



HAL
open science

Évolution des gaz associés à l'ouverture des rifts, hydrogène naturel et autres. Cas du rift est-africain

Gabriel Pasquet

► **To cite this version:**

Gabriel Pasquet. Évolution des gaz associés à l'ouverture des rifts, hydrogène naturel et autres. Cas du rift est-africain. Géologie appliquée. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. Français. NNT : 2022PAUU3075 . tel-04329560

HAL Id: tel-04329560

<https://theses.hal.science/tel-04329560>

Submitted on 7 Dec 2023

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.

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des sciences exactes et de leurs applications

Présentée et soutenue le 20 Décembre 2022
par **Gabriel PASQUET**

Pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Sciences de la Terre

EVOLUTION DES GAZ ASSOCIES A L'OUVERTURE DES RIFTS, HYDROGENE NATUREL ET AUTRES. CAS DU RIFT EST-AFRICAIN

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Fabrice BRUNET
- Alain PRINZHOFER

Directeur de Recherche CNRS / Université de Grenoble Alpes
Directeur Scientifique / Geo4u

EXAMINATEURS

- Anne BATTANI
- Isabelle MARTINEZ
- Jean-Paul CALLOT
- Raphaël PIK

Professeure / Université de Pau et des Pays de l'Adour
Maitresse de Conférence / IPGP
Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour
Directeur de Recherche / CRPG

DIRECTRICE

- Isabelle MORETTI

Université de Pau et des Pays de l'Adour



REMERCIEMENTS

Cette section ne peut démarrer sans remercier grandement Isabelle Moretti de m'avoir offert une telle opportunité. Merci de m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse, de m'avoir fait rencontrer nombre de personnes incroyables, de toutes ces missions à l'étranger en commençant par Djibouti et l'Ethiopie et bien sur de m'avoir fait mûrir en tant que personne et chercheur. Merci pour toutes ces discussions et ton investissement dans ce sujet qui a beaucoup grandi depuis le lancement de ce premier sujet de l'équipe. C'est une grande fierté que de faire partie de cela. J'ai énormément appris à tes côtés alors merci pour tout et j'espère que l'aventure H₂ se poursuivra dans cette belle dynamique. Merci pour ces moments uniques que je n'aurais pu imaginer il y a 3 ans de cela.

Je remercie mes rapporteurs de thèse Fabrice Brunet et Alain Prinzhofer d'avoir accepté la correction de mon manuscrit et de leurs retours très enrichissants à l'écrit comme à l'oral. De même, merci aux membres du jury Anne Battani, Isabelle Martinez, Raphaël Pik et Jean-Paul Callot d'avoir lu mes travaux et pour leurs remarques pertinentes. Merci à vous pour ces discussions lors de l'oral et le challenge qui m'a été apporté pour ce moment unique.

Merci à toutes les personnes m'ayant aidé et avec qui j'ai travaillé lors de cette thèse. Avec dans un premier temps une pensée émue pour Alain Person par qui l'idée du Lac Abhé est arrivée, un endroit absolument fabuleux. Merci pour cette première semaine de terrain à Djibouti, des anecdotes, des connaissances et une passion communicative. Un grand merci à Jacques Varet pour toute ton aide à chaque instant au cours de cette thèse, merci pour tes connaissances de la volcanologie, de la géothermie et des terrains est-africain, des missions à Djibouti et Ethiopie qui n'auraient sans doute pas été les mêmes et bien plus complexes sans toi.

Merci à Dr. Kayad Moussa, directeur général de l'ODDEG, pour cette collaboration, la mission à Djibouti et la chance que j'ai eu de pouvoir travailler sur les cuttings des puits de géothermie de Fiale. Dans la continuité, merci à toute l'équipe de l'ODDEG pour ces moments et plus particulièrement Rokiya, Daher, Hibo et Balar pour le terrain.

Merci à Dereje Ayalew, professeur à l'Université d'Addis Abeba, pour cette collaboration lors du terrain en Ethiopie, ton aide, tes connaissances et la découverte d'un pays magnifique et de sa riche culture. Merci également à nos chauffeurs Samy et Teddy pour votre joie de vivre et votre gentillesse.

Merci à Luigi Piccardi pour ta bonne humeur sur le terrain, ces nombreuses discussions autour d'une ou deux grappa lors de ce terrain en Toscane. Merci à Damien Do Couto pour les mêmes raisons, ta gentillesse et tes connaissances lors de ce terrain en Toscane.

Merci à Olivier Sissmann et toute l'équipe gaz de l'Ifpen, Patience E., Sonia N. et Hélène V. pour votre aide lors de mes séjours dans votre laboratoire. Merci pour votre accueil, votre gentillesse et le savoir que j'ai acquis à vos côtés sur les différents outils GC.

Merci à Matthieu Duttine, de l'ICMCB, pour toutes ces analyses effectuées, ta gentillesse et d'avoir pris le temps de nous apprendre la technique essentielle de la spectroscopie Mössbauer.

