiogéniques d'He, une faible fraction mantellique permet de justifier la composition isotopique de l'He des échantillons de gaz de D#2.

Ce scénario est principalement évoqué dans les études d'aquifères sédimentaires profonds pour expliquer l'apport excédentaire de  ${}^3\text{He}$  et un rapport  $R/R_a$  différent d'une croûte moyenne (Torgensen et al., 1992 ; Marty et al., 2003 ; Kennedy et al. 2005 ; Lavastre et al., 2010). Le rapport  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$  (rapport maximal calculé en intégrant le méthane) est de  $8.9 \times 10^6$  dans les gaz de D#2 en mai 2014 et de  $8.5 \times 10^6$  en août 2014. Il est nettement inférieur au rapport de fluides mantelliques estimé par Sherwood-Lollar et al. (1997) et Ballentine et al. (2002) à  $10^9 - 10^{10}$ . Le  $\text{CO}_2$  a néanmoins pu réagir lors de la migration : une étude de la carbonatation des roches profondes pourrait nous en dire plus quant à la présence de  $\text{CO}_2$  mantellique. Nous ne pouvons donc pas évincer l'hypothèse d'une contribution mantellique. L'application d'un pôle crustal d'une croûte moyenne ne s'applique pas forcément à ce cas : au vu du contexte géologique, de la composition du socle, il est fortement possible que la composition isotopique de l'hélium soit issue d'un pôle radiogénique comportant un  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \sim 10^{-7}$  ppm (Aldrich & Nier, 1948 ; Morisson & Pine, 1955 ; Craig & Lupton, 1981).

### V - 3.2. SCENARIO D'UN HE PRINCIPALEMENT D'ORIGINE RADIOGENIQUE ET ESTIMATION DU TAUX DE PRODUCTION D'HE<sub>RAD</sub> DES ROCHES DU KANSAS

En estimant que la présence de  ${}^3\text{He}$  ne soit pas issue d'un apport de gaz mantellique mais de la désintégration de  ${}^6\text{Li}$ , on a :  ${}^4\text{He}_{\text{exc}} = {}^4\text{He}_{\text{rad}}$ . La quantité de  ${}^4\text{He}$  dans les eaux de D#2 est de  $3.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{STP.g}^{-1}$  en mai 2014 et de  $2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\text{STP.g}^{-1}$  en août 2014.

Dans ce scénario, la composition isotopique du He mesuré dans l'aquifère résulterait donc de la production de  ${}^3\text{He}$  nucléogénique ainsi que du  ${}^4\text{He}$  radiogénique. Le  $R/R_a$  du pôle radiogénique pourrait donc être différent du pôle crustal moyen évalué à 0.01 par Gerling et al. (1971).

Afin de vérifier ce scénario, nous avons calculé les concentrations de  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  que pourraient engendrer les roches du Kansas à partir des teneurs mesurées en U/Th, de leur porosité, de leur densité et d'une concentration de  $^6\text{Li}$  supposée. Ceci nous permettra de regarder si la composition isotopique de l'He engendré (qui est constitué de  $\text{He}_{\text{nucléo}}$  et de  $\text{He}_{\text{Rad}}$ ) est cohérente avec celle mesurée dans les gaz de D#2.

Les taux de productions de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  sont calculés suivant (Ballentine, 1991) :

$$P(^3\text{He}) = (6.35[\text{U}] + 1.434[\text{Th}]) \times [\text{Li}] \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ STP. g}^{-1}_{\text{rock}} \cdot \text{yr}^{-1}$$

$$P(^4\text{He}) = 1.207 \times 10^{-13} [\text{U}] + 2.867 \times 10^{-14} [\text{Th}] \text{ cm}^3 \text{ STP. g}^{-1}_{\text{rock}} \cdot \text{yr}^{-1}$$

[Li], [U] et [Th] en ppm dans les différentes roches. Le taux d'accumulation des isotopes d'He dans l'eau est ensuite estimé selon l'expression :

$$[P^i_{\text{He}}]_{\text{H}_2\text{O}} = P(^i\text{He}) \times \rho_r \times \Lambda \times ((1-\omega)/\omega) \text{ cm}^3 \text{ STP. cm}^{-3}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{yr}^{-1}$$

i représente  $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$ ,  $\rho_r$  la densité de la roche en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $\omega$  la porosité du réservoir et  $\Lambda$  l'efficacité du transfert de  $^4\text{He}$  de la matrice rocheuse à l'eau. Pour les sédiments, on considère que  $\Lambda = 1$  (Torgensen, 1980 ; Torgensen and Clarke, 1985).

Les mesures de concentration d'U et Th, de porosité des différentes roches sédimentaires de la carotte DR1-A, NP-1 et de débris de forage de D#2 ont été réalisées sur les différentes lithologies trouvées au Kansas (Tableau 19).

Les valeurs de production de  $^4\text{He}$ , de  $^3\text{He}$  et le rapport isotopique engendré par la désintégration d'U et Th des roches de la carotte DR1-A et NP-1 et de débris de forage de D#2 et les compositions isotopiques associées sont présentées Tableau 19.

La teneur en Li des roches étudiées n'a pas pu être déterminée. Au vu des concentrations en U/Th des roches du socle au Nord-Est du Kansas (carotte NP-1 et DR1-A), une teneur en  $^6\text{Li}$  de 300 ppm permettrait d'expliquer les compositions isotopiques en hélium mesurées dans les gaz de D#2 (voir Tableau 19). Ces concentrations sont cohérentes avec les teneurs en Li mesurées dans des roches cristallines (Andrews & Kay, 1982 ; Amidon et al. 2009).

Cores	Samples	Th (ppm)	U (ppm)	Li (ppm)	W	Production de <sup>3</sup> He (ccSTP.g- 1rock.yr-1) a	Production de <sup>4</sup> He (ccSTP.g- 1rock.yr-1) a	$\rho$ rock (g.cm-3)	$(3He/4He)$ rock	$(R/Ra)$ rock	P( <sup>3</sup> He)H <sub>2</sub> O ccSTP.cm- 3H <sub>2</sub> O.yr-1 b	P( <sup>4</sup> He)H <sub>2</sub> O ccSTP.cm- 3H <sub>2</sub> O.yr-1 b
DR1-A	Magm1	1.9	1.1	300	0.005	3.0E-20	1.9E-13	2.73	1.56E-07	1.14E-01	1.6E-17	1.0E-10
	Magm2	2.4	12.4	300	0.10	2.5E-19	1.6E-12	2.8	1.57E-07	1.16E-01	6.2E-18	3.9E-11
	Magm2@top	2.0	2.6	300	0.15	5.8E-20	3.7E-13	2.24	1.57E-07	1.15E-01	7.3E-19	4.7E-12
	Carb/gres	16.1	3.1	300	0.23	1.3E-19	8.3E-13	2.06	1.54E-07	1.13E-01	8.9E-19	5.8E-12
	Carb	1.0	1.0	300	0.02	2.4E-20	1.5E-13	2.63	1.56E-07	1.15E-01	3.2E-18	2.0E-11
	Grès	18.8	5.0	300	0.13	1.8E-19	1.1E-12	2.31	1.54E-07	1.13E-01	2.7E-18	1.8E-11
NP1	Sed1	8.8	3.3	300	0.001	1.0E-19	6.5E-13	2.68	1.55E-07	1.14E-01	2.1E-16	1.3E-09
	Volc1	1.9	0.6	300	0.005	2.0E-20	1.3E-13	2.85	1.55E-07	1.14E-01	1.2E-17	7.7E-11
	Volc2	1.8	2.8	300	b.d.l.	6.2E-20	3.9E-13	2.93	1.57E-07	1.15E-01	-	-
	Sed2	8.9	2.4	300	0.003	8.5E-20	5.5E-13	2.7	1.54E-07	1.13E-01	8.8E-17	5.7E-10
	Volc3	0.7	0.2	300	0.10	7.3E-21	4.7E-14	2.8	1.54E-07	1.14E-01	1.8E-19	1.2E-12
SD#2	Top	16.1	3.1	300	0.13	1.3E-19	8.3E-13	2.32	1.54E-07	1.13E-01	1.9E-18	1.3E-11
	bottom	1.8	2.2	300	0.26	4.9E-20	3.1E-13	2.5	1.57E-07	1.15E-01	3.4E-19	2.2E-12

Tableau 19 - Teneurs en Th, U, et Li; porosité et densité pour les différentes lithologies des carottes DR1-A, NP-1 et des débris de forage de D#2 et taux de production en <sup>3</sup>He et <sup>4</sup>He calculés associés. Paramètres physiques des différentes roches incluant  $\omega$  (porosités, déterminées par injection d'hélium,  $V_{\text{poreux}}/V_{\text{roche totale}}$ ) et  $\rho$  (densités). Taux de production de <sup>3</sup>He et de <sup>4</sup>He calculé en (a) ccSTP par gramme de roche par an (b) ccSTP par cc d'eau par an. R/Ra calculés à partir des taux de production de <sup>3</sup>He et de <sup>4</sup>He en (a). Les valeurs sont mesurées ou calculées, à l'exception des valeurs grisées qui sont estimées.

### V - 3.3. TEMPS DE RESIDENCE DE L'EAU DE D#2 SUIVANT LES DEUX SCENARI

La quantité de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  déterminée dans les deux scénarii, est maintenant comparée aux concentrations de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  que pourraient engendrer les roches du Kansas étudiées. Ceci nous permet alors d'estimer l'hydrodynamisme de l'aquifère, de discuter de la cohérence de l'âge de fermeture de l'aquifère D#2 avec l'âge de la formation sédimentaire et de statuer sur l'origine de l'excès de  $^4\text{He}$  (source externe ou interne).

Le temps de résidence de l'eau et la détermination de l'hydrodynamisme de l'aquifère produit par D#2 sont calculés en supposant un système de recharge au niveau des Rocheuses dans le Colorado, c'est à dire à 900 Km de distance du puits D#2.

Une première estimation est faite en supposant que la quantité d'hélium radiogénique est uniquement liée à la circulation de l'eau sur les roches constituant l'aquifère et qu'elle ne provient pas d'un flux constant extérieur au système d'aquifère. Le temps de résidence est donc dit « apparent maximal ». Si ces estimations ne sont pas cohérentes avec l'âge de la formation pennsylvanienne contenant l'aquifère, alors l'implication d'un flux externe d'hélium radiogénique est considérée.

L'estimation du temps de production d'un  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  de  $3.0 \times 10^{-3}$  et  $2.1 \times 10^{-3}$  ccSTP.cm<sup>-3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub> (scénario d'une production radiogénique avec un apport de gaz mantellique), et donc le temps de résidence apparent maximum suivant les différentes roches étudiées ainsi que l'hydrodynamisme de l'aquifère de D#2 sont reportés [Tableau 20](#). Les mêmes calculs sont faits pour une concentration de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  de  $3.1 \times 10^{-3}$  et  $2.2 \times 10^{-3}$  ccSTP.cm<sup>-3</sup><sub>H<sub>2</sub>O</sub> (scénario d'une production radiogénique sans apport de gaz mantellique) et sont présentés [Tableau 21](#).

L'aquifère produit par D#2 se situe dans la formation pennsylvanienne dont l'âge de formation est compris entre 358.9 Ma et 323.2 Ma. Tout temps de résidence apparent maximal supérieur à l'âge de formation implique une quantité de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  supplémentaire qui ne peut pas être expliquée par la percolation de l'eau de D#2 sur les roches étudiées (aux compositions U/Th données).

		Source radiogénique + source mantellique			
Cores	Samples	[4He] modele (temps en Ma)		Hydrodynamisme (mm/an)	
		mai-14	août-14	mai-14	août-14
DR1-A	Magm 1	29	20	31.2	44.1
	Magm 2	77	54	11.7	16.6
	Magm 2 -top	646	457	1.4	2.0
	Carb/gres	524	370	1.7	2.4
	Carb	148	105	6.1	8.6
	Grès	171	121	5.3	7.4
	NP1	Sed 1	2	2	395.1
Volc 1		39	28	22.9	32.4
Volc2		-	-	-	-
Sed 2		5	4	169.8	240.1
Volc3		2541	1797	0.4	0.5
SD#2	Top	241	170	3.7	5.3
	bottom	1383	978	0.7	0.9

Tableau 20 – Calcul de l'âge de l'eau de l'aquifère de D#2 déterminé à partir de la quantité de  $^4\text{He}_{rad}$  en fonction du type de lithologie, dans l'hypothèse incluant un apport d'hélium mantellique. Calcul des vitesses de déplacement de l'aquifère selon cet âge en estimant la zone de recharge à 900 km. Les valeurs grisées correspondent à des horizons dont les temps de résidences apparents maximaux sont supérieurs à l'âge de la formation à partir de laquelle est produit l'aquifère.

Les deux scénarii montrent que la majeure partie du  $^4\text{He}$  dans l'eau de D#2 est d'origine radiogénique. La présence d'une faible contribution mantellique (~ 1.5 %) expliquant l'enrichissement en  $^3\text{He}$  n'est pas exclue. Néanmoins, la composante mantellique est négligeable et les deux scénarii donnent des âges du même ordre.

Si les grès feldspathiques précambriens profonds de la carotte NP1 (Sed 1 ou Sed 2) sont les roches dans lesquelles percolent les eaux produites par l'aquifère de D#2, alors le temps de résidence apparent maximal de l'eau pour accumuler cette quantité d'hélium est de 2 à 5 Ma et l'hydrodynamisme de l'aquifère est de quelques centaines de millimètre par an. Ce temps de résidence apparent est le plus court pour les deux scénarii.

En ce qui concerne D#2, on détermine un temps de résidence apparent maximal de l'eau d'environ 240 Ma si l'on considère que l'eau draine les roches sédimentaires précambriennes se situant juste sous la pile sédimentaire post-protérozoïque avec un hydrodynamisme de l'ordre du millimètre à quelques millimètres par an.

Cores	Samples	Source radiogénique + ${}^6\text{Li}$			
		[ ${}^4\text{He}$ ] modele (temps en Ma)		Hydrodynamisme (mm/an)	
		mai-14	août-14	mai-14	août-14
DR1-A	Magm 1	29	21	30,8	43,5
	Magm 2	78	55	11,6	16,3
	Magm 2 -top	655	464	1,4	1,9
	Carb/gres	531	376	1,7	2,4
	Carb	150	106	6,0	8,5
	Grès	173	123	5,2	7,3
NP1	Sed 1	2	2	389,6	550,4
	Volc 1	40	28	22,6	31,9
	Volc2	-	-	-	-
	Sed 2	5	4	167,4	236,5
	Volc3	2577	1824	0,3	0,5
SD#2			0		
	Top	244	173	3,7	5,2
	bottom	1403	993	0,6	0,9

Tableau 21 – Calcul de l'âge de l'eau de l'aquifère de D#2 déterminé à partir de la quantité de  ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$  en fonction du type de lithologie, dans l'hypothèse d'une production par d'hélium induite par la fission du  ${}^6\text{Li}$  et de l'absence de contribution d'hélium mantellique. Calcul des vitesses de déplacement de l'aquifère selon cet âge en estimant la zone de recharge à 900 km. Les valeurs grisées correspondent à des horizons dont les temps de résidences apparents maximaux sont supérieurs à l'âge de la formation à partir de laquelle est produit l'aquifère.

Les concentrations en  ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$  des eaux de D#2 mises en rapport avec l'âge apparent de ces eaux montrent des ordres de grandeurs cohérents avec la littérature étudiant les aquifères profonds (Torgensen et al., 1992 ; Marty et al., 2003 ; Kennedy et al. 2005 ; Lavastre et al., 2010).

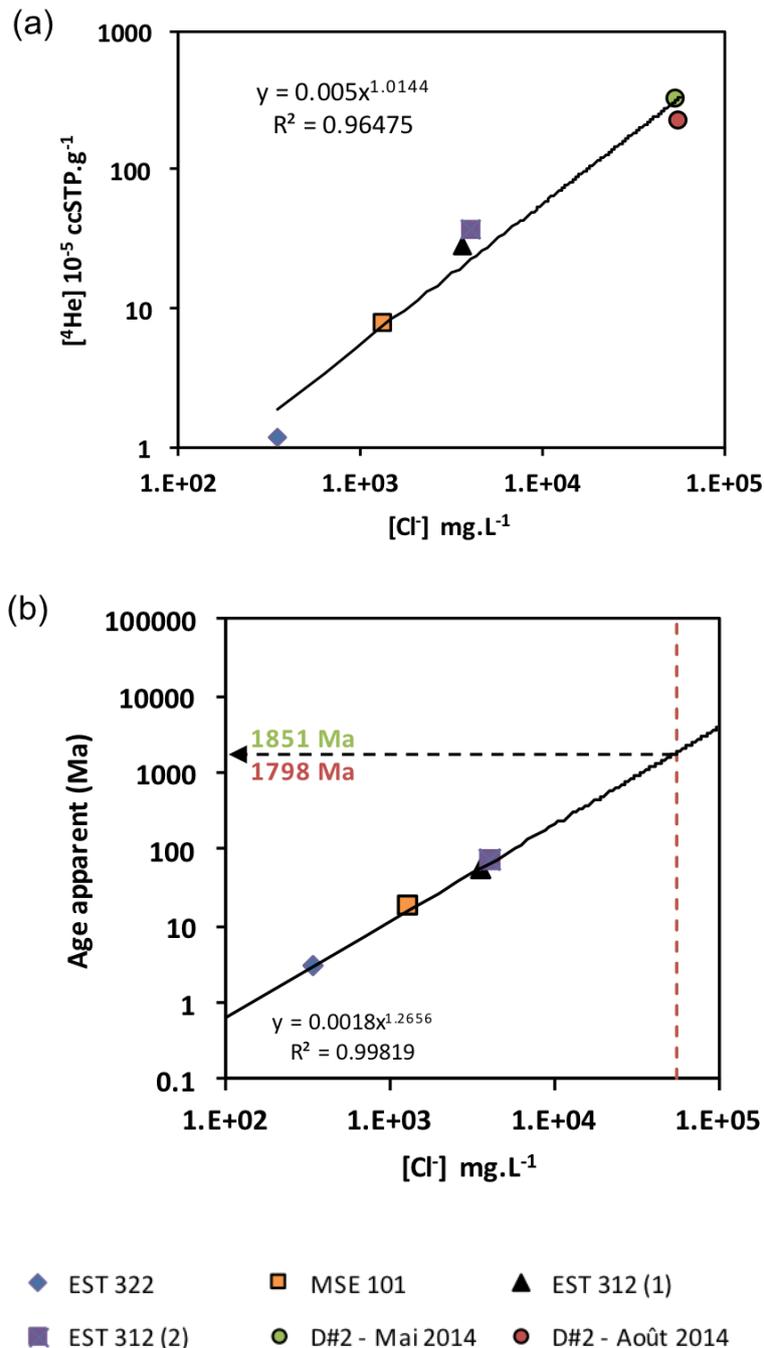
L'eau produite par D#2 est salée et riche en  ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ . On peut comparer ces teneurs avec celles d'aquifères profonds.

Dans le cas d'étude d'aquifères profonds du Dogger du bassin de Paris, Lavastre et al. (2010) montrent une corrélation de la teneur en  ${}^4\text{He}$  et donc l'âge apparent calculé avec la salinité (Fig. 68 - a). Si l'on considère un système fermé, les concentrations en  ${}^4\text{He}$  et  $\text{Cl}^-$  de l'eau de D#2 ne sont pas différentes de la corrélation linéaire de Lavastre et al. (2010). En extrapolant cette corrélation aux âges estimés par Lavastre et al. (2010), on détermine un âge moyen apparent de 1.9 et 1.8 Ga pour l'eau de D#2 en mai et en août 2014 (Fig. 68 - b). Les temps de résidence calculés nécessaire à l'accumulation d'une telle quantité de  ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$  dans l'eau à partir des teneurs en U, Th, K et Li des roches étudiées, fournissent des âges nettement inférieurs (2 à 241 Ma). Ce calcul d'âge est propre aux roches étudiées du Dogger du bassin

parisien, les teneurs en U, Th, K et Li, des roches constituant l'aquifère de D#2 étant probablement différentes. Il est donc possible dans notre étude que la salinité ne soit pas reliée à la concentration de  $^4\text{He}$  établie par Lavastre et al. (2010) (même si les points de D#2 s'alignent sur la corrélation de Lavastre et al., 2010). Les eaux circuleraient ainsi sur des roches moins riches en  $\text{Cl}^-$ , mais productrices d'une quantité plus importante de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ . La salinité des eaux proviendrait alors de la dissolution de roches particulièrement riches en sel.

On peut donc conclure que la quantité d'hélium excédentaire et le  $R/R_a$  différent du rapport crustal moyen mesurés dans les eaux de D#2 peuvent être expliqués par la percolation d'eau météorique sur des roches aux concentrations en U, Th, K et Li similaires à celles analysées dans les carottes NP-1, et DR1-A. Une telle accumulation de  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  au sein d'un aquifère nécessite un hydrodynamisme et un temps de résidence plus ou moins long selon la lithologie prise en compte (2 à 241 Ma pour un hydrodynamisme de quelques centaines de millimètres au millimètre par an). L'hélium excédentaire n'implique donc pas nécessairement un flux crustal externe même si ce dernier ne peut être exclu.

La comparaison de la teneur en hélium et de la salinité des eaux de D#2 avec un aquifère du Dogger montre que la salinité n'est pas forcément dans notre cas d'étude un indicateur du temps de résidence et pourrait provenir de la circulation de l'eau sur des roches particulièrement riches en sel.



**Figure 68** – (a) Concentrations en  $^4\text{He}$  en fonction des concentrations en chlore de l'eau de différents aquifères sédimentaires du bassin de Paris (Dogger) : EST 322, MSE 101, EST 312 (1) & (2) (Lavastre et al., 2010) comparé aux valeurs de l'aquifère de D#2 en mai et en août 2014. (b) Age apparent des aquifères déterminé à partir de la lithologie et de la concentration en  $^4\text{He}$ , en fonction de la concentration en Cl (Lavastre et al., 2010). Comparaison avec l'aquifère de D#2. Les lignes pointillées rouge et verte représentent les valeurs de Cl en mai et en août 2014. L'intersection de ces lignes en pointillées avec la droite définie par la corrélation des points d'aquifères du dogger parisien définissent un âge apparent de résidence respectif de 1.9 Ga et 1.8 Ga pour l'eau de D#2 en mai 2014 et en août 2014.

## **V – 4. QUANTITE ET ORIGINE DE L’H<sub>2</sub>**

Dans cette section nous allons maintenant nous intéresser à la quantité et à l’origine du H<sub>2</sub> à la lumière de l’historique des données de complétion du puits ainsi que de l’étude de l’eau, des roches, et des gaz rares.

### **V – 4.1. RECAPITULATIF DE L’INTERPRETATION DE LA COMPOSITION ET DE L’ISOTOPIE DES GAZ RARES ET DU N<sub>2</sub> ASSOCIE AU H<sub>2</sub> DU GAZ DE TYPE 2**

Le H<sub>2</sub> présent dans les gaz issus de l’aquifère de D#2 est associé à du N<sub>2</sub> dont l’origine est (1) le métamorphisme de roches profondes, ou (2) la réaction d’anammox dans l’aquifère. Le H<sub>2</sub> est également associé à de l’hélium dont l’origine est estimée à 98.5 % radiogénique avec une possible contribution de gaz mantellique (1.5 % de l’hélium). Comme vu précédemment, il est possible que cet hélium radiogénique soit produit au moins en partie par les roches constituant de l’aquifère, sur un temps dépendant des lithologies impliquées. Les grandes quantités d’hélium radiogénique et d’azote observées dans les gaz de D#2 n’impliquent pas nécessairement de flux crustal profond. L’eau météorique percolant sur les lithologies présentes dans les forages étudiés (carotte de NP-1, DR1-A et les débris de forage de D#2) sur des échelles de temps géologiques peut être susceptibles de constituer la source des fluides échantillonnés à D#2. Les gaz radiogéniques (<sup>4</sup>He\*/<sup>40</sup>Ar\*) semblent indiquer une source de production de gaz radiogénique à basse température.

### **V – 4.2. RECAPITULATIF DE L’HISTORIQUE DES DONNEES DE COMPLETION DU Puits DE D#2 ET INTERPRETATIONS DES VARIATIONS DE H<sub>2</sub>**

L’historique des données de complétion du puits nous indique que suite à son forage, le puits de D#2 a produit une phase gaz, pendant plusieurs jours, constituée à 92 % de H<sub>2</sub>. Cette analyse (communication personnelle du propriétaire du puits) montre que le gaz contient également 5 % de N<sub>2</sub>, mais ne mentionne pas la quantité d’hélium, qui s’il était présent n’aurait pu être distingué du H<sub>2</sub> lors de l’analyse chromatographique. Nous ne possédons pas d’analyse plus poussée de ce gaz. Depuis le casing et la mise en place d’un plug (bouchon de ciment – à 316 m) situé entre la pile sédimentaire post-protérozoïque et le socle précambrien, le puits de D#2, perforé entre 307.5 m et 307 m de profondeur ainsi

qu'entre 309 m et 310 m, produit un aquifère situé dans carbonates pennsylvanien. Ce puits n'est pas produit régulièrement. Lors de la mise en production du puits, pour l'échantillonnage, il n'a pas été constaté d'arrivée massive de gaz libre, simplement un bullage associé à un flux d'eau.

Pour l'échantillonnage du gaz, un dispositif spécial a été mis en place en surface pour dégazer l'eau et accumuler le gaz à l'abri de l'atmosphère. Le gaz est constitué de H<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub>, d'He et de CH<sub>4</sub>. Les proportions de ces composés majoritaires ont varié au fil des campagnes. Les gaz rares contenus dans les gaz échantillonnés nous ont permis, grâce à un modèle thermodynamique intégré dans un calculateur, d'évaluer les concentrations en gaz de l'aquifère en équilibre avec le gaz échantillonné en surface.

Dans un premier temps, nous avons identifié deux types de gaz : (a) la phase gaz libre (gaz type 1) observée lors des premiers jours de forage, (b) la phase gaz observée dans l'eau de l'aquifère pennsylvanien produit par le puits de D#2. Dans un second temps, au sein de ce deuxième type de gaz associé à l'eau de D#2, nous avons observé de grandes différences de compositions moléculaires et isotopiques (principalement en CH<sub>4</sub>) en fonction du temps de production du puits. Nous avons donc défini un troisième type de gaz (c), celui du tubing, différent de celui de l'aquifère. Le tubing du puits de D#2 a un volume de 20.25 m<sup>3</sup> soit 20250 L. Suivant le débit d'eau à la sortie du puits de D#2 (imposé par le système en tête de puits), il faut environ deux jours pour drainer l'eau stagnant dans le tubing et produire l'eau de l'aquifère. On définit ainsi, finalement, trois types de gaz : le gaz de type 1, présent lors du forage initial du puits (avant mise en place d'un plug à la base de la pile sédimentaire), le gaz de type 2, associé à l'eau de l'aquifère pennsylvanien et le gaz de type 3 associé aux eaux stagnantes du tubing de D#2. Nos analyses complètent concerne les gaz de type 2 et 3. Il serait évidemment fondamental au Kansas d'accéder de nouveau à des gaz de type 1 et d'en faire une analyse détaillée.

#### **V – 4.3. DYNAMIQUE ET ORIGINE DU H<sub>2</sub> PRESENT DANS LE GAZ ISSU DES EAUX DU TUBING**

Le gaz de type 3 montre des teneurs plus importantes en H<sub>2</sub> et en CH<sub>4</sub> que le gaz type 2. Cette observation peut suggérer (1) une accumulation gravitaire de gaz légers dans l'eau du tubing, ou (2) une source de production de ces gaz dans le tubing. L'absence d'augmentation des teneurs en He (gaz rare léger et non réactif) dans les gaz associés à l'eau du tubing par

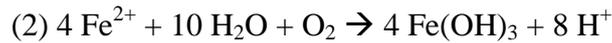
rapport au gaz associé à l'eau provenant de l'aquifère pennsylvanien, nous pousse à rejeter l'hypothèse (1) : le H<sub>2</sub> présent dans l'eau du tubing est donc généré dans le tubing, et le H<sub>2</sub> observé dans l'eau de l'aquifère est donc différent de ce dernier. Le δD et le δ<sup>13</sup>C du CH<sub>4</sub> suggèrent une production de méthane à partir du H<sub>2</sub> et du DIC par des microorganismes hydrogénotrophes dans les gaz de type (3). Les eaux du tubing montrent une diminution de la teneur en DIC de 90 % par rapport à l'aquifère suggérant ainsi soit une assimilation par les microorganismes, soit une précipitation (notamment avec du Fer : formation de sidérite ; Fe<sup>2+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> = FeCO<sub>3</sub>). Les valeurs du δ<sup>13</sup>C du DIC résiduel ne plaident pas en faveur de la précipitation de sidérite, ni d'une consommation biologique à première vue. Cependant de tels processus combinés, par exemple, à une petite production du CO<sub>2</sub> via l'activité de microorganismes pratiquant la méthyl-fermentation pourrait expliquer le δ<sup>13</sup>C du DIC observé dans les eaux du tubing. Toutefois, ne pouvant quantifier ces phénomènes, le δ<sup>13</sup>C du DIC ne nous apporte pas d'informations plus précises.

Le dihydrogène produit dans le tubing peut être attribué à plusieurs processus : (1) la fermentation de matière organique, ou (2) la corrosion du tubing.

La concentration en DOC dans les eaux du tubing est moins importante que celle dans l'aquifère. Cette observation pourrait indiquer une fermentation de la matière organique. Cette dernière pourrait être associée à une oxydation du Fe<sup>2+</sup> (Ma et al., 2016), les grandes quantités de Fe<sup>2+</sup> dissous dans l'eau du tubing suggèreraient alors que la réaction n'est pas totale. Une étude de la caractérisation du DOC ainsi que la détermination des concentrations de H<sub>2</sub> dans les eaux du tubing pourraient nous renseigner quant à la possibilité d'une telle réaction. La corrosion du tubing (Fe(0)) à basse température par une eau salée de faible teneur en sulfates a également été envisagée par Angino et al. (1984) et Goebel et al., (1984).

Les résultats obtenus nous poussent à proposer une production de H<sub>2</sub> abiotique à basse température par dissociation de la molécule d'eau. La dissociation serait catalysée par des composés dissous, comme par exemple de la matière organique et du Fe<sup>2+</sup>. Les conditions redox observées pendant l'échantillonnage des eaux de D#2 présentent de fortes variations suggérant que des réactions redox ont lieu dans le tubing. De plus, la présence de grande quantité de Fe<sup>2+</sup> dans l'eau, des proportions en H<sub>2</sub> plus fortes dans les gaz exsolvés au début de la campagne d'échantillonnage, et l'observation de précipités d'oxydes de fer suite au contact de l'eau avec l'atmosphère, nous poussent à imaginer que le Fe<sup>2+</sup> est impliqué dans la formation de H<sub>2</sub> dans le tubing. On considère les réactions suivantes :





Ces réactions sont en compétition et dépendent de la quantité d'O<sub>2</sub> disponible dans l'environnement considéré. La réaction (2) prend place en présence d'O<sub>2</sub> et n'amène pas à la formation de H<sub>2</sub>. Nous proposons le scénario suivant : (a) pendant les premiers temps d'échantillonnage, l'eau est rapidement en contact avec l'atmosphère, (b) l'oxygène de l'air induit la formation de Fe<sup>3+</sup>, (c) l'association du Fe<sup>3+</sup> avec la matière organique dans l'eau crée un complexe disponible pour catalyser la réaction (1) une fois que l'O<sub>2</sub> est consommé (Weber et al., 2006 ; Georgi et al., 2007 ; Niu et al., 2011).

Un travail approfondi sur la détermination des métabolismes des microorganismes présents, des molécules organiques constituant le DOC ainsi qu'un travail sur les gaz rares associés à l'eau stagnant dans le tubing de D#2 pourraient nous donner plus d'informations quant à l'origine du H<sub>2</sub> du tubing et des gaz associés.

#### **V – 4.4. SCENARIOS DE PROVENANCE DU H<sub>2</sub> ET DES GAZ ASSOCIES DES DIFFERENTS TYPES DE GAZ.**

Du dihydrogène est observé dans les gaz associés aux eaux de l'aquifère pennsylvanien (gaz de type 2) mais en plus faible proportion que dans les gaz associés à l'eau du tubing (gaz de type 3). Malgré des δD similaires, cela ne signifie pas que le H<sub>2</sub> est produit par un processus semblable dans les gaz de type 2 et 3. En revanche le δD informe sur la température probable du processus de production à l'œuvre (ici basse température) ou sur la réalisation d'une équilibration isotopique post-génétique. Le gaz de type 2, a été analysé de manière plus approfondie. En effet l'interprétation des compositions et de l'isotopie des analyses de gaz rares ont permis de mieux contraindre l'origine des gaz associés à l'H<sub>2</sub> dans l'aquifère.

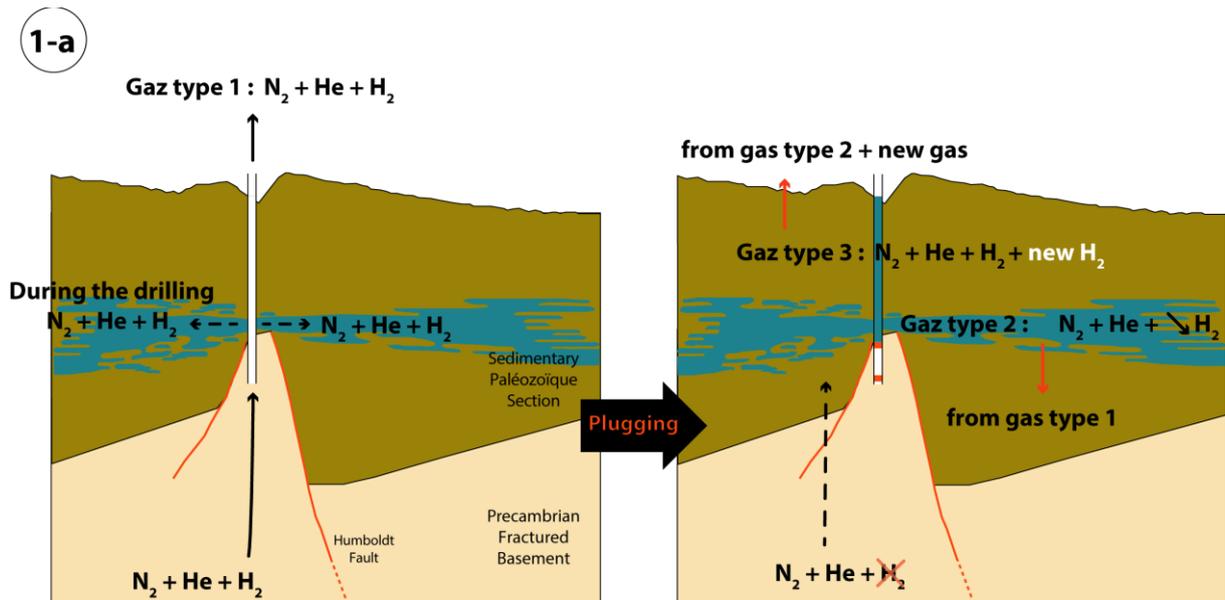
Depuis 2011, une diminution de la quantité de H<sub>2</sub> de 14 à 0.1 % est observée dans les échantillons de gaz à la sortie du puits de D#2. Les quantités d'He et de N<sub>2</sub> quant à elles ont augmenté relativement à celle de l'hydrogène dans la phase gaz. Les calculs réalisés dans la partie V-I (Tableau 15 & 16) à partir des échantillons D#2-5 de la mission de mai 2014 et D#2-8 de la mission d'août 2014, montrent des concentrations en H<sub>2</sub> respectives de  $4.9 \times 10^{-2}$  et  $2.6 \times 10^{-3}$  mol.m<sup>-3</sup> dans l'eau. On note donc dans l'eau de D#2 une diminution de la concentration en H<sub>2</sub> de 95 % de mai 2014 à août 2014. Les concentrations en He et N<sub>2</sub> dans

l'eau de D#2, contrairement aux teneurs relatives mesurées des gaz, sont en baisse de mai à août 2014, respectivement de 29 et 44 %. Cette diminution des concentrations en gaz se voit également sur le rapport  $V_g/V_l$  qui diminue. A première vue, l'aquifère réagit donc comme un réservoir et le temps de production/accumulation de l' $H_2$ , du  $N_2$  et de l' $He$  est certainement supérieur à l'échelle de temps de production du puits (de 2008 à 2013 donc supérieur à 5 ans).

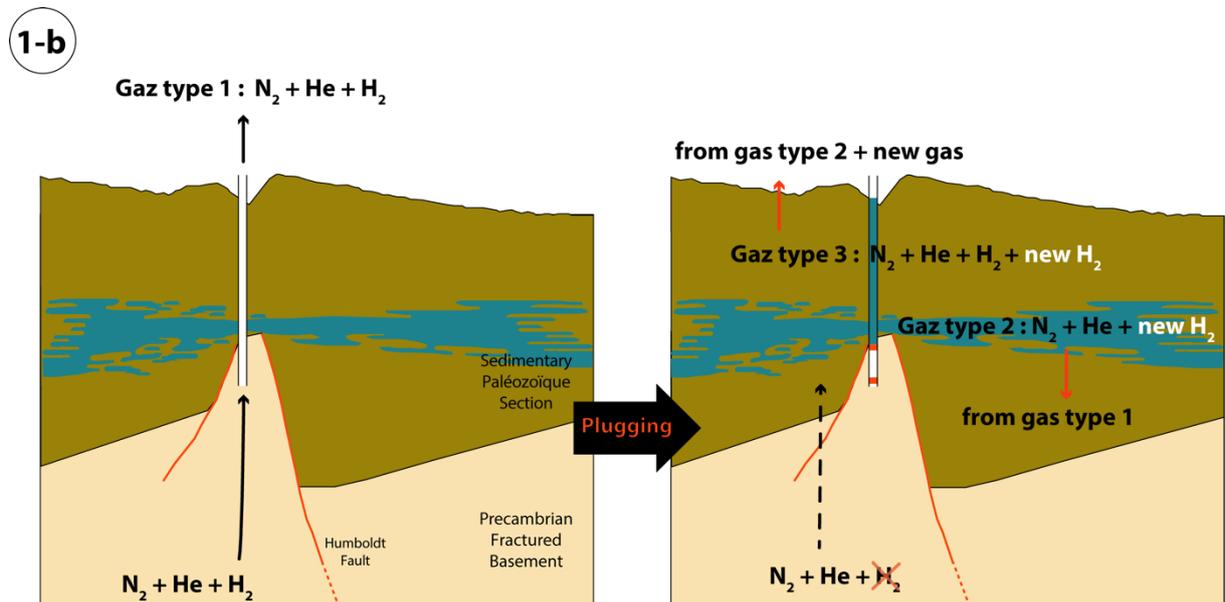
Une question essentielle se pose : le  $H_2$  mesuré dans l'aquifère est-il un vestige du gaz de type 1 ? Les différents scénarios qui peuvent expliquer l'association d' $He$ ,  $N_2$  et  $H_2$  dans les eaux météoriques salées de l'aquifère produit par D#2, sont présentées ci-dessous. Certains scénarios envisagent une origine commune entre le  $H_2$  présent dans les gaz de type 1 et 2 (scénario « a » - Fig. 69 et Fig. 71) et d'autre les différencient (scénario « b » - Fig. 70 et Fig. 72).

(1a) Le  $N_2$ , le  $He$  et le  $H_2$  sont produits dans le socle. Lors du forage, ces gaz sont libérés vers la surface et une partie de ces gaz se retrouve dissous dans l'aquifère pennsylvanien de D#2. Depuis la pose d'un bouchon entre le socle et la pile sédimentaire, il n'y a plus de communication directe entre l'aquifère sédimentaire et les fluides provenant du socle. Le  $N_2$  et le  $He$  continuent à s'accumuler dans l'aquifère par diffusion tandis que le  $H_2$ , réactif, est consommé partiellement avant d'atteindre l'aquifère sédimentaire. La quantité de  $H_2$  présent dans l'eau de D#2 est donc due à la combinaison d'un flux de gaz provenant du socle et d'une consommation de  $H_2$  dans l'aquifère ou sur le trajet entre le socle et l'aquifère. La quantité de  $H_2$  diminue plus l'on produit l'aquifère sédimentaire. Dans ce scénario, l' $He$ , le  $N_2$  et le  $H_2$  présents dans les gaz de type 2 sont issus du gaz de type 1. Ce scénario est schématisé Fig. 69.

(1b) Comme pour le scénario précédent, le  $N_2$ , l' $He$  et le  $H_2$  sont produits dans le socle. Lors du forage, ces gaz sont libérés vers la surface mais ne sont pas en contact avec l'aquifère pennsylvanien. Depuis la pose d'un bouchon entre le socle et la pile sédimentaire, nous n'avons plus accès au gaz de type 1 provenant du socle. Le  $N_2$  et le  $He$  s'accumulent dans l'aquifère sédimentaire par diffusion tandis que le  $H_2$ , réactif, est consommé et ne peut pas atteindre l'aquifère sédimentaire (à la différence du scénario précédent dans lequel cette consommation n'était que partielle). La quantité de  $H_2$  présent dans l'eau de D#2 est produite dans l'aquifère pennsylvanien. Elle diminue car la cinétique de production de  $H_2$  dans l'aquifère est plus petite que celle de l'extraction. Dans ce scénario,



**Figure 69** – Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l'He et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 1a, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2.



**Figure 70** - Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l'He et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 1b, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2.