Merci à Anthony Ranchou-Peyruse et l'équipe à l'IPREM, Camille M., Lou R-M. et Marion G., pour votre bonne humeur, vos conseils et ces réunions m'ayant permis d'acquérir des connaissances et techniques de prélèvements en microbiologie. Milieu que je pensais ne plus approcher en choisissant la géol. Si vous avez besoin de prélèvements dans une nouvelle zone du monde, ce sera un plaisir. Merci à Marie L. pour ta gentillesse, ton aide puis ta confiance à me laisser utiliser la pompe à vide. Merci à Marc B., pour ta grande gentillesse, tes conseils, ton temps et ton aide pour usiner nos tubes de prélèvements.

Merci à Georges Ceuleneer et IODP pour votre aide immense afin que je puisse participer à l'expédition IODP 395 et 395C et de me faire confiance en tant que membre de l'équipe Petrologist, c'est une opportunité incroyable. J'y ai pu rencontrer des personnes formidables.

De fait, un immense merci à l'équipe IODP 395 notamment Ross P-T., Anne B. et Leah L. pour votre gentillesse, votre confiance, vous m'avez toujours mis à l'aise et en confiance pour ce projet fascinant, le meilleur reste à venir. J'ai hâte de participer à cette folle aventure scientifique. Merci à tous les chercheurs à bord, toutes équipes confondues, pour votre énergie débordante, de créer une telle émulation scientifique, c'est tout simplement fou. J'ai beaucoup appris et continu d'apprendre énormément à vos côtés.

Merci à tous les membres du laboratoire LFCR de l'UPPA et notamment l'équipe CRG, Bertrand F., Daniel B., Jean-Paul C., Anne B., Charles A., Guilhem H., Nicolas B., Cédric B., Lucas P., Clarisse B., Marie-Pierre I., Marie-Laure R., Sophie H., pour votre accueil, je m'y suis senti bien, comme chez moi, dès l'instant où j'ai eu posé un pied au labo. Les nombreuses discussions diverses et variées lors des pauses-café, à midi ou lors de veillées nocturnes m'ont beaucoup apportée scientifiquement et humainement. Je vous en suis très reconnaissant. Vos portes ouvertes à chaque instant, toujours prêt à aider et partager votre savoir et votre bonne humeur. Vive le SUA, le Lot-et-Garonne et non pas le Gers.

Forcément un immense merci à tous les thésards, post-doc et stagiaires du labo que j'ai croisé et cotoyé quotidiennement, en commençant par Aurélie L., Thomas G-B., Francho G-P., et Nicolas D., mes amis de promotions, dans une galère commune ramant à l'unisson. PS : Thomas, va écrire stp. Mais également Stephen C., Naïm C., Ben L., Alexis B., Olivia C., Maxime B., Sepideh P., JD Peace I., Alison W., Louise C., Sabrina D., Marine L., Marine D., Salsa B., Geoffrey M., Marie B. (Je fais grouper sinon ce manuscrit ferait le double de pages). La thèse n'aurait pas cette saveur sans vous. Merci d'avoir supporté mes blagues sans sourciller, d'être bon public, d'avoir du second degré et d'être de bons cobayes culinaires. Les jeux, la bière tout ça quoi. Je suis plus qu'heureux de vous compter parmi mes amis. Je sais que je peux compter sur vous à chaque instant que ce soit d'un point de vue recherche scientifique ou recherche nocturne (un seul verre pas plus, Cour-circuit RIP). Merci pour votre aide, votre soutien et tout le reste à venir. Petit bémol, je cherche toujours de la concurrence aux jeux, mp si intéressé. Dans ce groupe, se reconnaîtront également mes collègues et amis du club H₂, avec qui j'ai eu la chance de partager des missions de terrains aux quatre coins du monde, ce n'est que le début, Dan L., Mahmoud L., Keanu L., Valentine C., Ugo G., et Vincent R. Merci pour votre aide quotidienne, de m'avoir soutenu lors de cette épreuve et de ces nombreux débats autour de l'H₂ de manière générale qui nous a tous fait progresser grandement. Ravi de vous avoir fait une place dans mon équipe. Solide, ça bouge pas.

Spéciale dédicace à tous les lithos, Renaud F-B. (allez, je t'y mets aussi t'as un peu effleuré la science), Louis L., Gaëtan G., P-A B., Thibault R., Corentin G., Paul T., Thomas A., Greg V., Jules P., Juliette B., start from the bottom now we're here, c'est pour vous les copains. Vous comptez énormément pour moi, on commence ensemble on finit ensemble. Vous m'avez tous apporté chacun à votre échelle, certains plus que d'autres je ne dirais pas qui, vous réglerez ça entre vous. Ce manuscrit clôture un premier chapitre de 8 années de géols, et autres sciences incluses, à vos côtés. Docteur, qui l'eût cru. Un rêve sans doute évoqué dans une de nos nombreuses mais tant appréciées discussions de comptoir du dimanche. Merci pour tout, je ne sais pas quoi dire, il y a trop à dire, beaucoup serait censuré.

A ce groupe, plus tardivement, s'ajoute toutes mes ronces et Poufsouffles Stan W., Adrien M., Camille M., Ramon D L., Giannis M., merci pour tout, vraiment. Ces 3 années à Pau sont passées à une vitesse folle à vos côtés, ils nous en restent de nombreuses à partager dans nos prochaines vies. Toujours là

pour se changer les idées autour d'une mousse ou d'une double suze, des conversations profondes, repensant la société. Petit dudu semaine prochaine, soyez chauds. Gerso, Sylvain B., et Oyonnaxien, Camille M, je ne me prononcerai pas sur vos cas. 8, vous en pensez quoi ?

Merci Agathe S., pour tout, je ne sais comment te remercier. Trois années inoubliables à Pau, je me suis senti à la maison, les soirées jeux, les repas, les soirées Boga avec Marion B., mes tornades. Le meilleur est à venir, déjà hâte de voir ça.

A tous mes amis d'Agen, Yannis L., Jessica S., Augustin V., Laurine B., Florentin B., Elodie S., Antoine L., Baptiste L., et Ben L. (Brive on accepte), merci pour tout, je me répète, merci d'avoir cru en moi depuis le début, d'avoir accepté que je vous prenne la tête avec tous ces cailloux, d'avoir essayé de comprendre ce milieu. Toujours un bonheur de vous voir, de passer du temps et du ski à vos côtés. Je vous suis éternellement reconnaissant pour tout ce que vous m'avez apporté.

A ma famille, qui a cru en moi dès le premier jour, qui m'a toujours poussé à faire de ma passion un travail. Désolé pour toutes mes redites sur les cailloux et les volcans. Je suis fier d'être de cette famille. Merci pour tout. Merci Anna, fier de tout ce que tu arrives à accomplir, tu es un modèle, à très vite, promis.

Résumé :

L'hydrogène occupe une place croissante dans le mix énergétique mondial et les recherches à son sujet progressent. Les techniques de production sont variées allant de moyens polluants mais économiques actuellement prédominants comme le vapocraquage du méthane, à propre mais coûteux (par électrolyse de l'eau) voire renouvelable et potentiellement moins cher avec l'hydrogène naturel (H₂). La recherche des zones prospectives est donc lancée. Cette thèse s'inscrit dans un besoin premier d'alimenter une base de données mondiale des zones riches en H₂ naturel et de comprendre son origine. La liaison entre le potentiel géothermique et les ressources en H₂ sera aussi discutée.

Les dorsales océaniques sont connues pour être des zones d'émissions d'H₂ au niveau des événements hydrothermaux. En un contexte géologique similaire, à terre, on peut se poser la question de la génération d'H₂ à l'initiation des rifts puis dorsales, comme en Islande où la présence d'un point chaud participe à l'émersion de la ride medio Atlantique. La dépression des Afars aussi marqué par la présence d'un point chaud, est composée de 3 branches en ouverture : le sud de la mer Rouge, l'extrémité ouest du golfe d'Aden et l'extrémité nord du rift Éthiopien (MER). Ce grand système permet de comparer les gaz émis dans un rift encore continental (Sud Éthiopien) jusqu'à ceux d'une croûte magmatique tendant vers une accretion océanique (rift d'Asal en République de Djibouti). Lors de deux missions de terrain en République de Djibouti et en Ethiopie, de nombreux sites ont pu être échantillonnés - sites hydrothermaux, volcans, fumerolles ou encore failles actives - à la fois dans une croûte continentale au stade initial du rifting et dans une croûte évoluée magmatique. La Covid et la guerre en Ethiopie ont malheureusement limité ces acquisitions de terrain.

Nos résultats montrent une présence d'H₂ aussi bien en domaine océanique que continental mais dans des pourcentages assez faibles (< 3%). En surface, la concentration en H₂ augmente en fonction de la proximité à la zone axiale du rift ou d'un centre volcanique actif. Les failles actives permettent un chemin de migration rapide entre chambre magmatique et surface. Ainsi, les fumerolles ont souvent une signature mantellique. Cette signature d'un dégazage est marquée en surface par une faible variation de la concentration en H₂ en travers le temps au contraire des microseepages décrits dans les cratons. Les micro-organismes, échantillonnés et étudiés en collaboration avec l'IPREM, ne sont pas hydrogénotrophes et donc ils n'impactent pas les concentrations en H₂ dans ces milieux volcaniques en raison des conditions de vie extrêmes.

Dans notre zone d'étude : les sites au plus haut potentiel H₂ sont le rift d'Asal (magmatique à océanique, extrémité du golfe d'Aden), Dallol (Sud Mer Rouge), Tulu Moye (continental, dans le MER), puis le graben de Tendaho-Goba'ad (jonction des 3 systèmes).