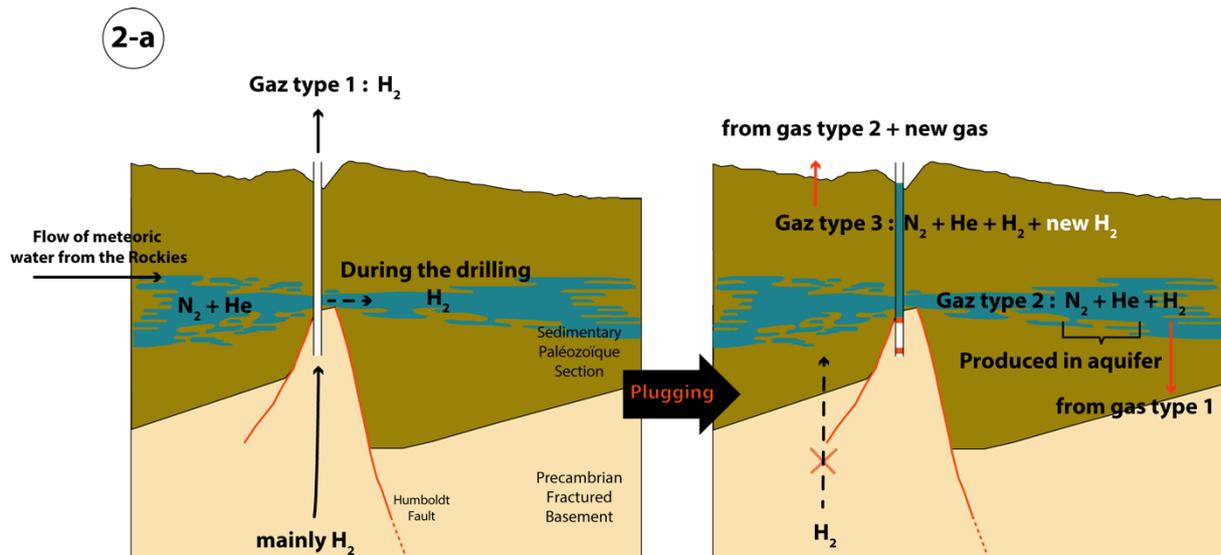


Figure 71 - Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l'He et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 2a, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2.

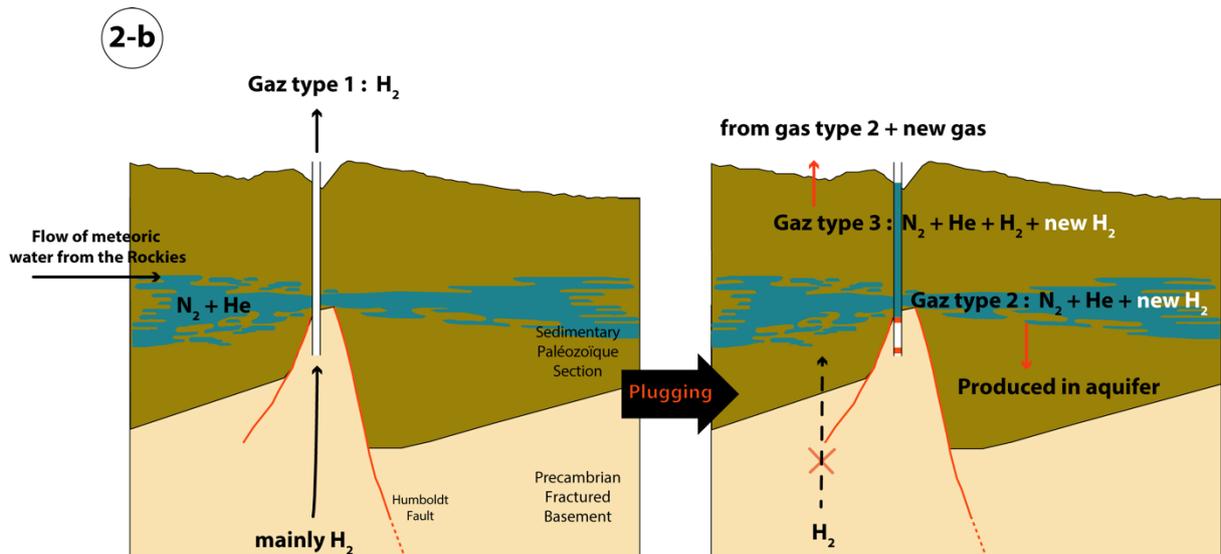


Figure 72 - Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l'He et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 2b, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2.

le He et le N<sub>2</sub> présents dans les gaz de type 2 sont issus du gaz de type 1 tandis que le H<sub>2</sub> des gaz de type 2 est néoformé dans l'aquifère pennsylvanien. Ce scénario est schématisé [Fig. 70](#).

(2a) Le N<sub>2</sub> et le He sont produit dans l'aquifère sédimentaire, par la percolation d'eau météorique provenant des Rocheuses, sur une échelle de temps géologique (2 à 240 Ma). L'H<sub>2</sub>, lui, provient du socle. Lors du forage, le H<sub>2</sub> est libéré vers la surface et une partie du H<sub>2</sub> se retrouve dissous dans l'aquifère pennsylvanien de D#2. Depuis la pose d'un plug dans le puits de D#2, le H<sub>2</sub> réactif ne peut plus atteindre l'aquifère sédimentaire pennsylvanien. La quantité de H<sub>2</sub>, présente dans l'eau de D#2 suite à la communication entre l'aquifère sédimentaire, diminue plus l'on produit l'aquifère sédimentaire. Le N<sub>2</sub> et le He présents dans les gaz de type 2 sont donc issus d'une production dans l'aquifère pennsylvanien et le H<sub>2</sub> est issu du gaz de type 1. Ce scénario est schématisé [Fig. 71](#).

(2b) Depuis la pose d'un plug dans le puits de D#2, le gaz de type 1 n'est plus accessible. Le N<sub>2</sub>, le He et le H<sub>2</sub> sont produits dans l'aquifère sédimentaire. Dans ce scénario, l'aquifère est un système fermé. Le N<sub>2</sub> et le He sont produits dans l'aquifère sédimentaire, par la percolation d'eau météorique provenant des Rocheuses, sur une échelle de temps géologique (2 à 240 Ma). Le H<sub>2</sub> est également produit dans l'aquifère. La diminution de la quantité de H<sub>2</sub> est liée à une cinétique de production de H<sub>2</sub> dans l'aquifère plus lente que l'extraction. Dans ce scénario, toutes les espèces des gaz de type 2 sont néoformées dans l'aquifère pennsylvanien. Ce scénario est schématisé [Fig. 72](#).

Dans tous les scénarios, les gaz réactifs produits dans le socle (type 1) sont isolés de l'aquifère pennsylvanien par une couche d'argile hématitique. Les argiles composant les horizons pennsylvaniens localisés au-dessus de la formation de Kansas City (contenant l'aquifère produit par D#2) constitueraient une roche couverture. Il faudrait alors imaginer que la couche d'argile hématitique ait des propriétés différentes des argiles pennsylvaniennes et soit perméable au N<sub>2</sub> et à l'He.

#### **V – 4.5. DYNAMIQUE ET ORIGINE DU H<sub>2</sub> DES GAZ DE TYPE 1 ET 2 SUIVANT LE SCENARIO DE PROVENANCE DES GAZ.**

Suivant le scénario de provenance des différents gaz, plusieurs hypothèses de synthèse de H<sub>2</sub> peuvent être envisagées. Nous allons donc revoir pour chaque scénario, les hypothèses mentionnées dans la section I - 3.4 qui pourraient expliquer la formation de H<sub>2</sub>.

Les scénarios 1a et 2a mentionnent la présence de deux H<sub>2</sub> : un premier issu du socle et un deuxième produit dans le tubing.

Les scénarios 1b et 2b suggèrent l'existence de trois H<sub>2</sub> : un H<sub>2</sub> provenant du socle, un H<sub>2</sub> produit dans l'aquifère et un autre produit dans le tubing.

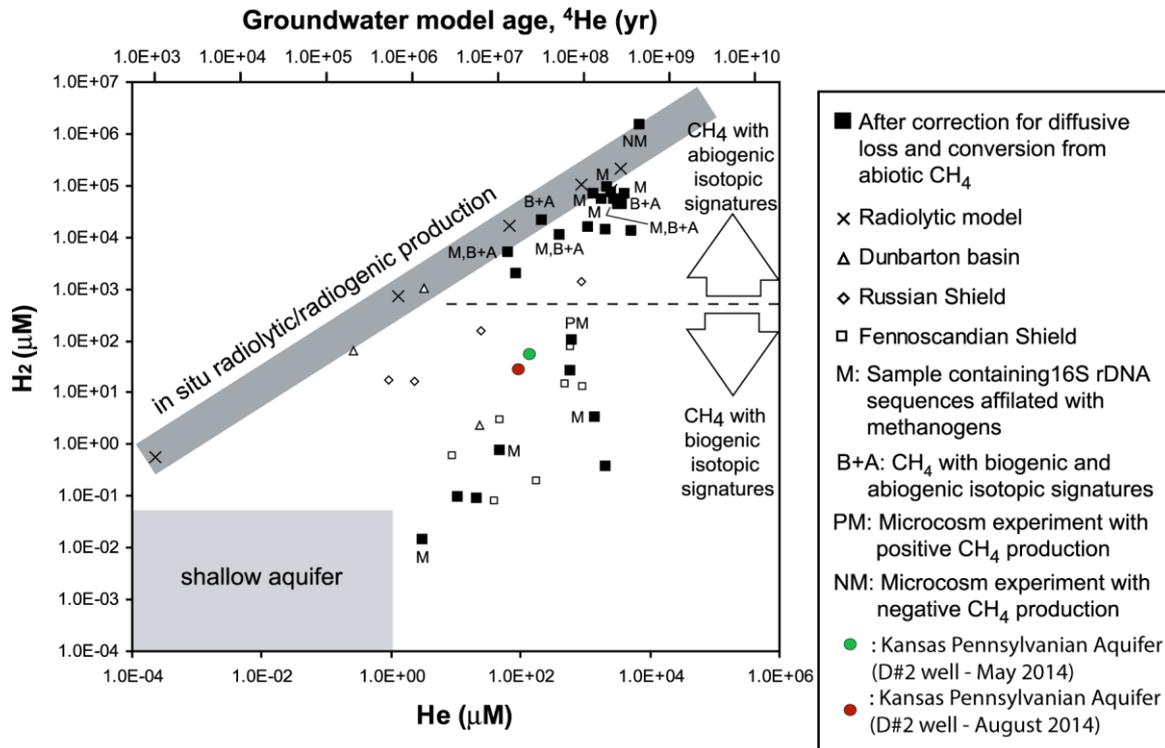
Le dihydrogène produit dans le socle (gaz de type 1 dans l'hypothèse 1b et 2b et gaz de type 1 et 2 dans l'hypothèse 1a et 2a) pourrait être issu de l'hydrolyse de l'eau via des processus de cataclase engendrés par le cisaillement de roches silicatées (de microseismicité) en présence d'eau et sous pression, par exemple le long de failles et de linéations (processus d'oxydation de surfaces minérales nouvellement formées) (Kita et al., 1982; Sugisaki et al., 1983; Sato et al. 1986). Cependant, au vu de la faible activité sismique régionale, nous écartons cette hypothèse.

Le H<sub>2</sub> provenant du socle (gaz de type 1 dans l'hypothèse 1b et 2b et gaz de type 1 et 2 dans l'hypothèse 1a et 2a) pourrait être d'origine mantellique. La composition et les rapports isotopiques des gaz rares soulignent la présence d'un hélium d'origine radiogénique (98.5 %) et la possible présence d'un hélium mantellique (1.5 %). La présence de He mantellique n'exclut donc pas (au moins partiellement) l'hypothèse d'un H<sub>2</sub> primordial (Lawrence et Taviani, 1988; Apps et van de Kamp, 1994). De plus, la présence de la faille Humboldt, faille profonde, à l'est du puits de D#2, ainsi que les cheminées de kimberlites dans les comtés de Riley et Marshall pourraient constituer des chemins préférentiels de migration de gaz mantellique. Le rapport <sup>3</sup>He/CO<sub>2</sub>, des gaz de D#2 ne suggère pas de contribution mantellique mais ceci peut être le résultat de la réactivité du CO<sub>2</sub>. Des études plus poussées sur une potentielle carbonatation des roches et l'étude d'inclusions fluides pourraient nous donner plus d'information quant à la présence d'un flux mantellique potentiellement porteur de H<sub>2</sub> dans le socle.

Le H<sub>2</sub> provenant du socle (gaz de type 1 dans l'hypothèse 1b et 2b et gaz de type 1 et 2 dans l'hypothèse 1a et 2a) et le H<sub>2</sub> de l'aquifère (gaz de type 2 dans le scénario 2b) pourraient être issus de la radiolyse de la molécule d'eau (Lin et al., 2005). Au vu de la quantité de gaz

rare radiogéniques dans l'eau ( $^{40}\text{Ar}$  et  $^4\text{He}$ ), il est possible que le  $\text{H}_2$  soit produit par radiolyse de la molécule d'eau. Tout comme les gaz radiogéniques, ce  $\text{H}_2$  pourrait alors être produit directement dans l'aquifère sur une échelle de temps géologique (gaz de type 2 dans le scénario 2b) ou provenir d'un flux crustal régional. Dans les deux cas, les concentrations en He et en  $\text{H}_2$  calculées dans l'eau de l'aquifère produit par D#2 ne correspondent pas aux concentrations calculées associée à une production de  $\text{H}_2$  radiolytique et radiogénique déterminée par Lin et al. (2005) (Fig.69). Ces gaz sont associés à du méthane produit de manière biologique ( $\delta\text{D}$  et le  $\delta^{13}\text{C}$  correspondant à des métabolismes pratiquant la métyl-fermentation) tout comme ceux étudiés par Lin et al. (2005). Il est possible que les taux de production radiolytique et radiogénique déterminé par Lin et al. (2005) soient propre aux roches correspondant à son cas d'étude (Caroline du Sud, bouclier scandinave et bouclier russe). On remarque d'ailleurs que la plupart des points de Lin et al. (2005) ne correspondent pas à la production de  $\text{H}_2$  radiolytique annoncée avant l'application d'une correction de perte de  $\text{H}_2$  par diffusion et par formation de méthane. Le taux de production de  $\text{H}_2$  radiolytique au Kansas pourrait être différent. De plus, on note la présence d'une grande quantité de roches granitiques dans le socle précambrien du nord-est du Kansas et la présence de nombreux horizons de lignite au sein des formations pennsylvaniennes. Ces formations, susceptibles de contenir de fortes concentrations en U, Th, K, pourraient engendrer la radioactivité à l'origine de la lyse de la molécule d'eau (voir Annexe 2). L'hypothèse de formation de  $\text{H}_2$  via radiolyse de la molécule d'eau ne peut donc pas être écartée.

La présence dans le sous-sol de nombreuses roches portant du  $\text{Fe}^{2+}$  (gabbro, trachy-basaltes), corrélée à l'observation d'un phénomène d'oxydation secondaire important dans les roches du socle précambrien va dans le sens d'un  $\text{H}_2$  produit par réaction de l'eau sur des roches riches en fer en profondeur. Une hydrolyse de l'eau par oxydation de Fe (II) prendrait place suite à la percolation d'eau sur les roches basiques du socle, expliquant la présence de  $\text{H}_2$  dans le sous-sol. L'hydrologie régionale est compatible avec cette hypothèse : l'eau coule sur de longues distances dans cette région, avec une circulation vers l'est. En estimant une recharge dans les Rocheuses, et l'infiltration de ces eaux dans le socle précambrien, l'eau percolerait sur et à travers les roches riches en Fe dans le MRS (Jorgensen et al., 1993;



**Figure 73** - Concentrations en  $H_2$  et en  $He$  mesurées dans les eaux de divers environnements intracratoniques (repris de Lin et al., 2005). Les carrés noirs représentent les concentrations en  $H_2$  et en  $He$  avec ou sans correction lié à la perte par diffusion et/ou par conversion en  $CH_4$  via une synthèse abiotique (Lin et al., 2005) ; Losange : terrain russe (Vovk, 1987) ; Cercle : terrain Fennoscandien (Haveman & Pedersen, 1999) ; Triangle : bassin de Dunbarton, Caroline du Sud, USA (Marine, 1979) ; Croix : prédiction du modèle radiolytique et radiogénique de Lin et al. (2005). NM : production de  $CH_4$  négative lors de la culture de microorganismes hydrogénéotrophe (Lin et al., 2005) ; PM : production de  $CH_4$  positive lors de la culture de microorganismes hydrogénéotrophe (Lin et al., 2005) ; M : présence de séquence d'ARN<sub>r</sub> 16S affilié à des organismes méthanogènes (Ward et al., 2004) ; B+A : échantillons présentant des signatures biotique et abiotique du  $CH_4$  (Ward et al., 2004) ; cercle vert : eau du puits de D#2 en mai 2014 calculé à partir de la composition en gaz rares de la phase gaz en équilibre avec l'eau à 1bar et 20°C, Kansas, USA ; cercle rouge : eau du puits de D#2 en août 2014 calculé ; Zone carré gris claire : donnée de l'aquifère peu profond (Lovley & Goodwin, 1988) sont figurés pour comparaison. La gamme de la concentration de  $H_2$  prédit par le modèle pour une composition de roche de type crustal correspondant à la concentration de  $He$  observé est indiquée par la zone grise rectangulaire grise foncée. Les âges des eaux souterraines utilisés pour le calcul sont  $10^2$ ,  $10^6$ ,  $10^7$ , et  $10^8$  an (de la formation la moins profondes de Transvaal à la formation la plus profonde du Supergroup Witwatersrand inférieur) sur la base des analyses des gaz rares (Lippmann et al, 2003).

Musgrove & Banner, 1993; Macfarlane, 2000). Cette hypothèse est valable pour le dihydrogène observé dans le gaz de type 1 mais ne peut pas expliquer le  $H_2$  néoformé dans l'aquifère du gaz de type 2 dans les scénarios 1b et 2b.

La maturation thermique de roches contenant de la matière organique dans de socle précambrien peut éventuellement produire du H<sub>2</sub> (Boone et al, 1989). Même si au premier abord, la matière organique dans les roches du sous-sol cristallin n'est pas abondante (Newell et al., 2007), cette hypothèse ne peut pas être écartée.

Une autre possibilité est la formation de H<sub>2</sub> à partir de la dégradation biologique de matière organique (Boone et al, 1989). Cette dernière est présente sous forme de DOC dans l'eau de D#2 et de nombreux horizons de lignites dans les formations pennsylvaniennes qui constituent la majorité de la colonne sédimentaire. L'hydrogène serait ainsi néoformé dans l'aquifère dans les scénarios 1b et 2b. Le méthane associé aux eaux de l'aquifère pennsylvanien est issu de fermentation acétoclastique (à partir d'acétate). De plus dans le scénario 2b, le N<sub>2</sub> également produit dans l'aquifère, proviendrait de l'activité de microorganisme pratiquant la réaction d'anammox. La présence d'un consortium de microorganismes fermentaire pourrait donc expliquer le N<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub> dans les gaz de type 2.

La concentration de H<sub>2</sub> est un intermédiaire clé dans la dégradation anaérobie de la matière organique, c'est un indicateur important de l'état bioénergétique des écosystèmes microbiens anaérobies (Schink et al., 1997 ; Hoehler et al., 1998). Une étude récente montre des concentrations en H<sub>2</sub> comprises entre ~ 1 à ~ 500 mM dans des sédiments océaniques riches en lignites, inférieurs à 1,5 km sous le fond océanique (Inagaki et al., 2015). Inagaki et al. (2015) suggèrent que ces concentrations élevées en H<sub>2</sub> résultent de l'activité ralentie d'un consortium de microorganismes : la faible rotation du H<sub>2</sub>, des producteurs formant le substrat à ceux l'absorbant, génèrerait un temps de séjour important et une accumulation du H<sub>2</sub> dans l'eau interstitielle des sédiments. Ces substrats pourraient être générés à partir de lignites, de la nécromasse des microorganismes et/ou de matière organique adsorbée. Inagaki et al. (2015) invoquent également la possibilité que la dégradation chimique de la matière organique récalcitrante des lignites se situant dans des strates plus profondes et plus chaudes approvisionne en substrat les microorganismes producteurs de H<sub>2</sub>. Les auteurs soutiennent que malgré les fortes concentrations en H<sub>2</sub>, certaines réactions organotrophes impliquant de la dégradation de matière organique et l'utilisation de cette dernière sont susceptibles d'être thermodynamiquement favorable, ce qui expliquerait la présence de populations microbiennes vivantes et actives.

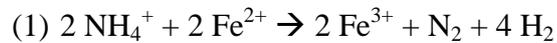
Une étude de la quantité des espèces formant ce DOC permettrait de calculer, la viabilité des réactions de fermentation (delta G) et la quantité de H<sub>2</sub> pouvant potentiellement encore être produit.

La confrontation de l'étude des gaz et de l'eau du puits de D#2 avec l'étude des roches du socle précambrien, nous a donc permis de déterminer plusieurs scénarios expliquant l'association de gaz observée lors du forage du puits de D#2 (gaz de type 1), puis dans l'eau de l'aquifère sédimentaire pennsylvanien produit par D#2 (gaz de type 2). Le H<sub>2</sub> observé dans le puits de D#2, suivant les différents scénarios, pourrait avoir plusieurs origines. Aucune des origines mentionnées ne peut être évincée.

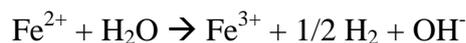
Le gaz de type 1, montrant des teneurs importantes en H<sub>2</sub> (82%), n'a pas pu être étudié en détail ; cependant la composition de ce gaz ressemble fortement à la composition du gaz présent sur le forage de Barakébougou, au Mali (Annexe 1). L'échantillon de gaz du Mali présente une teneur en H<sub>2</sub> de 98.5 % associée à gaz rares possédant des compositions isotopiques caractéristiques de source crustale (<sup>36</sup>Ar/<sup>40</sup>Ar ~ 390, <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ~ 7.1 × 10<sup>-8</sup>). Cette observation suggère donc une génération de H<sub>2</sub> crustale.

La corrélation des teneurs en <sup>4</sup>He et en N<sub>2</sub> non atmosphérique dans les gaz de l'aquifère, l'étude de la composition isotopique en azote des roches du socle et la similarité du gaz de type 1 avec celui observé au Mali, nous poussent donc à favoriser le scénario 1a ou 1b. Dans ces scénarios, nous penchons en faveur de la génération de H<sub>2</sub> du socle via radiolyse et/ou hydrolyse de l'eau sur des roches granitiques ou riches en Fe<sup>2+</sup>. Dans le scénario 1b, nous attribuons le H<sub>2</sub> formé dans l'aquifère à la fermentation de matière organique par des microorganismes.

L'association fréquente de N<sub>2</sub> au niveau des résurgences de H<sub>2</sub> continental se situant à proximité de roches riche en Fe<sup>2+</sup> nous a poussé à envisager deux nouvelles réactions impliquant de l'ammonium et du fer :



et



Des calculs thermodynamiques ont été initiées (Annexe 5) et donneront lieu à de futures expériences en autoclaves à partir de poudre minérale.

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à comprendre l'origine du H<sub>2</sub> dans les environnements intracratoniques et plus particulièrement au Kansas. Pour cela, nous avons cherché à caractériser le H<sub>2</sub> observé au niveau d'un puits de forage produisant un aquifère artésien. L'étude des gaz et de l'eau associée au H<sub>2</sub> ainsi que l'étude de carottes de forage se situant à proximité du puits nous ont permis de contraindre l'origine des différents gaz, de discuter de leur association et de leurs potentiels mécanismes de formation.

Même si elle montre la présence notable de H<sub>2</sub> dans le sol, les études de gaz de surface au Kansas ne montrent ni structures, ni teneurs comparables à celles observées en Russie et en Caroline du Nord par exemple.

Les données de forage du puits de D#2 nous ont permis de reconstruire un log stratigraphique figurant les lithologies traversées par le forage. Le puits de D#2 de 420 m de profondeur atteint le socle précambrien sur ses 72 derniers mètres. La pile sédimentaire paléozoïque traversée est essentiellement d'âge pennsylvanien. Elle est composée principalement d'argiles dans la partie supérieure et de carbonates dans la partie inférieure. Les horizons de lignite sont nombreux. Sous les sédiments pennsylvaniens, une couche d'argile hématitique d'âge supposé Silurien/Devonien de 23m d'épaisseur isole le socle précambrien des sédiments pennsylvaniens. Le puits de D#2 produit un aquifère artésien localisé dans les couches pennsylvaniennes reposant sur l'argile hématitique. Un bouchon de ciment est présent à 316 m de profondeur et a isolé, après forage, le socle précambrien du tubing de D#2.

Lors du forage de ce puits, un gaz composé à 92 % de H<sub>2</sub> a été échantillonné par le propriétaire du puits qui ressemble fortement au gaz produit par la compagnie PETROMA au Mali comportant plus de 98% de H<sub>2</sub>. Depuis la mise en place du casing et du bouchon de ciment, le puits de D#2 produit une eau dont les gaz majeurs sont le N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.

L'eau, d'origine météorique avec un système de recharge supposé dans les Montagnes Rocheuses, présente de fortes concentrations en Fe<sup>2+</sup> et un pH neutre, et donc des caractéristiques différentes des eaux associées à un dégazage de H<sub>2</sub> dans les contextes ophiolitiques. Ce système hydrodynamique est en tout état de cause plus récent que la

formation des Montagnes Rocheuses à la fin du Crétacé. La salinité, une fois et demie supérieure à celle d'une eau de mer suggère un temps de résidence important ou la dissolution d'évaporites. On note la présence de carbone organique et inorganique dissous dans l'eau de l'aquifère sédimentaire pennsylvanien.

L'étude des fluides, prélevés lors de trois missions d'échantillonnage, a montré une diminution drastique de la teneur en  $H_2$  dans les gaz associés à l'eau de l'aquifère. En revanche, d'une mission d'échantillonnage à l'autre, de légères augmentations des teneurs en  $H_2$  ont été observées dans l'eau stagnante du tubing, suggérant un mécanisme de production de  $H_2$  dans le tubing. Trois types de  $H_2$  ont donc été identifiés : le premier lors du forage, le deuxième dans l'eau de l'aquifère pennsylvanien et le troisième dans le tubing du puits de D#2.

L'accès aux fluides du socle ayant été condamné, nous n'en connaissons sa nature qu'à travers l'analyse initiale des composés majeurs (pas d'analyses isotopiques ou gaz rares disponible). Une telle étude devra être faite dans le futur. L'étude des gaz rares du socle malien produit par le puits de Barakébougou, riche en  $H_2$ , montre quant à lui une composante crustale importante (isotopie de l'argon et de l'hélium).

L'étude des gaz de l'aquifère après plugging a permis de déterminer que :

- Le  $H_2$  présent dans l'aquifère de D#2 possède l'un des  $\delta D$  les plus négatifs mesurés tout comme ceux présents dans les contextes ophiolitiques et hydrothermaux de basse température (< à  $150^\circ C$ ).
- Les gaz rares de l'eau de l'aquifère pennsylvanien illustrent un mélange entre deux pôles : atmosphérique et crustal.
- L'étude des gaz associés au  $H_2$  dans l'aquifère montre que plus de 80 % du  $N_2$  total n'est pas d'origine atmosphérique. Une origine via des microorganismes pratiquant la réaction d'anammox notamment via la réduction d'oxydes de fer au sein de l'aquifère a été envisagée. L'étude de roches du socle précambrien échantillonnées par des carottes de forages situés à proximité du puits de D#2 montre qu'une origine métamorphique du  $N_2$  est une autre hypothèse possible. Cette dernière est privilégiée puisque l'on observe une corrélation claire entre  $N_2$  et le  $^4He$  (ce dernier étant principalement produit par la croûte continentale).
- L'hélium également présent en quantité importante présente une composition isotopique légèrement supérieure à la composition crustale moyenne. Une faible

contribution mantellique (1.5%) ou des lithologies riches en  ${}^6\text{Li}$  pourraient expliquer cet enrichissement en  ${}^3\text{He}$ , mais de manière générale, l'He est d'origine radiogénique. L'étude des roches du socle précambrien et de roches sédimentaires a montré que la quantité d'hélium radiogénique présent dans l'eau peut être produit dans l'aquifère pennsylvanien ou peut provenir d'un flux crustal régional.

- Les gaz rares radiogéniques ( ${}^4\text{He}^*/{}^{40}\text{Ar}^*$ ) suggèrent une production à basse température de ces gaz.
- Le méthane, en revanche, apparait comme le résultat d'une activité biologique et pourrait être produit directement dans l'aquifère de la pile sédimentaire.

L'étude des roches montre que le socle contient des roches volcaniques et magmatiques riches en  $\text{Fe}^{2+}$  (gabbro, trachy-basalte) ainsi que des roches granitiques présentant des teneurs importantes en U, Th et K. Les roches du socle précambrien étudiées présentent des fractures naturelles, des veines de dissolution/précipitation et des figures d'oxydations de fer secondaires qui suggèrent une circulation de fluides.

Suivant les trois types de dihydrogènes et les gaz qui leur sont associés, différents scénarios ont été proposés. A ce stade, aucune des hypothèses de formation de  $\text{H}_2$  ne peut être écartée. Certaines peuvent être privilégiées.

Malgré les nombreuses hypothèses de production de  $\text{H}_2$  proposées, le fer semble être un élément associé à chacun des types de dihydrogènes. Une production de  $\text{H}_2$  par hydrolyse de l'eau liée à l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  présent dans les roches riches en fer (comme les gabbros du MRS) et/ou du  $\text{Fe}^{2+}$  dissous dans l'aquifère précambrien fracturé est donc l'hypothèse favorisée pour expliquer les gaz observés lors du forage de D#2. L'oxydation a pu avoir lieu directement dans les roches riches en fer mais elle a aussi pu avoir lieu après une migration des eaux riches en  $\text{Fe}^{2+}$  dissous par hydrodynamisme régional. Ce mode de génération de  $\text{H}_2$  par oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  pourrait également être combiné à une radiolyse de l'eau liée à la radioactivité de la croûte continentale épaisse sous-jacente à la zone d'étude.

Un processus, biotique ou abiotique, impliquant de l'ammonium et du  $\text{Fe}^{3+}$  est quant à lui envisageable pour expliquer la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$ , de  $\text{H}_2$  et de  $\text{N}_2$  dans l'eau de l'aquifère.

L'analyse a montré que le  $\text{H}_2$  présent dans le socle du Kansas précambrien du Kansas semble comparable en tous points au gaz malien mentionné en [Annexe 1](#), suggérant de fait

une origine crustale. Une des principales perspectives à ce travail serait d'échantillonner et d'étudier le gaz provenant du socle lors du forage de nouveaux puits.

Un des résultats importants de ce travail est d'avoir pu mettre en évidence les processus de réactivité du  $H_2$  dans la pile sédimentaire et/ou dans le forage mais aussi les processus de génération de  $H_2$  dans les sédiments et/ou le forage lié à la mobilité du  $Fe^{2+}$  dissous capable de migrer avec l'eau.

Une étude spatiale de l'aquifère avec un échantillonnage des fluides se situant plus proche de la recharge (sur le trajet effectué par l'eau météorique des rocheuses vers le puits, potentiellement dans la même formation) nous permettrait de déterminer si l'He et le  $N_2$  sont produits ou non dans l'aquifère.

L'étude des métabolismes des microorganismes présents dans l'aquifère ainsi que la détermination des concentrations des différentes molécules organiques constituant le DOC pourraient nous informer sur une possible production de  $H_2$  fermentaire dans la pile sédimentaire.

Divers travaux expérimentaux concernant la génération de  $H_2$  par interactions eau/roche à partir des roches présentes dans la croûte continentale sont envisagés. En particulier, la réalisation d'expériences d'interactions fluides/roches en autoclave (via tube en or) impliquant dans un premier temps du  $Fe^{2+}$  et du  $NH_4^+$  et dans un deuxième temps du  $Fe_2O_3$  et du  $NH_4^+$  est envisagée afin de déterminer la faisabilité de production de  $N_2$  et de  $H_2$  de telles réactions.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

### Bibliographie – Chapitre I

- Abrajano, T. A., N. C. Sturchio, J. K. Bohlke, G. L. Lyon, R. J. Poreda, and C. M. Stevens. 1988. "Methane-Hydrogen Gas Seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or Shallow Origin?" *Chemical Geology* 71 (1–3): 211–22. doi:10.1016/0009-2541(88)90116-7.
- Abrajano, T. A., N. C. Sturchio, B. M. Kennedy, G. L. Lyon, K. Muehlenbachs, and J. K. Bohlke. 1990. "Geochemistry of Reduced Gas Related to Serpentinization of the Zambales Ophiolite, Philippines." *Applied Geochemistry* 5 (5–6): 625–30. doi:10.1016/0883-2927(90)90060-I.
- Agocs, W.B. 1959. "Comparison of Basement Depths from Aeromagnetism and Wells along the Northern Border of Kansas." *Kansas Geological Survey*.
- Angino, E. E., R. M. Jr. Coveney, E. D. Goebel, E. J. Zeller, and G. A. M Dreschhoff. 1984. "Hydrogen and Nitrogen - Origin Distribution and Abundance a Followup." *Oil & Gas Journal*.
- Angino, E. E., E. J. Zeller, G. A. M Dreschhoff, E. D. Goebel, and R. M. Jr. Coveney. 1988. "Anomalous Hydrogen Soil Gas Concentrations; Relation to Kansas Gravity, Magnetic, and Structural Anomalies." *Geological Society of America, Abstracts with Programs* 20 (2): 90.
- Angino, E. E., E. J. Zeller, G. A. M Dreschhoff, E. D. Goebel, and R. M. Jr. Coveney. 1990. "Spatial Distribution of Hydrogen in Soil Gas in Central Kansas USA." *Theophrastus Publishers*, 533.
- Apps, J. A., and P. C. Van de Kamp. 1994. "Energy Gases of Abiogenic Origin in the Earth's Crust." In *The Future of Energy Gases*. United States Geological Survey.
- Bach, W. & Edwards, K. J. 2003. Iron and sulfide oxidation within the basaltic ocean crust: implications for chemolithoautotrophic microbial biomass production. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3871–3887.
- Bach, W., H. Paulick, C. J. Garrido, B. Ildefonse, W. P. Meurer, and S. E. Humphris. 2006. "Unraveling the Sequence of Serpentinization Reactions: Petrography, Mineral Chemistry, and Petrophysics of Serpentinites from MAR 15°N (ODP Leg 209, Site 1274)." *Geophysical Research Letters* 33 (13): 4–7. doi:10.1029/2006GL025681.
- Barnes, I., J. R. O'neil, and J. J. Trescases. 1978. "Present Day Serpentinization in New-Caledonia, Oman and Yugoslavia." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 144–45. doi:10.1016/0016-7037(78)90225-9.
- Bickford, M. E., and R. D. Lewis. 1979. "U-Pb Geochronology of Exposed Basement Rocks in Oklahoma." *Bulletin of the Geological Society of America* 90 (6): 540–44. doi:10.1130/0016-7606(1979)90<540:UGOEBR>2.0.CO;2.
- Bjerg, P.L., R. Jakobsen, H. Bay, M. Rasmussen, H. J. Albrechtsen, and T. H. Christensen. 1997. "Effects of Sampling Well Construction on H<sub>2</sub> Measurements Made for Characterization of Redox Conditions in a Contaminated Aquifer." *Environmental Science and Technology* 31 (10): 3029–31. doi:10.1021/es9703990.
- Bjornstad, B. N., J. P. McKinley, T. O. Stevens, S.A. Rawson, J. K. Fredrickson, and P.E. Long. 1994. "Generation of Hydrogen Gas as a Result of Drilling within the Saturated Zone." *Ground Water Monit. Rem.* doi:10.1111/j.1745-6592.1994.tb00492.x.
- Bjornstad, B. N., T. O. Stevens, J. K. Fredrickson, J. P. McKinley, S. A. Rawson, and P. E. Long. 1994. *Generation of Hydrogen Gas as a Result of Percussion Drilling within an*

- Unconfined Aquifer, South-Central Washington.*  
[http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti\\_id=10162546](http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=10162546).
- Blank, J. G., S. J. Green, D. Blake, J. W. Valley, N. T. Kita, A. Treiman, and P. F. Dobson. 2009. "An Alkaline Spring System within the Del Puerto Ophiolite (California, USA): A Mars Analog Site." *Planetary and Space Science* 57 (5–6): 533–40. doi:10.1016/j.pss.2008.11.018.
- Bogdanov, Y. A. 1995. "A Study of the Hydrothermal Field at 14°45'N on the Mid-Atlantic Ridge Using the Mir Submersibles." *BRIDGE Newsletter*, no. 9: pp.9-13.
- Boone, D. R., R. L. Johnson, and Y. Liu. 1989. "Diffusion of the Interspecies Electron Carriers H<sub>2</sub> and Formate in Methanogenic Ecosystems and Its Implications in the Measurement of Km for H<sub>2</sub> or Formate Uptake." *Applied and Environmental Microbiology* 55 (7): 1735–41. doi:0099-2240/89/071735-07\$02.00/0.
- Boschetti, T., and L. Toscani. 2008. "Springs and Streams of the Taro-Ceno Valleys (Northern Apennine, Italy): Reaction Path Modeling of Waters Interacting with Serpentinized Ultramafic Rocks." *Chemical Geology* 257 (1–2). Elsevier B.V.: 76–91. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.017.
- Bottinga, Y. 1969. "Calculated Fractionation Factors for Carbon and Hydrogen Isotope Exchange in the System." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (1): 49–64. doi:10.1016/0016-7037(69)90092-1.
- Boulart, C., V. Chavagnac, C. Monnin, A. Delacour, and G. Hoareau. 2013. "Archimer Differences in Gas Venting from Ultramafic-Hosted Warm Springs : The Example of Oman and Voltri Ophiolites." *Ophioliti* 38 (2): 143–56.
- Brookins, D. G. 1970. "Minerals from Riley County, Kansas Kimberlites; Additional Species." *Kansas Academy of Science*, no. 73.
- Brookins, D. G. 1970. "The Kimberlites of Riley County, Kansas." *Kansas Geological Survey, Bulletin*.
- Bruni, J., M. Canepa, G. Chiodini, R. Cioni, F. Cipolli, A. Longinelli, L. Marini, G. Ottonello, and M. V. Zuccolini. 2002. "Irreversible Water – Rock Mass Transfer Accompanying the Generation of the Neutral , Mg – HCO<sub>3</sub> and High-pH , Ca – OH Spring Waters of the Genova Province , Italy." *Applied Geochemistry* 17 (4): 455–74. doi:10.1016/S0883-2927(01)00113-5.
- Canfield, D. E., Rosing, M. T. & Bjerrum, C. 2006. Early anaerobic metabolisms. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 361, 1819–1836.
- Cannat, M. 1996. "How Thick Is the Magmatic Crust at Slow Spreading Oceanic Ridges ?" *Journal of Geophysical Research* 101: 2847–57.
- Cannat, M., D. Bideau, and H. Bougault. 1992. "Serpentinized Peridotites and Gabbros in the Mid-Atlantic Ridge Axial Valley at 15°37'N and 16°52'N." *Earth and Planetary Science Letters* 109 (1–2): 87–106. doi:10.1016/0012-821X(92)90076-8.
- Cannat, M., C. Mével, M. Maia, C. Deplus, C. Durand, P. Gente, P. Agrinier, et al. 1995. "Thin Crust, Ultramafic Exposures, and Rugged Faulting Patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°-24°N)." *Geology* 23 (1): 49–52. doi:10.1130/0091-7613(1995)023<0049:TCUEAR>2.3.CO;2.
- Cannat, M., Fontaine, F. & Escartin, J. 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges. *AGU Geophys. Monogr. Ser.* 188, 241–264.
- Charlou, J. L., H. Bougault, Y. Fouquet, J. P. Donval, Eric Douville, J. Radford-knoery, M. Aballea, et al. 1996. "Methane Degassing, Hydrothermal Activity and Serpentinization between the Fifteen Twenty Fracture Zone Area and the Azores Triple Junction Area (Mid-Atlantic Ridge)." *Journal of Conference Abstracts* 1 (2): 771–72.

- Charlou, J. L., and J. Donval. 1993. "Hydrothermal Methane Venting between 12-Degrees-N and 26-Degrees-N Along the Mid-Atlantic Ridge." *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 98 (B6): 9625–42. doi:10.1029/92JB02047.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, and N. Holm. 2002. "Geochemistry of High H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Vent Fluids Issuing from Ultramafic Rocks at the Rainbow Hydrothermal Field (36°14'N, MAR)." *Chemical Geology* 191 (4): 345–59. doi:10.1016/S0009-2541(02)00134-1.
- Chavagnac, V., G. Ceuleneer, C. Monnin, B. Lansac, G. Hoareau, and C. Boulart. 2013. "Mineralogical Assemblages Forming at Hyperalkaline Warm Springs Hosted on Ultramafic Rocks: A Case Study of Oman and Ligurian Ophiolites." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14 (7): 2474–95. doi:10.1002/ggge.20146.
- Chavagnac, V., C. Monnin, G. Ceuleneer, C. Boulart, and G. Hoareau. 2013. "Characterization of Hyperalkaline Fluids Produced by Low-Temperature Serpentinization of Mantle Peridotites in the Oman and Ligurian Ophiolites." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14 (7): 2496–2522. doi:10.1002/ggge.20147.
- Cipolli, F., B. Gambardella, L. Marini, G. Ottonello, and M. V. Zuccolini. 2004. "Geochemistry of High-pH Waters from Serpentinites of the Gruppo Di Voltri (Genova, Italy) and Reaction Path Modeling of CO<sub>2</sub> Sequestration in Serpentinite Aquifers." *Applied Geochemistry* 19 (5): 787–802. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.10.007.
- Coveney, R. M. Jr., E. D. Goebel, E. J. Zeller, G. A. M Dreschhoff, and E. E. Angino. 1987. "Serpentinization and Origin of Hydrogen Gas in Kansas." *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 71 (1): p.39-48.
- De Boer, Jelle Z., Jeff Chanton, and Matthias Zeitlhöfner. 2007. "Homer's Chimaera Fires (SW of Antalya/Turkey); Burning Abiogenic Methane Gases; Are They Generated by a Serpentinization Process Related to Alkalic Magmatism? &lt;BR&gt;[Homers Feuer Der Chimaera (SW von Antalya/Türkei). Abiogenes Methan Enthaltende Brenn." *Zeitschrift Der Deutschen Gesellschaft Für Geowissenschaften* 158 (4): 997–1003. doi:10.1127/1860-1804/2007/0158-0997.
- Deville, E., and A. Prinzhofer. 2016. "The Origin of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Rich Natural Gas Seepages in Ophiolitic Context: A Major and Noble Gases Study of Fluid Seepages in New Caledonia." *Chemical Geology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.011.
- Dickas, A.B., and M.G. Mudrey. 1997. "Segmented Structure of the Middle Proterozoic Midcontinent Rift System, North America." *Geological Society of America Special Paper* 312: 37–46. doi:10.1130/0-8137-2312-4.
- Douville, E., J. L. Charlou, E. H. Oelkers, P. Bienvenu, C. F. Jove Colon, J. P. Donval, Y. Fouquet, D. Prieur, and P. Appriou. 2002. "The Rainbow Vent Fluids (36°14'N, MAR): The Influence of Ultramafic Rocks and Phase Separation on Trace Metal Content in Mid-Atlantic Ridge Hydrothermal Fluids." *Chemical Geology* 184 (1–2): 37–48. doi:10.1016/S0009-2541(01)00351-5.
- Etiopé, G., M. Schoell, and H. Hosgörmez. 2011. "Abiotic Methane Flux from the Chimaera Seep and Tekirova Ophiolites (Turkey): Understanding Gas Exhalation from Low Temperature Serpentinization and Implications for Mars." *Earth and Planetary Science Letters* 310 (1–2). Elsevier B.V.: 96–104. doi:10.1016/j.epsl.2011.08.001.
- Etiopé, G., S. Vance, L. E. Christensen, J. M. Marques, and I. Ribeiro da Costa. 2013. "Methane in Serpentinized Ultramafic Rocks in Mainland Portugal." *Marine and Petroleum Geology* 45. Elsevier: 12–16. doi:10.1016/j.marpetgeo.2013.04.009.
- Evans, B. W. 2010. "Lizardite versus Antigorite Serpentinite: Magnetite, Hydrogen, and Life(?)." *Geology* 38 (10): 879–82. doi:10.1130/G31158.1.
- Evans, C. S. 2010. "Playas in Kansas and the High Plains." *Kansas Geological Survey Public Information Circular* 30 (February 2010): 1–6. doi:10.1130/2014.DMCH019.Benson.

- Foustoukos, D. I., and W. E. Seyfried Jr. 2004. "Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts." *Science* 304 (5673): 1002–5. doi:10.1126/science.1096033.
- Friedman, I., and J. R. O'Neil. 1977. "Compilation of Stable Isotope Fractionation. Factors of Geochemical Interest." In *Geological Survey Professional Paper*, 440–KK:1–117.
- German, C. R., L. M. Parson, and HEAT Scientific Team. 1996. "Hydrothermal Exploration near the Azores Triple Junction: Tectonic Control of Venting at Slow-Spreading Ridges?" *Earth and Planetary Science Letters* 138 (1–4): 93–104. doi:10.1016/0012-821X(95)00224-Z.
- German, C. R., K. J. Richards, M. D. Rudnicki, M. M. Lam, and J. Charlou. 1998. "Topographic Control of a Dispersing Hydrothermal Plume." *Earth and Planetary Science Letters* 156 (3–4): 267–73. doi:10.1016/S0012-821X(98)00020-X.
- Glennie, K. W. 1974. "Geology of the Oman Mountains, Part One." *The Royal Dutch Geological and Mining Society*, no. 31: 1–423.
- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. E. Angino, and E. J. Zeller. 1983. "Naturally Occurring Hydrogen Gas from a Borehole on the Western Flank of the Nemaha Anticline in Kansas." *AAPG Bulletin*.
- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. E. Angino, E. J. Zeller, and G. A. M. Dreschhoff. 1984. "Geology, Composition, Isotopes of Naturally Occurring H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Rich Gas from Wells near Junction City, Kansas." *Oil & Gas Journal*.
- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. J. Zeller, E. E. Angino, and G. A. M. Dreschhoff. 1985. "Gas Monitoring During Drilling Substantiates Hydrogen Occurrence and Eliminates Corrosion as Source." *Aapg Bulletin*, 4–5.
- Gogel, T. 1981. *Discharge of Saltwater from Permian Rocks to Major Stream-Aquifer Systems in Central Kansas*. University of Kansas (January 1, 1981).
- Goodwin, A. M. 1996. *Principles of Precambrian Geology*. Academic Press, San Diego, CA.
- Hildenbrand, T. G. 1982. "Model of the Southeastern Margin of the Mississippi Valley Graben near Memphis, Tennessee, from Interpretation of Truck- Magnetometer Data." *Geology* 10 (9): 476–80. doi:10.1130/0091-7613(1982)10<476:MOTSMO>2.0.CO;2.
- Holland, G, B Sherwood Lollar, L Li, G Lacrampe-Couloume, G F Slater, and C J Ballentine. 2013. "Deep Fracture Fluids Isolated in the Crust since the Precambrian Era." *Nature* 497 (7449): 357–60. doi:10.1038/nature12127.
- Holm, N. G., and J. Charlou. 2001. "Initial Indications of Abiotic Formation of Hydrocarbons in the Rainbow Ultramafic Hydrothermal System, Mid-Atlantic Ridge." *Earth and Planetary Science Letters* 191 (1–2): 1–8. doi:10.1016/S0012-821X(01)00397-1.
- Horibe, Y., and H. Craig. 1995. "D/H Fractionation in the System Methane-Hydrogen-Water" *59* (24): 5209–17.
- Horita, J., and M. E. Berndt. 1999. "Abiogenic Methane Formation and Isotopic Fractionation Under Hydrothermal Conditions." *Science* 285 (5430): 1055–57. doi:10.1126/science.285.5430.1055.
- Hosgörmez, H. 2007. "Origin of the Natural Gas Seep of İrali (Chimera), Turkey: Site of the First Olympic Fire." *Journal of Asian Earth Sciences* 30 (1): 131–41. doi:10.1016/j.jseaes.2006.08.002.
- Hosgormez, H., G. Etiope, and M. N. Yalçin. 2008. "New Evidence for a Mixed Inorganic and Organic Origin of the Olympic Chimaera Fire (Turkey): A Large Onshore Seepage of Abiogenic Gas." *Geofluids* 8 (4): 263–73. doi:10.1111/j.1468-8123.2008.00226.x.
- 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*.

- Jorgensen, D. G., J. O. Helgesen, and J. L. Imes. 1993. "Regional Aquifers in Kansas, Nebraska, and Parts of Arkansas, Colorado, Missouri, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, Texas, and Wyoming- Geohydrologic Framework." *U. S Geological Survey Professional Paper 1414-B*.
- Jorgensen, D. G., and D. C. Signor. 1981. "Plan of Study for the Central Midwest Regional Aquifer System Analysis in Parts of Arkansas, Colorado, Kansas, Missouri, Nebraska, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, and Texas." *U. S Geological Survey Professional*.
- Kasting, J. F. & Canfield, D. E. 2012. Fundamentals of Geobiology (eds Knoll, A. H., Canfield, D. E. & Konhauser, K. O.) Ch. 7, 93–104 (Blackwell).
- Kelley, D. S., and G. L. Früh-Green. 1999. "Abiogenic Methane in Deep-Seated Mid-Ocean Ridge Environments: Insights from Stable Isotope Analyses." *Journal of Geophysical Research* 104 (B5): 10439–60. doi:10.1029/1999JB900058.
- Kelley, D. S., J. a. Karson, D. K. Blackman, G. L. Früh-Green, D. a. Butterfield, M. D. Lilley, E. J. Olson, et al. 2001. "An off-Axis Hydrothermal Vent Field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 Degrees N." *Nature* 412 (6843): 145–49. doi:10.1038/35084000.
- King, E. R. 1959. "Two Aeromagnetic Profiles across Western Kansas." *Kansas Geological Survey, Bulletin*.
- Kita, I., S. Matsuo, and H. Wakita. 1982. "H<sub>2</sub> Generation by Reaction between H<sub>2</sub>O and Crushed Rock: An Experimental Study on H<sub>2</sub> Degassing from the Active Fault Zone." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 87: 10789–10795. doi:10.1029/JB087iB13p10789.
- Klein, F., W. Bach, N. Jöns, T. McCollom, B. Moskowicz, and T. Berquó. 2009. "Iron Partitioning and Hydrogen Generation during Serpentinization of Abyssal Peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (22): 6868–93. doi:10.1016/j.gca.2009.08.021.
- Klein, F., W. Bach, and T. M. McCollom. 2013. "Compositional Controls on Hydrogen Generation during Serpentinization of Ultramafic Rocks." *Lithos* 178. Elsevier B.V.: 55–69. doi:10.1016/j.lithos.2013.03.008.
- Klein, F., and T. M. McCollom. 2013. "From Serpentinization to Carbonation: New Insights from a CO<sub>2</sub> Injection Experiment." *Earth and Planetary Science Letters* 379. Elsevier B.V.: 137–45. doi:10.1016/j.epsl.2013.08.017.
- Krasnov, S. G., G. a. Cherkashev, T. V. Stepanova, B. N. Batuyev, a. G. Krotov, B. V. Malin, M. N. Maslov, et al. 1995. "Detailed Geological Studies of Hydrothermal Fields in the North Atlantic." *Hydrothermal Vents and Processes* 87 (87): 43–64. doi:10.1144/GSL.SP.1995.087.01.05.
- Laney, R. L., and C. B. Davidson. 1956. "Aquifer Nomenclature Guidelines." *U. S Geological Survey* 86 (534).
- Larin, N., V. Zgonnik, S. Rodina, E. Deville, A. Prinzhofer, and V. N. Larin. 2014. "Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia." *Natural Resources Research* 24 (3): 369–83. doi:10.1007/s11053-014-9257-5.
- Lawrence, J. R., and M. Taviani. 1988. "Extreme Hydrogen, Oxygen and Carbon Isotope Anomalies in the Pore Waters and Carbonates of the Sediments and Basalts from the Norwegian Sea: Methane and Hydrogen from the Mantle?" *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (8): 2077–83. doi:10.1016/0016-7037(88)90187-1.
- Lin, L., J. Hall, J. Lippmann-Pipke, J. A. Ward, B. Sherwood Lollar, M. DeFlaun, R. Rothmel, et al. 2005. "Radiolytic H<sub>2</sub> in Continental Crust: Nuclear Power for Deep Subsurface Microbial Communities." *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6 (7): 1–13. doi:10.1029/2004GC000907.

- Lin, L., G. F. Slater, B. Sherwood Lollar, G. Lacrampe-Couloume, and T. C. Onstott. 2005. "The Yield and Isotopic Composition of Radiolytic H<sub>2</sub>, a Potential Energy Source for the Deep Subsurface Biosphere." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (4): 893–903. doi:10.1016/j.gca.2004.07.032.
- Lippmann, J., M. Stute, T. Torgersen, D. P. Moser, J. A. Hall, L. Lin, M. Borcsik, R. E S Bellamy, and T. C. Onstott. 2003. "Dating Ultra-Deep Mine Waters with Noble Gases and <sup>36</sup>Cl, Witwatersrand Basin, South Africa." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (23): 4597–4619. doi:10.1016/S0016-7037(03)00414-9.
- Lyon, C. L., and J. R. Hulston. 1984. "Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions of New Zealand Geothermal Gases." *Geochemica et Cosmochimica Acta* 48: 1161–71.
- Macfarlane, P. A. 2000. "Revisions to the Nomenclature for Kansas Aquifers." *Kansas Geological Survey Report Bulletin* 2 (pt.2): 14 p.
- Marcaillou, C., M. Muñoz, O. Vidal, T. Parra, and M. Harfouche. 2011. "Mineralogical Evidence for H<sub>2</sub> Degassing during Serpentinization at 300°C/300bar." *Earth and Planetary Science Letters* 303 (3–4). Elsevier B.V.: 281–90. doi:10.1016/j.epsl.2011.01.006.
- Marques, J. M., P. M. Carreira, M. R. Carvalho, M. J. Matias, F. E. Goff, M. J. Basto, R. C. Graça, L. Aires-Barros, and L. Rocha. 2008. "Origins of High pH Mineral Waters from Ultramafic Rocks, Central Portugal." *Applied Geochemistry* 23 (12). Elsevier Ltd: 3278–89. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.06.029.
- McCollom, T. M., and W. Bach. 2009. "Thermodynamic Constraints on Hydrogen Generation during Serpentinization of Ultramafic Rocks." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (3). Elsevier Ltd: 856–75. doi:10.1016/j.gca.2008.10.032.
- Merriam, D. F. 1963. "The Geologic History of Kansas." *Kansas Geological Survey, Bulletin*, no. 162: pp.317.
- Monnin, C., V. Chavagnac, C. Boulart, B. M??nez, M. G??rard, E. G??rard, C. Pisapia, et al. 2014. "Fluid Chemistry of the Low Temperature Hyperalkaline Hydrothermal System of Prony Bay (New Caledonia)." *Biogeosciences* 11 (20): 5687–5706. doi:10.5194/bg-11-5687-2014.
- Moody, J. B. 1976. "An Experimental Study on the Serpentinization of Iron-Bearing Olivines." *Canadian Mineralogist* 14: 462–78.
- Morrill, P. L., J. G. Kuenen, O. J. Johnson, S. Suzuki, A. Rietze, A. L. Sessions, M. L. Fogel, and K. H. Nealson. 2013. "Geochemistry and Geobiology of a Present-Day Serpentinization Site in California: The Cedars." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 109. Elsevier Ltd: 222–40. doi:10.1016/j.gca.2013.01.043.
- Mukhin, Y. 1970. "Main Results of the Deep Hydrogeological Studies in Central Russia Sedimentation Basin in Connection with Estimation of the Prospects for Oil and Gas." *Proceedings of VNIIGaz* 33: pp.157–29.
- Neal, C., and G. Stanger. 1983. "Hydrogen Generation from Mantle Source Rocks in Oman." *Earth and Planetary Science Letters* 66 (C): 315–20. doi:10.1016/0012-821X(83)90144-9.
- Newell, K. D., J. H. Doveton, D. F. Merriam, B. Sherwood Lollar, W. M. Waggoner, and L. M. Magnuson. 2007. "H<sub>2</sub>-Rich and Hydrocarbon Gas Recovered in a Deep Precambrian Well in Northeastern Kansas." *Natural Resources Research* 16 (3): 277–92. doi:10.1007/s11053-007-9052-7.
- Ojakangas, R. W., G. B. Morey, and J. C. Green. 2001. "The Mesoproterozoic Midcontinent Rift System, Lake Superior Region, USA." *Sedimentary Geology* 141–142: 421–42. doi:10.1016/S0037-0738(01)00085-9.
- Paulick, H., W. Bach, M. Godard, J. C M De Hoog, G. Suhr, and J. Harvey. 2006. "Geochemistry of Abyssal Peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209):

- Implications for Fluid/rock Interaction in Slow Spreading Environments.” *Chemical Geology* 234 (3–4): 179–210. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.04.011.
- Petersen, S., K. Kuhn, T. Kuhn, N. Augustin, R. Hékinian, L. Franz, and C. Borowski. 2009. “The Geological Setting of the Ultramafic-Hosted Logatchev Hydrothermal Field (14°45’N, Mid-Atlantic Ridge) and Its Influence on Massive Sulfide Formation.” *Lithos* 112 (1–2): 40–56. doi:10.1016/j.lithos.2009.02.008.
- Prinzhofer, A., and E. Deville. 2015. *Hydrogène Naturel. La Prochaine Révolution Énergétique ?* Edited by Belin.
- Proskurowski, G., M. D. Lilley, D. S. Kelley, and E. J. Olson. 2006. “Low Temperature Volatile Production at the Lost City Hydrothermal Field, Evidence from a Hydrogen Stable Isotope Geothermometer.” *Chemical Geology* 229 (4): 331–43. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.11.005.
- Proskurowski, G., M. D. Lilley, J. S. Seewald, G. L. Früh-Green, E. J. Olson, J. E. Lupton, S. P. Sylva, and D. S. Kelley. 2008. “Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field” 604 (2008). doi:10.1126/science.1151194.
- Ramírez-Guzmán, A., Y. Taran, and M. Armienta. 2004. “Geochemistry and Origin of High-pH Thermal Springs in the Pacific Coast of Guerrero, Mexico.” *Geofísica Internacional* 43 (3): 415–25.
- Richet, P., Y. Bottinga, and M. Javoy. 1977. “A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation among Gaseous Molecules.” *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5: 65–110.
- Robertson, A. H. F., and M.P. P Searle. 1990. “The Northern Oman Tethyan Continental Margin: Stratigraphy, Structure, Concepts and Controversies.” *Geological Society, London, Special Publications* 49 (1): 3–25. doi:10.1144/GSL.SP.1992.049.01.02.
- Robertson, A. H. F., and N. H. Woodcock. 1980. “Strike Slip Related Sedimentation in the Antalya Complex, SW Turkey.” *Special Publication of the International Association of Sedimentologists*, no. 4: 127–45.
- Sano, Y., A. Urabe, H. Wakita, and H. Wushiki. 1993. “Origin of Hydrogen-Nitrogen Gas Seeps, Oman.” *Applied Geochemistry* 8 (1): 1–8. doi:10.1016/0883-2927(93)90053-J.
- Sato, M., A. J. Sutton, and K. A. McGee. 1986. “Monitoring of Hydrogen along the San Andreas and Calaveras Faults in Central California in 1980-1984.” *Journal of Geophysical Research* 91: 12315–26.
- Schmidt, K., A. Koschinsky, D. Garbe-Schönberg, L. M. de Carvalho, and R. Seifert. 2007. “Geochemistry of Hydrothermal Fluids from the Ultramafic-Hosted Logatchev Hydrothermal Field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and Spatial Investigation.” *Chemical Geology* 242 (1–2): 1–21. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.01.023.
- Seyfried, W. E., D. I. Foustoukos, and Q. Fu. 2007. “Redox Evolution and Mass Transfer during Serpentinization: An Experimental and Theoretical Study at 200 °C, 500 Bar with Implications for Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems at Mid-Ocean Ridges.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (15): 3872–86. doi:10.1016/j.gca.2007.05.015.
- Shcherbakov, A. V., and N. D. Kozlova. 1986. “Occurrence of Hydrogen in Subsurface Fluids and the Relationship of Anomalous Concentrations to Deep Faults in the USSR.” *Geotec-Tonics*, no. 20: pp.120-128.
- Sherwood Lollar, B., S. K. Frape, S. M. Weise, P. Fritz, S. A. Macko, and J. A. Welhan. 1993. “Abiogenic Methanogenesis in Crystalline Rocks.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (23–24): 5087–97. doi:10.1016/0016-7037(93)90610-9.
- Sherwood Lollar, B., G. Lacrampe-Couloume, G. F. Slater, J. Ward, Duane P. Moser, T. M. Gihring, L. H. Lin, and T. C. Onstott. 2006. “Unravelling Abiogenic and Biogenic Sources of Methane in the Earth’s Deep Subsurface.” *Chemical Geology* 226 (3–4): 328–39. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.09.027.

- Sherwood Lollar, B., G. Lacrampe-Couloume, K. Voglesonger, T. C. Onstott, L. M. Pratt, and G. F. Slater. 2008. "Isotopic Signatures of CH<sub>4</sub> and Higher Hydrocarbon Gases from Precambrian Shield Sites: A Model for Abiogenic Polymerization of Hydrocarbons." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (19). Elsevier Ltd: 4778–95. doi:10.1016/j.gca.2008.07.004.
- Sherwood Lollar, B., T. C. Onstott, G. Lacrampe-Couloume, and C. J. Ballentine. 2014. "The Contribution of the Precambrian Continental Lithosphere to Global H<sub>2</sub> Production." *Nature* 516 (7531). Nature Publishing Group: 379–82. doi:10.1038/nature14017.
- Sherwood Lollar, B, K Voglesonger, L-H Lin, G Lacrampe-Couloume, J Telling, T a Abrajano, T C Onstott, and L M Pratt. 2007. "Hydrogeologic Controls on Episodic H<sub>2</sub> Release from Precambrian Fractured Rocks--Energy for Deep Subsurface Life on Earth and Mars." *Astrobiology* 7 (6): 971–86. doi:10.1089/ast.2006.0096.
- Sherwood Lollar, B, TD D Westgate, JA A Ward, GF F Slater, and G Lacrampe-Couloume. 2002. "Abiogenic Formation of Alkanes in the Earth's Crust as a Minor Source for Global Hydrocarbon Reservoirs." *Nature* 416 (6880): 522–24. doi:10.1038/416522a.
- Sleep, N. H. & Bird, D. K. 2007. Niches of the pre-photosynthetic biosphere and geologic preservation of the Earth's earliest ecology. *Geobiology* 5, 101–117.
- Steeple, D. W., and H. M. Iyer. 1976. "Low-Velocity Zone Under Long Valley as Determined From Teleseismic Events." *Journal of Geophysical Research* 81 (5).
- Stevens, T. O., and J. P. McKinley. 2000. "Abiotic Controls on H<sub>2</sub> Production from Basalt - Water Reactions and Implications for Aquifer Biogeochemistry." *Environmental Science and Technology* 34 (5): 826–31. doi:10.1021/es990583g.
- Sugisaki, R., M. Ido, H. Takeda, Y. Isobe, Y. Hayashi, N. Nakamura, H. Satake, and Y. Mizutani. 1983. "Origin of Hydrogen and Carbon Dioxide in Fault Gases and Its Relation to Fault Activity." *The Journal of Geology* 91 (3): 239–58.
- Vacquand, C. 2011. "Genèse et Mobilité de L' Hydrogène Naturel : Source D' Énergie Ou Vecteur Énergétique Stockable ?"
- Van Schmus, W. R., M. E. Bickford, and K. C. Condie. 1993. "Early Proterozoic Crustal Evolution, in Reed." In *Precambrian: Conterminous U.S.: Boulder, Colorado*, 270–81. Geological Society of America, Geology of North America.
- Welhan, J. A., and H. Craig. 1979. "Methane and Hydrogen in East Pacific Rise Hydrothermal Fluids." *Geophysical Research Letters* 6 (11): 9–11.
- Wood, B. L. n.d. "New Zealand Journal of Metamorphosed Ultramafites and Associated Formations near Milford Sound , New Zealand." *Geology and Geophysics*, no. November 2014: 37–41. doi:10.1080/00288306.1972.10423948.
- Woods, M. J. 1970. "Petrography and Geochronology of Basic and Ultrabasic Inclusions from Kimberlites of Riley County, Kansas."
- Zgonnik, V., V Beaumont, E. Deville, N. Larin, D. Pillot, and K. M. Farrell. 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*. Progress in Earth and Planetary Science. doi:10.1186/s40645-015-0062-5.

## Bibliographie – Chapitre II

- Ader, M., C. Thomazo, P. Sansjofre, V. Busigny, D. Papineau, R. Laffont, P. Cartigny, and G. P. Halverson. 2016. "Interpretation of the Nitrogen Isotopic Composition of Precambrian

- Sedimentary Rocks: Assumptions and Perspectives.” *Chemical Geology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.02.010.
- Allègre, C. J., T. Staudacher, P. Sarda, and M. Kurz. 1983. “Constraints on Evolution of Earth’s Mantle from Rare Gas Systematics.” *Nature* 303 (30).
- Altabet, M. A. 2007. “Constraints on Oceanic N Balance / Imbalance from Sedimentary 15 N Records.” *Biogeosciences*, no. 1902: 75–86.
- Angino, E. E., E. J. Zeller, G. A. M Dreschhoff, E. D. Goebel, and R. M. Jr. Coveney. 1990. “Spatial Distribution of Hydrogen in Soil Gas in Central Kansas USA.” *Theophrastus Publishers*, 533.
- Ballentine, C. J., and R. K. O’Nions. 1994. “The Use of Natural He, Ne and Ar Isotopes to Study Hydrocarbon- Related Fluid Provenance, Migration and Mass Balance in Sedimentary Basins.” *Geological Society, London, Special Publications*, no. 78: 347–61.
- Ballentine, C. J., R. K. O’Nions, E. R. Oxburgh, F. Horvath, and J. Deak. 1991. “Rare Gas Constraints on Hydrocarbon Accumulation , Crustal Degassing and Groundwater Flow in the Pannonian Basin.” *Earth and Planetary Science Letters* 105: 229–46.
- Ballentine, C. J., and B. Sherwood Lollar. 2002. “Regional Groundwater Focusing of Nitrogen and Noble Gases into the Hugoton-Panhandle Giant Gas Field , USA.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (14): 2483–97.
- Ballentine, C. J., and P. G Burnard. 2002. “Production , Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust.” *The Mineralogical Society Of America* 81 (1). doi:10.2138/rmg.2002.47.12.
- Battani, A., E. Deville, J. L. Faure, E. Jeandel, S. Noirez, E. Tocqué, Y. Benoît, et al. 2010. “Geochemical Study of Natural CO 2 Emissions in the French Massif Central : How to Predict Origin , Processes and Evolution of CO 2 Leakage.” *Oil & Gas Science and Technology* 65 (4): 615–33. doi:10.2516/ogst/2009052.
- Battani, A., A. Prinzhofer, E. Deville, and C. J. Ballentine. 2010. “Trinidad Mud Volcanoes: The Origin of the Gas.” *AAPG Memoir* 93: 225–38. doi:10.1306/13231317M933427.
- Battani, A., P. Sarda, and A. Prinzhofer. 2000. “Basin Scale Natural Gas Source , Migration and Trapping Traced by Noble Gases and Major Elements : The Pakistan Indus Basin.” *Earth and Planetary Science Letters* 181: 229–49.
- Beaumont, V., and F. Robert. 1999. “Nitrogen Isotope Ratios of Kerogens in Precambrian Cherts : A Record of the Evolution of Atmosphere Chemistry ?” *Precambrian Research* 96: 63–82.
- Bebout, G. E., D. C. Cooper, A. Don Bradley, and S . J. Sadofsky. 1999. “Nitrogen-Isotope Record of Fluid-Rock Interactions in the Skiddaw Aureole and Granite , English Lake District.” *American Mineralogist* 84: 1495–1505.
- Bebout, G. E., and M. L. Fogel. 1992. “Nitrogen-Isotope Compositions of Metasedimentary Rocks in the Catalina Schist, California: Implications for Metamorphic Devolatilization History.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2839–49.
- Bernard, B .B., J. M. Brooks, and W. M. Sackett. 1976. “Natural Gas Seepage in the Gulf of Mexico.” *Earth and Planetary Science Letters* 31: 48–54.
- Bosch, A., and E. Mazor. 1988. “Natural Gas Association with Water and Oil as Depicted by Atmospheric Noble Gases ” Case Studies from the Southeastern Mediterranean Coastal Plain.” *Earth and Planetary Science Letters* 87: 338–46.
- Bottinga, Y. 1969. “Calculated Fractionation Factors for Carbon and Hydrogen Isotope Exchange in the System.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (1): 49–64. doi:10.1016/0016-7037(69)90092-1.
- Boyd, S. R., A. Hall, and C. T. Pillinger. 1993. “The Measurement of 615N in Crustal Rocks by Static Vacuum Mass Spectrometry: Application to the Origin of the Ammonium in

- the Cornubian Batholith, Southwest England.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 1339–47.
- Boyd, S. R., D. P. Matthey, C. T. Pillinger, H. J. Milledge, M. Mendelssohn, and M. Seal. 1987. “Multiple Growth Events during Diamond Genesis ” an Integrated Study of Carbon and Nitrogen Isotopes and Nitrogen Aggregation State in Coated Stones.” *Earth and Planetary Science Letters* 86: 341–53.
- Boyd, S. R., C. T. Pillinger, H. J. Milledge, M. J. Mendelssohn, and M. Seal. 1992. “C and N Isotopic Composition and the Infrared Absorption Spectra of Coated Diamonds : Evidence for the Regional Uniformity of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Rich Fluids in Lithospheric Mantle.” *Earth and Planetary Science Letters* 109: 633–44.
- Boyd, S. R., F. Pineau, and M. Javoy. 1994. “Modelling the Growth of Natural Diamonds.” *Chemical Geology* 116: 29–42.
- Brunner, B., S. Contreras, M. F. Lehmann, O. Matantseva, M. Rollog, and T. Kalvelage. 2013. “Nitrogen Isotope Effects Induced by Anammox Bacteria.” *PNAS* 110 (47). doi:10.1073/pnas.1310488110.
- Busigny, V., and G. E. Bebout. 2013. “Nitrogen in the Silicate Earth : Speciation and Isotopic Behavior during Mineral – Fluid Interactions.” *Elements* 9: 353–58. doi:10.2113/gselements.9.5.353.
- Busigny, V., P. Cartigny, P. Philippot, M. Ader, and M. Javoy. 2003. “Massive Recycling of Nitrogen and Other £ Uid-Mobile Elements ( K , Rb , Cs , H ) in a Cold Slab Environment : Evidence from HP □ S Nappe to UHP Oceanic Metasediments of the Schistes Lustre ( Western Alps , Europe ).” *Earth and Planetary Science Letters* 215: 27–42. doi:10.1016/S0012-821X(03)00453-9.
- Cartigny, P., and M. Ader. 2003. “A Comment on ““ The Nitrogen Record of Crust-Mantle Interaction and Mantle Convection from Archean to Present .””” *Earth and Planetary Science Letters* 216. doi:10.1016/S0012-821X(03)00505-3.
- Castro, M., P. Goblet, E. Ledoux, S. Violette, and G. De Marsily. 1998. “Noble Gases as Natural Tracers of Water Circulation in the Paris Basin.” *Water Resources Research* 34 (10): 2467–83.
- Daniels, E. J., and S. P. Altaner. 1993. “Inorganic Nitrogen in Anthracite from Eastern” 22: 21–35.
- Daniels, E. J., and S. P. Altaner. 1990. “Clay Mineral Authigenesis in Coal and Shale from the Anthracite Region , Pennsylvania.” *American Mineralogist* 75: 825–39.
- Drescher, J., T. Kirsten, and K. Schäfer. 1998. “The Rare Gas Inventory of the Continental Crust , Recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project.” *Earth and Planetary Science Letters*.
- Eberhardt, P., O. Eugster, and K. Marti. 1965. “A Redetermination of the Isotopic Composition of Atmospheric Neon.” *Zeitschrift Fur Naturforschung A: Journal of Physical Sciences*, 623–24.
- Elliot, T., C. J. Ballentine, R. K. O’Nions, and T. Ricchiuto. 1993. “Carbon, Helium, Neon and Argon Isotopes in a Po Basin (Northern Italy) Natural Gas Field.” *Chemical Geology* 106: 429–40.
- Farley, K. A., J. H. Natland, and H. Craig. 1992. “Binary Mixing of Enriched and Undegassed (Primitive?) Mantle Components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan Lavas.” *Earth and Planetary Science Letters* 111: 183–99.
- Freudenthal, T., T. Wagner, F. Wenzhöfer, M. Zabel, and G. Wefer. 2001. “Early Diagenesis of Organic Matter from Sediments of the Eastern Subtropical Atlantic : Evidence from Stable Nitrogen and Carbon Isotopes.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (11): 1795–1808.

- Fuex, A. N. 1971. "Experimental Evidence against an Appreciable Isotopic Fractionation of Methane during Migration." *Physics and Chemistry of the Earth* 12.
- Galimov, E. M. 1967. "13C Enrichment of Methane during Passage through the Rocks." *Geochemistry International*, no. 4: pp.1180-1181.
- Glasmacher, U. A., M. Zentilli, and R. Ryan. 2003. "Nitrogen Distribution in Lower Palaeozoic Slates / Phyllites of the Meguma Supergroup , Nova Scotia , Canada : Implications for Au and Zn – Pb Mineralisation and Exploration." *Chemical Geology* 194: 297–329.
- Gunter, B. D., and J. D. Gleason. 1971. "Isotope Fractionation During Gas Chromatographic Separations." *Journal of Chromatographic Science* 9 (March): 36–37.
- Hanan, B. B., and D. W. Grahama. 1996. "Lead and Helium Isotope Evidence from Oceanic Basalts for a Common Deep Source of Mantle Plumes." *Science* 991 (5).
- Horibe, Y., and H. Craig. 1995. "D/H Fractionation in the System Methane-Hydrogen-Water" 59 (24): 5209–17.
- Javoy, M., F. Pineau, and D. Demaiffe. 1984. "Nitrogen and Carbon Isotopic Composition in the Diamonds of Mbuji Mayi ( Zaire )." *Earth and Planetary Science Letters* 68: 399–412.
- Jia, Y., and R. Kerrich. 2000. "Giant Quartz Vein Systems in Accretionary Orogenic Belts : The Evidence for a Metamorphic Fluid Origin from N 15 N and N 13 C Studies." *Earth and Planetary Science Letters* 184.
- Jia, Y., and R. Kerrich. 1998. "Nitrogen Isotope Systematics of Mesothermal Lode Gold Deposits : Metamorphic , Granitic , Meteoric Water , or Mantle Origin ?" *Geology*, 1051–55.
- 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*.
- Juster, T. C., P. E. Brown, and S. W. Bailey. 1987. "NHo-Bearing Illite in Very Low Grade Metamorphic Rocks Associated with Coal, Northeastern Pennsylvania." *American Mineralogist* 72: 555–65.
- Kaneoka, I., and N. Takaoka. 1985. "Noble-Gas State in the Earth's Interior - Some Constraints on the Present State." *Chemical Geology* 52: 75–95.
- Kemp, A. L. W., and A. Mudrochova. 1972. "Distribution and Forms of Nitrogen in a Lake Ontario Sediment Core." *Limnology and Oceanography* 17 (6).
- Kohzu, A., A. Imai, T. Miyajima, T. Fukushima, and K. Matsushige. 2011. "Organic Geochemistry Direct Evidence for Nitrogen Isotope Discrimination during Sedimentation and Early Diagenesis in Lake Kasumigaura , Japan." *Organic Geochemistry* 42 (2). Elsevier Ltd: 173–83. doi:10.1016/j.orggeochem.2010.10.010.
- Kroos, B. M., S. Schlomer, and R. Ehrlich. 1998. *Experimental Studies on the Hydrocarbon Sealing Efficiency of Pelitic Rocks*.
- Kuypers, M. M., G. Lavik, D. Woebken, M. Schmid, B. M. Fuchs, R. Amann, B.B. Jørgensen, and M.S.M. Jetten. 2005. *Massive Nitrogen Loss from the Benguela Upwelling System through Anaerobic Ammonium Oxidation*.
- Larin, N., V. Zgonnik, S. Rodina, E. Deville, A. Prinzhofer, and V. N. Larin. 2014. "Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia." *Natural Resources Research* 24 (3): 369–83. doi:10.1007/s11053-014-9257-5.
- Lebedev, V. S., and E. D. Syngayevskij. 2010. "Carbon Isotope Fractionation in Sorption Processes." *Geochemistry International*, no. 8: 460.
- Mamyrin, B. A., and I. N. Tolstikhin. 1984. *Helium Isotopes in Nature*. Edited by Elsevier.

- Mariotti, A., J. C. Germon, P. Hubert, P. Kaiser, R. Letolle, A. Tardieux, and P. Tardieux. 1981. "Experimental Determination of Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation: Some Principles; Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes." *Plant and Soil* 62 (3): 413–30.
- Marty, B., V Heber, A Grimberg, R Wieler, J Barrat, B Marty, V Heber, A Grimberg, R Wieler, and J Barrat Noble. 2011. "Noble Gases in the NWA2737 : A New Chassignite Signature To Cite This Version :". *Meteoritics* 41: pp.739-745.
- Minagawa, M., and E. Wada. 1986. "Nitrogen Isotope Ratios of Red Tide Organisms in the East China Sea: A Characterization of Biological Nitrogen Fixation." *Marine Chemistry* 19: 245–59.
- Mingram, B., and K. Bräeur. 2001. "Ammonium Concentration and Nitrogen Isotope Composition in Metasedimentary Rocks from Different Tectonometamorphic Units of the European Variscan Belt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (2): 273–87.
- Mingram, B., P. Hoth, V. Lüders, and D. Harlov. 2005. "The Significance of Fixed Ammonium in Palaeozoic Sediments for the Generation of Nitrogen-Rich Natural Gases in the North German Basin." *International Journal of Earth Science* 94: 1010–22. doi:10.1007/s00531-005-0015-0.
- Moreira, M. 2013. "Noble Gas Constraints on the Origin and Evolution of Earth 's Volatiles." *Perspectives* 2 (2). doi:10.7185/geochempersp.2.2.
- Moreira, M., J. Kunz, and C. Allègre. 1998. "Rare Gas Systematics in Popping Rock : Isotopic and Elemental Compositions in the Upper Mantle." *Science* 279 (5354).
- Müller, P. J. 1977. "C / N Ratios in Pacific Deep-Sea Sediments : Effect of Inorganic Ammonium and Organic Nitrogen Compounds Sorbed by Clays." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (1975).
- Oil, Chevron, and La Habra. 1988. "Multiple Origins of Methane in the Earth." *Chemical Geology* 71: 1–10.
- O’Nions, R. K. Oxburgh, E. R. 1988. "Helium , Volatile Fluxes and the Development of Continental Crust." *Earth and Planetary Science Letters* 90: 331–47.
- Oxburgh, E. R., R. K. O’Nions, and R. I. Hill. 1986. "Helium Isotopes in Sedimentary Basins." *Nature* 324.
- Ozima, M., and F. A. Podosek. 2002. *Noble Gas Geochemistry*.
- Palya, A. P., I. S. Buick, and G. E. Bebout. 2011. "Storage and Mobility of Nitrogen in the Continental Crust : Evidence from Partially Melted Metasedimentary Rocks , Mt . Stafford , Australia." *Chemical Geology* 281 (3–4). Elsevier B.V.: 211–26. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.12.009.
- Peters, K. E., R. E. Sweeney, and I. R. Kaplan. 1978. "Correlation of Carbon and Nitrogen Stable Isotop Ratios in Sedimentary Organic Matter." *Limnology and Oceanography* 23 (4): 598–604.
- Pinti, D. L., and B. Marty. 1995. "Noble Gases in Crude Oils from the Paris Basin , France : Implications for the Origin of Fluids and Constraints on Oil-Water-Gas Interactions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (16): 3389–3404.
- Porcelli, D., C. J. Ballentine, and R. Wieler. 2002. "An Overview of Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47 (1). doi:10.2138/rmg.2002.47.1.
- Porcelli, D., and G. J. Wasserburg. 1995. "Mass Transfer of Xenon through a Steady-State Upper Mantle." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (95): 1991–2007.
- Prinzhofer, A., and A. Battani. 2003. "Gas Isotopes Tracing : An Important Tool for Hydrocarbons Exploration." *Oil & Gas Science and Technology* 58 (2): 299–311.
- Prinzhofer, A., and A. Y. Huc. 1995. "Genetic and Post-Genetic Molecular and Isotopic Fractionations in Natural Gases." *Chemical Geology* 126: 281–90.

- Prinzhofer, A., and E. Pernaton. 1997. "Isotopically Light Methane in Natural Gas : Bacterial Imprint or Diffusive Fractionation ?" *Chemical Geology* 142: 193–200.
- Prinzhofer, A., M. A. G. Vega, A. Battani, and M. Escudero. 2000. "Gas Geochemistry of the Macuspana Basin ( Mexico ): Thermogenic Accumulations in Sediments Impregnated by Bacterial Gas." *Marine and Petroleum Geology* 17: 1029–40.
- Prokopenko, M G, M B Hirst, L De Brabandere, D J P Lawrence, W M Berelson, J Granger, B X Chang, et al. 2013. "Nitrogen Losses in Anoxic Marine Sediments Driven by Thioploca-Anammox Bacterial Consortia." *Nature* 500 (7461). Nature Publishing Group: 194–98. doi:10.1038/nature12365.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, W. M. Berelson, J. M. Bernhard, L. Stott, and R. Douglas. 2006. "Nitrogen Cycling in the Sediments of Santa Barbara Basin and Eastern Subtropical North Pacific : Nitrogen Isotopes , Diagenesis and Possible Chemosymbiosis between Two Lithotrophs (Thioploca and Anammox)— 'riding on a Glider.'" *Earth and Planetary Science Letters* 242: 186–204. doi:10.1016/j.epsl.2005.11.044.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, A. Spivack, and L. Stott. 2006. "Impact of Long-Term Diagenesis on d15N of Organic Matter in Marine Sediments : Sites 1227 and 1230." In *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results*. doi:10.2973/odp.proc.sr.201.117.2006.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, and L. Stott. 2006. "Lack of Isotopic Fractionation of d15N of Organic Matter during Long-Term Diagenesis in Marine Sediments, ODP Leg 202, Sites 1234 and 1235." *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 202 (October 2004). doi:10.2973/odp.proc.sr.202.207.2006.
- Richet, P., Y. Bottinga, and M. Javoy. 1977. "A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation among Gaseous Molecules." *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5: 65–110.
- Sarda, P., T. Staudacher, and C. J. Allègre. 1988. "Neon Isotopes in Submarine Basalts." *Earth and Planetary Science Letters* 91: 73–88.
- Schoell, M. 1983. "Genetic-Characterization of Natural Gases." *AApg Bulletin*, no. 67: 546.
- Sherwood Lollar, B., G. Lacrampe-Couloume, G. F. Slater, J. Ward, Duane P. Moser, T. M. Gihring, L. H. Lin, and T. C. Onstott. 2006. "Unravelling Abiogenic and Biogenic Sources of Methane in the Earth's Deep Subsurface." *Chemical Geology* 226 (3–4): 328–39. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.09.027.
- Somes, C. J., A. Schmittner, E. D. Galbraith, M. F. Lehmann, M. A. Altabet, J. P. Montoya, R. M. Letelier, A. C Mix, A. Bourbonnais, and M. Eby. 2010. "Simulating the Global Distribution of Nitrogen Isotopes in the Ocean." *Global Biochemical Cycles* 24: 1–16. doi:10.1029/2009GB003767.
- Staudacher, T., P. Sarda, S. H. Richardson, C. J. Allègre, I. Sagna, and L. V. Dmitriev. 1989. "Noble Gases in Basalt Glasses from a Mid-Atlantic Ridge Topographic High at 14°N : Geodynamic Consequences." *Earth and Planetary Science Letters* 96: 119–33.
- Sterne, E. J., R. C. Reynolds, and H. Zantop. 1982. "Natural Ammonium Illites from Black Shales Hosting a Stratiform Base Metal Deposit, Delong Mountains, Northern Alaska." *Clays and Clay Minerals* 30 (3): 161–66.
- Sucha, V., I. Kraus, and J. Madejova. 1994. "Ammonium Illite from Anchimetamorphic Shales Associated with Anthracite in the Zemplinicum of the Western Carpathians." *Clay Minerals* 29: 369–77.
- Suess, V. H. E. 1949. "Das Gleichgewicht  $H_2 + HDO \rightleftharpoons HD + H_2O$  Und Die Weiteren Austauschgleichgewichte Im System  $H_2, D_2$  Und  $H_2O$ ," 328–32.
- Svensen, H., G. Bebout, A. Kronz, L. Li, and S. Planke. 2008. "Nitrogen Geochemistry as a Tracer of Fluid Flow in a Hydrothermal Vent Complex in the Karoo Basin , South

- Africa.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4929–47.  
doi:10.1016/j.gca.2008.07.023.
- Sweeney, R. E., K. K. Liu, and I. R. Kaplan. 1978. “Oceanic Nitrogen Isotopes and Their Uses in Determining the Source of Sedimentary Nitrogen.” In *New Zealand DSIR Bulletins*, p.9-26.
- Tesdal, J., E. D. Galbraith, and M. Kienast. 2013. “Nitrogen Isotopes in Bulk Marine Sediment : Linking Seafloor Observations with Subseafloor Records.” *Biogeosciences* 10 (January). doi:10.5194/bg-10-101-2013.
- Viollier, E. 2013. “Stage de Terrain « Gé-Eau-Sol »,” 1–22.
- Viollier, E., P. W. Inglett, K. Hunter, A. N. Roychoudhury, and P. Van Cappellen. 2000. “The Ferrozine Method Revisited : Fe ( II )/ Fe ( III ) Determination in Natural Waters.” *Applied Geochemistry* 15: 785–90.
- Wada, E., T. Kadonaga, and Sa. Matsuo. 1975. “<sup>15</sup>N Abundance in Nitrogen of Naturally Occurring Substances and Global Assessment of Denitrification from Isotopic Viewpoint.” *Geochemical Journal* 9: pp.139-148.
- Wetherill, G. W. 1954. “Variations in the Isotopic Abundances of Neon and Argon Extracted from Radioactive Minerals\*.” *Physical Review* 96 (1946): 6–10.
- Whiticar, M. J., E. Faber, and M. Schoell. 1986. “Biogenic Methane Formation in Marine and Freshwater Environments : CO<sub>2</sub> Reduction VS . Acetate Fermentation-Isotope Evidence.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 693–709.
- Yamaguchi, K. E., K. Oguri, N. O. Ogawa, S. Sakai, S. Hirano, H. Kitazato, and N. Ohkouchi. 2010. “Geochemistry of Modern Carbonaceous Sediments Overlain by a Water Mass Showing Photic Zone Anoxia in the Saline Meromictic Lake Kai-Ike , Southwest Japan : I . Early Diagenesis of Organic Carbon , Nitrogen , and Phosphorus.” *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 294 (1–2). Elsevier B.V.: 72–82.  
doi:10.1016/j.palaeo.2009.10.024.
- Yatsevich, I., and M. Honda. 1997. “Production of Nucleogenic Neon in the Earth from Natural Radioactive Decay.” *Journal of Geophysical Research* 102.
- Zgonnik, V., V Beaumont, E. Deville, N. Larin, D. Pillot, and K. M. Farrell. 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*. Progress in Earth and Planetary Science.  
doi:10.1186/s40645-015-0062-5.
- Zhang, T., and B. M. Kroos. 2001. “Experimental Investigation on the Carbon Isotope Fractionation of Methane during Gas Migration by Diffusion through Sedimentary Rocks at Elevated Temperature and Pressure.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (16): 2723–42.