Des données de subsurface dans le rift d'Asal obtenus grâce à une collaboration avec l'ODDEG nous ont permis de proposer un modèle de génération pour cette zone. La serpentinitisation observée sur les dorsales est ici nulle et la production d'H₂ par oxydo-réduction y est limitée par la faible teneur des roches en olivine (<10%) et l'omniprésence des plagioclases. La forte teneur en aluminium implique la formation de smectite et de chlorite selon la profondeur d'altération géothermale. La cinétique de production d'H₂ dans ces roches est plus lente que dans les roches ultrabasiques. Ces argiles contiennent majoritairement du Fe²⁺. D'après nos observations, le Fe³⁺ est concentré dans les oxydes de fer dont la ferrihydrite, l'hématite et la magnétite. Cependant, en testant différentes réactions d'oxydo-réduction produisant de l'H₂, la chlorite s'avère être le candidat avec le plus haut potentiel rémanent en raison de sa forte concentration en fer.

Ainsi la source principale d'H₂ dans l'EARS est le dégazage des chambres magmatiques et intrusions proximales puis les réactions d'oxydo-réductions entre argiles et fluides.

Même si leur pourcentage par rapport aux autres gaz est faible, la présence d'H₂ en profondeur dans les puits géothermaux suggère que les potentielles roches couvertures (niveau de hyaloclastites, de sel ou autres argiles hydrothermales) permettent une accumulation de l'H₂.

Abstract:

Hydrogen is becoming an increasingly important part of the world's energy mix and research into it is progressing. The production techniques are varied, ranging from the currently predominant polluting but economic means such as the methane cracking, to clean but expensive (by electrolysis of water) or even renewable and potentially less expensive natural hydrogen (H₂). The search for prospective areas is therefore started. This thesis is part of a primary need to build a global database of natural H₂ rich areas and to understand its origin. The link between geothermal potential and H₂ resources will also be discussed.

Oceanic ridges are known to be areas of H₂ emissions from hydrothermal vents. In a similar geological context, on land, one can ask the question of H₂ generation at the initiation of rifts then ridges, as in Iceland where the presence of a hot spot participates in the emersion of the mid-Atlantic ridge. The Afar Depression, also marked by the presence of a hotspot, is composed of three opening branches: the southern Red Sea, the western end of the Gulf of Aden and the northern end of the main Ethiopian Rift (MER). This large system allows comparison of gases emitted from a rift that is still continental (southern Ethiopia) to those from an oceanic domain (Asal Rift in the Republic of Djibouti).

During two field missions in the Republic of Djibouti and Ethiopia, numerous sites were sampled - hydrothermal sites, volcanoes, fumaroles and active faults - both in continental crust at the initial stage of rifting and in oceanic crust. Unfortunately, Covid and the war in Ethiopia have limited these field acquisitions.

Our results show the presence of H₂ in both oceanic and continental domains, but in rather low percentages (< 3%). At the surface, H₂ concentration increases with proximity to the axial zone of the rift or to an active volcanic centre. Active faults allow a rapid migration path between the magma chamber and the surface. Thus, fumaroles often have a mantle signature. This signature of degassing is marked at the surface by a small variation in H₂ concentration over time, in contrast to the microseepages described in cratons. The micro-organisms sampled and studied in collaboration with IPREM are not hydrogenotrophic and therefore do not impact H₂ concentrations in these volcanic environments due to the extreme living conditions.

In our study area: the sites with the highest H₂ potential are the Asal Rift (oceanic, end of the Gulf of Aden), Dallol (Southern Red Sea), Tulu Moye (continental, in the MER), then the Tendaho-Goba'ad graben (junction of the 3 systems).

Subsurface data in the Asal Rift obtained through collaboration with ODDEG has allowed us to propose a generation model for this area. Serpentinisation observed on the ridges is absent and H₂ production by redox is limited by the low olivine content of the rocks (<10%) and the omnipresence of plagioclases. The high aluminium content implies the formation of smectite and chlorite depending on the depth of geothermal alteration. The kinetics of H₂ production in these rocks is slower than in ultrabasic rocks. These clays contain mostly Fe²⁺. According to our observations, Fe³⁺ is concentrated in iron oxides including ferrihydrite, hematite and magnetite. However, by testing different redox reactions producing H₂, chlorite turns out to be the candidate with the highest remanent potential due to its high iron concentration.

Thus the main source of H₂ in the EARS is the degassing of magma chambers and proximal intrusions followed by redox reactions between clays and fluids.