### **Bibliographie – Chapitre III**

- Boulart, C., V. Chavagnac, C. Monnin, A. Delacour, and G. Hoareau. 2013. “Archimer Differences in Gas Venting from Ultramafic-Hosted Warm Springs : The Example of Oman and Voltri Ophiolites.” *Ofioliti* 38 (2): 143–56.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, and N. Holm. 2002. “Geochemistry of High H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Vent Fluids Issuing from Ultramafic Rocks at the Rainbow Hydrothermal Field (36°14'N,MAR).” *Chemical Geology* 191 (4): 345–59.  
doi:10.1016/S0009-2541(02)00134-1.

- Clément, J., J. Shrestha, J. G. Ehrenfeld, and P. R. Jaffé. 2005. "Ammonium Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron under Anaerobic Conditions in Wetland Soils." *Soil Biology & Biochemistry* 37: 2323–28. doi:10.1016/j.soilbio.2005.03.027.
- Conrad, R. 2005. "Quantification of Methanogenic Pathways Using Stable Carbon Isotopic Signatures: A Review and a Proposal." *Organic Geochemistry* 36: 739–52. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.09.006.
- Gogel, T. 1981. *Discharge of Saltwater from Permian Rocks to Major Stream-Aquifer Systems in Central Kansas*. University of Kansas (January 1, 1981).
- Kharaka, Y. K., and J. S. Hanor. 2003. "Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins." *Treatise on Geochemistry* 5.
- Merriam, D. F. 1963. "The Geologic History of Kansas." *Kansas Geological Survey, Bulletin*, no. 162: pp.317.
- Park, W., Y. Nam, M. Lee, and T. Kim. 2009. "Anaerobic Ammonia-Oxidation Coupled with Fe<sup>3+</sup> Reduction by an Anaerobic Culture from a Piggery Wastewater Acclimated to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Medium." *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 14: 680–85. doi:10.1007/s12257-009-0026-y.
- Proskurowski, G., M. D. Lilley, J. S. Seewald, G. L. Früh-Green, E. J. Olson, J. E. Lupton, S. P. Sylva, and D. S. Kelley. 2008. "Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field" 604 (2008). doi:10.1126/science.1151194.
- Whiticar, Mi. J. 1999. "Carbon and Hydrogen Isotope Systematics of Bacterial Formation and Oxidation of Methane." *Chemical Geology* 161: pp.291-314.

### Article

- 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(1-3), 211–222.
- 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 & Gas Journal*, 82(49), 142–146.
- 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. In, Durrance, E.M.; Galimov, E.M.; Hinkle, M.E.; Reimer, G.M.; Sugisaki, R.; and Augustithis, S.S., *Geochemistry of gaseous elements and compounds*. Theophrastus Publishers, Athens, Greece, 485–493.
- Apps, J. A., & Van de Kamp, P. C. (1994). Energy gases of abiogenic origin in the Earth's crust. In Howell, D.G., Wiese, K., Fanelli, M., Zink, L., and Cole. F., *The Future of Energy Gases, United States Geological Survey, Professional Paper 1570*, 81–132.
- Aravena, R., & Wassenaar, L. (1993). Dissolved organic carbon and methane in a regional confined aquifer, southern Ontario, Canada: Carbon isotope evidence for associated subsurface sources. *Applied Geochemistry*, 8(5), 483–493.
- Ballentine, C. J., R. K. O'Nions, E. R. Oxburgh, F. Horvath, and J. Deak. (1991). Rare Gas Constraints on Hydrocarbon Accumulation, Crustal Degassing and Groundwater Flow in the Pannonian Basin. *Earth and Planetary Science Letters* 105: 229–46.
- Ballentine, C. J., and P. G. Burnard. (2002). Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust. *The Mineralogical Society Of America* 81 (1). doi:10.2138/rmg.2002.47.12.
- Ballentine, C. J., & Sherwood Lollar, B. (2002). Regional groundwater focusing of nitrogen and noble gases into the Hugoton-Panhandle giant gas field, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(14), 2483–2497.

- Bebout, G. E., Fogel, M. L. (1992). Nitrogen-isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina Schist, California: Implications for metamorphic devolatilization history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2839-2849.
- I., O'Neil, J. R., & Trescases, J. J., (1978). Present day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(1), 144–145.
- Berendsen, P., Weiss, T., & Dobbs, K. (2000). Kansas Kimberlites. *Kansas Geological Survey - Public Information Circular*, 16, (pp. 4).
- Bickford, M. E., Harrower, K. L., Nusbaum, R. L., Thomas, J. J., & Nelson, G. E. (1979). Preliminary geologic map of the Precambrian basement rocks of Kansas. *Kansas Geological Survey, Map Series, (M-9)*, 1:500,000 scale, 1 sheet.
- Bjerg, P. L., Jakobsen, R., Bay, H., Rasmussen, M., & Albrechtensen, Hans-Jørgen Christensen, T. H. (1997). Effects of sampling well construction on H<sub>2</sub> measurements made for characterization of redox conditions in a contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 31(10), 3029–3031.
- 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. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 14(1), 140–147.
- Boone, D. R., Johnson, R. L., & Liu, Y. (1989). Diffusion of the interspecies electron carriers H<sub>2</sub> and formate in methanogenic ecosystems and its implications in the measurement of K<sub>m</sub> for H<sub>2</sub> or formate uptake. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(7), 1735–1741.
- Brookins, D. G. (1970). The kimberlites of Riley County, Kansas. *Kansas Geological Survey, Bulletin*, 200. (pp. 32).
- Boyd, S. R., Philippot, P. (1998). Precambrian ammonium biogeochemistry: a study of the Moine metasediments, Scotland. *Chemical Geology*, 144, 257-268.
- Cannon, W. F., Daniels, D. L., Nicholson, S. W., Phillips, J., Woodruff, L. G., Chandler, V. W., ... Mudrey, G. (2001). New map reveals origin and geology of North American Mid-Continent Rift. *EOS*, 82(8), 97–112.
- Castro, M. C., Stute, M., & Schlosser, P. (2000). Comparison of 4He ages and 14C ages in simple aquifer systems: Implications for groundwater flow and chronologies. *Applied Geochemistry*, 15(8), 1137–1167.
- Chandler, V. W., McSwiggen, P. L., Morey, G. B., Hinze, W. J., & Anderson, R. R. (1989). Interpretation of seismic reflection, gravity, and magnetic data across Middle Proterozoic Mid-Continent Rift System, northwestern Wisconsin, eastern Minnesota, and central Iowa. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 73(3), 261–275.
- Chapelle, F. H., O'Neill, K., Bradley, P. M., Methé, B., Ciuffo, S. A., Knobel, L. L., & Lovley, D. R. (2002). A hydrogen-based subsurface microbial community dominated by methanogens. *Nature*, 415(January), 312–315.
- Charlou, J. L., & Donval, J. P. (1993). Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research*, 98(92), 9625–9642.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., & Holm, N. G. (2002). Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191(4), 345–359.
- Coveney, R. M. J., Goebel, E. D., Zeller, E. J., Dreschhoff, G. A. M., & Angino, E. E. (1987). Serpentinization and origin of hydrogen gas in Kansas. *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin*, 71(1), 39–48.
- Crovetto, R., Fernandez-Prini, R., & Japas, M. L. (1982). Solubilities of inert gases and methane in H<sub>2</sub>O and in D<sub>2</sub>O in the temperature range of 300 to 600 K. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1982), 1077–1086.

- Deville, E., & Prinzhofer, A. (2016). The origin of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology*.
- Erzinger, J., Wiersberg, T., & Zimmer, M. (2006). Real-time mud gas logging and sampling during drilling. *Geofluids*, 6(3), 225–233.
- Etiopie, G., Schoell, M., & Hosgörmez, H. (2011). Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 310(1-2), 96–104.
- Etiopie, G., Ionescu, A. (2014). Low temperature catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation with geological quantities of ruthenium: a possible abiotic CH<sub>4</sub> source in chromitite-rich serpentinized rocks. *Geofluids*, 15, 438–452.
- Fitton J. G., James D., and Leeman W. P. (1991). Basic magmatism associated with Late Cenozoic extension in the Western United-States - compositional variations in space and time. *J. Geophys. Res. Solid Earth Planets* 96(B8), 13693-13711.
- Georgi, A., Schierz, A., Trommler, U., Horwitz, C. P., Collins, T. J., & Kopinke, F.-D. (2007). Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental* 72(1-2), 26–36.
- Gilfillan, S. M. V., Ballentine, C. J., Holland, G., Blagburn, D., Sherwood-Lollar, B., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M. (2008). The noble gas geochemistry of natural CO<sub>2</sub> gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4), 1174–1198.
- Gerling E.K., Mamyrin I.N., Tolstikhin I.N. and S.S. Yakovleka (1971). Helium isotope composition in some rocks. *Geochem. Int.*, v. 8, p.755-761.
- 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*, 67(8), 1324.
- Goebel, E. D., Coveney, R. M. J., Angino, E. E., Zeller, E. J., & Dreschhoff, G. A. M. (1984). Geology, composition, isotopes of naturally occurring H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> rich gas from wells near Junction City, Kansas. *Oil & Gas Journal*, 82(19), 215–222.
- Gogel, T., (1981). Discharge of saltwater from Permian rocks to major stream-aquifer systems in central Kansas. *Kansas Geological Survey, Chemical Quality Ser.* 9, 60 p.
- Goodwin, A. M. (1996). *Principles of Precambrian Geology*. Academic Press, San Diego, CA. (pp. 327).
- Gonfiantini, R., W. Stichler, and K. Rozanski. (1995). Standards and Intercomparison Materials Distributed by the International Atomic Energy Agency for Stable Isotope Measurements,” 29.
- Guelard J., (2016). Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas (PhD thesis). Paris 6 Université de Pierre et Marie Curie.
- Holm, N. G. (1992). Chapter 1 - Why are hydrothermal systems proposed as plausible environments for the origin of life? *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 22(1-4), 5–14.
- Jerrykiewicz (2011). Progress report (Mali), Geoclastico consulting Ltd., www: <http://www.petroma-mali.com>, 20 p.
- 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.
- Jorgensen, 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 - geohydrologic framework. *United States Geological Survey, Professional Paper 1414-B* (pp. 72).
- Keir, R. S. (2010). A note on the fluxes of abiogenic methane and hydrogen from mid-ocean ridges. *Geophysical Research Letters*, 37(24), 1–5.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Früh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Olson, E. J., Schrenk, M. O., Roe, K. K., Lebon, G. T., Rivizzigno, P. (2001). An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, 412(July), 127–128.
- Kendrick, M. A., and P. Burnard. (2013). Noble Gases and Halogens in Fluid Inclusions: A Journey Through the Earth's Crust. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers*, pp.319-369.
- Kharaka, Y. K., Maest, A. S., Carothers, W. W., Law, L. M., Lamothe, P. J., & Fries, T. L. (1987). Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome basin, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 2(5-6), 543–561.
- Kita, I., & Matsuo, S. (1982). H<sub>2</sub> Generation by reaction between H<sub>2</sub>O and crushed rock: An experimental study on H<sub>2</sub> degassing from the active fault zone. *Journal of Geophysical Research*, 87(B13), 10789–10795.
- Larin, N. V., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., & Prinzhofer, A. (2015). Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European craton in Russia. *Natural Resources Research*, 24(3), 369–383. DOI 10.1007/s11053-014-9257-5
- Lawrence, J. R., & Taviani, M. (1988). Extreme hydrogen, oxygen and carbon isotope anomalies in the pore waters and carbonates of the sediments and basalts from the Norwegian Sea - methane and hydrogen from the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8), 2077–2083.
- Lin, L.-H., Hall, J. A., Lippmann-Pipke, J., Ward, J. A., Sherwood Lollar, B., DeFlaun, M., ... Onstott, T. C. (2005a). Radiolytic H<sub>2</sub> in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems (G3)*, 6(7).
- Lin, L.-H., Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., & Onstott, T. C. (2005b). The yield and isotopic composition of radiolytic H<sub>2</sub>, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 893–903.
- Lippmann, J., Erzinger, J., Zimmer, M., Schloemer, S., Eichinger, L., & Faber, E. (2005). On the geochemistry of gases and noble gas isotopes (including <sup>222</sup>Rn) in deep crustal fluids : the 4000 m KTB-pilot hole fluid production test 2002-03. *Geofluids*, 5(1), 52–66.
- Ma, W., Xin, H., Zhong, D., Qian, F., Han, H., & Yuan, Y. (2016). Effects of different states of Fe on anaerobic digestion : A review. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 22(6), 69–75.
- Macfarlane, P. A. (2000). Revisions to the nomenclature for Kansas aquifers. *Kansas Geological Survey, Current Research in Earth Sciences, Bulletin*, 244 (pt.2). (pp. 14).
- Maher, K. A., & Stevenson, D. J. (1988). Impact frustration of the origin of life. *Nature*, 331(6157), 612–614.
- Martel, D. J., O'Nions, R. K., Hilton, D. R., & Oxburgh, E. R. (1990). The role of element distribution in production and release of radiogenic helium: the Carnmenellis Granite, southwest England. *Chemical Geology*, 88(3-4), 207–221.
- Martin, W., Baross, J., Kelley, D., & Russell, M. J. (2008). Hydrothermal vents and the origin of life. *Nature Reviews Microbiology*, 6, 805–814.
- Marty, B., & Jambon, A. (1987). C/<sup>3</sup>He in volatile flux from the solid Earth: Implications for carbon dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 83, 16–26.
- Merriam, D. F. (1963). The geologic history of Kansas. *Kansas Geological Survey, Bulletin*, 162. (pp. 317).

- Mingram, B., Bräuer, K. (2001). Ammonium concentration and nitrogen isotope composition in metasedimentary rocks from different tectonometamorphic units of the European Variscan Belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2(65), 273-287.
- Musgrove, M., & Banner, J. L. (1993). Regional ground- water mixing and the origin of the saline fluids: midcontinent, United States. *Science*, 259(5103), 1877-1882.
- Neal, C., & Stanger, G. (1983). Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters*, 66(December), 315-320.
- Nealson, K. H., Inagaki, F., & Takai, K. (2005). Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care? *Trends in Microbiology*, 13(9), 405-410.
- Newell, D. K., Doveton, J. H., Merriam, D. F., Sherwood Lollar, B., Waggoner, W. M., & Magnuson, M. L. (2007). H<sub>2</sub>-rich and hydrocarbon gas recovered in a deep Precambrian well in northeastern Kansas. *Natural Resources Research*, 16(3), 277-292.
- Niu, H., Zhang, D., Zhang, S., Zhang, X., Meng, Z., & Cai, Y. (2011). Humic acid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 559-565.
- O'Nions R. K. and E. R. Oxburgh (1983). Heat and helium in the Earth. *Nature*, v. 306, p. 429-436.
- Ojakangas, R. W., Morey, G. B., & Green, J. C. (2001). The Mesoproterozoic Midcontinent Rift System, Lake Superior Region, USA. *Sedimentary Geology*, 142(5), 421-442.
- Ozima, M., & Podosek, F. A. (2002). *Noble gas geochemistry*. C. U. Press, Ed. (The Pitt B), (pp 286).
- Podda, F., & Michard, G. (1994). Mesure colorimétrique de l'alcalinité. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 319(6), 651-657.
- Prinzhofer, A. (2013). "The Noble Gases as Geochemical Tracers - Pete Burnard - Google Könyvek," 225-47. doi:10.1007/978-3-642-28836-4.
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Seewald, J. S., Früh-Green, G. L., Olson, E. J., Lupton, J. E., Kelley, D. S. (2008). Abiogenic hydrocarbon production at lost city hydrothermal field. *Science*, 319, 604-607.
- Sato, M., Sutton, A. J., McGee, K. A., & Russell-Robinson, S. (1986). Monitoring of hydrogen along the San Andreas and Calaveras faults in central California in 1980-1984. *Journal of Geophysical Research*, 91(B12), 12315-12326.
- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C., & Otto Münnich, K. (1989). Tritogenic <sup>3</sup>He in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 94(3-4), 245-256.
- 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(10), 1641-1664.
- Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G. F., Ward, J., Moser, D. P., Gihring, T. M., Onstott, T. C. (2006). Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface. *Chemical Geology*, 226(3-4), 328-339.
- Sherwood Lollar, B., Onstott, T. C., Lacrampe-Couloume, G., & Ballentine, C. J. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H<sub>2</sub> production. *Nature*, 516(7531), 379-382.
- Sherwood Lollar, B., Voglesonger, K., Lin, L. H., Lacrampe-Couloume, G., Telling, J., Abrajano, T. A., Pratt, L. M. (2007). Hydrogeologic controls on episodic H<sub>2</sub> release from Precambrian fractured rocks — Energy for deep subsurface life on Earth and Mars. *Astrobiology*, 7(6), 971-986.
- Solomon, D. K., Poreda, R. J., Cook, P. G., & Hunt, A. (1995). Site characterization using <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He groundwater ages, Cape Cod MA. *Ground Water*, 33(6), 988-996.

- Solomon, D. K., Poreda, R. J., Schiff, S. L., & Cherry, J. A. (1992). Tritium and Helium 3 as groundwater age tracers in the Borden aquifer. *Water Resources Research*, 28(3), 741–755.
- Stuart, F. M., P. G. Burnard, R. P. Taylor, and G. Turner. (1995). Resolving Mantle and Crustal Contributions to Ancient Hydrothermal Fluids: HeAr Isotopes in Fluid Inclusions from Dae Hwa WMO Mineralisation, South Korea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (22): 4663–73. doi:10.1016/0016-7037(95)00300-2.
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., ... Mizutani, Y. (1983). Origin of hydrogen and carbon-dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *Journal of Geology*, 91(3), 239–258.
- Svensen, H., Bebout, G., Kronz, A., Li, L., Planke, S., Chevallier, L., Jamtveit, B. (2008). Nitrogen geochemistry as a tracer of fluid flow in a hydrothermal vent complex in the Karoo Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4929-4947.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., & Vigil, S. (1993). *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*. McGraw Hill, NY. (pp. 978).
- Vacquand, C. (2011). *Genèse et mobilité de l'hydrogène naturel : source d'énergie ou vecteur énergétique stockable? Ph.D. dissertation, l'Institut de Physique du Globe de Paris*. (pp. 162).
- Verkouteren, R. M., and D. B. Klinedinst. (2004). Value Assignment and Uncertainty Estimation of Selected Light Stable Isotope Reference Materials: RMs 8543-8545, RMs 8562-8564, and RM 8566. *NIST Special Publication 260* (149): 59. <http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-149.pdf>.
- Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N., & Van Cappellen, P. (2000). The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry*, 15(6), 785–790.
- Wassenaar, L., Aravena, R., Fritz, P., & Barker, J. (1990). Isotopic composition (<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C, <sup>2</sup>H) and geochemistry of aquatic humic substances from groundwater. *Organic Geochemistry*, 15(4), 383–396.
- Weber, T., Allard, T., Tipping, E., & Benedetti, M. (2006). Modeling iron binding to organic matter. *Environmental Science & Technology*, 40(24), 7488–7493.
- Welhan, J. A., & Craig, H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophysical Research Letters*, 6(11), 829–831.
- Whiticar, M. J. (1999). Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane, *Chemical Geology*, 161(1-3), 291–314.
- Xie, L., & Shang, C. (2005). Role of humic acid and quinone model compounds in bromate reduction by zerovalent iron. *Environmental Science & Technology*, 39(4), 1092–1100.
- Zgonnik, V., Beaumont, V., 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(31)

## Bibliographie – Chapitre IV

- Abrajano, T. A., N. C. Sturchio, J. K. Bohlke, G. L. Lyon, R. J. Poreda, and C. M. Stevens. 1988. “Methane-Hydrogen Gas Seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or Shallow Origin?” *Chemical Geology* 71 (1–3): 211–22. doi:10.1016/0009-2541(88)90116-7.

- Abrajano, T. A., N. C. Sturchio, B. M. Kennedy, G. L. Lyon, K. Muehlenbachs, and J. K. Bohlke. 1990. "Geochemistry of Reduced Gas Related to Serpentinization of the Zambales Ophiolite, Philippines." *Applied Geochemistry* 5 (5–6): 625–30. doi:10.1016/0883-2927(90)90060-I.
- Ader, M., C. Thomazo, P. Sansjofre, V. Busigny, D. Papineau, R. Laffont, P. Cartigny, and G. P. Halverson. 2016. "Interpretation of the Nitrogen Isotopic Composition of Precambrian Sedimentary Rocks: Assumptions and Perspectives." *Chemical Geology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.02.010.
- Aggarwal, P. K., T. Matsumoto, N. C. Sturchio, H. K. Chang, D. Gastmans, L. J. Araguas-Araguas, W. Jiang, et al. 2014. "Continental Degassing of  $4\text{He}$  by Surficial Discharge of Deep Groundwater." *Nature Geoscience* 8 (1): 35–39. doi:10.1038/ngeo2302.
- Agocs, W.B. 1959. "Comparison of Basement Depths from Aeromagnetism and Wells along the Northern Border of Kansas." *Kansas Geological Survey*.
- Aldrich, L. T., and Alfred O. Nier. 1948. "The Occurrence of  $\text{He}^3$  in Natural Sources of Helium." *Physical Review* 74 (11): 1590–94. doi:10.1103/PhysRev.74.1590.
- Allègre, C. J., T. Staudacher, P. Sarda, and M. Kurz. 1983. "Constraints on Evolution of Earth's Mantle from Rare Gas Systematics." *Nature* 303 (30).
- Altabet, M. A. 2007. "Constraints on Oceanic N Balance / Imbalance from Sedimentary  $^{15}\text{N}$  Records." *Biogeosciences*, no. 1902: 75–86.
- Amidon, William H., Dylan H. Rood, and Kenneth A. Farley. 2009. "Cosmogenic  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$  Production Rates Calibrated against  $^{10}\text{Be}$  in Minerals from the Coso Volcanic Field." *Earth and Planetary Science Letters* 280 (1–4). Elsevier B.V.: 194–204. doi:10.1016/j.epsl.2009.01.031.
- Andrews, J N, and R L F Kay. 1982. "Natural Production of Tritium in Permeable Rocks." *Nature*. doi:10.1038/298361a.
- Angino, E. E., R. M. Jr. Coveney, E. D. Goebel, E. J. Zeller, and G. A. M Dreschhoff. 1984. "Hydrogen and Nitrogen - Origin Distribution and Abundance a Followup." *Oil & Gas Journal*.
- Angino, E. E., E. J. Zeller, G. A. M Dreschhoff, E. D. Goebel, and R. M. Jr. Coveney. 1990. "Spatial Distribution of Hydrogen in Soil Gas in Central Kansas USA." *Theophrastus Publishers*, 533.
- Bach, W., H. Paulick, C. J. Garrido, B. Ildefonse, W. P. Meurer, and S. E. Humphris. 2006. "Unraveling the Sequence of Serpentinization Reactions: Petrography, Mineral Chemistry, and Petrophysics of Serpentinites from MAR 15??N (ODP Leg 209, Site 1274)." *Geophysical Research Letters* 33 (13): 4–7. doi:10.1029/2006GL025681.
- Ballentine, C. J., and R. K. O'Nions. 1994. "The Use of Natural He, Ne and Ar Isotopes to Study Hydrocarbon- Related Fluid Provenance, Migration and Mass Balance in Sedimentary Basins." *Geological Society, London, Special Publications*, no. 78: 347–61.
- Ballentine, C. J., R. K. O'Nions, E. R. Oxburgh, F. Horvath, and J. Deak. 1991. "Rare Gas Constraints on Hydrocarbon Accumulation , Crustal Degassing and Groundwater Flow in the Pannonian Basin." *Earth and Planetary Science Letters* 105: 229–46.
- Ballentine, C. J., and B. Sherwood Lollar. 2002. "Regional Groundwater Focusing of Nitrogen and Noble Gases into the Hugoton-Panhandle Giant Gas Field , USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (14): 2483–97.
- Ballentine, C. J., and P. G Burnard. 2002. "Production , Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust." *The Mineralogical Society Of America* 81 (1). doi:10.2138/rmg.2002.47.12.
- Barnes, I., J. R. O'neil, and J. J. Trescases. 1978. "Present Day Serpentinization in New-Caledonia, Oman and Yugoslavia." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 144–45. doi:10.1016/0016-7037(78)90225-9.

- Battani, A., E. Deville, J. L. Faure, E. Jeandel, S. Noirez, E. Tocqué, Y. Benoît, et al. 2010. "Geochemical Study of Natural CO<sub>2</sub> Emissions in the French Massif Central : How to Predict Origin , Processes and Evolution of CO<sub>2</sub> Leakage." *Oil & Gas Science and Technology* 65 (4): 615–33. doi:10.2516/ogst/2009052.
- Battani, A., A. Prinzhofer, E. Deville, and C. J. Ballentine. 2010. "Trinidad Mud Volcanoes: The Origin of the Gas." *AAPG Memoir* 93: 225–38. doi:10.1306/13231317M933427.
- Battani, A., P. Sarda, and A. Prinzhofer. 2000. "Basin Scale Natural Gas Source , Migration and Trapping Traced by Noble Gases and Major Elements : The Pakistan Indus Basin." *Earth and Planetary Science Letters* 181: 229–49.
- Beaumont, V., and F. Robert. 1999. "Nitrogen Isotope Ratios of Kerogens in Precambrian Cherts : A Record of the Evolution of Atmosphere Chemistry ?" *Precambrian Research* 96: 63–82.
- Bebout, G. E., D. C. Cooper, A. Don Bradley, and S. J. Sadofsky. 1999. "Nitrogen-Isotope Record of Fluid-Rock Interactions in the Skiddaw Aureole and Granite , English Lake District." *American Mineralogist* 84: 1495–1505.
- Bebout, G. E., and M. L. Fogel. 1992. "Nitrogen-Isotope Compositions of Metasedimentary Rocks in the Catalina Schist, California: Implications for Metamorphic Devolatilization History." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2839–49.
- Bernard, B. B., J. M. Brooks, and W. M. Sackett. 1976. "Natural Gas Seepage in the Gulf of Mexico." *Earth and Planetary Science Letters* 31: 48–54.
- Bickford, M. E., and R. D. Lewis. 1979. "U-Pb Geochronology of Exposed Basement Rocks in Oklahoma." *Bulletin of the Geological Society of America* 90 (6): 540–44. doi:10.1130/0016-7606(1979)90<540:UGOEBR>2.0.CO;2.
- Bjerg, P.L., R. Jakobsen, H. Bay, M. Rasmussen, H. J. Albrechtsen, and T. H. Christensen. 1997. "Effects of Sampling Well Construction on H<sub>2</sub> Measurements Made for Characterization of Redox Conditions in a Contaminated Aquifer." *Environmental Science and Technology* 31 (10): 3029–31. doi:10.1021/es9703990.
- Bjornstad, B. N., J. P. McKinley, T. O. Stevens, S.A. Rawson, J. K. Fredrickson, and P.E. Long. 1994. "Generation of Hydrogen Gas as a Result of Drilling within the Saturated Zone." *Ground Water Monit. Rem.* doi:10.1111/j.1745-6592.1994.tb00492.x.
- Bjornstad, B. N., T. O. Stevens, J. K. Fredrickson, J. P. McKinley, S. A. Rawson, and P. E. Long. 1994. *Generation of Hydrogen Gas as a Result of Percussion Drilling within an Unconfined Aquifer, South-Central Washington.* [http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti\\_id=10162546](http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=10162546).
- Blank, J. G., S. J. Green, D. Blake, J. W. Valley, N. T. Kita, A. Treiman, and P. F. Dobson. 2009. "An Alkaline Spring System within the Del Puerto Ophiolite (California, USA): A Mars Analog Site." *Planetary and Space Science* 57 (5–6): 533–40. doi:10.1016/j.pss.2008.11.018.
- Boone, D. R., R. L. Johnson, and Y. Liu. 1989. "Diffusion of the Interspecies Electron Carriers H<sub>2</sub> and Formate in Methanogenic Ecosystems and Its Implications in the Measurement of Km for H<sub>2</sub> or Formate Uptake." *Applied and Environmental Microbiology* 55 (7): 1735–41. doi:0099-2240/89/071735-07\$02.00/0.
- Bosch, A., and E. Mazor. 1988. "Natural Gas Association with Water and Oil as Depicted by Atmospheric Noble Gases " Case Studies from the Southeastern Mediterranean Coastal Plain." *Earth and Planetary Science Letters* 87: 338–46.
- Boschetti, T., and L. Toscani. 2008. "Springs and Streams of the Taro-Ceno Valleys (Northern Apennine, Italy): Reaction Path Modeling of Waters Interacting with Serpentinized Ultramafic Rocks." *Chemical Geology* 257 (1–2). Elsevier B.V.: 76–91. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.017.

- Bottinga, Y. 1969. "Calculated Fractionation Factors for Carbon and Hydrogen Isotope Exchange in the System." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33 (1): 49–64. doi:10.1016/0016-7037(69)90092-1.
- Boulart, C., V. Chavagnac, C. Monnin, A. Delacour, and G. Hoareau. 2013. "Archimer Differences in Gas Venting from Ultramafic-Hosted Warm Springs: The Example of Oman and Voltri Ophiolites." *Ofioliti* 38 (2): 143–56.
- Boyd, S. R., A. Hall, and C. T. Pillinger. 1993. "The Measurement of  $^{615}\text{N}$  in Crustal Rocks by Static Vacuum Mass Spectrometry: Application to the Origin of the Ammonium in the Cornubian Batholith, Southwest England." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 1339–47.
- Boyd, S. R., D. P. Matthey, C. T. Pillinger, H. J. Milledge, M. Mendelsohn, and M. Seal. 1987. "Multiple Growth Events during Diamond Genesis " an Integrated Study of Carbon and Nitrogen Isotopes and Nitrogen Aggregation State in Coated Stones." *Earth and Planetary Science Letters* 86: 341–53.
- Boyd, S. R., C. T. Pillinger, H. J. Milledge, M. J. Mendelsohn, and M. Seal. 1992. "C and N Isotopic Composition and the Infrared Absorption Spectra of Coated Diamonds: Evidence for the Regional Uniformity of  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  Rich Fluids in Lithospheric Mantle." *Earth and Planetary Science Letters* 109: 633–44.
- Boyd, S. R., F. Pineau, and M. Javoy. 1994. "Modelling the Growth of Natural Diamonds." *Chemical Geology* 116: 29–42.
- Bruni, J., M. Canepa, G. Chiodini, R. Cioni, F. Cipolli, A. Longinelli, L. Marini, G. Ottonello, and M. V. Zuccolini. 2002. "Irreversible Water – Rock Mass Transfer Accompanying the Generation of the Neutral, Mg –  $\text{HCO}_3$  and High-pH, Ca – OH Spring Waters of the Genova Province , Italy." *Applied Geochemistry* 17 (4): 455–74. doi:10.1016/S0883-2927(01)00113-5.
- Brunner, B., S. Contreras, M. F. Lehmann, O. Matantseva, M. Rollog, and T. Kalvelage. 2013. "Nitrogen Isotope Effects Induced by Anammox Bacteria." *PNAS* 110 (47). doi:10.1073/pnas.1310488110.
- Busigny, V., and G. E. Bebout. 2013. "Nitrogen in the Silicate Earth: Speciation and Isotopic Behavior during Mineral – Fluid Interactions." *Elements* 9: 353–58. doi:10.2113/gselements.9.5.353.
- Busigny, V., P. Cartigny, P. Philippot, M. Ader, and M. Javoy. 2003. "Massive Recycling of Nitrogen and Other  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{H}$  in a Cold Slab Environment: Evidence from HP  $\text{O}_3\text{S}$  Nappe to UHP Oceanic Metasediments of the Schistes Lustrés ( Western Alps , Europe )." *Earth and Planetary Science Letters* 215: 27–42. doi:10.1016/S0012-821X(03)00453-9.
- Cannat, M. 1996. "How Thick Is the Magmatic Crust at Slow Spreading Oceanic Ridges?" *Journal of Geophysical Research* 101: 2847–57.
- Cannat, M., D. Bideau, and H. Bougault. 1992. "Serpentinized Peridotites and Gabbros in the Mid-Atlantic Ridge Axial Valley at  $15^{\circ}37'\text{N}$  and  $16^{\circ}52'\text{N}$ ." *Earth and Planetary Science Letters* 109 (1–2): 87–106. doi:10.1016/0012-821X(92)90076-8.
- Cannat, M., C. Mével, M. Maia, C. Deplus, C. Durand, P. Gente, P. Agrinier, et al. 1995. "Thin Crust, Ultramafic Exposures, and Rugged Faulting Patterns at the Mid-Atlantic Ridge ( $22^{\circ}\text{-}24^{\circ}\text{N}$ )." *Geology* 23 (1): 49–52. doi:10.1130/0091-7613(1995)023<0049:TCUEAR>2.3.CO;2.
- Cartigny, P., and M. Ader. 2003. "A Comment on "The Nitrogen Record of Crust-Mantle Interaction and Mantle Convection from Archean to Present ."" *Earth and Planetary Science Letters* 216. doi:10.1016/S0012-821X(03)00505-3.

- Castro, M., P. Goblet, E. Ledoux, S. Violette, and G. De Marsily. 1998. "Noble Gases as Natural Tracers of Water Circulation in the Paris Basin." *Water Resources Research* 34 (10): 2467–83.
- Castro, Maria Clara, Martin Stute, and Peter Schlosser. 2000. "Comparison of  $4\text{He}$  Ages and  $14\text{C}$  Ages in Simple Aquifer Systems: Implications for Groundwater Flow and Chronologies." *Applied Geochemistry* 15 (8): 1137–67. doi:10.1016/S0883-2927(99)00113-4.
- Charlou, J. L., H. Bougault, Y. Fouquet, J. P. Donval, Eric Douville, J. Radford-knoery, M. Aballea, et al. 1996. "Methane Degassing, Hydrothermal Activity and Serpentinization between the Fifteen Twenty Fracture Zone Area and the Azores Triple Junction Area (Mid-Atlantic Ridge)." *Journal of Conference Abstracts* 1 (2): 771–72.
- Charlou, J. L., and J. Donval. 1993. "Hydrothermal Methane Venting between 12-Degrees-N and 26-Degrees-N Along the Mid-Atlantic Ridge." *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 98 (B6): 9625–42. doi:10.1029/92JB02047.
- Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, and N. Holm. 2002. "Geochemistry of High  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  Vent Fluids Issuing from Ultramafic Rocks at the Rainbow Hydrothermal Field ( $36^\circ 14' \text{N}$ , MAR)." *Chemical Geology* 191 (4): 345–59. doi:10.1016/S0009-2541(02)00134-1.
- Cipolli, F., B. Gambardella, L. Marini, G. Ottonello, and M. V. Zuccolini. 2004. "Geochemistry of High-pH Waters from Serpentinites of the Gruppo Di Voltri (Genova, Italy) and Reaction Path Modeling of  $\text{CO}_2$  Sequestration in Serpentinite Aquifers." *Applied Geochemistry* 19 (5): 787–802. doi:10.1016/j.apgeochem.2003.10.007.
- Clément, J., J. Shrestha, J. G. Ehrenfeld, and P. R. Jaffé. 2005. "Ammonium Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron under Anaerobic Conditions in Wetland Soils." *Soil Biology & Biochemistry* 37: 2323–28. doi:10.1016/j.soilbio.2005.03.027.
- Conrad, R. 2005. "Quantification of Methanogenic Pathways Using Stable Carbon Isotopic Signatures: A Review and a Proposal." *Organic Geochemistry* 36: 739–52. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.09.006.
- Coveney, R. M. Jr., E. D. Goebel, E. J. Zeller, G. A. M Dreschhoff, and E. E. Angino. 1987. "Serpentinization and Origin of Hydrogen Gas in Kansas." *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 71 (1): p.39-48.
- Cox, K. G., and R. J. Pankhurst. 1979. *The Interpretation of Igneous Rocks*.
- Creon, Laura. 2015. "Effets Thermodynamiques de L'extension de La Lithosphère Sur Les Roches Du Manteau Modélisation et Quantification Des Flux de Carbone Mantelliques Vers La Croûte."
- Daniels, E. J., and S. P. Altaner. 1993. "Inorganic Nitrogen in Anthracite from Eastern" 22: 21–35.
- Daniels, E. J., and S. P. Altaner. 1990. "Clay Mineral Authigenesis in Coal and Shale from the Anthracite Region, Pennsylvania." *American Mineralogist* 75: 825–39.
- Darrah, Thomas H., Robert B. Jackson, Avner Vengosh, Nathaniel R. Warner, Colin J. Whyte, Talor B. Walsh, Andrew J. Kondash, and Robert J. Poreda. 2015. "The Evolution of Devonian Hydrocarbon Gases in Shallow Aquifers of the Northern Appalachian Basin: Insights from Integrating Noble Gas and Hydrocarbon Geochemistry." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170. Elsevier Ltd: 321–55. doi:10.1016/j.gca.2015.09.006.
- de Boer, Jelle Z., Jeff Chanton, and Matthias Zeitlhöfner. 2007. "Homer's Chimaera Fires (SW of Antalya/Turkey); Burning Abiogenic Methane Gases; Are They Generated by a Serpentinization Process Related to Alkalic Magmatism? &lt;BR&gt;[Homers Feuer Der Chimaera (SW von Antalya/Türkei). Abiogenes Methan Enthaltende Brenn." *Zeitschrift*

- Der Deutschen Gesellschaft Für Geowissenschaften* 158 (4): 997–1003. doi:10.1127/1860-1804/2007/0158-0997.
- Deville, E., and A. Prinzhofer. 2016. “The Origin of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Rich Natural Gas Seepages in Ophiolitic Context: A Major and Noble Gases Study of Fluid Seepages in New Caledonia.” *Chemical Geology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.011.
- Dickas, A.B., and M.G. Mudrey. 1997. “Segmented Structure of the Middle Proterozoic Midcontinent Rift System, North America.” *Geological Society of America Special Paper* 312: 37–46. doi:10.1130/0-8137-2312-4.
- Douville, E., J. L. Charlou, E. H. Oelkers, P. Bienvenu, C. F. Jove Colon, J. P. Donval, Y. Fouquet, D. Prieur, and P. Appriou. 2002. “The Rainbow Vent Fluids (36014’N, MAR): The Influence of Ultramafic Rocks and Phase Separation on Trace Metal Content in Mid-Atlantic Ridge Hydrothermal Fluids.” *Chemical Geology* 184 (1–2): 37–48. doi:10.1016/S0009-2541(01)00351-5.
- Drescher, J., T. Kirsten, and K. Schäfer. 1998. “The Rare Gas Inventory of the Continental Crust, Recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project.” *Earth and Planetary Science Letters*.
- Eberhardt, P., O. Eugster, and K. Marti. 1965. “A Redetermination of the Isotopic Composition of Atmospheric Neon.” *Zeitschrift Fur Naturforschung A: Journal of Physical Sciences*, 623–24.
- Elliot, T., C. J. Ballentine, R. K. O’Nions, and T. Ricchiuto. 1993. “Carbon, Helium, Neon and Argon Isotopes in a Po Basin (Northern Italy) Natural Gas Field.” *Chemical Geology* 106: 429–40.
- Etioppe, G., M. Schoell, and H. Hoshgörmez. 2011. “Abiotic Methane Flux from the Chimaera Seep and Tekirova Ophiolites (Turkey): Understanding Gas Exhalation from Low Temperature Serpentinization and Implications for Mars.” *Earth and Planetary Science Letters* 310 (1–2). Elsevier B.V.: 96–104. doi:10.1016/j.epsl.2011.08.001.
- Etioppe, G., S. Vance, L. E. Christensen, J. M. Marques, and I. Ribeiro da Costa. 2013. “Methane in Serpentinized Ultramafic Rocks in Mainland Portugal.” *Marine and Petroleum Geology* 45. Elsevier: 12–16. doi:10.1016/j.marpetgeo.2013.04.009.
- Evans, B. W. 2010. “Lizardite versus Antigorite Serpentinite: Magnetite, Hydrogen, and Life(?)” *Geology* 38 (10): 879–82. doi:10.1130/G31158.1.
- Evans, C. S. 2010. “Playas in Kansas and the High Plains.” *Kansas Geological Survey Public Information Circular* 30 (February 2010): 1–6. doi:10.1130/2014.DMCH019.Benson.
- Farley, K. A., J. H. Natland, and H. Craig. 1992. “Binary Mixing of Enriched and Undegassed (Primitive?) Mantle Components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan Lavas.” *Earth and Planetary Science Letters* 111: 183–99.
- Foustoukos, D. I., and W. E. Seyfried Jr. 2004. “Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts.” *Science* 304 (5673): 1002–5. doi:10.1126/science.1096033.
- Freudenthal, T., T. Wagner, F. Wenzhöfer, M. Zabel, and G. Wefer. 2001. “Early Diagenesis of Organic Matter from Sediments of the Eastern Subtropical Atlantic: Evidence from Stable Nitrogen and Carbon Isotopes.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (11): 1795–1808.
- Friedman, I., and J. R. O’Neil. 1977. “Compilation of Stable Isotope Fractionation. Factors of Geochemical Interest.” In *Geological Survey Professional Paper*, 440–KK:1–117.
- Fuex, A. N. 1971. “Experimental Evidence against an Appreciable Isotopic Fractionation of Methane during Migration.” *Physics and Chemistry of the Earth* 12.
- Gautheron, Cécile, and Manuel Moreira. 2002. “Helium Signature of the Subcontinental Lithospheric Mantle.” *Earth and Planetary Science Letters* 199 (1–2): 39–47. doi:10.1016/S0012-821X(02)00563-0.

- Georgi, A., A. Schierz, U. Trommler, C. P. Horwitz, T. J. Collins, and F. D. Kopinke. 2007. "Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range." *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (1–2): 26–36. doi:10.1016/j.apcatb.2006.10.009.
- German, C. R., L. M. Parson, and HEAT Scientific Team. 1996. "Hydrothermal Exploration near the Azores Triple Junction: Tectonic Control of Venting at Slow-Spreading Ridges?" *Earth and Planetary Science Letters* 138 (1–4): 93–104. doi:10.1016/0012-821X(95)00224-Z.
- German, C. R., K. J. Richards, M. D. Rudnicki, M. M. Lam, and J. Charlou. 1998. "Topographic Control of a Dispersing Hydrothermal Plume." *Earth and Planetary Science Letters* 156 (3–4): 267–73. doi:10.1016/S0012-821X(98)00020-X.
- Glasmacher, U. A., M. Zentilli, and R. Ryan. 2003. "Nitrogen Distribution in Lower Palaeozoic Slates / Phyllites of the Meguma Supergroup, Nova Scotia, Canada: Implications for Au and Zn – Pb Mineralisation and Exploration." *Chemical Geology* 194: 297–329.
- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. E. Angino, and E. J. Zeller. 1983. "Naturally Occurring Hydrogen Gas from a Borehole on the Western Flank of the Nemaha Anticline in Kansas." *AAPG Bulletin*.
- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. E. Angino, E. J. Zeller, and G. A. M. Dreschhoff. 1984. "Geology, Composition, Isotopes of Naturally Occurring H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Rich Gas from Wells near Junction City, Kansas." *Oil & Gas Journal*.
- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. J. Zeller, E. E. Angino, and G. A. M. Dreschhoff. 1985. "Gas Monitoring During Drilling Substantiates Hydrogen Occurrence and Eliminates Corrosion as Source." *Aapg Bulletin*, 4–5.
- Gunter, B. D., and J. D. Gleason. 1971. "Isotope Fractionation During Gas Chromatographic Separations." *Journal of Chromatographic Science* 9 (March): 36–37.
- Hanan, B. B., and D. W. Grahama. 1996. "Lead and Helium Isotope Evidence from Oceanic Basalts for a Common Deep Source of Mantle Plumes." *Science* 991 (5).
- Hildenbrand, T. G. 1982. "Model of the Southeastern Margin of the Mississippi Valley Graben near Memphis, Tennessee, from Interpretation of Truck- Magnetometer Data." *Geology* 10 (9): 476–80. doi:10.1130/0091-7613(1982)10<476:MOTSMO>2.0.CO;2.
- Hoehler, Tori M., Marc J. Alperin, Daniel B. Albert, and Christopher S. Martens. 1998. "Thermodynamic Control on Hydrogen Concentrations in Anoxic Sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (10): 1745–56. doi:10.1016/S0016-7037(98)00106-9.
- Holm, N. G., and J. Charlou. 2001. "Initial Indications of Abiotic Formation of Hydrocarbons in the Rainbow Ultramafic Hydrothermal System, Mid-Atlantic Ridge." *Earth and Planetary Science Letters* 191 (1–2): 1–8. doi:10.1016/S0012-821X(01)00397-1.
- Horibe, Y., and H. Craig. 1995. "D/H Fractionation in the System Methane-Hydrogen-Water" *59* (24): 5209–17.
- Horita, J., and M. E. Berndt. 1999. "Abiogenic Methane Formation and Isotopic Fractionation Under Hydrothermal Conditions." *Science* 285 (5430): 1055–57. doi:10.1126/science.285.5430.1055.
- Hosgörmez, H. 2007. "Origin of the Natural Gas Seep of ??irali (Chimera), Turkey: Site of the First Olympic Fire." *Journal of Asian Earth Sciences* 30 (1): 131–41. doi:10.1016/j.jseaes.2006.08.002.
- Hosgormez, H., G. Etiope, and M. N. Yalçin. 2008. "New Evidence for a Mixed Inorganic and Organic Origin of the Olympic Chimaera Fire (Turkey): A Large Onshore Seepage of Abiogenic Gas." *Geofluids* 8 (4): 263–73. doi:10.1111/j.1468-8123.2008.00226.x.

- Javoy, M., F. Pineau, and D. Demaiffe. 1984. "Nitrogen and Carbon Isotopic Composition in the Diamonds of Mbuji Mayi ( Zaïre )." *Earth and Planetary Science Letters* 68: 399–412.
- Jia, Y., and R. Kerrich. 2000. "Giant Quartz Vein Systems in Accretionary Orogenic Belts : The Evidence for a Metamorphic Fluid Origin from N 15 N and N 13 C Studies." *Earth and Planetary Science Letters* 184.
- Jia, Y., and R. Kerrich. 1998. "Nitrogen Isotope Systematics of Mesothermal Lode Gold Deposits : Metamorphic , Granitic , Meteoric Water , or Mantle Origin ?" *Geology*, 1051–55.
- 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*.
- Jorgensen, D. G., J. O. Helgesen, and J. L. Imes. 1993. "Regional Aquifers in Kansas, Nebraska, and Parts of Arkansas, Colorado, Missouri, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, Texas, and Wyoming- Geohydrologic Framework." *U. S Geological Survey Professional Paper 1414-B*.
- Jorgensen, D. G., and D. C. Signor. 1981. "Plan of Study for the Central Midwest Regional Aquifer System Analysis in Parts of Arkansas, Colorado, Kansas, Missouri, Nebraska, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, and Texas." *U. S Geological Survey Professional*.
- Juster, T. C., P. E. Brown, and S. W. Bailey. 1987. "NHo-Bearing Illite in Very Low Grade Metamorphic Rocks Associated with Coal, Northeastern Pennsylvania." *American Mineralogist* 72: 555–65.
- Kanduc, T., M. Markic, and J. Pezdic. 2005. "Stable Isotope Geochemistry of Different Lithotypes of the Velenje Lignite (Slovenia)." *Geologija* 48 (1).
- Kaneoka, I., and N. Takaoka. 1985. "Noble-Gas Statein the Earth's Interior - Some Constraints on the Present State." *Chemical Geology* 52: 75–95.
- Kelley, D. S., and G. L. Früh-Green. 1999. "Abiogenic Methane in Deep-Seated Mid-Ocean Ridge Environments: Insights from Stable Isotope Analyses." *Journal of Geophysical Research* 104 (B5): 10439–60. doi:10.1029/1999JB900058.
- Kelley, D. S., J. a. Karson, D. K. Blackman, G. L. Früh-Green, D. a. Butterfield, M. D. Lilley, E. J. Olson, et al. 2001. "An off-Axis Hydrothermal Vent Field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 Degrees N." *Nature* 412 (6843): 145–49. doi:10.1038/35084000.
- Kemp, A. L. W., and A. Mudrochova. 1972. "Distribution and Forms of Nitrogen in a Lak Ontario Sediment Core." *Limnology and Oceanography* 17 (6).
- Kendrick, M. A., R. Burgess, D. Leach, and R. A D Pattrick. 2002. "Hydrothermal Fluid Origins in Mississippi Valley-Type Ore Districts: Combined Noble Gas (He, Ar, Kr) and Halogen (Cl, Br, I) Analysis of Fluid Inclusions from the Illinois-Kentucky Fluorspar District, Viburnum Trend, and Tri-State Districts, Midcontinent United States." *Economic Geology* 97 (3): 453–69. doi:10.2113/gsecongeo.97.3.453.
- Kennedy, B. M., and M. C. Van Soest. 2005. "A Systematic Regional Trend in Helium Isotopes Across The Northern Basin and Range Province, Western North America." *Lawrence Berkeley National Laboratory*.
- Kharaka, Y. K., and J. S. Hanor. 2003. "Deep Fluids in the Continents : I . Sedimentary Basins." *Treatise on Geochemistry* 5.
- King, E. R. 1959. "Two Aeromagnetic Profiles across Western Kansas." *Kansas Geological Survey, Bulletin*.
- Kita, Itsuro, Sadao Matsuo, and Hiroshi Wakita. 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. doi:10.1029/JB087iB13p10789.
- Klein, F., W. Bach, N. Jöns, T. McCollom, B. Moskowitz, and T. Berquó. 2009. “Iron Partitioning and Hydrogen Generation during Serpentinization of Abyssal Peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (22): 6868–93. doi:10.1016/j.gca.2009.08.021.
- Klein, F., W. Bach, and T. M. McCollom. 2013. “Compositional Controls on Hydrogen Generation during Serpentinization of Ultramafic Rocks.” *Lithos* 178. Elsevier B.V.: 55–69. doi:10.1016/j.lithos.2013.03.008.
- Klein, F., and T. M. McCollom. 2013. “From Serpentinization to Carbonation: New Insights from a CO<sub>2</sub> Injection Experiment.” *Earth and Planetary Science Letters* 379. Elsevier B.V.: 137–45. doi:10.1016/j.epsl.2013.08.017.
- Kohzu, A., A. Imai, T. Miyajima, T. Fukushima, and K. Matsushige. 2011. “Organic Geochemistry Direct Evidence for Nitrogen Isotope Discrimination during Sedimentation and Early Diagenesis in Lake Kasumigaura, Japan.” *Organic Geochemistry* 42 (2). Elsevier Ltd: 173–83. doi:10.1016/j.orggeochem.2010.10.010.
- Krasnov, S. G., G. a. Cherkashev, T. V. Stepanova, B. N. Batuyev, a. G. Krotov, B. V. Malin, M. N. Maslov, et al. 1995. “Detailed Geological Studies of Hydrothermal Fields in the North Atlantic.” *Hydrothermal Vents and Processes* 87 (87): 43–64. doi:10.1144/GSL.SP.1995.087.01.05.
- Laney, R. L., and C. B. Davidson. 1956. “Aquifer Nomenclature Guidelines.” *U. S Geological Survey* 86 (534).
- Larin, N., V. Zgonnik, S. Rodina, E. Deville, A. Prinzhofer, and V. N. Larin. 2014. “Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia.” *Natural Resources Research* 24 (3): 369–83. doi:10.1007/s11053-014-9257-5.
- Lavastre, Véronique, Corinne Le Gal La Salle, Jean Luc Michelot, Sophie Giannesini, Lucilla Benedetti, Joël Lancelot, Bernard Lavielle, et al. 2010. “Establishing Constraints on Groundwater Ages with <sup>36</sup>Cl, <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, and Noble Gases: A Case Study in the Eastern Paris Basin, France.” *Applied Geochemistry* 25 (1). Elsevier Ltd: 123–42. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.10.006.
- Lawrence, J. R., and M. Taviani. 1988. “Extreme Hydrogen, Oxygen and Carbon Isotope Anomalies in the Pore Waters and Carbonates of the Sediments and Basalts from the Norwegian Sea: Methane and Hydrogen from the Mantle?” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (8): 2077–83. doi:10.1016/0016-7037(88)90187-1.
- Lin, L., J. Hall, J. Lippmann-Pipke, J. A. Ward, B. Sherwood Lollar, M. DeFlaun, R. Rothmel, et al. 2005. “Radiolytic H<sub>2</sub> in Continental Crust: Nuclear Power for Deep Subsurface Microbial Communities.” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6 (7): 1–13. doi:10.1029/2004GC000907.
- Lin, L., G. F. Slater, B. Sherwood Lollar, G. Lacrampe-Couloume, and T. C. Onstott. 2005. “The Yield and Isotopic Composition of Radiolytic H<sub>2</sub>, a Potential Energy Source for the Deep Subsurface Biosphere.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (4): 893–903. doi:10.1016/j.gca.2004.07.032.
- Lippmann, J., M. Stute, T. Torgersen, D. P. Moser, J. A. Hall, L. Lin, M. Borcsik, R. E S Bellamy, and T. C. Onstott. 2003. “Dating Ultra-Deep Mine Waters with Noble Gases and <sup>36</sup>Cl, Witwatersrand Basin, South Africa.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (23): 4597–4619. doi:10.1016/S0016-7037(03)00414-9.
- Lyon, C. L., and J. R. Hulston. 1984. “Carbon and Hydrogen Isotopic Compositions of New Zealand Geothermal Gases.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 1161–71.

- Macfarlane, P. A. 2000. "Revisions to the Nomenclature for Kansas Aquifers." *Kansas Geological Survey Report Bulletin* 2 (pt.2): 14 p.
- Mariotti, A., J. C. Germon, P. Hubert, P. Kaiser, R. Letolle, A. Tardieux, and P. Tardieux. 1981. "Experimental Determination of Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation: Some Principles; Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes." *Plant and Soil* 62 (3): 413–30.
- Marques, J. M., P. M. Carreira, M. R. Carvalho, M. J. Matias, F. E. Goff, M. J. Basto, R. C. Graça, L. Aires-Barros, and L. Rocha. 2008. "Origins of High pH Mineral Waters from Ultramafic Rocks, Central Portugal." *Applied Geochemistry* 23 (12). Elsevier Ltd: 3278–89. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.06.029.
- Marty, B., A. Criaud, and C. Fouillac. 1988. "Low Enthalpy Geothermal Fluids from the Paris Sedimentary Basin-1. Characteristics and Origin of Gases." *Geothermics* 17 (4): 619–33. doi:10.1016/0375-6505(88)90047-8.
- Marty, B., V Heber, A Grimberg, R Wieler, J Barrat, B Marty, V Heber, A Grimberg, R Wieler, and J Barrat Noble. 2011. "Noble Gases in the NWA2737 : A New Chassignite Signature To Cite This Version :". *Meteoritics* 41: pp.739-745.
- Marty, Bernard, Sarah Dewonck, and Christian France-Lanord. 2003. "Geochemical Evidence for Efficient Aquifer Isolation over Geological Timeframes." *Nature* 425 (6953): 55–58. doi:10.1038/nature01966.
- McCollom, T. M., and W. Bach. 2009. "Thermodynamic Constraints on Hydrogen Generation during Serpentinization of Ultramafic Rocks." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (3). Elsevier Ltd: 856–75. doi:10.1016/j.gca.2008.10.032.
- Minagawa, M., and E. Wada. 1986. "Nitrogen Isotope Ratios of Red Tide Organisms in the East China Sea: A Characterization of Biological Nitrogen Fixation." *Marine Chemistry* 19: 245–59.
- Mingram, B., and K. Bräeur. 2001. "Ammonium Concentration and Nitrogen Isotope Composition in Metasedimentary Rocks from Different Tectonometamorphic Units of the European Variscan Belt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (2): 273–87.
- Mingram, B., P. Hoth, V. Lüders, and D. Harlov. 2005. "The Significance of Fixed Ammonium in Palaeozoic Sediments for the Generation of Nitrogen-Rich Natural Gases in the North German Basin." *International Journal of Earth Science* 94: 1010–22. doi:10.1007/s00531-005-0015-0.
- Monnin, C., V. Chavagnac, C. Boulart, B. M??nez, M. G??rard, E. G??rard, C. Pisapia, et al. 2014. "Fluid Chemistry of the Low Temperature Hyperalkaline Hydrothermal System of Prony Bay (New Caledonia)." *Biogeosciences* 11 (20): 5687–5706. doi:10.5194/bg-11-5687-2014.
- Moody, J. B. 1976. "An Experimental Study on the Serpentinization of Iron-Bearing Olivines." *Canadian Mineralogist* 14: 462–78.
- Moreira, M. 2013. "Noble Gas Constraints on the Origin and Evolution of Earth 's Volatiles." *Perspectives* 2 (2). doi:10.7185/geochempersp.2.2.
- Moreira, M., J. Kunz, and C. Allègre. 1998. "Rare Gas Systematics in Popping Rock : Isotopic and Elemental Compositions in the Upper Mantle." *Science* 279 (5354).
- Morrill, P. L., J. G. Kuenen, O. J. Johnson, S. Suzuki, A. Rietze, A. L. Sessions, M. L. Fogel, and K. H. Nealson. 2013. "Geochemistry and Geobiology of a Present-Day Serpentinization Site in California: The Cedars." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 109. Elsevier Ltd: 222–40. doi:10.1016/j.gca.2013.01.043.
- Morrison, P., and J. Pine. 1955. "Radiogenic Origin of the Helium Isotopes in Rock." *Annals of the New York Academy of Sciences* 62 (3): 71–92. doi:10.1111/j.1749-6632.1955.tb35366.x.

- Müller, P. J. 1977. "C / N Ratios in Pacific Deep-Sea Sediments: Effect of Inorganic Ammonium and Organic Nitrogen Compounds Sorbed by Clays." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (1975).
- Neal, C., and G. Stanger. 1983. "Hydrogen Generation from Mantle Source Rocks in Oman." *Earth and Planetary Science Letters* 66 (C): 315–20. doi:10.1016/0012-821X(83)90144-9.
- Newell, K. D., J. H. Doveton, D. F. Merriam, B. Sherwood Lollar, W. M. Waggoner, and L. M. Magnuson. 2007. "H<sub>2</sub>-Rich and Hydrocarbon Gas Recovered in a Deep Precambrian Well in Northeastern Kansas." *Natural Resources Research* 16 (3): 277–92. doi:10.1007/s11053-007-9052-7.
- Niu, Hongyun, Di Zhang, Shengxiao Zhang, Xiaole Zhang, Zhaofu Meng, and Yaqi Cai. 2011. "Humic Acid Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient Fenton-like Catalyst for Complete Mineralization of Sulfathiazole." *Journal of Hazardous Materials* 190 (1–3). Elsevier B.V.: 559–65. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.086.
- Oil, Chevron, and La Habra. 1988. "Multiple Origins of Methane in the Earth." *Chemical Geology* 71: 1–10.
- Ojakangas, R. W., G. B. Morey, and J. C. Green. 2001. "The Mesoproterozoic Midcontinent Rift System, Lake Superior Region, USA." *Sedimentary Geology* 141–142: 421–42. doi:10.1016/S0037-0738(01)00085-9.
- O’Nions, R. K. Oxburgh, E. R. 1988. "Helium , Volatile Fluxes and the Development of Continental Crust." *Earth and Planetary Science Letters* 90: 331–47.
- O’Nions, R.K., and E.R. Oxburgh. 1983. "Heat and Helium in the Earth." *Nature*. doi:10.1038/306429a0.
- Oxburgh, E. R., R. K. O’Nions, and R. I. Hill. 1986. "Helium Isotopes in Sedimentary Basins." *Nature* 324.
- Ozima, M., and F. A. Podosek. 2002. *Noble Gas Geochemistry*.
- Palya, A. P., I. S. Buick, and G. E. Bebout. 2011. "Storage and Mobility of Nitrogen in the Continental Crust: Evidence from Partially Melted Metasedimentary Rocks , Mt . Stafford , Australia." *Chemical Geology* 281 (3–4). Elsevier B.V.: 211–26. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.12.009.
- Park, W., Y. Nam, M. Lee, and T. Kim. 2009. "Anaerobic Ammonia-Oxidation Coupled with Fe<sup>3+</sup> Reduction by an Anaerobic Culture from a Piggery Wastewater Acclimated to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Medium." *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 14: 680–85. doi:10.1007/s12257-009-0026-y.
- Paulick, H., W. Bach, M. Godard, J. C M De Hoog, G. Suhr, and J. Harvey. 2006. "Geochemistry of Abyssal Peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20’N, ODP Leg 209): Implications for Fluid/rock Interaction in Slow Spreading Environments." *Chemical Geology* 234 (3–4): 179–210. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.04.011.
- Peters, K. E., R. E. Sweeney, and I. R. Kaplan. 1978. "Correlation of Carbon and Nitrogen Stable Isotope Ratios in Sedimentary Organic Matter." *Limnology and Oceanography* 23 (4): 598–604.
- Petersen, S., K. Kuhn, T. Kuhn, N. Augustin, R. Hékinian, L. Franz, and C. Borowski. 2009. "The Geological Setting of the Ultramafic-Hosted Logatchev Hydrothermal Field (14°45’N, Mid-Atlantic Ridge) and Its Influence on Massive Sulfide Formation." *Lithos* 112 (1–2): 40–56. doi:10.1016/j.lithos.2009.02.008.
- Pinti, D. L., and B. Marty. 1995. "Noble Gases in Crude Oils from the Paris Basin , France : Implications for the Origin of Fluids and Constraints on Oil-Water-Gas Interactions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (16): 3389–3404.

- Pinti, Daniele L., Bernard Marty, and John N. Andrews. 1997. "Atmosphere-Derived Noble Gas Evidence for the Preservation of Ancient Waters in Sedimentary Basins." *Geology* 25 (2): 111–14. doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0111:ADNGEF>2.3.CO;2.
- Porcelli, D., C. J. Ballentine, and R. Wieler. 2002. "An Overview of Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47 (1). doi:10.2138/rmg.2002.47.1.
- Porcelli, D., and G. J. Wasserburg. 1995. "Mass Transfer of Xenon through a Steady-State Upper Mantle." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (95): 1991–2007.
- Prinzhofer, A., and A. Battani. 2003. "Gas Isotopes Tracing: An Important Tool for Hydrocarbons Exploration." *Oil & Gas Science and Technology* 58 (2): 299–311.
- Prinzhofer, A., and A. Y. Huc. 1995. "Genetic and Post-Genetic Molecular and Isotopic Fractionations in Natural Gases." *Chemical Geology* 126: 281–90.
- Prinzhofer, A., and E. Pernaton. 1997. "Isotopically Light Methane in Natural Gas : Bacterial Imprint or Diffusive Fractionation ?" *Chemical Geology* 142: 193–200.
- Prinzhofer, A., M. A. G. Vega, A. Battani, and M. Escudero. 2000. "Gas Geochemistry of the Macuspana Basin ( Mexico ): Thermogenic Accumulations in Sediments Impregnated by Bacterial Gas." *Marine and Petroleum Geology* 17: 1029–40.
- Prinzhofer, Alain. 2013. "The Noble Gases as Geochemical Tracers - Pete Burnard - Google Könyvek," 225–47. doi:10.1007/978-3-642-28836-4.
- Prokopenko, M G, M B Hirst, L De Brabandere, D J P Lawrence, W M Berelson, J Granger, B X Chang, et al. 2013. "Nitrogen Losses in Anoxic Marine Sediments Driven by Thioploca-Anammox Bacterial Consortia." *Nature* 500 (7461). Nature Publishing Group: 194–98. doi:10.1038/nature12365.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, W. M. Berelson, J. M. Bernhard, L. Stott, and R. Douglas. 2006. "Nitrogen Cycling in the Sediments of Santa Barbara Basin and Eastern Subtropical North Pacific : Nitrogen Isotopes , Diagenesis and Possible Chemosymbiosis between Two Lithotrophs (Thioploca and Anammox)— 'riding on a Glider.'" *Earth and Planetary Science Letters* 242: 186–204. doi:10.1016/j.epsl.2005.11.044.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, A. Spivack, and L. Stott. 2006. "Impact of Long-Term Diagenesis on d15N of Organic Matter in Marine Sediments : Sites 1227 and 1230." In *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results*. doi:10.2973/odp.proc.sr.201.117.2006.
- Prokopenko, M. G., D. E. Hammond, and L. Stott. 2006. "Lack of Isotopic Fractionation of d15N of Organic Matter during Long-Term Diagenesis in Marine Sediments, ODP Leg 202, Sites 1234 and 1235." *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 202 (October 2004). doi:10.2973/odp.proc.sr.202.207.2006.
- Proskurowski, G., M. D. Lilley, D. S. Kelley, and E. J. Olson. 2006. "Low Temperature Volatile Production at the Lost City Hydrothermal Field, Evidence from a Hydrogen Stable Isotope Geothermometer." *Chemical Geology* 229 (4): 331–43. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.11.005.
- Proskurowski, G., M. D. Lilley, J. S. Seewald, G. L. Früh-Green, E. J. Olson, J. E. Lupton, S. P. Sylva, and D. S. Kelley. 2008. "Abiogenic Hydrocarbon Production at Lost City Hydrothermal Field" 604 (2008). doi:10.1126/science.1151194.
- Ramírez-Guzmán, A., Y. Taran, and M. Armienta. 2004. "Geochemistry and Origin of High-pH Thermal Springs in the Pacific Coast of Guerrero, Mexico." *Geofísica Internacional* 43 (3): 415–25.
- Richet, P., Y. Bottinga, and M. Javoy. 1977. "A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation among Gaseous Molecules." *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5: 65–110.

- Robertson, A. H. F., and M.P. P Searle. 1990. "The Northern Oman Tethyan Continental Margin: Stratigraphy, Structure, Concepts and Controversies." *Geological Society, London, Special Publications* 49 (1): 3–25. doi:10.1144/GSL.SP.1992.049.01.02.
- Sano, Y., A. Urabe, H. Wakita, and H. Wushiki. 1993. "Origin of Hydrogen-Nitrogen Gas Seeps, Oman." *Applied Geochemistry* 8 (1): 1–8. doi:10.1016/0883-2927(93)90053-J.
- Sarda, P., T. Staudacher, and C. J. Allègre. 1988. "Neon Isotopes in Submarine Basalts." *Earth and Planetary Science Letters* 91: 73–88.
- Sato, M., A. J. Sutton, and K. A. McGee. 1986. "Monitoring of Hydrogen along the San Andreas and Calaveras Faults in Central California in 1980-1984." *Journal of Geophysical Research* 91: 12315–26.
- Schmidt, K., A. Koschinsky, D. Garbe-Schönberg, L. M. de Carvalho, and R. Seifert. 2007. "Geochemistry of Hydrothermal Fluids from the Ultramafic-Hosted Logatchev Hydrothermal Field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and Spatial Investigation." *Chemical Geology* 242 (1–2): 1–21. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.01.023.
- Seyfried, W. E., D. I. Foustoukos, and Q. Fu. 2007. "Redox Evolution and Mass Transfer during Serpentinization: An Experimental and Theoretical Study at 200 °C, 500 Bar with Implications for Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems at Mid-Ocean Ridges." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (15): 3872–86. doi:10.1016/j.gca.2007.05.015.
- Sherwood Lollar, B., G. Lacrampe-Couloume, G. F. Slater, J. Ward, Duane P. Moser, T. M. Gihring, L. H. Lin, and T. C. Onstott. 2006. "Unravelling Abiogenic and Biogenic Sources of Methane in the Earth's Deep Subsurface." *Chemical Geology* 226 (3–4): 328–39. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.09.027.
- Sherwood Lollar, B., G. Lacrampe-Couloume, K. Voglesonger, T. C. Onstott, L. M. Pratt, and G. F. Slater. 2008. "Isotopic Signatures of CH<sub>4</sub> and Higher Hydrocarbon Gases from Precambrian Shield Sites: A Model for Abiogenic Polymerization of Hydrocarbons." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (19). Elsevier Ltd: 4778–95. doi:10.1016/j.gca.2008.07.004.
- Sherwood Lollar, B., T. C. Onstott, G. Lacrampe-Couloume, and C. J. Ballentine. 2014. "The Contribution of the Precambrian Continental Lithosphere to Global H<sub>2</sub> Production." *Nature* 516 (7531). Nature Publishing Group: 379–82. doi:10.1038/nature14017.
- Sherwood Lollar, B., C. J. Ballentine, and R. K. Onions. 1997. "The Fate of Mantle-Derived Carbon in a Continental Sedimentary Basin: Integration of C-H Relationships and Stable Isotope Signatures." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (11): 2295–2307. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00083-5.
- Sherwood Lollar, B., K. Voglesonger, L-H Lin, G. Lacrampe-Couloume, J. Telling, T. a. Abrajano, T. C. Onstott, and L. M. Pratt. 2007. "Hydrogeologic Controls on Episodic H<sub>2</sub> Release from Precambrian Fractured Rocks--Energy for Deep Subsurface Life on Earth and Mars." *Astrobiology* 7 (6): 971–86. doi:10.1089/ast.2006.0096.
- Sherwood Lollar, B., T. D. Westgate, J. A. Ward, G. F. Slater, and G. Lacrampe-Couloume. 2002. "Abiogenic Formation of Alkanes in the Earth's Crust as a Minor Source for Global Hydrocarbon Reservoirs." *Nature* 416 (6880): 522–24. doi:10.1038/416522a.
- Solomon, D. K., A. Hunt, and R. J. Poreda. 1996. "Source of Radiogenic Helium 4 in Shallow Aquifers: Implications for Dating Young Groundwater." *Water Resources Research* 32 (6): 1805–13. doi:10.1029/96WR00600.
- Somes, C. J., A. Schmittner, E. D. Galbraith, M. F. Lehmann, M. A. Altabet, J. P. Montoya, R. M. Letelier, A. C. Mix, A. Bourbonnais, and M. Eby. 2010. "Simulating the Global Distribution of Nitrogen Isotopes in the Ocean." *Global Biogeochemical Cycles* 24: 1–16. doi:10.1029/2009GB003767.

- Sóreide, Ingolf, and Curtis H. Whitson. 1992. "Peng-Robinson Predictions for Hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S with Pure Water and NaCl Brine." *Fluid Phase Equilibria* 77 (C): 217–40. doi:10.1016/0378-3812(92)85105-H.
- Staudacher, T., P. Sarda, S. H. Richardson, C. J. Allègre, I. Sagna, and L. V. Dmitriev. 1989. "Noble Gases in Basalt Glasses from a Mid-Atlantic Ridge Topographic High at 14°N : Geodynamic Consequences." *Earth and Planetary Science Letters* 96: 119–33.
- Steeple, D. W., and H. M. Iyer. 1976. "Low-Velocity Zone Under Long Valley as Determined From Teleseismic Events." *Journal of Geophysical Research* 81 (5).
- Sterne, E. J., R. C. Reynolds, and H. Zantop. 1982. "Natural Ammonium Illites from Black Shales Hosting a Stratiform Base Metal Deposit, Delong Mountains, Northern Alaska." *Clays and Clay Minerals* 30 (3): 161–66.
- Stevens, T. O., and J. P. McKinley. 2000. "Abiotic Controls on H<sub>2</sub> Production from Basalt - Water Reactions and Implications for Aquifer Biogeochemistry." *Environmental Science and Technology* 34 (5): 826–31. doi:10.1021/es990583g.
- Stuart, F. M., P. G. Burnard, R. P. Taylor, and G. Turner. 1995. "Resolving Mantle and Crustal Contributions to Ancient Hydrothermal Fluids: He/Ar Isotopes in Fluid Inclusions from Dae Hwa WMO Mineralisation, South Korea." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (22): 4663–73. doi:10.1016/0016-7037(95)00300-2.
- Sucha, V., I. Kraus, and J. Madejova. 1994. "Ammonium Illite from Anchimetamorphic Shales Associated with Anthracite in the Zemplinicum of the Western Carpathians." *Clay Minerals* 29: 369–77.
- Suess, V. H. E. 1949. "Das Gleichgewicht H<sub>2</sub> + HDO  $\rightleftharpoons$  HD + H<sub>2</sub>O Und Die Weiteren Austauschgleichgewichte Im System H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> Und H<sub>2</sub>O," 328–32.
- Sugisaki, R., M. Ido, H. Takeda, Y. Isobe, Y. Hayashi, N. Nakamura, H. Satake, and Y. Mizutani. 1983. "Origin of Hydrogen and Carbon Dioxide in Fault Gases and Its Relation to Fault Activity." *The Journal of Geology* 91 (3): 239–58.
- Svensen, H., G. Bebout, A. Kronz, L. Li, and S. Planke. 2008. "Nitrogen Geochemistry as a Tracer of Fluid Flow in a Hydrothermal Vent Complex in the Karoo Basin , South Africa." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4929–47. doi:10.1016/j.gca.2008.07.023.
- Tesdal, J., E. D. Galbraith, and M. Kienast. 2013. "Nitrogen Isotopes in Bulk Marine Sediment : Linking Seafloor Observations with Subseafloor Records." *Biogeosciences* 10 (January). doi:10.5194/bg-10-101-2013.
- Tolstikhin, I., B. E. Lehmann, H. H. Loosli, and A. Gautschi. 1996. "Helium and Argon Isotopes in Rocks, Minerals, and Related Ground Waters: A Case Study in Northern Switzerland." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (9): 1497–1514. doi:10.1016/0016-7037(96)00036-1.
- Torgersen, T., and W. B. Clarke. 1985. "Helium Accumulation in Groundwater, I: An Evaluation of Sources and the Continental Flux of Crustal <sup>4</sup>He in the Great Artesian Basin, Australia." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (5): 1211–18. doi:10.1016/0016-7037(85)90011-0.
- Torgersen, T., M. A. Habermehl, and W. B. Clarke. 1992. "Crustal Helium Fluxes and Heat Flow in the Great Artesian Basin, Australia." *Chemical Geology* 102 (1–4): 139–52. doi:10.1016/0009-2541(92)90152-U.
- Torgersen, Thomas. 1980. "Controls on Pore-Fluid Concentration of <sup>4</sup>He and <sup>222</sup>Rn and the Calculation of <sup>4</sup>He/<sup>222</sup>Rn Ages." *Journal of Geochemical Exploration* 13 (1): 57–75. doi:10.1016/0375-6742(80)90021-7.
- Vacquand, C. 2011. "Genèse et Mobilité de L ' Hydrogène Naturel : Source D ' Énergie Ou Vecteur Énergétique Stockable ?"
- Viollier, E. 2013. "Stage de Terrain « Gé-Eau-Sol », " 1–22.

- Viollier, E., P. W. Inglett, K. Hunter, A. N. Roychoudhury, and P. Van Cappellen. 2000. "The Ferrozine Method Revisited: Fe ( II )/ Fe ( III ) Determination in Natural Waters." *Applied Geochemistry* 15: 785–90.
- Wada, E., T. Kadonaga, and Sa. Matsuo. 1975. "15N Abundance in Nitrogen of Naturally Occurring Substances and Global Assessment of Denitrification from Isotopic Viewpoint." *Geochemical Journal* 9: pp.139-148.
- Weber, Tiphaine, Thierry Allard, Edward Tipping, and Marc F. Benedetti. 2006. "Modeling Iron Binding to Organic Matter." *Environmental Science and Technology* 40 (24): 7488–93. doi:10.1021/es0607077.
- Welhan, J. A., and H. Craig. 1979. "Methane and Hydrogen in East Pacific Rise Hydrothermal Fluids." *Geophysical Research Letters* 6 (11): 9–11.
- Wetherill, G. W. 1954. "Variations in the Isotopic Abundances of Neon and Argon Extracted from Radioactive Minerals\*." *Physical Review* 96 (1946): 6–10.
- Whiticar, M. J., E. Faber, and M. Schoell. 1986. "Biogenic Methane Formation in Marine and Freshwater Environments: CO<sub>2</sub> Reduction VS . Acetate Fermentation-Isotope Evidence." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50: 693–709.
- Whiticar, Mi. J. 1999. "Carbon and Hydrogen Isotope Systematics of Bacterial Formation and Oxidation of Methane." *Chemical Geology* 161: pp.291-314.
- Wood, B. L. n.d. "New Zealand Journal of Metamorphosed Ultramafites and Associated Formations near Milford Sound , New Zealand." *Geology and Geophysics*, no. November 2014: 37–41. doi:10.1080/00288306.1972.10423948.
- Yamaguchi, K. E., K. Oguri, N. O. Ogawa, S. Sakai, S. Hirano, H. Kitazato, and N. Ohkouchi. 2010. "Geochemistry of Modern Carbonaceous Sediments Overlain by a Water Mass Showing Photic Zone Anoxia in the Saline Meromictic Lake Kai-Ike , Southwest Japan : I . Early Diagenesis of Organic Carbon , Nitrogen , and Phosphorus." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 294 (1–2). Elsevier B.V.: 72–82. doi:10.1016/j.palaeo.2009.10.024.
- Yatsevich, I., and M. Honda. 1997. "Production of Nucleogenic Neon in the Earth from Natural Radioactive Decay." *Journal of Geophysical Research* 102.
- Zgonnik, V., V Beaumont, E. Deville, N. Larin, D. Pillot, and K. M. Farrell. 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*. Progress in Earth and Planetary Science. doi:10.1186/s40645-015-0062-5.
- Zhang, T., and B. M. Kroos. 2001. "Experimental Investigation on the Carbon Isotope Fractionation of Methane during Gas Migration by Diffusion through Sedimentary Rocks at Elevated Temperature and Pressure." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (16): 2723–42.

## **Bibliographie – Chapitre V**

- Ader, M., C. Thomazo, P. Sansjofre, V. Busigny, D. Papineau, R. Laffont, P. Cartigny, and G. P. Halverson. 2016. "Interpretation of the Nitrogen Isotopic Composition of Precambrian Sedimentary Rocks: Assumptions and Perspectives." *Chemical Geology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.02.010.