Even if their percentage compared to other gases is low, the presence of H₂ at depth in geothermal wells suggests that the potential cap rocks (hyaloclastite level, salt or other hydrothermal clays) allow an accumulation of H₂.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
OBJECTIFS ET CONTEXTE DE LA THESE	13
1. ETAT DE L'ART	15
1.1. La molécule dihydrogène	17
1.1.1. L'hydrogène naturel	17
1.1.2. Processus de formation de l'H ₂ naturel.....	17
1.2. La lithosphère océanique	21
1.2.1. Les dorsales océaniques (MORB)	21
1.2.2. Minéraux de la lithosphère océanique.....	23
1.3. Le Rift Est-africain (EARS)	25
1.3.1. La branche magmatique de l'EARS.....	25
1.3.2. Géologie de la branche Est de l'EARS.....	31
1.4. Problématique.....	39
2. METHODES ET MESURES	41
2.1. Gaz in-situ	44
2.2. Eaux in-situ	49
2.3. Gaz.....	50
2.3.1. BIOGAS 5000	50
2.3.2. Chromatographie gaz (GC)	51
2.3.3. Chromatographie gaz couplée à un spectromètre de masse (GC-MS)	51
2.4. Eaux	52
2.5. Roches	52
2.5.1. Microscopie optique.....	53
2.5.2. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	53
2.5.3. Diffraction par rayons X (DRX).....	53
2.5.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....	54
2.5.5. Microsonde électronique (EPMA)	54
2.5.6. Spectroscopie Mössbauer	55
2.5.7. Spectrométrie de fluorescences des rayons X (XRF)	56
3. H₂ DANS LE RIFT EST-AFRICAIN : REPUBLIQUE DE DJIBOUTI ET ETHIOPIE	57
3.1. République de Djibouti.....	62
3.2. Ethiopie.....	78
4. HYDROGENE NATUREL DANS LE RIFT ASAL-GHOUBBET REPUBLIQUE DE DJIBOUTI	95
4.1. Exploration d'H ₂ dans le Rift d'Asal-Ghoubbet.....	97
4.2. Evolution verticale et latérale de l'altération basaltique dans le rift d'Asal-Ghoubbet. Puits géothermaux Fiale1 et Gale le Koma1	131

5. HYDROGENE NATUREL, COMPARAISON ENTRE LES SYSTEMES EST-AFRICAIN, ISLANDAIS ET MEDIO-ATLANTIQUE	185
5.1. Un comparatif des émissions d'H ₂ en contexte d'ouverture océanique entre la ride médio-Atlantique, l'Islande et la zone Afar	187
5.2. Comparatif entre divers cas d'études alliant production d'H ₂ et géothermie haute température. Ride médio-Atlantique ; Islande ; Kenya ; Larderello	199
CONCLUSION.....	215
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	225
ANNEXES.....	239
Annexe 1 – Champ géothermal de Larderello.....	239
Annexe 2 – Emissions d'H ₂ en Namibie	259
Annexe 3 – Analyses en DRX	281
Annexe 4 – Imagerie chimique au MEB.....	286
Annexe 5 – Spectroscopie Mössbauer	287
Annexe 6 – Tableaux de données XRF.....	295
Annexe 7 – Gains et pertes en éléments (XRF)	295

INTRODUCTION

La question de la ressource énergétique dans la société actuelle est primordiale. Après de nombreuses années d'exploitation des énergies fossiles, les charbons au XIX^{ème} siècle puis progressivement les hydrocarbures (HC) à partir du XX^{ème}, les recherches se sont tournées progressivement vers des solutions alternatives pour des raisons notamment environnementales ou d'indépendance énergétique pour les pays sans ressources en HC. L'hydraulique a été développée dès la fin du XIX^{ème} et reste la principale source d'énergie décarbonée, à partir du milieu du XX^{ème} siècle le nucléaire a été introduit dans certains pays, dont la France, depuis le début du XIX^{ème} siècle les énergies renouvelables telles que l'éolien, ou le photovoltaïque montent en puissance, mais vu que l'électricité est difficilement stockable, désormais les recherches mettent aussi l'accent sur le développement de l'Hydrogène. C'est une source d'énergie et un carburant intrinsèquement décarbonée mais aussi une matière première.

Cet hydrogène n'est pas nouveau, il était en particulier présent auparavant dans le mélange appelé « gaz de ville » formé à partir de charbon. En 2020, la demande mondiale d'hydrogène était de 90 Mt, à plus de 95 % extraites des hydrocarbures et du charbon, notamment par vaporeformage. Cette technique produit environ 9,3 kg de CO₂/kg H₂ (AIE). D'autres procédés existent aujourd'hui pour produire un hydrogène moins polluant. Via électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité provenant du renouvelable ou du nucléaire. L'hydrogène peut également être formé de manière naturelle dans les unités géologiques de la Terre, en particulier par réaction d'oxydo-réduction impliquant du fer et de l'eau. L'hydrogène décarboné, vert ou blanc (à partir d'électricité renouvelable et naturelle) est recherché pour remplacer cet hydrogène gris ou noir (HC ou charbon). De plus, la consommation d'hydrogène est en pleine croissance selon l'AIE, en 2050, 13 % du mix énergétique mondial pourrait provenir de l'hydrogène décarboné. L'hydrogène porte aujourd'hui une multitude de couleur, comme on le voit sur la Figure 1, selon son moyen de fabrication, certains plus polluants que d'autres. Parmi les H₂ décarbonés, le H₂ naturel est prometteur en termes de coûts et d'impacts environnementaux. C'est pourquoi l'exploration de l'hydrogène naturel a commencé.