- Aggarwal, P. K., T. Matsumoto, N. C. Sturchio, H. K. Chang, D. Gastmans, L. J. Araguas-Araguas, W. Jiang, et al. 2014. "Continental Degassing of  $4\text{He}$  by Surficial Discharge of Deep Groundwater." *Nature Geoscience* 8 (1): 35–39. doi:10.1038/geo2302.
- Aldrich, L. T., and Alfred O. Nier. 1948. "The Occurrence of  $\text{He}^3$  in Natural Sources of Helium." *Physical Review* 74 (11): 1590–94. doi:10.1103/PhysRev.74.1590.
- Allègre, C. J., T. Staudacher, P. Sarda, and M. Kurz. 1983. "Constraints on Evolution of Earth's Mantle from Rare Gas Systematics." *Nature* 303 (30).
- Amidon, William H., Dylan H. Rood, and Kenneth A. Farley. 2009. "Cosmogenic  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$  Production Rates Calibrated against  $^{10}\text{Be}$  in Minerals from the Coso Volcanic Field." *Earth and Planetary Science Letters* 280 (1–4). Elsevier B.V.: 194–204. doi:10.1016/j.epsl.2009.01.031.
- Andrews, J N, and R L F Kay. 1982. "Natural Production of Tritium in Permeable Rocks." *Nature*. doi:10.1038/298361a.
- Andrews, J. N. 1985. "The Isotopic Composition of Radiogenic Helium and Its Use to Study Groundwater Movement in Confined Aquifers." *Chemical Geology* 49 (1–3): 339–51. doi:10.1016/0009-2541(85)90166-4.
- Angino, E. E., R. M. Jr. Coveney, E. D. Goebel, E. J. Zeller, and G. A. M Dreschhoff. 1984. "Hydrogen and Nitrogen - Origin Distribution and Abundance a Followup." *Oil & Gas Journal*.
- Apps, J. A., and P. C. Van de Kamp. 1993. "Energy Gases O Abiogenic Origin in the Earth's Crust." *U. S Geological Survey Professional Paper* 1570.
- Ballentine, C. J., R. K. O'Nions, E. R. Oxburgh, F. Horvath, and J. Deak. 1991. "Rare Gas Constraints on Hydrocarbon Accumulation , Crustal Degassing and Groundwater Flow in the Pannonian Basin." *Earth and Planetary Science Letters* 105: 229–46.
- Ballentine, C. J., and B. Sherwood Lollar. 2002. "Regional Groundwater Focusing of Nitrogen and Noble Gases into the Hugoton-Panhandle Giant Gas Field , USA." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (14): 2483–97.
- Battani, A., P. Sarda, and A. Prinzhofer. 2000. "Basin Scale Natural Gas Source , Migration and Trapping Traced by Noble Gases and Major Elements : The Pakistan Indus Basin." *Earth and Planetary Science Letters* 181: 229–49.
- Beaumont, V., and F. Robert. 1999. "Nitrogen Isotope Ratios of Kerogens in Precambrian Cherts : A Record of the Evolution of Atmosphere Chemistry ?" *Precambrian Research* 96: 63–82.
- Bebout, G. E., D. C. Cooper, A. Don Bradley, and S . J. Sadofsky. 1999. "Nitrogen-Isotope Record of Fluid-Rock Interactions in the Skiddaw Aureole and Granite , English Lake District." *American Mineralogist* 84: 1495–1505.
- Bebout, G. E., and M. L. Fogel. 1992. "Nitrogen-Isotope Compositions of Metasedimentary Rocks in the Catalina Schist, California: Implications for Metamorphic Devolatilization History." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 2839–49.
- Boone, D. R., R. L. Johnson, and Y. Liu. 1989. "Diffusion of the Interspecies Electron Carriers  $\text{H}_2$  and Formate in Methanogenic Ecosystems and Its Implications in the Measurement of Km for  $\text{H}_2$  or Formate Uptake." *Applied and Environmental Microbiology* 55 (7): 1735–41. doi:0099-2240/89/071735-07\$02.00/0.
- Boyd, S. R., D. P. Matthey, C. T. Pillinger, H. J. Milledge, M. Mendelssohn, and M. Seal. 1987. "Multiple Growth Events during Diamond Genesis " an Integrated Study of Carbon and Nitrogen Isotopes and Nitrogen Aggregation State in Coated Stones." *Earth and Planetary Science Letters* 86: 341–53.
- Boyd, S. R., C. T. Pillinger, H. J. Milledge, M. J. Mendelssohn, and M. Seal. 1992. "C and N Isotopic Composition and the Infrared Absorption Spectra of Coated Diamonds :

- Evidence for the Regional Uniformity of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Rich Fluids in Lithospheric Mantle.” *Earth and Planetary Science Letters* 109: 633–44.
- Boyd, S. R., F. Pineau, and M. Javoy. 1994. “Modelling the Growth of Natural Diamonds.” *Chemical Geology* 116: 29–42.
- Brière D. and Jerykiewicz T. 2016. On generating a geological model for hydrogen gas in the southern Taoudeni Megabasin (Barakébougou area, Mali). International Conference and Exhibition AAPG, Barcelona, Spain, 3-6 April 2016, pp. 342.
- Burnard, P., L. Zimmerman, and Y. Sano. 2013. *The Noble Gases as Geochemical Tracers*.
- Cartigny, P., and M. Ader. 2003. “A Comment on “The Nitrogen Record of Crust-Mantle Interaction and Mantle Convection from Archean to Present.”” *Earth and Planetary Science Letters* 216. doi:10.1016/S0012-821X(03)00505-3.
- Castro, Maria Clara, Martin Stute, and Peter Schlosser. 2000. “Comparison of 4He Ages and 14C Ages in Simple Aquifer Systems: Implications for Groundwater Flow and Chronologies.” *Applied Geochemistry* 15 (8): 1137–67. doi:10.1016/S0883-2927(99)00113-4.
- Clément, J., J. Shrestha, J. G. Ehrenfeld, and P. R. Jaffé. 2005. “Ammonium Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron under Anaerobic Conditions in Wetland Soils.” *Soil Biology & Biochemistry* 37: 2323–28. doi:10.1016/j.soilbio.2005.03.027.
- Craig, H., and J. E. Lupton. 1981. “He<sup>3</sup> and Mantle Volatiles in the Ocean and Oceanic Crust.” In *The Oceanic Lithosphere*.
- Creon, Laura. 2015. “Effets Thermodynamiques de L’extension de La Lithosphère Sur Les Roches Du Manteau Modélisation et Quantification Des Flux de Carbone Mantelliques Vers La Croûte.”
- Daniels, E. J., and S. P. Altaner. 1993. “Inorganic Nitrogen in Anthracite from Eastern” 22: 21–35.
- Daniels, E. J., and S. P. Altaner. 1990. “Clay Mineral Authigenesis in Coal and Shale from the Anthracite Region, Pennsylvania.” *American Mineralogist* 75: 825–39.
- Darrah, Thomas H., Robert B. Jackson, Avner Vengosh, Nathaniel R. Warner, Colin J. Whyte, Talor B. Walsh, Andrew J. Kondash, and Robert J. Poreda. 2015. “The Evolution of Devonian Hydrocarbon Gases in Shallow Aquifers of the Northern Appalachian Basin: Insights from Integrating Noble Gas and Hydrocarbon Geochemistry.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170. Elsevier Ltd: 321–55. doi:10.1016/j.gca.2015.09.006.
- Farley, K. A., J. H. Natland, and H. Craig. 1992. “Binary Mixing of Enriched and Undegassed (Primitive?) Mantle Components (He, Sr, Nd, Pb) in Samoan Lavas.” *Earth and Planetary Science Letters* 111: 183–99.
- Freudenthal, T., T. Wagner, F. Wenzhöfer, M. Zabel, and G. Wefer. 2001. “Early Diagenesis of Organic Matter from Sediments of the Eastern Subtropical Atlantic: Evidence from Stable Nitrogen and Carbon Isotopes.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (11): 1795–1808.
- Gautheron, Cécile, and Manuel Moreira. 2002. “Helium Signature of the Subcontinental Lithospheric Mantle.” *Earth and Planetary Science Letters* 199 (1–2): 39–47. doi:10.1016/S0012-821X(02)00563-0.
- Georgi, A., A. Schierz, U. Trommler, C. P. Horwitz, T. J. Collins, and F. D. Kopinke. 2007. “Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range.” *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (1–2): 26–36. doi:10.1016/j.apcatb.2006.10.009.
- Gerling, E. K., B. A. Mamyrin, I. N. Tolstikhin, and Yakovleva. 1971. “Isotope Composition of Helium in Rocks.” *Geokhimiya*.

- Goebel, E. D., R. M. Jr. Coveney, E. E. Angino, E. J. Zeller, and G. A. M Dreschhoff. 1984. "Geology, Composition, Isotopes of Naturally Occurring H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Rich Gas from Wells near Junction City, Kansas." *Oil & Gas Journal*.
- Hanan, B. B., and D. W. Grahama. 1996. "Lead and Helium Isotope Evidence from Oceanic Basalts for a Common Deep Source of Mantle Plumes." *Science* 991 (5).
- Hoehler, Tori M., Marc J. Alperin, Daniel B. Albert, and Christopher S. Martens. 1998. "Thermodynamic Control on Hydrogen Concentrations in Anoxic Sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (10): 1745–56. doi:10.1016/S0016-7037(98)00106-9.
- Holland, G, B Sherwood Lollar, L Li, G Lacrampe-Couloume, G F Slater, and C J Ballentine. 2013. "Deep Fracture Fluids Isolated in the Crust since the Precambrian Era." *Nature* 497 (7449): 357–60. doi:10.1038/nature12127.
- Inagaki, F, Y Kubo, M W Bowles, V B Heuer, A Ijiri, H Imachi, M Ito, et al. 2015. "Exploring Deep Microbial Life in Coal-Bearing Sediment down to ~2.5 Km below the Ocean Floor." *Science* 349 (6246): 420–24. doi:10.1126/science.aaa6882.
- Javoy, M., F. Pineau, and D. Demaiffe. 1984. "Nitrogen and Carbon Isotopic Composition in the Diamonds of Mbuji Mayi ( Zaïre )." *Earth and Planetary Science Letters* 68: 399–412.
- Jorgensen, D. G., J. O. Helgesen, and J. L. Imes. 1993. "Regional Aquifers in Kansas, Nebraska, and Parts of Arkansas, Colorado, Missouri, New Mexico, Oklahoma, South Dakota, Texas, and Wyoming- Geohydrologic Framework." *U. S Geological Survey Professional Paper 1414-B*.
- Juster, T. C., P. E. Brown, and S. W. Bailey. 1987. "NH<sub>4</sub>-Bearing Illite in Very Low Grade Metamorphic Rocks Associated with Coal, Northeastern Pennsylvania." *American Mineralogist* 72: 555–65.
- Kanduc, T., M. Markic, and J. Pezdic. 2005. "Stable Isotope Geochemistry of Different Lithotypes of the Velenje Lignite (Slovenia)." *Geologija* 48 (1).
- Kaneoka, I., and N. Takaoka. 1985. "Noble-Gas State in the Earth's Interior - Some Constraints on the Present State." *Chemical Geology* 52: 75–95.
- Kendrick, M. A., R. Burgess, D. Leach, and R. A D Patrick. 2002. "Hydrothermal Fluid Origins in Mississippi Valley-Type Ore Districts: Combined Noble Gas (He, Ar, Kr) and Halogen (Cl, Br, I) Analysis of Fluid Inclusions from the Illinois-Kentucky Fluorspar District, Viburnum Trend, and Tri-State Districts, Midcontinent United States." *Economic Geology* 97 (3): 453–69. doi:10.2113/gsecongeo.97.3.453.
- Kendrick, M. A., and P. Burnard. 2013. "Noble Gases and Halogens in Fluid Inclusions: A Journey Through the Earth's Crust." In *The Noble Gases as Geochemical Tracers*, pp.319-369.
- Kennedy, B. M., and M. C. Van Soest. 2005. "A Systematic Regional Trend in Helium Isotopes Across The Northern Basin and Range Province, Western North America." *Lawrence Berkeley National Laboratory*.
- Kita, Itsuro, Sadao Matsuo, and Hiroshi Wakita. 1982. "H<sub>2</sub> Generation by Reaction between H<sub>2</sub>O and Crushed Rock: An Experimental Study on H<sub>2</sub> Degassing from the Active Fault Zone." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 87: 10789–10795. doi:10.1029/JB087iB13p10789.
- Lavastre, Véronique, Corinne Le Gal La Salle, Jean Luc Michelot, Sophie Giannesini, Lucilla Benedetti, Joël Lancelot, Bernard Lavielle, et al. 2010. "Establishing Constraints on Groundwater Ages with <sup>36</sup>Cl, <sup>14</sup>C, <sup>3</sup>H, and Noble Gases: A Case Study in the Eastern Paris Basin, France." *Applied Geochemistry* 25 (1). Elsevier Ltd: 123–42. doi:10.1016/j.apgeochem.2009.10.006.

- Lawrence, J. R., and M. Taviani. 1988. "Extreme Hydrogen, Oxygen and Carbon Isotope Anomalies in the Pore Waters and Carbonates of the Sediments and Basalts from the Norwegian Sea: Methane and Hydrogen from the Mantle?" *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (8): 2077–83. doi:10.1016/0016-7037(88)90187-1.
- Lippmann, J., M. Stute, T. Torgersen, D. P. Moser, J. A. Hall, L. Lin, M. Borcsik, R. E S Bellamy, and T. C. Onstott. 2003. "Dating Ultra-Deep Mine Waters with Noble Gases and  $^{36}\text{Cl}$ , Witwatersrand Basin, South Africa." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (23): 4597–4619. doi:10.1016/S0016-7037(03)00414-9.
- Ma, Wenchen, Hongmei Xin, Dan Zhong, Fengyue Qian, Hongjun Han, and Yuan Yuan. 2016. "Effects of Different States of Fe on Anaerobic Digestion : A Review." *Journal of Harbin Institute of Technology* 22 (6): 69–75. doi:10.11916/j.issn.1005-9113.2015.06.010.
- Macfarlane, P. A. 2000. "Revisions to the Nomenclature for Kansas Aquifers." *Kansas Geological Survey Report Bulletin* 2 (pt.2): 14 p.
- Marty, B., A. Criaud, and C. Fouillac. 1988. "Low Enthalpy Geothermal Fluids from the Paris Sedimentary Basin-1. Characteristics and Origin of Gases." *Geothermics* 17 (4): 619–33. doi:10.1016/0375-6505(88)90047-8.
- Marty, Bernard, Sarah Dewonck, and Christian France-Lanord. 2003. "Geochemical Evidence for Efficient Aquifer Isolation over Geological Timeframes." *Nature* 425 (6953): 55–58. doi:10.1038/nature01966.
- Mingram, B., and K. Bräeur. 2001. "Ammonium Concentration and Nitrogen Isotope Composition in Metasedimentary Rocks from Different Tectonometamorphic Units of the European Variscan Belt." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (2): 273–87.
- Mingram, B., P. Hoth, V. Lüders, and D. Harlov. 2005. "The Significance of Fixed Ammonium in Palaeozoic Sediments for the Generation of Nitrogen-Rich Natural Gases in the North German Basin." *International Journal of Earth Science* 94: 1010–22. doi:10.1007/s00531-005-0015-0.
- Morrison, P., and J. Pine. 1955. "Radiogenic Origin of the Helium Isotopes in Rock." *Annals of the New York Academy of Sciences* 62 (3): 71–92. doi:10.1111/j.1749-6632.1955.tb35366.x.
- Müller, P. J. 1977. "C / N Ratios in Pacific Deep-Sea Sediments: Effect of Inorganic Ammonium and Organic Nitrogen Compounds Sorbed by Clays." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (1975).
- Musgrove, M. L., and J. L. Banner. 1877. "Regional Mixing and Origin the of Saline Fluids : Midcontinent, United States." *Science* 259: 1877–82.
- Newell, K. D., J. H. Doveton, D. F. Merriam, B. Sherwood Lollar, W. M. Waggoner, and L. M. Magnuson. 2007. "H<sub>2</sub>-Rich and Hydrocarbon Gas Recovered in a Deep Precambrian Well in Northeastern Kansas." *Natural Resources Research* 16 (3): 277–92. doi:10.1007/s11053-007-9052-7.
- Niu, Hongyun, Di Zhang, Shengxiao Zhang, Xiaole Zhang, Zhaofu Meng, and Yaqi Cai. 2011. "Humic Acid Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles as Highly Efficient Fenton-like Catalyst for Complete Mineralization of Sulfathiazole." *Journal of Hazardous Materials* 190 (1–3). Elsevier B.V.: 559–65. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.086.
- O’Nions, R. K. Oxburgh, E. R. 1988. "Helium , Volatile Fluxes and the Development of Continental Crust." *Earth and Planetary Science Letters* 90: 331–47.
- O’Nions, R.K., and E.R. Oxburgh. 1983. "Heat and Helium in the Earth." *Nature*. doi:10.1038/306429a0.
- Park, W., Y. Nam, M. Lee, and T. Kim. 2009. "Anaerobic Ammonia-Oxidation Coupled with Fe<sup>3+</sup> Reduction by an Anaerobic Culture from a Piggery Wastewater Acclimated to

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Medium.” *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 14: 680–85. doi:10.1007/s12257-009-0026-y.
- Peters, K. E., R. E. Sweeney, and I. R. Kaplan. 1978. “Correlation of Carbon and Nitrogen Stable Isotop Ratios in Sedimentary Organic Matter.” *Limnology and Oceanography* 23 (4): 598–604.
- Pinti, D. L., and B. Marty. 1995. “Noble Gases in Crude Oils from the Paris Basin , France : Implications for the Origin of Fluids and Constraints on Oil-Water-Gas Interactions.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (16): 3389–3404.
- Pinti, Daniele L., Bernard Marty, and John N. Andrews. 1997. “Atmosphere-Derived Noble Gas Evidence for the Preservation of Ancient Waters in Sedimentary Basins.” *Geology* 25 (2): 111–14. doi:10.1130/0091-7613(1997)025<0111:ADNGEF>2.3.CO;2.
- Prinzhofer, Alain. 2013. “The Noble Gases as Geochemical Tracers - Pete Burnard - Google Könyvek,” 225–47. doi:10.1007/978-3-642-28836-4.
- Sato, M., A. J. Sutton, and K. A. McGee. 1986. “Monitoring of Hydrogen along the San Andreas Anf Calaveras Faults in Central California in 1980-1984.” *Journal of Geophysical Research* 91: 12315–26.
- Schink, B. 1997. “Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation.” *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61 (2): 262–80.
- Sherwood Lollar, B, C J Ballentine, and R K Onions. 1997. “The Fate of Mantle-Derived Carbon in a Continental Sedimentary Basin: Integration of CHe Relationships and Stable Isotope Signatures.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (11): 2295–2307. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00083-5.
- Solomon, D. K., A. Hunt, and R. J. Poreda. 1996. “Source of Radiogenic Helium 4 in Shallow Aquifers: Implications for Dating Young Groundwater.” *Water Resources Research* 32 (6): 1805–13. doi:10.1029/96WR00600.
- Sóreide, Ingolf, and Curtis H. Whitson. 1992. “Peng-Robinson Predictions for Hydrocarbons, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>S with Pure Water and NaCl Brine.” *Fluid Phase Equilibria* 77 (C): 217–40. doi:10.1016/0378-3812(92)85105-H.
- Staudacher, T., P. Sarda, S. H. Richardson, C. J. Allègre, I. Sagna, and L. V. Dmitriev. 1989. “Noble Gases in Basalt Glasses from a Mid-Atlantic Ridge Topographic High at 14°N : Geodynamic Consequences.” *Earth and Planetary Science Letters* 96: 119–33.
- Stuart, F. M., P. G. Burnard, R. P. Taylor, and G. Turner. 1995. “Resolving Mantle and Crustal Contributions to Ancient Hydrothermal Fluids: HeAr Isotopes in Fluid Inclusions from Dae Hwa WMo Mineralisation, South Korea.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (22): 4663–73. doi:10.1016/0016-7037(95)00300-2.
- Sucha, V., I. Kraus, and J. Madejova. 1994. “Ammonium Illite from Anchimetamorphic Shales Associated with Anthracite in the Zemplinicum of the Western Carpathians.” *Clay Minerals* 29: 369–77.
- Sugisaki, R., M. Ido, H. Takeda, Y. Isobe, Y. Hayashi, N. Nakamura, H. Satake, and Y. Mizutani. 1983. “Origin of Hydrogen and Carbon Dioxide in Fault Gases and Its Relation to Fault Activity.” *The Journal of Geology* 91 (3): 239–58.
- Svensen, H., G. Bebout, A. Kronz, L. Li, and S. Planke. 2008. “Nitrogen Geochemistry as a Tracer of Fluid Flow in a Hydrothermal Vent Complex in the Karoo Basin , South Africa.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 4929–47. doi:10.1016/j.gca.2008.07.023.
- Tolstikhin, I., B. E. Lehmann, H. H. Loosli, and A. Gautschi. 1996. “Helium and Argon Isotopes in Rocks, Minerals, and Related Ground Waters: A Case Study in Northern Switzerland.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (9): 1497–1514. doi:10.1016/0016-7037(96)00036-1.

- Torgersen, T., and W. B. Clarke. 1985. "Helium Accumulation in Groundwater, I: An Evaluation of Sources and the Continental Flux of Crustal  $^4\text{He}$  in the Great Artesian Basin, Australia." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (5): 1211–18. doi:10.1016/0016-7037(85)90011-0.
- Torgersen, T., M. A. Habermehl, and W. B. Clarke. 1992. "Crustal Helium Fluxes and Heat Flow in the Great Artesian Basin, Australia." *Chemical Geology* 102 (1–4): 139–52. doi:10.1016/0009-2541(92)90152-U.
- Torgersen, Thomas. 1980. "Controls on Pore-Fluid Concentration of  $^4\text{He}$  and  $^{222}\text{Rn}$  and the Calculation of  $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  Ages." *Journal of Geochemical Exploration* 13 (1): 57–75. doi:10.1016/0375-6742(80)90021-7.
- Weber, Tiphaine, Thierry Allard, Edward Tipping, and Marc F. Benedetti. 2006. "Modeling Iron Binding to Organic Matter." *Environmental Science and Technology* 40 (24): 7488–93. doi:10.1021/es0607077.

# ANNEXES

## ANNEXE – 1 : H<sub>2</sub> AU MALI

La compagnie PETROMA, possède le bloc 25 (37 594m<sup>2</sup>) qui se situe dans le fossé de Nara. Ce puits produit un gaz contenant 98% de H<sub>2</sub>. Une seule publication évaluée par nos pairs existe (abstract - Brière & Jerykiewicz, 2016), et des informations sont disponibles sur le site de la compagnie pétrolière. Le fossé de Nara correspond à une structure d’effondrement dans le socle précambrien. Le bassin est essentiellement d’âge protérozoïque. Il a été mis en évidence par les données géophysiques (aéro-gravimétrie et magnétisme).

Ce bassin rempli de sédiments datant du crétacé, possède une épaisseur de couche sédimentaire qui dépasserait les 1000m dans la zone axiale du fossé et se réduirait à moins de 50 m sur les bordures (structures en grabbens).

Les cartes et schémas montrés ici sont tous issus du site web : <http://www.petroma-mali.com/fr/>.

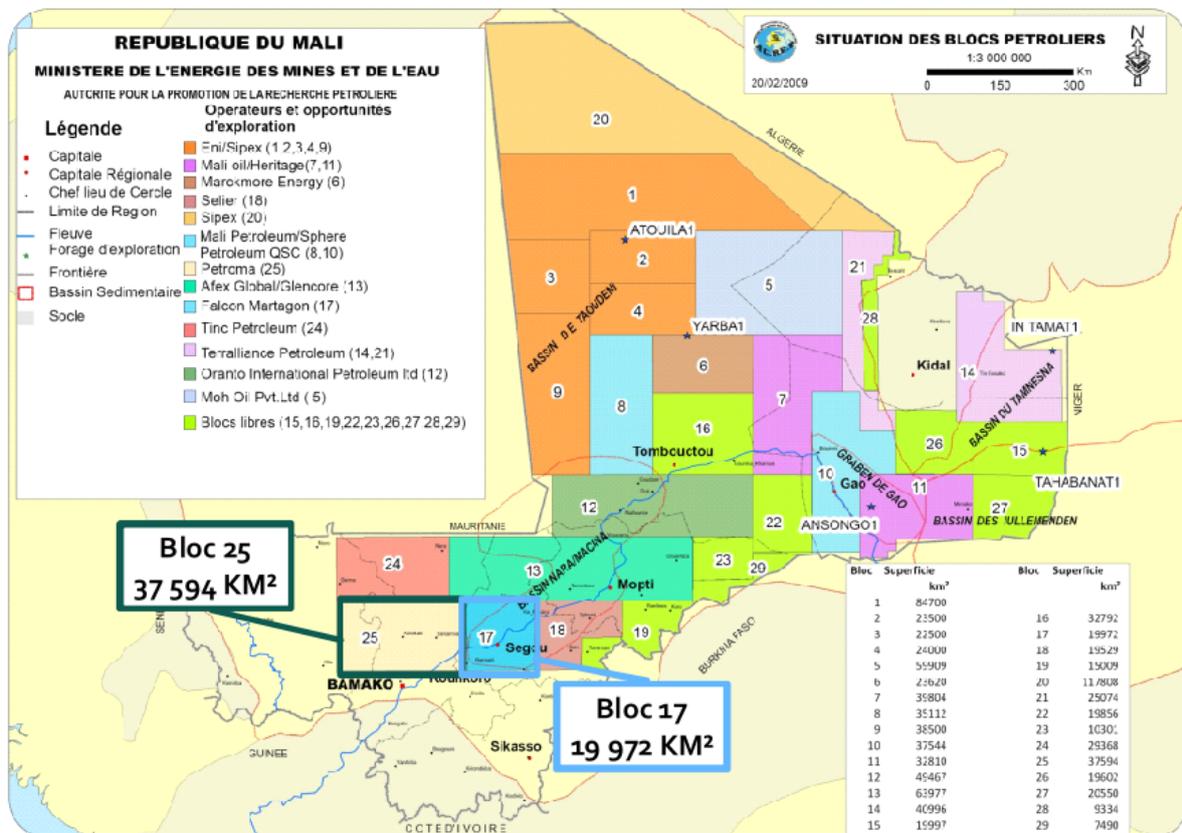


Figure 74 - Localisation du bloc 25 au Mali (Afrique)

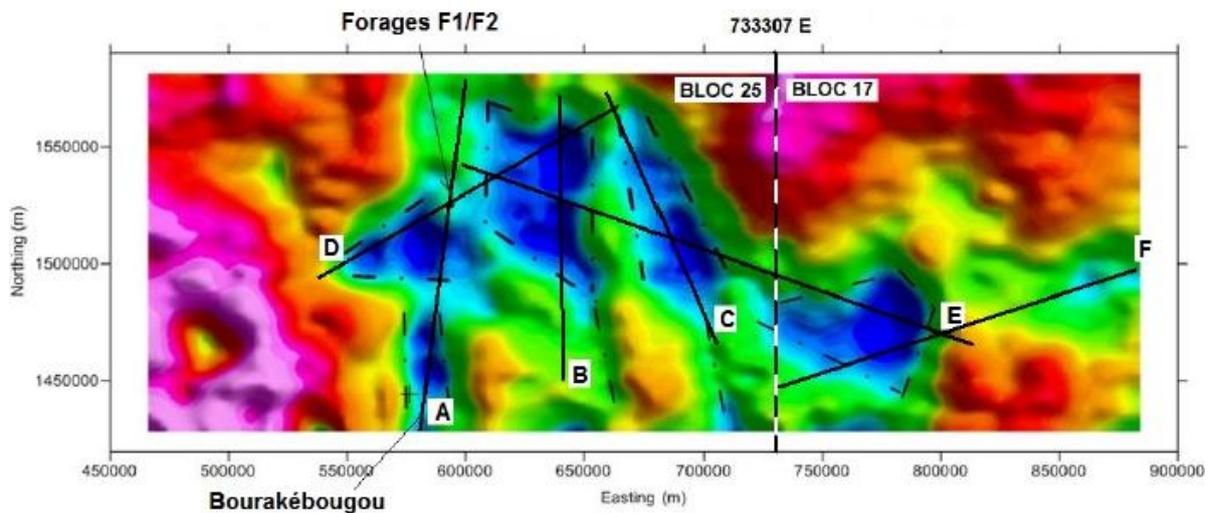
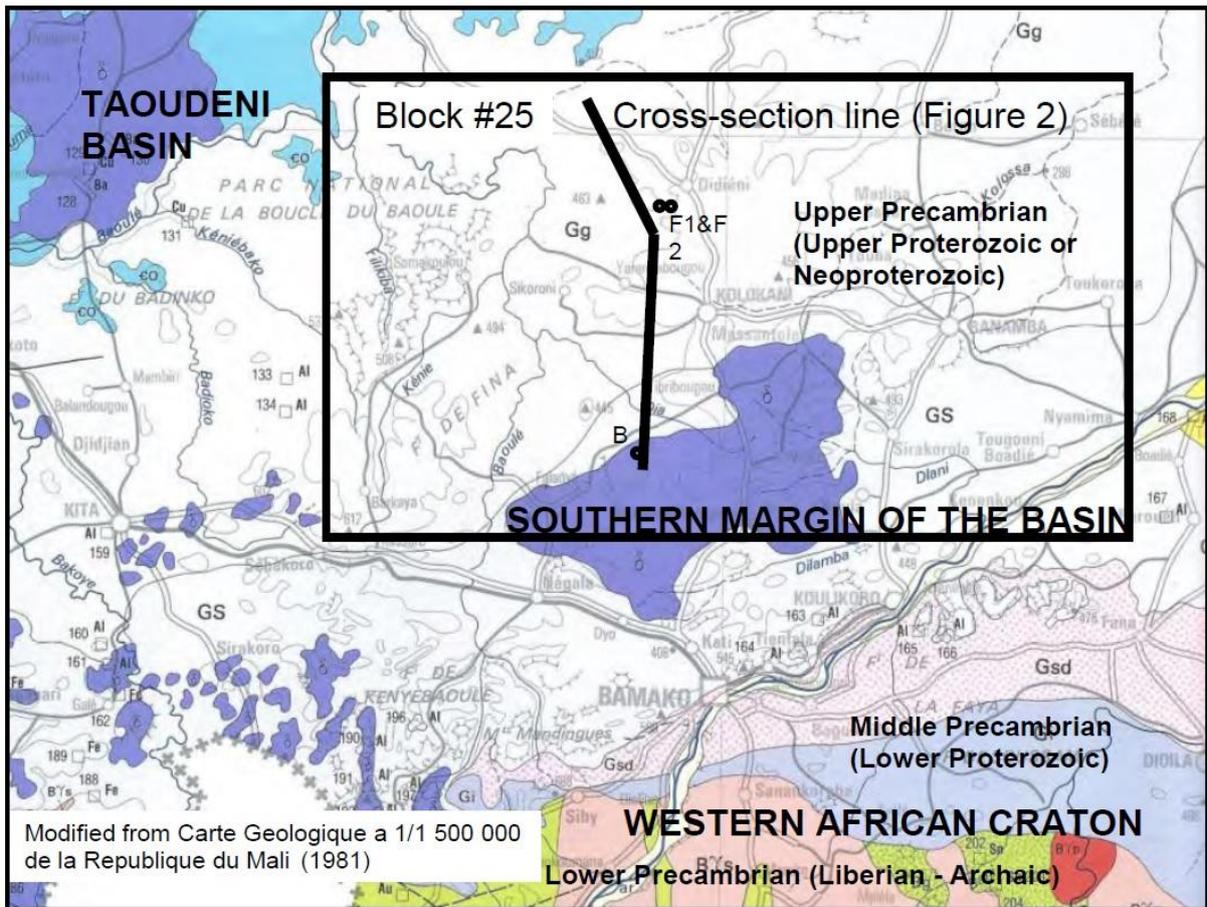


Figure 75 - Carte géologique du bloc 25 ainsi que la carte d'anomalie de Bouguer associée (ligne A)

Le puits de Bourakébougou a été foré en 1979 et est exploité depuis 2012. Il alimente un générateur qui fournit en électricité le village de Bourakébougou situé à 60 Km de Bamako. Le puits est profond de 110 m, traversant des dolérites et des sédiments, mais il n'atteint pas le socle précambrien. Aucun log n'est aujourd'hui disponible pour ce puits. Les puits F1 et F2

(voir Fig.75), sont des puits stratigraphiques, sans hydrogène, situés à environ 100 Km de Bourakébougou qui ont atteint le socle.

De manière similaire au puits de D#2, le puits de Bourakébougou est un forage peu profond (ici 100 m) pénétrant une fine couche sédimentaire, proche d'un socle précambrien fracturé qui présente une anomalie gravimétrique. Le puits produit un gaz à 4.5 bar, composé de H<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de He, tout comme le gaz de D#2.

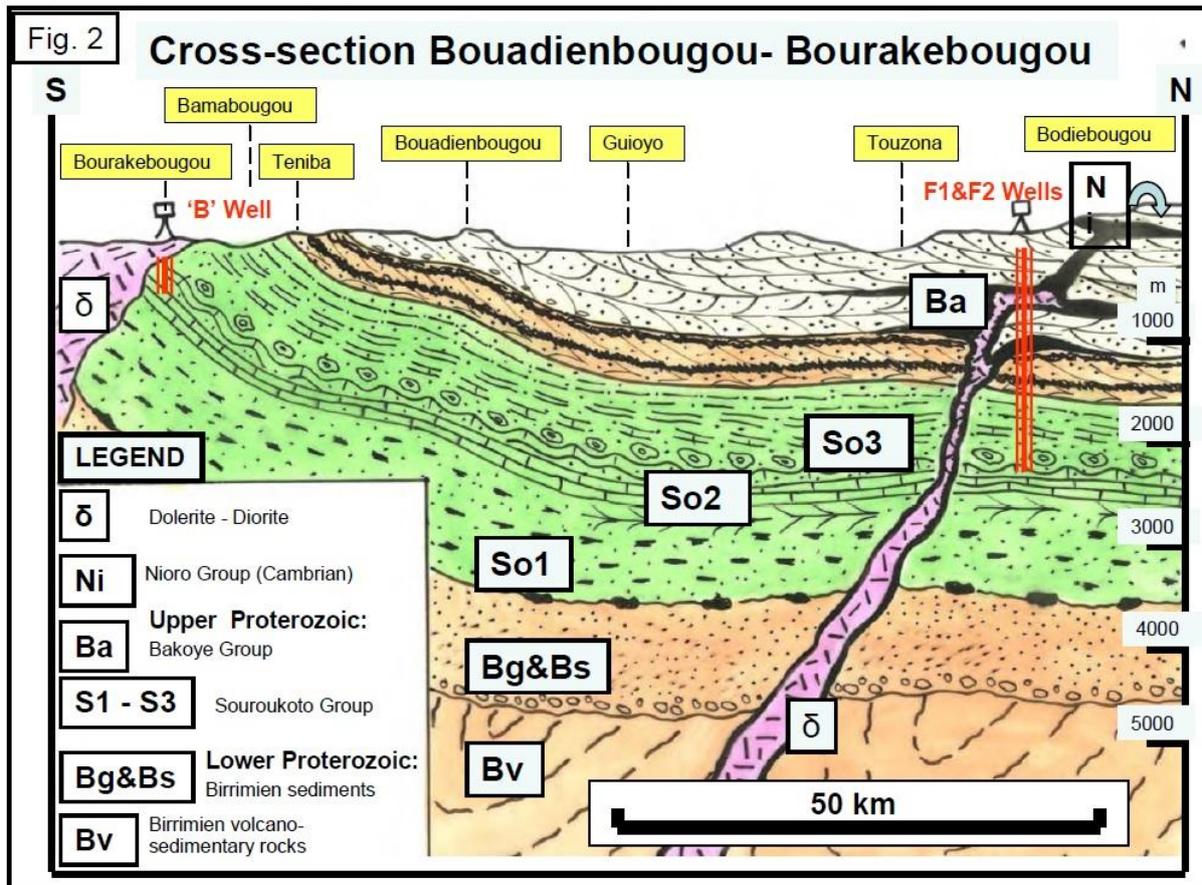


Figure 76 - Coupe Schématique Sud-Nord du bloc 25 comprenant le forage de Bourakébougou (B')

Ech	Gaz majeurs (% mol) (corrigé de l'air)										
	He	H2	CH4	CO2	O2+Ar	N2	C2H6	C3H8	i-C4H10	n-C4H10	ΣC5
Mali 1	0.02	98.5	1.4	0.04	0	0	0.022	0.003	0	0	0
Mali 2	0.03	97.7	1.4	0.01	0	0.84	0.021	0.003	0	0	0

Tableau 22 - Analyse des gaz majeurs de Barakébougou – 01/2016

Ech	Gaz rares (ppm)					
	<sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne	<sup>36</sup> Ar	<sup>84</sup> Kr	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar <sup>a</sup>	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He <sup>b</sup>
Atm	5.24	16.45	31.57	0.65	295.50	0.00
AEW	0.05	0.17	1.07	6.23	0.24	2.01
Mali 1	547	0.24	0.52	0.02	400	6.08E-08
Mali 2	552	0.38	0.59	0.02	384	8.18E-08

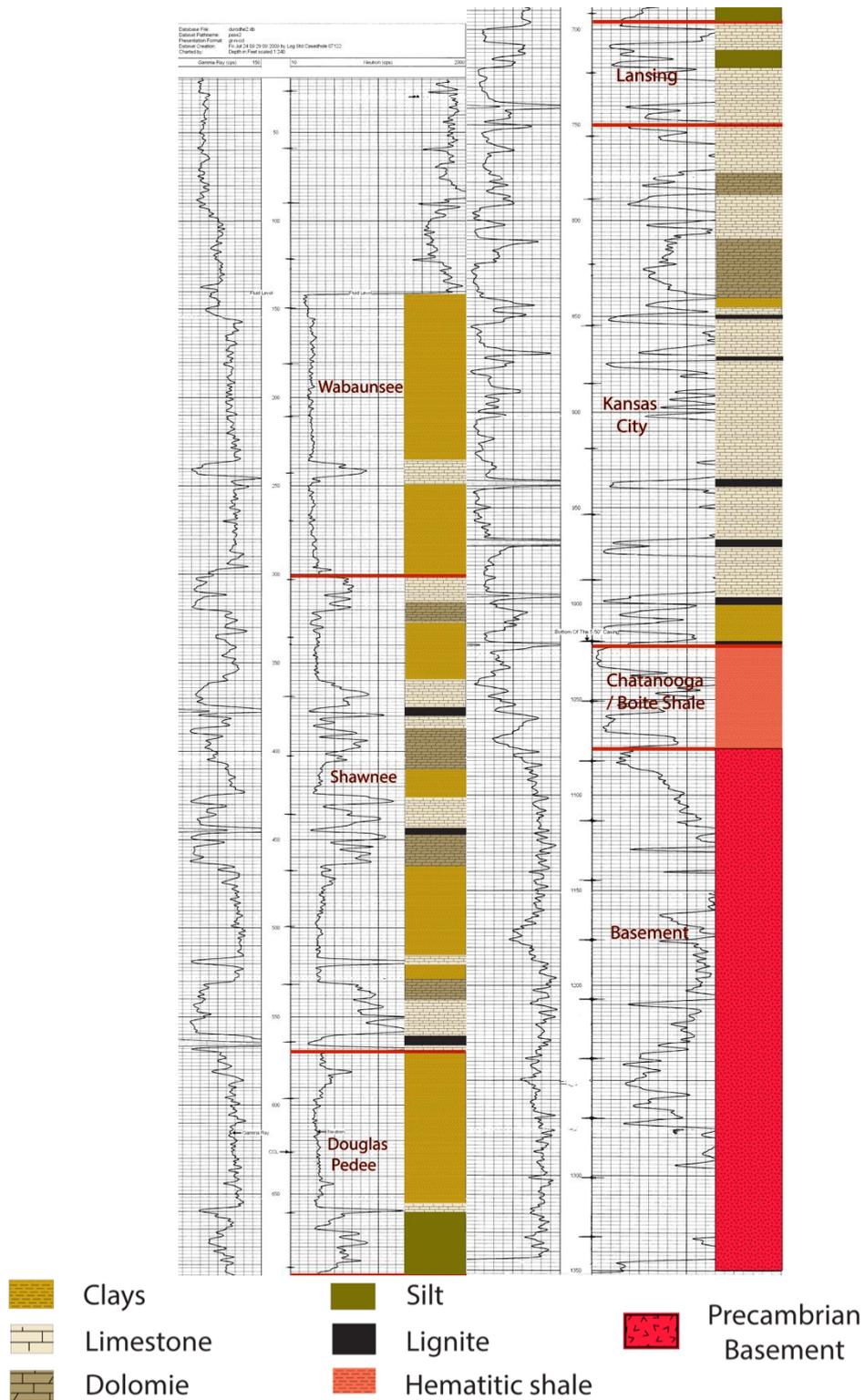
  

	σ					
	<sup>4</sup> He	<sup>20</sup> Ne	<sup>36</sup> Ar	<sup>84</sup> Kr	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He
Mali 1	26.22	0.02	0.02	0.001	1.30	7.67E-09
Mali 2	26.42	0.03	0.02	0.001	1.20	1.33E-08

Tableau 23 - Analyse des gaz rares de Barakébougou – 01/2016

Un échantillon récemment prélevé sur place par Alain Prinzhofer et analysé par nos soins confirme la teneur de l'ordre de 98% de H<sub>2</sub> du gaz du puits. L'analyse des gaz rares montre un R/Ra de l'hélium égal à  $7.5 \times 10^{-3}$ , suggérant une origine radiogénique de l'He, donc une possible production du dihydrogène au niveau crustal ou un temps de résidence conséquent dans la croûte. Le rapport <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar de 392 tend à confirmer la signature d'un gaz d'origine crustale.

## ANNEXE – 2 : DONNEES GAMMA-RAYS ET NEUTRONS DU FORAGE DE D#2 ET INTERPRETATIONS LITHOSTRATIGRAPHIQUES



### ANNEXE – 3 : MESURE DE H<sub>2</sub> DANS LE SOL DES PLAYA LAKES (LANE COUNTY – KANSAS)

Pour le playa lake 1 nous avons effectué 2 profils croisés. La concentration maximale d'hydrogène détectée est de 283 ppm, avec une moyenne de 233 ppm pour 23 mesures. L'hydrogène a été détecté dans la limite extérieure et au milieu du lac Playa 1, comme précédemment observé dans d'autres endroits (bien que cela n'a pas été systématique pour les autres structures étudiées ici). Sur les autres structures étudiées, la concentration en hydrogène maximale enregistrée est inférieure à 70 ppm, ce qui est faible par rapport aux structures étudiées en Russie et en Caroline du Nord. Cette première enquête sur la mesure de l'hydrogène dans le sol des playa lake de l'ouest du Kansas (Lane County) ne donnent pas la preuve d'importants flux de H<sub>2</sub> qui pourraient être associés au processus géologique, il est donc difficile de les assimiler aux structures circulaire qui ont déjà été étudiés en Russie.

#### Playa lake 1

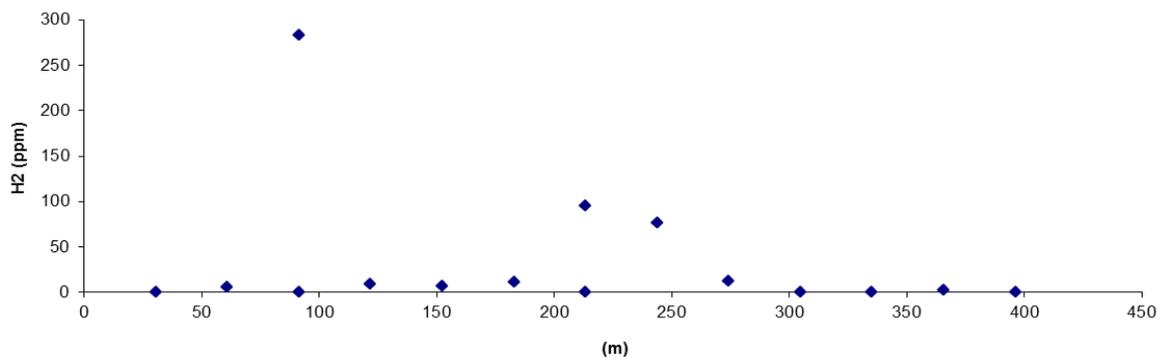


Figure 77 – Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°1.