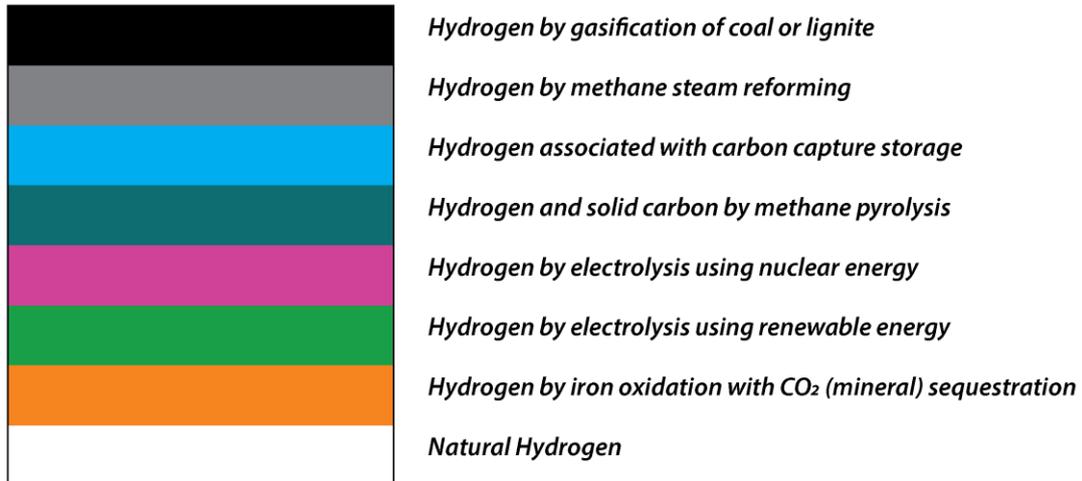


Figure 1 - Les différentes couleurs de l'hydrogène selon son moyen de production

Connu dans les fumeurs noirs et blancs des rides médio-océaniques, cet hydrogène naturel n'a pas suscité d'intérêt économique du fait de ces conditions d'extractions (profondeur, transport). De nombreuses études ont révélé à leur tour des sources d'hydrogènes cette fois en surface comme dans les sutures ophiolitiques, les bassins intracratoniques ou encore les zones volcaniques, sans jamais être exploitées en tant que ressource. Cette exploitation a démarré en 2011 au Mali avec la production d'un puits à 96 % d'hydrogène naturel pour produire de l'électricité. Cette découverte et cette production ont permis de mettre en évidence la possibilité d'une accumulation de l'H₂ en profondeur. Depuis, les recherches n'ont cessé de croître pour trouver des zones émettrices. Très concentré dans les fumeurs de la ride médio-Atlantique, l'hydrogène s'est avéré présent dans les fumerolles, dans la prolongation de la ride en surface, en Islande. Un autre cas géologique proche de l'Islande est le rift est-africain. En effet, ce rift montre une dualité entre ouverture océanique lié à l'extension des plaques et remontée d'un panache mantellique sous-jacent. Cette double interaction permet l'exploitation d'une énergie géothermale haute température en Afrique de l'Est notamment au Kenya et en Ethiopie, et de nombreuses explorations dans ce but à Djibouti. L'étroit lien géothermie haute température et émission d'hydrogène naturel a été montré en Islande dans un contexte géologique similaire et cette thèse s'inscrit dans un contexte de cartographie et compréhension de l'hydrogène naturel, ressource naturelle décarbonée, au niveau mondial.

OBJECTIFS ET CONTEXTE DE LA THESE

Les données de contenu en H₂ des gaz sont encore parcellaires ainsi, l'objectif premier de cette thèse a été d'alimenter les connaissances mondiales des zones d'émissions potentielles de l'H₂ naturel dans la branche Est du rift est-africain, puis si source il y a, de discuter de son origine.

Les missions de terrains ont démarré dès novembre 2019 (2 semaines) avec Djibouti et février 2020 (2 semaines) avec l'Ethiopie. Cette thèse a été affectée par deux événements : la crise de la Covid 19 depuis mars 2020 et la guerre en Ethiopie depuis mi-2020. Ainsi, dans ces contextes, les terrains précédemment faits n'ont pu être doublés. De même, les discussions vers une mission au Kenya n'ont pu être concrétisées. Pour ce qui est de la République de Djibouti, les rapports établis avec l'ODDEG (l'Office Djiboutien du Développement de l'Energie Géothermique) ont permis de continuer à recevoir des informations, et même des échantillons de cuttings de puits et ainsi compléter la 1ère mission.

J'ai été sélectionné comme membre de l'expédition IODP n°395 « Reykjanes Mantle Convection and Climate », un embarquement en Islande pour une mission de 2 mois sur la dorsale médio-Atlantique nord a été reporté plusieurs fois, tout d'abord de l'été 2020 à l'été 2021 puis à l'été 2023. Outre les questions collectives, d'un point de vue personnel, cette mission devait permettre l'échantillonnage de gaz dans les carottes des basaltes de la dorsale Atlantique afin de regarder son contenu en H₂ et de regarder l'évolution verticale et horizontale des altérations hydrothermales dans les basaltes. L'intérêt général est la comparaison entre la dorsale Atlantique nord et l'EARS, formés respectivement de croûte océanique et croûte continental à magmatique, en ouverture et affectés par l'activité d'un plume mantellique sous-jacent. Des carottages scientifiques à bord ont eu lieu, j'ai pu participer à leur description, je devrais poursuivre ce travail en post-doctorat.

A des fins de comparaison des systèmes H₂ des rifts récents avec d'autres zones potentiellement riches en H₂, j'ai aussi participé à deux autres missions de terrain en Toscane, Italie, dans une zone mixte arrière arc/intrusion granitique/ophiolites et en Namibie dans un contexte intracratoniques où des BIFs (Banded Iron Formation ou Formation Ferrifère rubanée) affleurent. Les publications scientifiques suite à ces missions sont disponibles en Annexe 1 et 2. Ces missions ont aussi permis un passage de savoir-faire avec ceux qui ont rejoint l'équipe en 2021 et 2022 puisque j'ai été le premier doctorant travaillant sur l'exploration de l'H₂ à l'UPPA.

N'étant pas leader sur ces travaux avec l'équipe de l'UPPA, je les ai seulement incorporés dans la discussion finale sur la génération d'H₂ naturel. Les articles fruits de ces travaux collectifs sont en annexes.

1. ETAT DE L'ART

1.1. La molécule dihydrogène

1.1.1. L'hydrogène naturel

Est appelé ainsi l'hydrogène (ou dihydrogène, H₂) se formant sur Terre sans intervention de l'Homme. Il peut être d'origine abiotique : réaction impliquant une phase minérale réduite (généralement des roches de la lithosphère terrestre) et un fluide oxydant (aqueux ou gazeux) ; il peut également être biotique où cette fois les métabolismes des micro-organismes permettront de dégrader de la matière organique ou un gaz avec pour finalité la production d'hydrogène.

A l'inverse, actuellement, lorsque l'on parle d'hydrogène dans l'industrie ou les nouvelles technologies, on fait référence à un hydrogène manufacturé. Celui dit gris, ou noir, représente 95 % de la consommation mondiale d'H₂. Il est issu des hydrocarbures et est produit par vapocraquage du méthane (CH₄), gazéification du charbon et plus rarement des hydrocarbures liquides, ces réactions émettent du CO₂. Pour parer à cela, du piégeage de CO₂ en sortie peut avoir lieu. L'H₂ peut être produit à partir d'électricité par électrolyse de l'eau à partir du nucléaire ou via le renouvelable. Lorsqu'il est produit avec une électricité provenant d'énergies renouvelables, on dit qu'il est vert. Les coûts de production de l'hydrogène carboné sont les plus faibles, ce pourquoi il est grandement utilisé. De nombreuses technologies sont développées tant l'hydrogène est une source d'énergie puissante et à haut potentiel dans l'industrie et la mobilité, mais aussi dans le stockage d'électricité afin de pallier les problèmes d'intermittences. L'hydrogène est aussi, et surtout actuellement, la matière première d'une partie de l'industrie chimique et en particulier des engrais.

L'hydrogène naturel est une solution décarbonée qui permettrait d'avoir une énergie propre et à faible coût. Cependant, cet hydrogène est encore relativement récent dans les recherches et n'est actuellement exploité qu'au Mali dans le champ de Bourakebougou (Prinzhofer et al., 2018).

1.1.2. Processus de formation de l'H₂ naturel

Un avantage à son exploration et sa production est qu'il se forme dans des contextes très variés. On le trouve au niveau des ophiolites : Nouvelle Calédonie (Deville and Prinzhofer, 2016), Oman (Neal and Stanger, 1983; Vacquand et al., 2018); des cratons Précambriens : Mali (Prinzhofer et al., 2018), Brésil (Prinzhofer et al., 2019; Moretti et al., 2021b), Australie (Boreham et al., 2021b; Moretti et al., 2021a), Russie (Larin et al., 2015), Etats-Unis (Zgonnik et al., 2015) ; des bassins riches en matière organique très mature : Chine (Horsfield et al., 2022), Australie (Mahlstedt et al., 2022) ; des roches très radioactives Afrique du Sud (Sherwood Lollar et al, 2014) et enfin dans les vents hydrothermaux des dorsales médio-océaniques (Charlou et al., 1998; Kelley et al., 2001; Charlou et al., 2002; Kelley, 2005) (Figure 2).