Figure 78 – *Vue panoramique du transect du playa lake n°1*

Playa lake 2

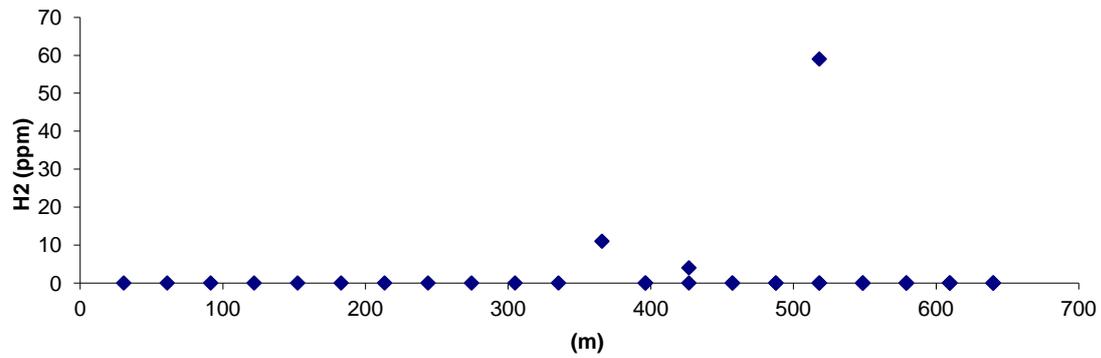


Figure 79 - *Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°2.*



Figure 80 - *Vue panoramique du transect du playa lake n°2.*

### Playa lake 3

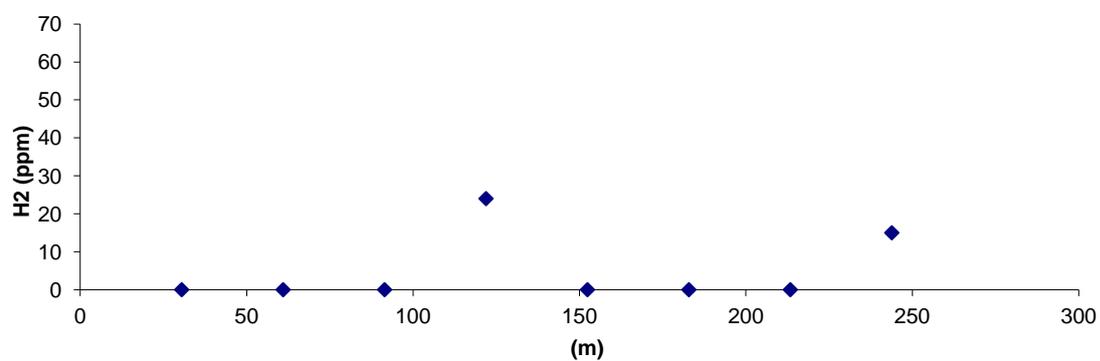


Figure 81 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°3.



Figure 82 - Vue panoramique du transect du playa lake n°3.

## Playa lake 4

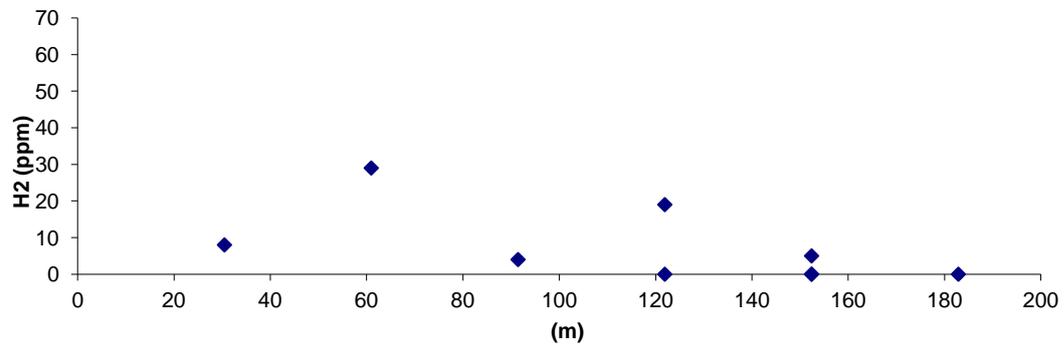


Figure 83 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°4



Figure 84 - Vue panoramique du transect du playa lake n°4.

## Playa lake 5

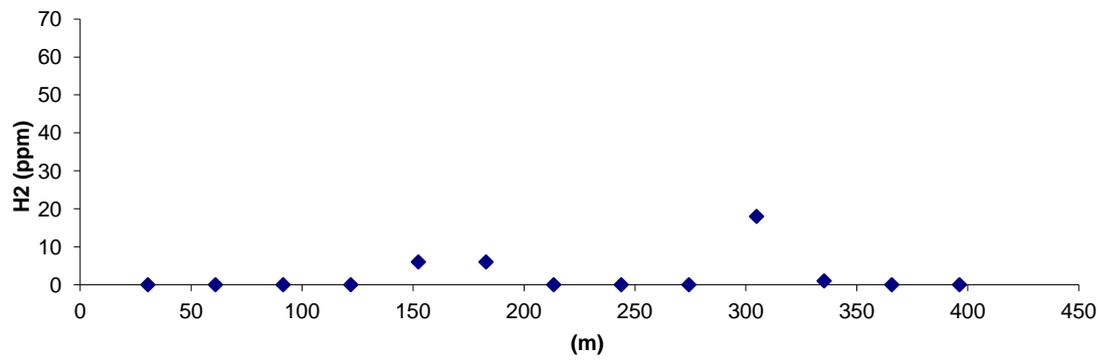


Figure 85 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°5.



Figure 86 - Vue panoramique du transect du playa lake n°5.

## Playa lake 6

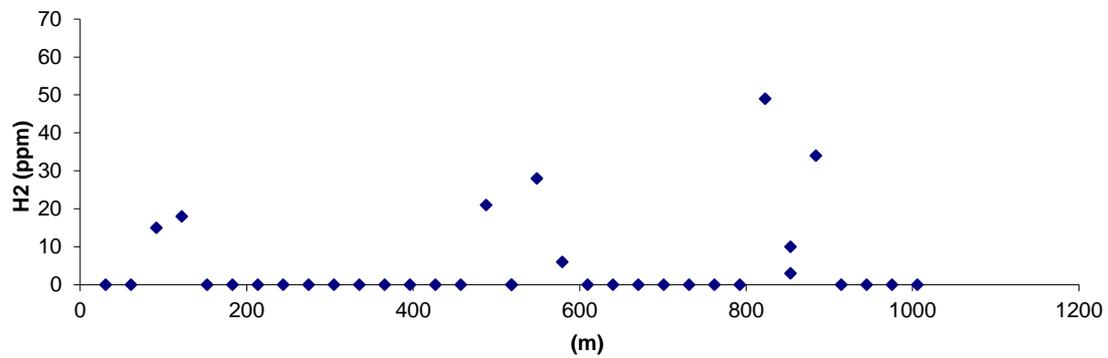


Figure 87 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°6.



Figure 88 - Vue panoramique du transect du playa lake n°6.

## Playa lake 7

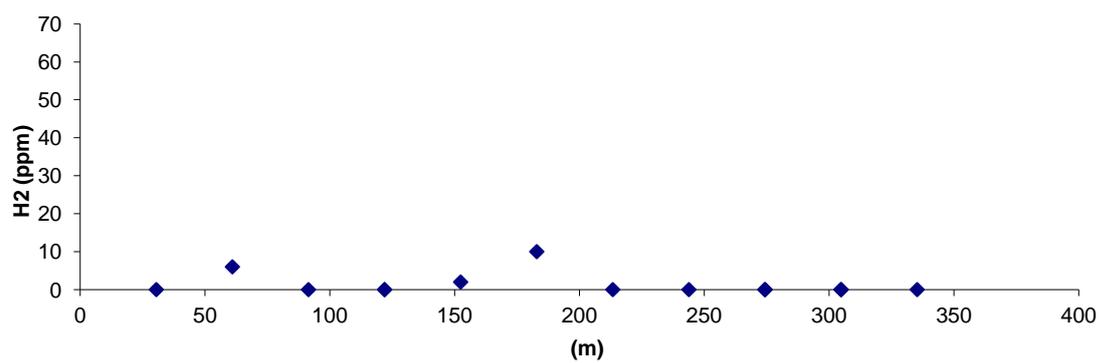


Figure 89 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°7.

## Playa lake 8

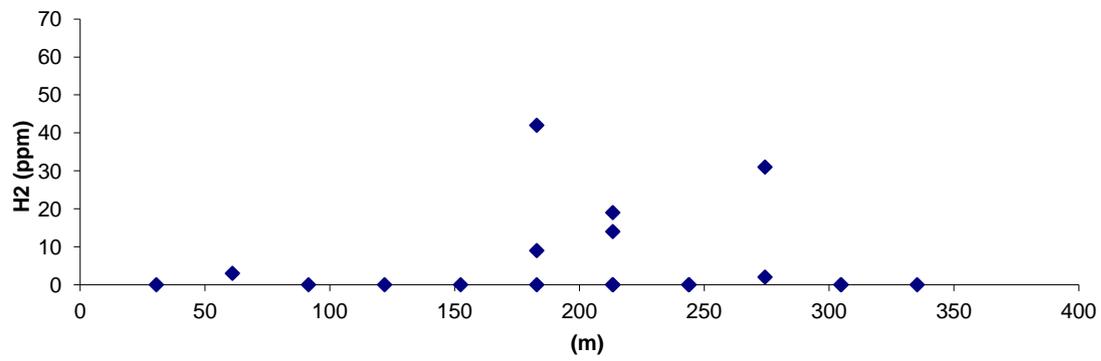


Figure 90 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°8.



Figure 91 - Vue panoramique du transect du playa lake n°8.

#### ANNEXE – 4 : DEVELOPPEMENT DU PROTOCOLE D'EXTRACTION DES GAZ SUR LIGNE A VIDE

Ce développement a pour objet la validation d'un protocole d'extraction totale du gaz dissous dans un volume de 5.5ml d'eau afin de quantifier le volume de gaz, déterminer sa composition moléculaire ainsi que les compositions isotopiques en N et en C du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>.

##### 1- Description du protocole

Deux extractions de gaz successives (jour 1 et jour 2) sont réalisées sur un même échantillon d'eau. Les quantités de N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> extraites lors de ces deuxièmes extractions, lorsqu'elles sont plus faibles que celles mesurées sur les blancs, permettent de valider qu'il ne reste pas de gaz dissous dans l'échantillon suite à la première extraction.

##### - Blancs

Trois types de blanc ont été réalisés : (1) les blancs de ligne : qui quantifient le N<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> engendrés par le fonctionnement **entier** de la ligne lors d'une l'extraction et de l'isolation du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>, **sans tube fixé et ouvert** sur la ligne à vide ; (2) les blancs de ligne + échantillons **fixé** : qui quantifie seulement la **quantité de gaz incondensables** (N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) dans la ligne liée à **la fixation et l'ouverture d'un tube sur la ligne à vide** (zone plus sensible, risque d'entrée d'air) **pendant 2h** ou (3) **pendant une nuit**.

##### - Extraction 1

Le tube dans lequel se trouve l'échantillon de 5.5 mL possède une connexion comportant une vanne à chaque extrémité du tube. D'une extrémité il est fixé sur la ligne, de l'autre, une bouteille en verre de 250 mL sous vide est connectée. L'échantillon est d'abord ouvert sur la bouteille sous vide : toute l'eau contenue dans le tube tombe dans le volume sous vide (par gravité et aspiration) et exsolve la majeure partie des gaz qu'elle contient. L'échantillon d'eau et ses gaz sont laissés à l'équilibre pendant 1h. La bouteille est ensuite englacée dans de l'azote liquide. La vanne du tube connectée à la ligne à vide est ouverte et les gaz incondensables sont libérés sur la ligne où ils sont concentrés grâce une pompe à mercure (Toeppler). Lorsque la pression de gaz dans la ligne est inférieure à  $8 \times 10^{-4}$  mbar, la vanne du tube connecté à la ligne est fermé : l'échantillon est alors isolé jusqu'à la deuxième extraction.

Les gaz incondensables isolé dans le Toeppler sont quantifiés et libéré sur la ligne afin de purifier le  $N_2 + He$ , d'isoler le  $CH_4$  et de l'oxyder en  $CO_2$ .

## - **Extraction 2**

La deuxième extraction est effectuée le lendemain de la première extraction. Le tube est resté fixé sur la ligne pendant la nuit. La vanne du tube connecté sur la ligne est ouverte, mais pas celle du tube connecté à la bouteille en verre : l'eau et les potentiels gaz qu'il reste sont donc encore isolés. Le blanc est réalisé pendant que la bouteille est englacée dans de l'azote liquide. La vanne du tube connecté à la bouteille est ensuite ouverte : les gaz incondensables sont libérés sur la ligne et accumulés grâce à la pompe à mercure.

Le protocole d'extraction des gaz est le même pour tous les échantillons, excepté pour l'échantillon Mertz XG7. Pour Mertz XG7, la bouteille de 250 ml sous vide dans laquelle l'eau est transférée, pour un dégazage optimal, n'a pas été mise en place. Le tube contenant l'eau et ses gaz a été ouvert directement sur la ligne. Le diamètre du tube au niveau de la vanne étant de 1 cm pour 15 cm de longueur, la première extraction n'a pas permis d'extraire tous les gaz.

## 2- **Résultats**

### - **Blancs**

Les blancs (1) montrent que le fonctionnement de la ligne engendre des concentrations moyennes de  $0.236 \mu\text{mol}$  de  $CH_4$  et de  $0.026 \mu\text{mol}$  de  $N_2$  ([Tableau 24 & 25](#)).

Les blancs de types (3) ont été réalisés avec le tube contenant l'échantillon, fixé et ouvert sur la ligne. Le tube isolé de la ligne pendant 2h ou moins peut présenter des entrées d'air au niveau des connections (zones plus sensibles). Si la quantité de gaz incondensables générée par ce type de blancs est supérieure à  $0.02 \mu\text{mol}$ , l'échantillon n'est pas extrait. Il est démonté et refixé et un autre blanc est réalisé afin de vérifier l'étanchéité du montage. Un premier montage montre un blanc de type (3) comportant  $0.047 \mu\text{mol}$  de gaz incondensables ([Tableau 24](#)). Un deuxième montage du tube sur la ligne à vide montre des blancs (3) moyens comportant  $0.012 \mu\text{mol}$  de gaz incondensable ([Tableau 25](#)). Le deuxième montage est donc retenu pour le protocole d'extraction des gaz des échantillons d'eau.

Les blancs de type (2) ont été réalisés avec le tube contenant l'échantillon, fixé et ouvert sur la ligne. Le tube isolé de la ligne pendant une nuit, en dépression par rapport à l'atmosphère, peut présenter des entrées d'air au niveau des vannes (zones plus sensibles). L'ouverture du tube après une nuit d'isolation montre lors d'un premier montage une accumulation de 0.370  $\mu\text{mol}$  de gaz incondensables. Un deuxième montage montre une accumulation de 0.020  $\mu\text{mol}$  de gaz incondensables. Le deuxième montage est donc retenu pour le protocole d'extraction des gaz des échantillons d'eau.

	incondensables initiaux ( $\mu\text{mol}$ )	N <sub>2</sub> + He ( $\mu\text{mol}$ )	CH <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol}$ )
(1) blanc ligne entière	0.013	0.033	pompé
	0.013	0.027	0.222
	0.000	0.020	0.251
(2) Blanc - ligne + montage 1 nuit et +	0.370		
	0.020		
(3) Blanc - ligne + montage isolé 2h et moins	0.047		
	0.000		
	0.000		
	0.013		
	0.013		
	0.000		
	0.013		

Tableau 24 – *Quantité ( $\mu\text{mol}$ ) de gaz incondensables, de N<sub>2</sub>+He, et de CH<sub>4</sub> produit par le fonctionnement de la ligne : (1) sans échantillon fixé, avec séparations du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>, (2) avec tube fixé et ouvert sur la ligne à vide pendant deux heures ou moins, (3) avec tube fixé et ouvert sur la ligne à vide pendant une nuit ou plus*

	incondensables initiaux ( $\mu\text{mol}$ )	N <sub>2</sub> + He ( $\mu\text{mol}$ )	CH <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol}$ )
blanc ligne entière	0.008	0.026	0.236
Blanc - ligne + montage 1 nuit et +	0.195	0.221	0.431
Blanc - ligne + montage isolé 2h et moins	0.012	0.039	0.249

Tableau 25 - *moyenne des blancs pour les différents protocoles*

## - Echantillons - Quantités et concentrations

Les quantités de gaz incondensables, de N<sub>2</sub>+He et de CH<sub>4</sub> issues de la première et de la deuxième extraction (bis) des échantillons d'eaux sont présentés [Tableau 26](#).

Le volume d'eau indiqué [Tableau 26](#) est le volume d'eau récupéré et pesé après extraction des gaz afin de vérifier l'intégrité de l'échantillonnage d'une part et de l'extraction d'autre part. Les échantillons qui présentent des défauts de volume d'eau (< inférieure à 5.5 mL – valeur grisée dans le [Tableau 26](#)) ont pu : (1) être mal échantillonnés, (2) présenter un ratio gaz/eau plus important, ou (3) perdre de l'eau au cours du processus d'extraction sur ligne.

Ech	Vol eau (L)	Quantités (μmol)			Concentrations (mmol)	
		incondensables (μmol)	N <sub>2</sub> + He (μmol)	CH <sub>4</sub> (μmol)	N <sub>2</sub> + He	CH <sub>4</sub>
Mertz XG7	3.2E-03	13.6	12.7	1.1	4.0	0.3
Mertz XG7 bis		56.3	44.6	0.2	-	-
D#2 e1	5.5E-03	10.5	5.7	5.4	1.0	1.0
D#2 e1 bis		0.3	0.2	0.2	-	-
D#2 e2	5.5E-03	26.3	15.0	11.1	2.7	2.0
D#2 e2 bis		0.0	0.0	0.1	-	-
D#2 e5	5.5E-03	11.0	10.6	0.6	1.9	0.1
D#2 e5 bis		0.1	0.0	0.1	-	-
D#2 X3	2.2E-03	64.7	63.0	2.0	28.2	0.9
DX6	5.5E-03	11.0	10.4	0.8	1.9	0.1
M e8	5.5E-03	14.3	12.4	1.7	2.3	0.3
MX4	5.5E-03	17.4	14.3	1.9	2.6	0.3

Tableau 26 - *Quantités et concentrations de N<sub>2</sub> + He et de CH<sub>4</sub> extraites des échantillons d'eau de D#2 et M#1. bis : correspond à la deuxième extraction réalisée sur un même échantillon. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, échantillons commençant par D : provenant du puits de D#2. Les valeurs et écritures grisées correspondent à des échantillons analysés présentant un volume d'eau inférieur à 5.5mL et qui ne seront pas utilisés dans les interprétations*

Les gaz de l'échantillon Mertz XG7 ont été extraits avec un montage qui ne permettait pas d'extraire tous les gaz lors de la première extraction. L'échantillon a également perdu une partie de son eau lors de l'extraction. La deuxième extraction de cet échantillon est invalidée par une entrée d'air sur la ligne d'extraction. Les valeurs indiquées [Tableau 26](#) pour cet échantillon ne sont donc pas prises en compte.

L'échantillon D#2 X3 présente un volume d'eau faible (2.2 mL contre 5.5 mL). L'extraction des gaz de l'échantillon s'étant déroulée sans anomalie concernant le protocole ou les pressions mesurées sur les jauges de la ligne à vide, nous attribuons le plus faible volume d'eau comme étant dû soit à un échantillonnage défectueux soit un ratio eau/gaz plus important.

Hormis Mertz XG7 et D#2 X3 qui ne seront pas pris en compte dans cette étude, les échantillons d'eau présentent un volume d'eau de 5.5 mL. La deuxième extraction de gaz sur les échantillons D#2 e1, D#2 e2, et D#2 e5 (noté bis sur le [Tableau 26](#)) montre que les quantités de N<sub>2</sub>+He et de CH<sub>4</sub> extraites sont inférieures à celles des blancs. Le protocole développé permet donc l'extraction de la totalité du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dissous dans l'eau en une fois. Une seule extraction a donc été effectuée sur les échantillons D#2 X3, DX6, Me8 et MX4.

La quantité de N<sub>2</sub> produite par le fonctionnement de la ligne représente 0.3 à 0.7 % de la quantité d'azote extraite des échantillons d'eau : elle est donc négligeable. Les quantités de méthane extraites des échantillons d'eau sont comprises entre 0.6 et 11.1 µmol, ce qui induit une contribution de la quantité potentiellement générée par la ligne de 1.8 à 32.1 %. Les échantillons comportant de faible quantité de méthane (< 1 µmol) ont donc plus de chance de voir leurs compositions isotopiques impactées par la composition isotopique du CH<sub>4</sub> du blanc.

#### - **Echantillons – Compositions isotopiques**

Les quantités de gaz extraites sont comprises entre 0.6 et 11.1 µmoles pour le méthane et 5.7 et 15 µmoles pour le diazote.

Pour les quantités les plus faibles, notamment pour le méthane, le signal obtenu au spectromètre de masse est faible et implique une incertitude élevée sur la mesure.

Nous rapportons dans les [Tableaux 27 & 28](#) suivants les écart-types déterminés sur 10 analyses en fonction de la hauteur du signal mesuré au spectromètre de masse pour des standards de diazote et de méthane. Nous utiliserons la valeur de 2σ comme incertitude sur les mesures de nos échantillons en fonction de l'intensité du signal. L'incertitude varie de manière importante avec la taille du signal, notamment pour le méthane.

Dans le [Tableau 29](#), les valeurs isotopiques de nos échantillons sont présentées assorties des valeurs 2σ liées à la hauteur du signal.

	moyenne $\delta^{15}\text{N}$ (‰)	ecart-type	$2\sigma$
I < 500 mV	-13.6	0.4	0.8
I de 500 à 3000 mV	-13.6	0.1	0.1
I > 3000 mV	-13.6	0.0	0.1

Tableau 27 – Incertitude ( $2\sigma$ ) sur la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  déterminée sur le standard de  $\text{N}_2$  (-13.6 ‰) en fonction de l'intensité du signal au spectromètre de masse.

	moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	ecart-type	$2\sigma$
I < 500 mV	-4.3	1.2	2.4
I > 500 mV	-3.6	0.1	0.2

Tableau 28 – Incertitude ( $2\sigma$ ) sur la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  déterminée sur le standard de  $\text{CO}_2$  (-3.6 ‰) en fonction de l'intensité du signal au spectromètre de masse.

Gaz dissous exsolvé sur ligne à vide						
Tube eau	Date	$\text{N}_2+\text{He}$ /CH <sub>4</sub>	d <sup>15</sup> N (‰)	$2\sigma$	d <sup>13</sup> C (‰)	$2\sigma$
Mertz XG7	02/09/2014	11.5	3.1	0.1	-50.3	2.4
D#2 e1	16/05/2014	1.0	4.1	0.8	-21.5	0.2
D#2 e2	16/05/2014	1.4	3.3	0.1	-20.9	0.2
D#2 e5	18/05/2014	17.0	4.4	0.1	-49.2	2.4
D#2 X3	31/08/2014	31.2	3.4	0.1	-69.7	2.4
DX6	02/09/2014	13.4	4.3	0.8	-42.0	2.4
MX4	01/09/2014	7.5	3.6	0.1	-52.2	2.4

Tableau 29 - Compositions isotopiques en carbone et en azote du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub> des échantillons de gaz exsolvés sur ligne à vide. Échantillons commençant par M : provenant du puits M#1, Échantillons commençant par D : provenant du puits de D#2. Les valeurs et écritures grisées correspondent à des échantillons analysés présentant un volume d'eau inférieur à 5.5mL. Les valeurs de  $2\sigma$  sont les incertitudes associées à ces mesures, fonctions de l'amplitude des signaux mesurés au spectromètre de masse.

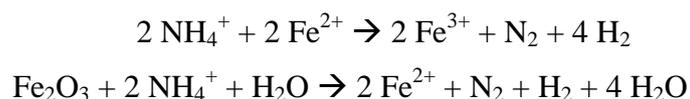
L'échantillon Mertz XG7 présente un  $\delta^{13}\text{C}$  similaire à l'échantillon MX4 du même puits. En revanche il présente un  $\delta^{15}\text{N}$  significativement différent du N<sub>2</sub> de MX4. On remarque que le  $\delta^{15}\text{N}$  de Mertz XG7, qui présente une extraction partielle, est appauvri en <sup>15</sup>N. Ceci peut résulter (1) soit d'un effet de fractionnement sur les isotopes de l'azote lors

d'une extraction partielle [favorise l'extraction de l'isotope léger] (2) soit d'une variation naturelle visible à échelle de notre échantillonnage (comme on peut le voir sur les échantillons e1 et e2 prélevés au même moment).

Le protocole d'extraction et d'isolement du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dissous dans l'eau sur la ligne à vide peut générer un fractionnement isotopique qui n'est pas déterminé ici. Les quantités de CH<sub>4</sub> ou de N<sub>2</sub> générées par la ligne sont mesurées via l'établissement de blancs. Ces derniers pour l'azote sont inférieurs d'un facteur 100 à 1000 comparés aux quantités mesurées dans les échantillons (0.039 contre 5.7 à 15 µmol). Nous considérons donc que la contribution du δ<sup>15</sup>N du blanc est négligeable sur la valeur du δ<sup>15</sup>N de l'échantillon. En revanche la quantité de CH<sub>4</sub> générée lors des blancs est relativement plus importante : de plus de 30 % à 5 % de la concentration totale de l'échantillon (0.249 contre 0.6 à 11.1 µmol). La composition isotopique de ce blanc ne pouvant être mesurée, nous avons considéré pour ces échantillons de petit volume que l'incertitude de 2.4 ‰ pouvait rendre compte de l'impact du blanc.

## ANNEXE – 5 : PREMICES DES EXPERIMENTATIONS EN AUTOCLAVES

Des expériences d'interactions fluides/roches ont été initiées à haute pression (300 bars) et à moyenne / haute températures (100°C et 300°C). Ces expériences ont été réalisées afin d'analyser les fluides produits par certaines réactions et déterminer si ces dernières pouvaient générer du H<sub>2</sub> et/ou du N<sub>2</sub>. Afin de déterminer les réactifs et les conditions P-T, les expériences ont été précédées de calculs thermodynamiques. Le recul sur les données des analyses de gaz du puits de Sue Duroche#2, nous a poussé à envisager la réaction suivante :



Les calculs thermodynamiques ont été réalisées au préalable à différentes pressions / températures grâce au code de calcul CHESS. Développé à l'Ecole des Mines de Paris (Van Der Lee & de Windt, 2002), le logiciel dispose d'un module de calcul de spéciation aqueuse par la résolution simultanée des équations de conservation de matière, d'électroneutralité et de la combinaison des lois d'action de masse. Ce module thermodynamique permet de tenir compte de l'effet de la température sur les constantes d'équilibre des réactions (par interpolation de valeurs discrètes des couples T et log(K<sub>eq</sub>) inclus dans la base de données) et de la force ionique sur l'activité des espèces en solution. En plus des solides et des espèces en solution, la base de données contient également les propriétés thermodynamiques de nombreux gaz, dont le dihydrogène, le diazote ou l'ammoniac.

Le principe de ces expériences est de comparer à 100°C et à 300°C, les produits issus des réactions : 1) Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O, 2) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O et 3) Fe<sup>2+</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O. Ainsi, s'il existe une compétition entre l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> et celle du NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, l'observation des produits de réaction nous informera quant au processus qui contrôle la production et la répartition du N<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>.

Les produits de départ ont été pris sous forme simple (poudres minérales pures) afin de tenter de réaliser un modèle analogique simple des réactions étudiées, avant d'éventuels tests sur les roches échantillonnées au Kansas. De la poudre de Fe(OH)<sub>2</sub> pour le Fe<sup>2+</sup>, de la poudre de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le Fe<sup>3+</sup> et de la poudre de NH<sub>4</sub>Cl pour le NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ont utilisées comme réactifs à des concentrations en excès (1M). Les échantillons de la phase gazeuse ont été analysés par chromatographie à phase gazeuse Varian CP-3800 (logiciel d'exploitation : T496Pegaz; immobile étape: Molsieve 5A CP 2065, logiciel de collecte de données: les données de chromatographie Galaxy version du système 1.0).

Ces expériences ont été réalisées à l'IFP Energies Nouvelles avec la collaboration d'Olivier Sissmann et de Michel Chardin. L'analyse à la fois du  $H_2$ , léger et très réactif, ainsi que du  $N_2$ , présent dans l'atmosphère et pouvant résulter d'une fuite ou contamination, est particulièrement délicate : le protocole d'analyse n'est pas encore formellement établi. Cette section vise donc dans une première partie, à recenser les problèmes rencontrés sur les différents montages expérimentaux dans le but d'établir dans un futur proche un protocole final viable d'analyse de production simultanée de  $H_2$  et de  $N_2$  ; et dans une deuxième partie : à présenter succinctement les calculs thermodynamiques à l'origine des manipulations réalisées.

## 1- Montages expérimentaux

### 1.1. Les expériences en autoclave à double prélèvement

Ces expériences ont été réalisées, dans un premier temps, dans un autoclave en Hastelloy possédant une cuve de 250 mL. Il permet l'échantillonnage des fluides au cours de la réaction (Fig.92). Dans ce type de réacteur, la pression est générée par le pompage d'un gaz dans la cuve du réacteur (corps de l'autoclave) dans laquelle ont été déposés au préalable les réactifs (Fig.92). Ce gaz permet également l'évacuation préalable de l'air restant dans la phase libre (headspace) de la cuve, où va s'accumuler le gaz produit au cours de la réaction. La température est atteinte grâce à un four entourant le corps du réacteur (Fig.92). Un système d'échantillonnage permet de prélever les gaz produits afin de déterminer sa composition par analyse GC. Ces analyses faites au cours de la réaction ont l'avantage de fournir un point de vue cinétique de la réaction, ce qui n'est pas permis par les calculs thermodynamiques : il est ainsi possible d'observer toutes les espèces intermédiaires produites par la réaction qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Le choix de continuer une expérience se fait suite à l'analyse de la composition chimique du gaz prélevé. Après chaque prélèvement de gaz, la pression à l'intérieur de l'autoclave diminue d'environ 10 à 50 bars. Elle a été réajustée à pression expérimentale par réinsertion d'Ar au sein du réacteur.

La première interrogation s'est portée sur le gaz à utiliser. L'hélium est le gaz généralement utilisé pour sa propriété d'inertie chimique. Lors de l'analyse GC, le pic de sortie de colonne chimique de l'hélium se situe juste avant celui du dihydrogène. Le petit volume de  $H_2$  produit par la réaction se retrouvant diluer dans un grand volume de gaz « pression », ici le He, engendrera un pic qui ne permettra pas d'observer une éventuelle production de  $H_2$  à cette

échelle. De l'argon a donc été utilisé mais son usage ne permet plus de prévenir d'une contamination : en effet l'analyse G-C ne permet pas de séparer l'oxygène et l'argon. Il est donc difficile d'établir si le  $N_2$  analysé est seul résultat de la réaction.

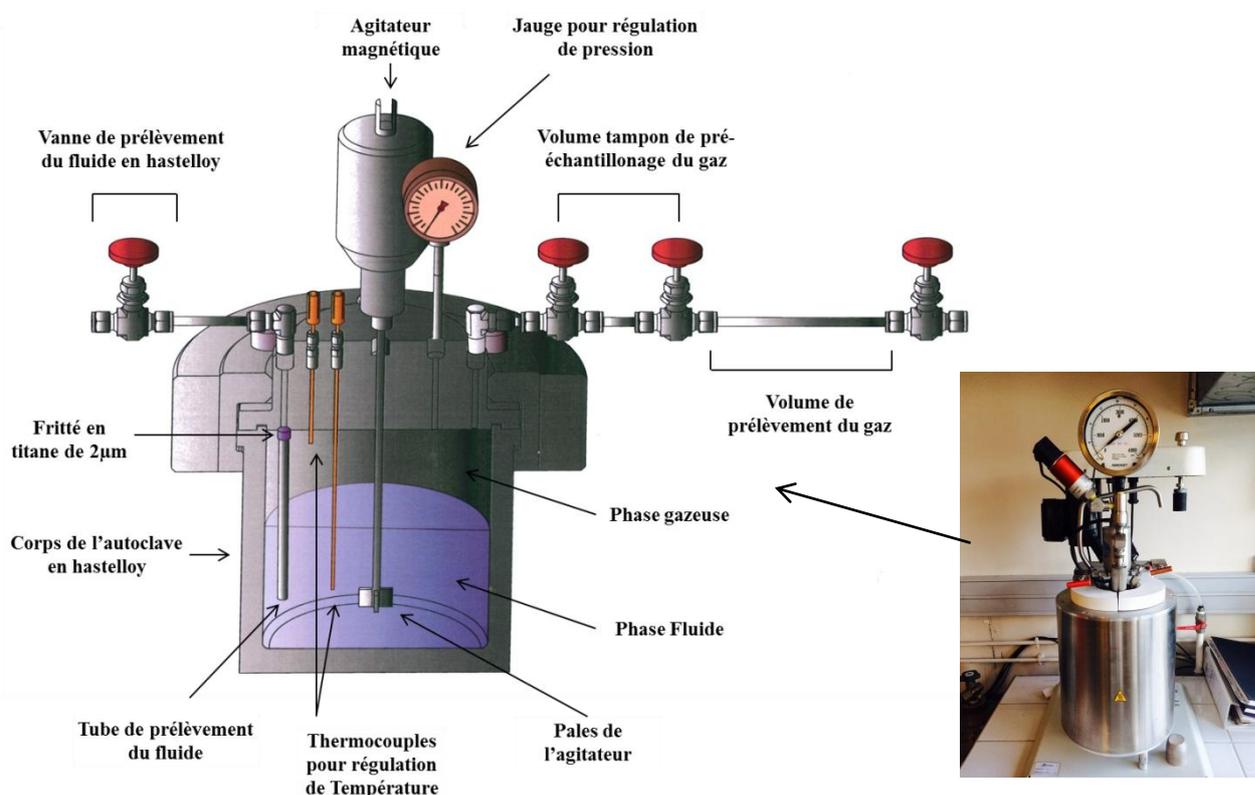


Figure 92 - Schéma d'un autoclave à double prélèvement

Le deuxième problème s'est ensuite posé lors de l'analyse des gaz issus de la réaction. De petites quantités de gaz étaient détectées dont des espèces carbonées. Elles sont probablement le résultat de contamination par : du  $CO_2$  gazeux, d'impureté présentes dans le poudre et/ou de carbone organique lié à la manipulation. Le  $N_2$  analysé peut être le résultat d'une contamination à l'air et non pas un produit de la réaction. La non observation de  $H_2$  ne veut pas dire qu'il n'y en a pas eu de produit. Il s'avère que le grand volume de gaz « pression » dilue nettement les possibles quantités de gaz produit qui ne sont alors plus visibles lors de l'analyse G-C.

## 1.2. Expériences en capsules en or et autoclaves

Les poudres ne sont pas placées directement dans la cuve de l'autoclave mais dans des capsules en or. Ces capsules en or sont inertes chimiquement donc non susceptibles

d'introduire des impuretés dans le milieu. Elles sont également ductiles ce qui leur permet de transmettre la pression au mélange réactionnel. Les capsules sont réalisées à partir d'un tube en or de 5mm de diamètre, d'une longueur de 5cm, qu'on soude aux extrémités une fois la poudre et l'eau insérés. Afin d'analyser l'azote, le remplissage, et la fermeture des tubes s'effectue au sein d'une tente étanche sous flux d'argon. Un tube témoin, contenant seulement de l'eau, est préparé à chaque session. Il permet ainsi de vérifier qu'il n'y a pas eu de contamination à l'air et donc en azote lors de la préparation des tubes.

Les capsules sont ensuite insérées dans l'autoclave pendant une durée déterminée. Les réacteurs utilisés sont, ici, contrôlés par une pression d'eau de 100 ou 300 bar. Un moniteur permet de contrôler la température de l'appareil tandis qu'un thermocouple mesure en permanence la température à laquelle l'échantillon est exposé et contrôle la température du four (Fig.93).

Les gaz analysés sont ceux produits au moment T où la réaction est arrêtée. Plusieurs capsules peuvent être chargées dans un même autoclave, mais il est cependant important à retenir qu'un petit nombre permet de mieux contraindre la température, car l'échantillon le plus éloigné du fond ne sera pas exactement à la température souhaitée.

Les gaz produits dans les capsules ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC) grâce à une ampoule munie d'un perceur connectée à la ligne GC (Fig.94). Le protocole appliqué est le suivant : l'ampoule est mise sous vide - le tube est percé - de l'argon est ensuite injecté dans l'ampoule à 1bar, se mélangeant au gaz libéré de la capsule. Enfin, les gaz sont libérés vers le GC pour analyse.

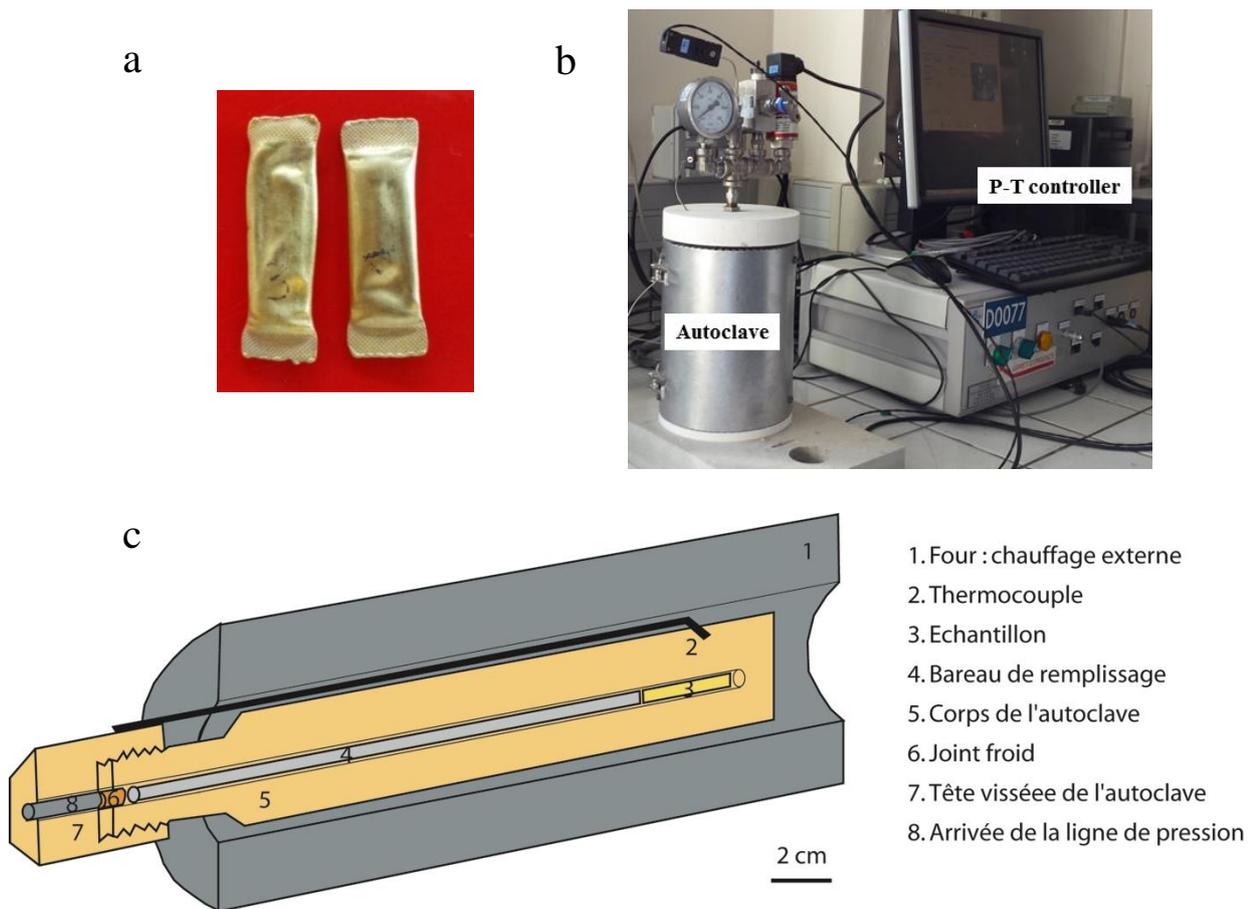


Figure 93- a - capsule en or soudée aux extrémités. b - dispositif autoclaves + instruments de suivis de température et pression. c - Schéma des autoclaves pour tubes en or.



Figure 94 - Ampoule en verre comportant un perceur, le tube en or, un bouchon d'ouverture/fermeture, et une entrée sur la ligne GC.

## 2 – Calculs thermodynamiques

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés afin d'observer quel gaz peut être produit par des réactions impliquant une mole de  $\text{Fe}^{2+}$  ou de  $\text{Fe}^{3+}$  et une mole de  $\text{NH}_4^+$ . Trois tests ont été imaginés : 1)  $\text{NH}_4^+$  seul, 2)  $\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+$  et 3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4^+$ . Ces tests ont été réalisés à des températures différentes (22°C, 100°C, 200°C) et à 100 bars. Les résultats des calculs CHESS effectués pour les trois tests sont indiqués en fugacité d'oxygène et sont présentés [Tableau 30](#).

Les tests 2) et 3) engendrent la formation de magnétite ([Fig.95](#)). On note que parmi les deux réactions impliquant du fer et de l'ammonium, la réaction contenant du fer ferrique amène à la formation de  $\text{N}_2$  en plus grande quantité. Les fugacités du  $\text{H}_2$  et du  $\text{N}_2$  sont remarquablement importantes notamment à 300°C et 100 bars.

Les essais expérimentaux de ces calculs tests, via réaction en autoclaves, ont montré la présence de  $\text{N}_2$  et de  $\text{H}_2$  mais le signal de ces gaz n'était pas suffisant pour une quantification par analyse GC. En effet les petites quantités de  $\text{N}_2$  et de  $\text{H}_2$  produits par les réactions sont diluées dans le volume de gaz présent dans l'autoclave (Ar) pour maintenir la pression au sein du réacteur. Les résultats des calculs CHESS pourront donc être comparés avec nos futurs essais expérimentaux en tube en or.

a) $\text{NH}_4^+$				
T(°C)	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	pH
22	6.40E-04	1.60E-03	1.40E-03	11.2
100	2.50E-02	4.40E-02	2.50E-02	9.3
300	1.56	3.5	0.55	7.5

b) $\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+$				
T(°C)	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	pH
22	3.0E-17	42.7	1.0E-03	11.2
100	3.0E+11	42.7	3.0E-02	9.3
300	0.1	8.5	0.6	7.5

c) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4^+$				
T(°C)	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{NH}_3$	pH
22	7.8	4.6E-05	1.0E-03	11.3
100	12.3	5.2E-03	2.2E-02	9.3
300	3.0	2.6	0.5	7.4

Tableau 30 - Résultat des fugacités de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$  ainsi que du pH à 100 bar et 22, 100 et 300°C des calculs CHES impliquant une réaction : a) d'une mole par litre d'ammonium seul ; b) d'une mole par litre de  $\text{NH}_4$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  ; c) d'une mole par litre de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{NH}_4^+$ . Pour les réactions b) et c), il y a précipitation de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

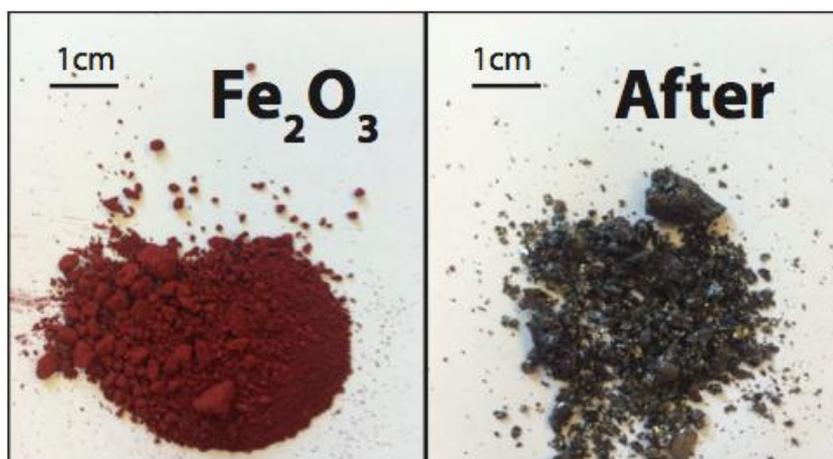


Figure 95 - Photo de la poudre de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  insérée dans l'autoclave au début (gauche) et la fin (droite) de l'expérience en autoclave à 100°C et 100 bars.

## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Carte de la localisation des résurgences de H <sub>2</sub> naturel publiées (>10 mol%) .....	8
Figure 2 – Représentation sur la carte du Kansas (USA) de la localisation, des différents objets étudiés ou mentionnés dans ce manuscrit. Les points rouges et les points blancs représentent des puits de forages (Wilson #1, D#2, Mertz#1, NP1 et DR1-A). Une étude de gaz présent dans les sols a été réalisée le long d’Apache Lane (ligne violette) et sur les playas lake du comté de Lane (carré hachuré). Les roches à l’affleurement sont d’âge paléozoïque. La surface du socle précambrien, situé sous la pile sédimentaire paléozoïque présente : des gabbros ou basaltes (gris foncé), des grès et autres sédiments clastiques (rose), et des granites (blanc). .....	10
Figure 3 : Coupe schématique des terrains où l’on retrouve les puits contenant du H <sub>2</sub> (a) En Russie, (b) Au Kansas, (c) Au Mali (repris de Prinzhofer & Deville, 2015) .....	19
Figure 4 : Etat du Kansas (USA) et ses comtés (source site web du Kansas Geological Survey) .....	21
Figure 5 : Carte simplifiée des anomalies gravimétriques du MRS soulignant les zones tectoniques majeures. La séquence des roches causant cette anomalie géophysique constitue le MRS (Ojankansas et al., 2001 ; modifié d’après Dickas & Mudrey, 1997) .....	22
Figure 6 : Carte géologique simplifiée du Kansas et coupe géologique Est-Ouest (modifiée de Coveney et al., 1987).....	24
Figure 7 : Cartes areomagnétique (a) et aerogravimétrique (b) du Kansas et interprétation des roches composant la partie supérieure du socle précambrien (c) (source : KGS) .....	25
Figure 8 : Schéma représentant les différents « terranes » et les âges du socle précambrien de l’Est du Kansas et du Nebraska (repris de Newell et al., 2007). Tranches d’âge (en Ga) pour chaque « terrane » (Carlson et Treves, 2005). Notation : sCP, southern Central Plains (gneiss et granite); nCP, northern Central Plains province (gneiss); SGR, Southern Granite-Rhyolite province; MRS, Mid- continent Rift System (sédiments légèrement métamorphisés, volcanites basaltiques et intrusifs). Gris foncé : schistes ; gris clair : corps de granite plus jeunes.....	27
Figure 9 : Schéma représentant la tête des puits de D#2 et Heins#1 et Scott#1.....	28
Figure 10 : Carte géologique et coupe du Kansas avec localisation du puits D#2. Les flèches indiquent les circulations d’eaux météoriques possibles depuis les Rocheuses. ....	29
Figure 11 - Coupe Ouest-Est du centre Nord du Kansas montrant les formations sédimentaires paléozoïques recoupées par le puits D #2 (modifié de Merriam, 1963). Les lignes en pointillée gris représentent les données de forage disponible à partir desquelles la coupe est réalisée. ....	31
Figure 12 : Schéma du puits de D#2 et des formations sédimentaires qu’il recoupe (d’après les interprétations du log, des gamma rays, voir Annexe 2).....	32
Figure 13 – Nomenclature révisée des aquifères du Kansas et unités hydro-stratigraphiques qui les composent (mentionnée d’après Macfarlane (2000)).....	34
Figure 14 - Organigramme de la stratégie d’étude de la thèse .....	43
Figure 15 - Schéma de la tête de puits des puits de D#2, et de Scott#1 et Heins#1.....	45
Figure 16 - Méthode d’échantillonnage des gaz de D#2. Flèches noires : flux d’eau ; Flèches bleues : flux de gaz au sein de la bouteille d’échantillonnage et des tubes inox. ....	48
Figure 17 : Méthode d’échantillonnage des eaux .....	50
Figure 18 – Schéma de la ligne de purification des gaz rares couplée au quadripôle et au secteur VG.....	56

Figure 19 : Distinction des différentes origines possibles du méthane dans un diagramme $\delta^{13}C$ versus $\delta D$ (Whiticar, 1999).....	58
Figure 20 – Ecart à la cible en (%) en fonction de l'intensité (mV. Les domaines d'écart à la cible en fonction de l'intensité seront utilisés comme incertitude de mesure pour les analyses de $\delta^{15}N$ de l'azote extrait des roches. Cette incertitude prend en compte l'ensemble du processus : extraction, purification et mesure du $N_2$ . .....	70
Figure 21 : Vue Google Earth des playa lakes du comté de Lane. Les chiffres rouges correspondent aux playa lakes dans lesquels des mesures de $H_2$ dans le sol ont été réalisées. ....	72
Figure 22 : Vue Google Earth des points de mesure de concentration de $H_2$ dans le sol dans le champ de D #2. Les points rouges représentent les zones de mesures sur le transect nord-sud. Les points verts représentent les zones de mesures sur le transect ouest-est. ....	73
Figure 23 : Concentrations de $H_2$ mesurées dans le sol du champs de D#2 sur les transects nord sud (profil situé en haut) et est-ouest (profil situé en bas). Pour une même localisation, dans un périmètre d'environ 1 mètre, plusieurs mesures de la teneur en $H_2$ sont réalisées : on observe des résultats variables, notamment sur le transect Ouest-Est reflétant le caractère non homogène des teneurs en $H_2$ dans le sol d'une part, et la difficulté à réaliser ces mesures d'autre part. ....	73
Figure 24 – Schéma des comtés du nord-est du Kansas et des principales structures et formation géologique de la surface du socle précambrien. Traits rouges : transect de mesure des gaz dans le sol sur Apache Lane. Zone grisée : anomalie magnétique ; zone bleue : anticlinal du Nemaha ; zone rouge claire : faille Humboldt .....	75
Figure 25 – Résultat des mesures de teneur de $H_2$ dans le sol à 1.2 m de profondeur, le long d'Apache Lane (transect est-ouest). Pour une même localisation, dans un périmètre d'environ 1 mètre, plusieurs mesures de la teneur en $H_2$ sont réalisées : on observe des résultats variables reflétant le caractère non homogène des teneurs en $H_2$ dans le sol d'une part, et la difficulté à réaliser ces mesures d'autre part.....	76
Figure 26 - Comparaison du $\delta^{13}C$ du $CH_4$ des gaz exsolvés sur ligne avec celui du gaz prélevés sur le terrain. Droite en pointillée : $Y=X$ . ....	128
Figure 27 - Comparaison du $\delta^{15}N$ du $N_2$ des gaz exsolvés sur ligne avec celui du gaz prélevés sur le terrain. Droite en pointillé $Y=X$ . ....	128
Figure 28 - Rapport de la concentration (C en $\mu M$ ) en bore (a), lithium (b), sulfate (c), fer (d), manganèse (e), et en silice (f) dans l'eau de D#2 au cours du temps, normalisée à une eau de mer dont la salinité serait de $55 g.L^{-1}$ (C SW en $\mu M$ ). (1) première session d'analyse, (2) deuxième session d'analyse, les losanges représentent un même échantillon analysé au cours de sessions différentes. ....	138
Figure 29 - $\delta D$ versus $\delta^{18}O$ des eaux de D#2 et M#1 .....	139
Figure 30 - $\delta^{13}C$ du DIC en fonction de la quantité du DIC dans les eaux de D#2 lors des différentes missions. ....	140
Figure 31 - Rapports des compositions des eaux de M#1 et D#2 normalisés par rapport au ratio salinité M#1/D#2 .....	144
Figure 32 - Compositions des eaux de D#2 et M#1 normalisées à une eau de mer de même salinité .....	144
Figure 33 – Diagramme de Pourbaix (Eh-pH), à 25°C et à pression atmosphérique. Les lignes bleues représentent les limites des domaines des différentes espèces du Fe en fonction de la concentration en Fe de la solution. La bande grise représente la limite de domaine du Fer pour la concentration en Fe de D#2. ....	147
Figure 34 - Localisation des carottes, cuttings et roches étudiées.....	148

Figure 35 – (a) Photos et profondeurs associées (en mètre) des zones les plus fracturées de la carotte NP1 (en haut) et DR1-A (en bas). (b) Détail d'une zone fracturée du socle précambrien sur la carotte DR1-A à 353m de profondeur. ....	150
Figure 36 - Schémas montrant la profondeur des échantillons étudiés (traits noirs) ainsi que les différentes familles lithologiques observées dans le socle des forages NP-1 et DR1-A. Seules les roches du socle précambrien sont représentées. En vert : roches magmatiques et volcaniques ; en gris : roches sédimentaires. Les séquences lithologiques Sed 1, Volc 1, Volc 2, Sed 2, Volc 3, Sed 3, Magm 1, Magm 2 sont présentées plus en détail dans les planches qui suivent.....	151
Figure 37 - Détermination des roches magmatiques du socle des forages NP1 et DR1-A d'après leur teneur en silice et en alcalin (d'après Cox, Bell et Pankhurst, 1979) .....	152
Figure 38 - Résultat de l'analyse DRX de la poudre de roche provenant de la série Volc1 .	153
Figure 39 - Photos des lames minces .....	155
Figure 40– Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	155
Figure 41 - Photos des lames minces .....	156
Figure 42 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	156
Figure 43 - Photos des lames minces .....	157
Figure 44 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	157
Figure 45 - Photos des lames minces .....	158
Figure 46 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	158
Figure 47 - Photo de la lame mince .....	159
Figure 48 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	159
Figure 49 - Photo de la lame mince .....	160
Figure 50 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière .....	160
Figure 51 - Photo de la lame mince .....	161
Figure 52 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	161
Figure 53 – Photo du niveau contenant les oolithes ferrugineuse sur la carotte de forage DR1-A.....	162
Figure 54 - Photo de la lame mince .....	162
Figure 55 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	162
Figure 56 - Schéma montrant la profondeur des cuttings étudiés (points bleus) dans le socle du forage de D#2. Le top du socle précambrien se situe à 330 m de profondeur, juste en dessous d'une formation argileuse hématitique. ....	163
Figure 57 – Cartographie chimique de la poudre issue des cuttings du socle précambrien de D#2 observé au MEB, principalement constitué de quartz, de feldspaths et de fer (d'après analyse DRX) - Rose : aluminium ; Jaune : Silice ; Vert : Fer.....	163
Figure 58 - Photo de lame mince de Kim-1 (les oxydes de fer sont visibles).....	164
Figure 59 – Photos des lames minces observées au microscope optique en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP) .....	165
Figure 60 – Coupe schématique ouest-est du Kansas, représentant les chemins de migrations possibles des eaux météoriques potentiellement à l'origine des gaz observées dans l'eau du puits de D#2. 1 – scénario : l'eau circule dans les roches fracturées précambrienne ; le N <sub>2</sub> , le	

<i>H<sub>2</sub> et le He proviennent du socle. 2 – scénario : l'eau circule dans les roches sédimentaires localisées au-dessus du socle précambrien ; le N<sub>2</sub>, le He et le H<sub>2</sub> sont produits dans l'aquifère sédimentaire. ....</i>	170
<i>Figure 61 - (a) Rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et (b) rapport volumique gaz/eau - calculés à partir de la composition de l'eau initiale, en fonction de la profondeur pour la mission de mai 2014 (à partir des calculs basés sur l'échantillon D#2-5) et pour la mission d'août 2014 (à partir des calculs basés sur l'échantillon D#2-8). La ligne en pointillée représente la profondeur de l'horizon produit par le puits D#2 .....</i>	175
<i>Figure 62 - a &amp; b - Rapport <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar vs N<sub>2</sub>/<sup>36</sup>Ar calculé via le calculateur dans une phase eau (zone bleue) et dans une phase gaz (zone grise) à l'équilibre à 1 bar avec une eau initiale ASW dopée en N<sub>2</sub> à différentes températures (a) ou en H<sub>2</sub> à 20°C (b) .....</i>	177
<i>Figure 63 - Rapport N<sub>2</sub>/<sup>36</sup>Ar et <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar des échantillons de gaz de Heins#1, Scott#1 et D#2 contextualisés dans le modèle de composition d'une phase gaz en équilibre avec une eau dopée en N<sub>2</sub> à différentes températures (C1-5°C, C2-20°C, C3-40°C) ou dopé en H<sub>2</sub> (C4-20°C) à 1bar.....</i>	179
<i>Figure 64 – Valeurs de δ<sup>15</sup>N (‰) en fonction du rapport <sup>36</sup>Ar/N<sub>2</sub> des échantillons de gaz exsolvés sur le terrain de D#2 (cercles) et des échantillons de roches prélevées sur carotte au KGS (carrés) ; de l'air et de la phase gaz d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2 (diamants noir et rouge respectivement). Les droites noire et rouge sont définies par les corrélations des points représentant les gaz échantillonnés à D#2 et (1) le point représentant l'air ; (2) le point représentant la phase gaz en équilibre avec l'eau dans les conditions d'échantillonnage de D#2. Les ordonnées à l'origine permettent de déterminer graphiquement des valeurs d'encadrement pour le δ<sup>15</sup>N (‰) de l'azote excédentaire (pôle non atmosphérique) égale à (1) + 3.5 et (2) + 3.3 ‰. ....</i>	181
<i>Figure 65 – Valeurs du δ<sup>15</sup>N (‰) en fonction du rapport <sup>40</sup>Ar/N<sub>2</sub> des échantillons de roches prélevées sur carotte au KGS (carrés bleus et verts) et des cuttings de D#2 (carrés rouges); des échantillons de gaz de D#2 exsolvés soit sur le terrain (gaz, cercle noir) soit sur la ligne à vide (eau, eau triangle gris) ; de l'air et d'une ASW dans les conditions standards( diamants noir et bleu) ; d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2 (diamant rouge). La zone grisée représente le δ<sup>15</sup>N (‰) moyen des sédiments marins en milieu oxygéné. La droite bleue représente la composition d'un gaz constitué par le mélange entre l'azote excédentaire et le gaz d'une ASW en conditions standard. Elle a été obtenue en corrélant les points des gaz extraits des eaux (triangle gris) sur ligne à vide et la composition d'une ASW, tel que la composition en azote excédentaire représente entre 83 et 91 % de l'azote total. La graduation représente des tranches de 10%. La droite rouge représente la composition d'un gaz constitué par le mélange entre l'azote excédentaire et le gaz d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2. Elle a été obtenue en corrélant les points des gaz extrait sur le terrain (cercles noirs) et la composition d'une ASW dans les conditions d'échantillonnage de D#2, tel que la composition en azote excédentaire représente entre 83 et 91 % de l'azote total. La graduation représente des tranches de 10%. Ces deux droites permettent la détermination graphique, à la proportion d'azote excédentaire de 100%, du rapport <sup>40</sup>Ar/N<sub>2</sub> de 0.6 du N<sub>2</sub> excédentaire (non atmosphérique) associé à des valeurs de δ<sup>15</sup>N (‰) de +3.1 pour les gaz (cercles noirs) et +3.6 pour les eaux (triangle gris). ....</i>	182
<i>Figure 66 - Teneurs et compositions isotopiques de l'azote contenu dans les échantillons de gaz de D#2 et des roches du socle Kansas de la carotte NP1, DR1-A et des débris de forage de D#2 .....</i>	185
<i>Figure 67 –Rapports <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He en fonction des rapports <sup>4</sup>He*/<sup>40</sup>Ar* de fluides magmatiques et d'eaux de formation dérivées de fluides de gisement (repris de Kendrick &amp; Burnard, 2013 - Analyses obtenues par broyage sous vide). (Stuart and Turner 1992; Stuart et al. 1995; Burnard and Poly 2004; Hu et al. 1998, 2004 ; Kendrick et al. 2002b, 2005). Les étoiles</i>	

représentent les valeurs moyenne des ratios  $R/Ra$  et  $^4He^*/^{40}Ar^*$  du manteau (MORB), et celles de la croûte. Le rectangle gris représente la gamme de compositions attendues pour une croûte présentant des compositions variables en K, U et Li. La zone ovale rouge représente la gamme de valeurs mesurées dans les gaz de D#2. Les fluides de faible température sont particulièrement riches en  $^4He^*$  relativement au  $^{40}Ar^*$  (Ballentine and Burnard 2002). ..... 190

Figure 68 – (a) Concentrations en  $^4He$  en fonction des concentrations en chlore de l'eau de différents aquifères sédimentaires du bassin de Paris (Dogger) : EST 322, MSE 101, EST 312 (1) & (2) (Lavastre et al., 2010) comparé aux valeurs de l'aquifère de D#2 en mai et en août 2014. (b) Age apparent des aquifères déterminé à partir de la lithologie et de la concentration en  $^4He$ , en fonction de la concentration en Cl (Lavastre et al., 2010). Comparaison avec l'aquifère de D#2. Les lignes pointillées rouge et verte représentent les valeurs de Cl en mai et en août 2014. L'intersection de ces lignes en pointillées avec la droite définie par la corrélation des points d'aquifères du dogger parisien définissent un âge apparent de résidence respectif de 1.9 Ga et 1.8 Ga pour l'eau de D#2 en mai 2014 et en août 2014. ... 201

Figure 69 – Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l' $He$  et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 1a, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2. .... 207

Figure 70 - Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l' $He$  et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 1b, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2. .... 207

Figure 71 - Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l' $He$  et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 2a, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2. .... 208

Figure 72 - Schéma illustrant la provenance du  $N_2$ , de l' $He$  et du  $H_2$  dans les 3 types de gaz dans le scénario 2b, avant (schéma de gauche) et après (schéma de droite) la mise en place d'un bouchon de ciment dans le puits de D#2. Les traits rouges représentent les grandes failles du socle précambrien. Les plages marrons représentent la pile sédimentaire paléozoïque. Les plages roses représentent le socle précambrien fracturé. Les plages bleues représentent l'aquifère de D#2. .... 208

Figure 73 - Concentrations en  $H_2$  et en  $He$  mesurées dans les eaux de divers environnements intracratoniques (repris de Lin et al., 2005). Les carrés noirs représentent les concentrations en  $H_2$  et en  $He$  avec ou sans correction lié à la perte par diffusion et/ou par conversion en  $CH_4$  via une synthèse abiotique (Lin et al., 2005) ; Losange : terrain russe (Vovk, 1987) ; Cercle : terrain Fennoscandien (Haveman & Pedersen, 1999) ; Triangle : bassin de Dunbarton, Caroline du Sud, USA (Marine, 1979) ; Croix : prédiction du modèle radiolytique et radiogénique de Lin et al. (2005). NM : production de  $CH_4$  négative lors de la culture de microorganismes hydrogénotrophe (Lin et al., 2005) ; PM : production de  $CH_4$  positive lors de la culture de microorganismes hydrogénotrophe (Lin et al., 2005) ; M : présence de séquence d'ARN<sub>r</sub> 16S affilié à des organismes méthanogènes (Ward et al., 2004) ; B+A : échantillons présentant des signatures biotique et abiotique du  $CH_4$  (Ward et al., 2004) ;

*cercle vert : eau du puits de D#2 en mai 2014 calculé à partir de la composition en gaz rares de la phase gaz en équilibre avec l'eau à 1bar et 20°C , Kansas, USA ; cercle rouge : eau du puits de D#2 en août 2014 calculé; Zone carré gris claire : donnée de l'aquifère peu profond (Lovley & Goodwin, 1988) sont figurés pour comparaison. La gamme de la concentration de H<sub>2</sub> prédit par le modèle pour une composition de roche de type crustal correspondant à la concentration de He observé est indiquée par la zone grise rectangulaire grise foncée. Les âges des eaux souterraines utilisés pour le calcul sont 10<sup>2</sup>, 10<sup>6</sup>, 10<sup>7</sup>, et 10<sup>8</sup> an (de la formation la moins profondes de Transvaal à la formation la plus profonde du Supergroup Witwatersrand inférieur) sur la base des analyses des gaz rares (Lippmann et al, 2003). ... 212*

Figure 74 - Localisation du bloc 25 au Mali (Afrique) ..... 259

Figure 75 - Carte géologique du bloc 25 ainsi que la carte d'anomalie de Bouguer associée (ligne A) ..... 260

Figure 76 - Coupe Schématique Sud-Nord du bloc 25 comprenant le forage de Bourakébougou (B') ..... 261

Figure 77 – Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°1. ... 264

Figure 78 – Vue panoramique du transect du playa lake n°1 ..... 265

Figure 79 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°2. .... 265

Figure 80 - Vue panoramique du transect du playa lake n°2. .... 265

Figure 81 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°3. .... 266

Figure 82 - Vue panoramique du transect du playa lake n°3. .... 266

Figure 83 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°4. .... 267

Figure 84 - Vue panoramique du transect du playa lake n°4. .... 267

Figure 85 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°5. .... 268

Figure 86 - Vue panoramique du transect du playa lake n°5. .... 268

Figure 87 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°6. .... 269

Figure 88 - Vue panoramique du transect du playa lake n°6. .... 269

Figure 89 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°7. .... 269

Figure 90 - Profil des teneurs en H<sub>2</sub> mesurées dans le sol du transect du playa lake n°8. .... 270

Figure 91 - Vue panoramique du transect du playa lake n°8. .... 270

Figure 92 - Schéma d'un autoclave à double prélèvement ..... 280

Figure 93- a - capsule en or soudée aux extrémités. b - dispositif autoclaves + instruments de suivis de température et pression. c - Schéma des autoclaves pour tubes en or. .... 282

Figure 94 - Ampoule en verre comportant un perceur, le tube en or, un bouchon d'ouverture/fermeture, et une entrée sur la ligne GC. .... 282

Figure 95 - Photo de la poudre de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insérée dans l'autoclave au début (gauche) et la fin (droite) de l'expérience en autoclave à 100°C et 100 bars. .... 284

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Composition (mol%) et isotopie (‰) des puits de Scott#1 et Heins#1. Tableau revu à partir de Goebel et al., 1984 et Coveney et al., 1987 avec les données de Vacquand, 2011. (1) composition non normalisée à 100 %, reportée comme reçu par le laboratoire d'analyse. (2) Spectrométrie de masse à University of Kansas - Chemistry Department. (3) Géochimie globale, informations transmises par Peter Jenden (GRI Contact 5081-360-0533). (4) Analyses semi-quantitative par spectromètre de masse quadrupole réalisées sur le site du U.S. Geological Survey (Denver). (5) Informations transmises par Ivan Barnes (1985, communication personnelle), moyenne de la composition de 3 analyses pour Heins#1 et de deux analyses du deutérium pour Scott#1. (6) Vacquand, 2011, cor. = corrigé de la contamination à l'air. (7) Puits de Scott#1 (Compagnie CFA Oil), formation Mississippian Kinderhook. (*) Correspond aux quantités de Ar+O <sub>2</sub> . (-) non disponible. (a) Précision ± 10-30 ‰ (b) Précision ± 4 ‰ (c) Précision ± 0.4 ‰ (d) Précision ± 0.5 ‰ (e) Précision ± 0.1 ‰. Pointillés rouges : injection d'acide. ....	37
Tableau 2 - Contenus et compositions isotopiques de l'azote pour les standards internationaux IAEA N1 $\delta^{15}N_{AIR} = 0.4 \pm 0.2$ (‰) et IAEA N2 $\delta^{15}N_{AIR} = 20.3 \pm 0.2$ (‰) (source IAEA) pour différentes intensités de signal au spectromètre de masse. Calcul de l'écart à la valeur cible du standard ( $ \delta^{15}N_{standard} - \delta^{15}N_{mesuré} $ ). ....	70
Tableau 3 - Quantités et concentrations de N <sub>2</sub> + He et de CH <sub>4</sub> extraits des échantillons d'eau de D#2. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, échantillons commençant par D : provenant du puits de D#2. ....	124
Tableau 4 - Compositions isotopiques en carbone et en azote du CH <sub>4</sub> et du N <sub>2</sub> des échantillons de gaz exsolvés sur ligne à vide. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, Echantillons commençant par D : provenant du puits de D#2. ....	125
Tableau 5 - Comparaison des rapports N <sub>2</sub> +He/CH <sub>4</sub> , des $\delta^{15}N$ et des $\delta^{13}C$ des gaz de D#2 exsolvés sur ligne à vide à ceux des gaz prélevés sur terrain. Le tube gaz D G1 est analysé une seule fois, il est l'échantillon de référence pour les eaux de D#2 e1 et D#2 e2 échantillonnées au même moment et servant de référence externe. ....	126
Tableau 6 - Paramètres physico-chimiques de l'eau des puits de Sue Duroche#2 (D#2) et Mertz#1 (M#1).....	132
Tableau 7- Concentration des eaux de Sue Duroche#2 (D#2) en cations (1 <sup>er</sup> partie).....	133
Tableau 8 - Concentration des eaux de Sue Duroche#2 (D#2) en cations (2 <sup>e</sup> partie).....	134
Tableau 9 - Composition en anion des eaux de Sue Duroche#2 (D#2) .....	135
Tableau 10 - $\delta^{18}O$ et $\delta D$ de l'eau du puits de Sue Duroche#2 (D#2) et Mertz#1 (M#1) .....	135
Tableau 11 – Concentrations des différentes espèces d'azote dans les eaux de du puits de D#2 et de M#1.....	136
Tableau 12 - Quantité et $\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous (DIC) .....	141
Tableau 13 - Résultat de l'analyse Rock-Eval de Kim-1.....	164
Tableau 14 - Contenus et compositions isotopiques de l'azote pour les échantillons de roches de NP-1, DR1-A et les cuttings de D#2. Intensité du signal mesurée au spectromètre de masse et incertitude associée (voir section II-2.2.2.3). Les échantillons annotés b, correspondent aux résultats d'analyse d'une seconde prise d'essai de roche. Lors de cette prise d'essai, la quantité de roche à été doublé afin d'obtenir un signal de plus grande intensité au spectromètre de masse. ....	167
Tableau 15 - Concentration des différents gaz pris en charge par le calculateur des phases eau (b) et gaz (c) finales, calculés à partir d'une phase eau initiale (a) de composition donnée	

à 20°C et 1bar. Concentrations des différents gaz exsolvés sur le terrain en mai 2014 (échantillon D#2-5) (d) pour comparaison par rapport à la phase gaz finale calculée (c). Rapport du volume de gaz sur le volume de liquide calculé (e). .....	174
Tableau 16 - Concentration des différents gaz pris en charge par le calculateur des phases eau (b) et gaz (c) finales, calculés à partir d'une phase eau initiale (a) de composition donnée à 20°C et 1bar. Concentrations des différents gaz exsolvés sur le terrain en août 2014 (échantillon D#2-8) (d) pour comparaison par rapport à la phase gaz finale calculée (c). Rapport du volume de gaz sur le volume de liquide calculé (e). .....	174
Tableau 17 – Profondeurs (m), isotopie de l'azote (‰) et rapport $^{40}\text{Ar}/\text{N}_2$ (rapport des intensités mesuré sur le spectromètre de masse), des cutting de D#2 et d'échantillons de roche des carottes NP-1 et DRI-A. ....	188
Tableau 18 - $^4\text{He}^*/^{40}\text{Ar}^*$ calculé en fonction des teneurs en U, Th et K des roches de la carotte DRI-A et NP-1. Les teneurs en U, Th et en K ont été analysées par le CRPG. ....	189
Tableau 19 - Teneurs en Th, U, et Li; porosité et densité pour les différentes lithologies des carottes DRI-A, NP-1 et des débris de forage de D#2 et taux de production en $^3\text{He}$ et $^4\text{He}$ calculés associés. Paramètres physiques des différentes roches incluant $\omega$ (porosités, déterminées par injection d'hélium, $V_{\text{poreux}}/V_{\text{roche totale}}$ ) et $\rho$ (densités). Taux de production de $^3\text{He}$ et de $^4\text{He}$ calculé en (a) ccSTP par gramme de roche par an (b) ccSTP par cc d'eau par an. R/Ra calculés à partir des taux de production de $^3\text{He}$ et de $^4\text{He}$ en (a). Les valeurs sont mesurées ou calculées, à l'exception des valeurs grisées qui sont estimées.....	196
Tableau 20 – Calcul de l'âge de l'eau de l'aquifère de D#2 déterminé à partir de la quantité de $^4\text{He}_{\text{rad}}$ en fonction du type de lithologie, dans l'hypothèse incluant un apport d'hélium mantellique. Calcul des vitesses de déplacement de l'aquifère selon cet âge en estimant la zone de recharge à 900 km. Les valeurs grisées correspondent à des horizons dont les temps de résidences apparents maximaux sont supérieurs à l'âge de la formation à partir de laquelle est produit l'aquifère. ....	198
Tableau 21 - – Calcul de l'âge de l'eau de l'aquifère de D#2 déterminé à partir de la quantité de $^4\text{He}_{\text{rad}}$ en fonction du type de lithologie, dans l'hypothèse d'une production par d'hélium induite par la fission du $^6\text{Li}$ et de l'absence de contribution d'hélium mantellique. Calcul des vitesses de déplacement de l'aquifère selon cet âge en estimant la zone de recharge à 900 km. Les valeurs grisées correspondent à des horizons dont les temps de résidences apparents maximaux sont supérieurs à l'âge de la formation à partir de laquelle est produit l'aquifère. ....	199
Tableau 22 - Analyse des gaz majeurs de Barakébougou – 01/2016.....	261
Tableau 23 - Analyse des gaz rares de Barakébougou – 01/2016 .....	262
Tableau 24 – Quantité ( $\mu\text{mol}$ ) de gaz incondensables, de $\text{N}_2+\text{He}$ , et de $\text{CH}_4$ produit par le fonctionnement de la ligne : (1) sans échantillon fixé, avec séparations du $\text{N}_2$ et du $\text{CH}_4$ , (2) avec tube fixé et ouvert sur la ligne à vide pendant deux heures ou moins, (3) avec tube fixé et ouvert sur la ligne à vide pendant une nuit ou plus .....	273
Tableau 25 - moyenne des blancs pour les différents protocoles.....	273
Tableau 26 - Quantités et concentrations de $\text{N}_2 + \text{He}$ et de $\text{CH}_4$ extraites des échantillons d'eau de D#2 et M#1. bis : correspond à la deuxième extraction réalisée sur un même échantillon. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, échantillons commençant par D : provenant du puits de D#2. Les valeurs et écritures grisées correspondent à des échantillons analysés présentant un volume d'eau inférieur à 5.5mL et qui ne seront pas utilisés dans les interprétations .....	274
Tableau 27 – Incertitude ( $2\sigma$ ) sur la mesure du $\delta^{15}\text{N}$ déterminée sur le standard de $\text{N}_2$ (-13.6 ‰) en fonction de l'intensité du signal au spectromètre de masse.....	276
Tableau 28 – Incertitude ( $2\sigma$ ) sur la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ déterminée sur le standard de $\text{CO}_2$ (-3.6 ‰) en fonction de l'intensité du signal au spectromètre de masse.....	276

Tableau 29 - Compositions isotopiques en carbone et en azote du CH <sub>4</sub> et du N <sub>2</sub> des échantillons de gaz exsolvés sur ligne à vide. Echantillons commençant par M : provenant du puits M#1, Echantillons commençant par D : provenant du puits de D#2. Les valeurs et écritures grisées correspondent à des échantillons analysés présentant un volume d'eau inférieur à 5.5mL. Les valeurs de 2σ sont les incertitudes associées à ces mesures, fonctions de l'amplitude des signaux mesurés au spectromètre de masse. ....	276
Tableau 30 - Résultat des fugacités de N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> et NH <sub>3</sub> ainsi que du pH à 100 bar et 22, 100 et 300°C des calculs CHESS impliquant une réaction : a) d'une mole par litre d'ammonium seul ; b) d'une mole par litre de NH <sub>4</sub> et de Fe <sup>2+</sup> ; c) d'une mole par litre de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . Pour les réactions b) et c), il y a précipitation de magnétite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ). ....	284

## **Abstract**

### **Characterization of natural H<sub>2</sub> in intracratonic context: an example of gas/water/rock interactions in Kansas.**

As part of the search for new sources of clean and sustainable energy, the mechanisms for the formation of dihydrogen (H<sub>2</sub>) in intracratonic environments were studied.

Natural emissions of H<sub>2</sub> have been described in the vicinity of mid-ocean ridges and ophiolite belts. This natural gas production, as documented in the literature, is closely related to the metasomatism of mantle rocks which are rich in mafic minerals, through the serpentinization reaction.

More recent studies show H<sub>2</sub> resurgences and production of this gas in a new type of geological setting: the intracratonic areas. These settings amount over 50% of emerged continents and represent therefore an interesting potential for H<sub>2</sub> production.

In Kansas (USA), intracratonic H<sub>2</sub> seepages were revealed in the 80's by studies of H<sub>2</sub>-rich wells. Several hypotheses on the origin of this gas are discussed, notably a process associated with the presence of basic and ultrabasic rocks in the Precambrian basement, in an old rift system.

Our work is based on a new borehole D#2 (Kansas, USA), and two boreholes previously studied in the 80s, Heins#1 and Scott#1 (Kansas, USA). The D#2 well provides access to a moderately deep aquifer (~ 300 m) loaded with H<sub>2</sub> (probably mostly dissolved). The gas is also composed of dinitrogen (N<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) similarly to the gases issued from ophiolitic contexts. Helium (He) is present in substantial quantities -compared to preceding contexts- in these boreholes.

A multidisciplinary gas/water/rock study was carried out to understand the processes generating the production of H<sub>2</sub> in this geological setting, to quantify the gas so generated, and to determine the relationship of H<sub>2</sub> with other gaseous species.

Following three sampling missions at D#2 well in November 2013, May 2014 and August 2014, the water of the D#2 well and the gas sampled from the latter were studied. The results of these studies in parallel with the regional geological setting and observed lithology allowed (1) to propose several scenarios to explain the observed associations of gas and (2) to discuss the origin and production process of H<sub>2</sub>, He and N<sub>2</sub>. An important outcome of this work is to evidence the reactivity of H<sub>2</sub> process in the sedimentary section and/or drilling but also the H<sub>2</sub> generation process in sediments and/or drilling related to the mobility of the dissolved Fe<sup>2+</sup> able to migrate with water.

This study shows that the Precambrian basement contains volcanic and magmatic rocks rich in Fe<sup>2+</sup> (gabbros, trachybasalts) and granitic rocks with significant concentrations of U, Th and K. The rocks of Precambrian basement have shown natural fractures, dissolution/precipitation veins and secondary iron oxidation features that suggests a circulation of fluids. The gas study suggests the existence of three types of H<sub>2</sub> (during the drilling of D#2, in the water of the sedimentary aquifer and in the stagnant water in the tubing). Several hypotheses of H<sub>2</sub> formation have been proposed for these three types. Although none of the hypothesis accounting for H<sub>2</sub> formation cannot be ruled out at this stage, some may be preferred. Indeed, the iron appears to be a factor associated with each type of H<sub>2</sub>. Furthermore, the geological context shows the presence of basic and granitic rocks in the Precambrian basement. H<sub>2</sub> production by hydrolysis of water on rocks rich in iron (by oxidation of Fe<sup>2+</sup>) combined with a radiolysis of water is the favored hypothesis to explain the gas show from the basement during D#2 drilling. The oxidation of Fe<sup>2+</sup> can occur directly in the rocks rich in iron but it also can occur after the migration of the water rich in dissolved Fe<sup>2+</sup>, by regional hydrodynamics. The similarities between this gas and the one coming from the basement of the bourakébougou well (Mali), containing 98% of H<sub>2</sub>, suggest a crustal origin. The presence of dissolved organic carbon, Fe<sup>2+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in D#2 water as well as those of lignites and hematitic clays in sedimentary horizons adjacent from the aquifer, lead us to consider a process (biotic or abiotic?) which generates Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Fe<sup>3+</sup>. Gas composition measured at the surface (tubing associated water) is strongly affected by the production of the well and the possible reactions due to corrosion of the tubing. Experimental tests on water/rock interactions potentially linked to the production of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, from NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Fe<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup> are planned in order to test the feasibility of these reactions in appropriate geological conditions.

**Keywords:** natural H<sub>2</sub>, Kansas, deep aquifer, noble gases, radiogenic gases, metamorphic nitrogen, cratonic, continental.

## **Résumé**

Dans le cadre de la recherche de nouvelles sources d'énergie propres et durables, nous étudions les mécanismes de formation du dihydrogène ( $H_2$ ) dans les environnements intra-cratoniques. Des émanations naturelles de  $H_2$  ont précédemment été décrites à proximité des dorsales médio-océaniques et des ceintures ophiolitiques. Cette production naturelle de gaz, telle que documentée dans la littérature, est étroitement liée au métasomatisme de roches ultrabasiques d'origine mantellique, riches en minéraux ferromagnésiens, à travers les réactions de serpentinisation.

Plus récemment, des études montrent des résurgences de  $H_2$  et la production de ce gaz dans un nouveau type de contexte géologique : le milieu intra-cratonique. Ce milieu représente plus de 50% des continents émergés et constitue donc un potentiel de production de  $H_2$  intéressant.

Au Kansas (USA), des émanations de  $H_2$  intra-cratonique ont été révélées dès les années 80 par l'étude de puits riches en  $H_2$ . Plusieurs hypothèses sur l'origine de ce gaz sont discutées mettant notamment en avant un processus associé à la présence de roches basiques et ultrabasiques dans le socle précambrien au sein d'un système de rift ancien.

Nos travaux s'appuient principalement sur un nouveau forage, D#2 (Kansas, USA), ainsi que deux forages existants depuis les années 80, Heins#1 et Scott#1 (Kansas, USA). Le puits D#2 permet d'accéder à un aquifère modérément profond (~300 m) chargé en  $H_2$  (probablement en grande partie dissous). Le gaz est composé également de diazote ( $N_2$ ) et de méthane ( $CH_4$ ) tout comme le gaz issu des contextes ophiolitiques. De l'hélium (He) est présent en quantité substantielle -comparé aux contextes précédents- dans ces forages.

Afin de comprendre les processus engendrant la production de  $H_2$  dans ce contexte géologique, de quantifier le gaz ainsi généré, et de déterminer la relation du  $H_2$  avec les autres espèces gazeuses une étude multidisciplinaire gaz/eau/roche a été réalisée. Trois missions d'échantillonnage de l'eau et des gaz du puits de D#2 ont été réalisées en novembre 2013, en mai 2014 et en août 2014. Les résultats obtenus lors de l'étude de ces fluides mis en parallèle avec le contexte géologique régional et les lithologies observées ont permis (1) de proposer différents scénarios pour expliquer les associations de gaz observées et (2) de discuter de l'origine et des processus de production du  $H_2$ , de l'He, et du  $N_2$ . Un des résultats principaux de ce travail est d'avoir mis en évidence les processus de réactivité de l' $H_2$  dans la pile sédimentaire et/ou dans le forage ainsi que les processus de génération d' $H_2$  dans les sédiments et/ou le forage lié à la mobilité du  $Fe^{2+}$  dissous capable de migrer avec l'eau.

L'étude des roches montre que le socle contient des roches volcaniques et magmatiques riches en  $Fe^{2+}$  (gabbro, trachy-basalte) ainsi que des roches granitiques présentant des teneurs importantes en U, Th et K. Les roches du socle précambrien étudiées présentent des fractures naturelles, des veines de dissolution/précipitation et des figures d'oxydation de fer secondaires suggérant une circulation de fluides. L'étude des gaz, quant à elle, suggère l'existence de trois types de  $H_2$  (pendant le forage de D#2, dans les eaux de l'aquifère sédimentaire et dans les eaux stagnantes dans le tubing). Plusieurs hypothèses de formation de  $H_2$  ont été proposées pour ces trois types. Bien qu'à ce stade, aucune des hypothèses de formation de  $H_2$  ne puisse être écartée, certaines peuvent être privilégiées. En effet, le fer semble être un élément associé à chacun des types de  $H_2$ . De plus le contexte géologique confirme la présence de roches basiques et granitiques dans le socle précambrien. Une production de  $H_2$  par hydrolyse de l'eau riche en fer (par oxydation du  $Fe^{2+}$ ) combinée à une radiolyse de l'eau est donc l'hypothèse favorisée pour expliquer les gaz provenant du socle observés lors du forage de D#2. L'oxydation du  $Fe^{2+}$  a pu avoir lieu directement dans les roches riches en fer, mais elle a aussi pu avoir lieu après migration des eaux riches en  $Fe^{2+}$  dissous par hydrothermalisme régional. Les similitudes entre ce gaz et celui provenant du socle malien comportant 98% de  $H_2$ , nous pousse à suggérer une origine crustale. La présence de carbone organique dissous, de  $Fe^{2+}$  et de  $NH_4^+$  dans l'eau de D#2 ainsi que celle de lignites et d'argiles hématitiques dans les horizons sédimentaires adjacents à l'aquifère, nous poussent à envisager un processus (biotique ou abiotique) générant du  $Fe^{2+}$ , du  $H_2$  et du  $N_2$  à partir de  $NH_4^+$  et de  $Fe^{3+}$ . La composition du gaz mesuré en surface (eaux associées au tubing) est fortement affectée par la production du puits et les possibles réactions dues à la corrosion du tubing.

Un volet expérimental sur les interactions eau/roche potentiellement à l'origine de la présence de  $H_2$ , de  $NH_4^+$  et de  $Fe^{2+}$  dans l'aquifère est envisagé afin de tester la faisabilité de ces réactions.

**Mots clés** : Dihydrogène naturel, Kansas, aquifère profond, gaz rares, gaz radiogéniques, azote métamorphique, craton, continent.