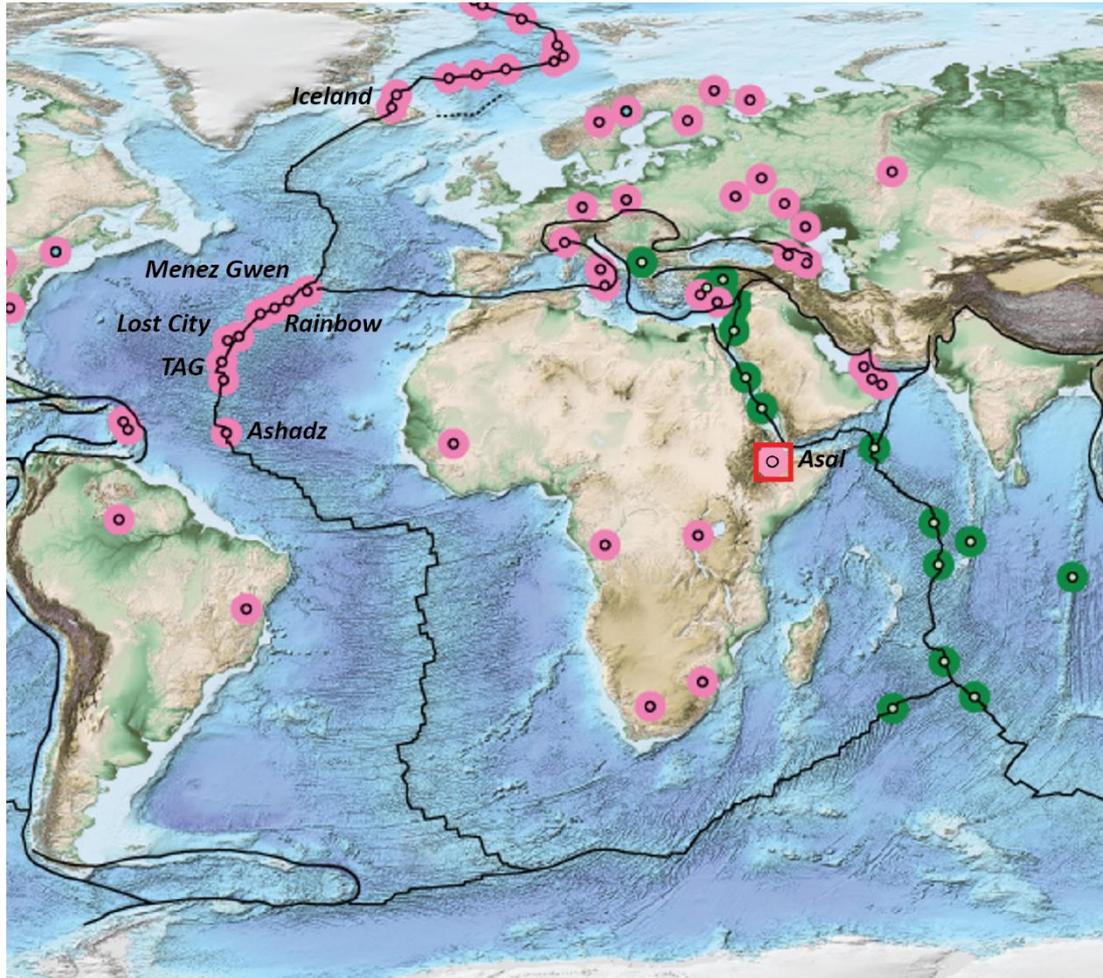
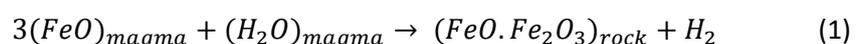


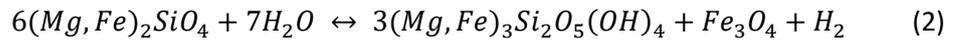
Figure 2 - Carte centrée sur l'océan Atlantique, illustrant les sites d'émissions d' H_2 (cercle rose) et émissions de CH_4 abiotique (cercle vert). Certains sites hydrothermaux de la dorsale médio-Atlantique sont répertoriés (modifié d'après Moretti and Webber, 2021).

Cette grande variété de contextes géologiques implique des roches et des fluides également très différents, ainsi diverses réactions interviennent dans sa production. Ces processus seront listés par importance du flux estimé sur Terre selon Worman et al, (2020). Les valeurs présentées sont des estimations, mais les recherches en cours permettront d'affiner ces valeurs et avoir une vue plus objective de l'importance des différentes réactions.

- Hydrogène issu de l'oxydation du fer ferreux par l'eau dissoute dans un magma lors de la cristallisation tardive de ce dernier. Estimé à 3.10^{12} mol H_2 /an, il se trouve en zone volcanique (arc, dorsale, point chaud) aussi bien dans les roches intrusives que extrusives. Cette réaction d'oxydo-réduction implique l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} et la réduction de l'eau (H_2O) en dihydrogène (1).



- La serpentinisation est un processus très étudié. Ce n'est autre que la formation de serpentine via l'altération d'une péridotite. Impliquant également des réactions d'oxydation des éléments ferreux contenus dans les olivines et les pyroxènes combinées à la réduction de l'agent oxydant, l'eau (2). Au-delà de 200°C, la magnétite est un des marqueurs de la formation de fer(III) et donc la trace d'une production d'H₂ (Seyfried et al., 2007). Malgré l'optimum de serpentinisation autour de 250°C (Kelemen and Matter, 2008), ces réactions peuvent avoir lieu à des températures inférieures à 100°C, comme c'est le cas dans les ophiolites où la serpentinisation active basse température tend à être démontrée (Miller et al., 2017). Que ce soit dans les fonds océaniques au niveau des dorsales lentes, dans les zones de subductions, mais également dans les sutures ophiolitiques, l'hydrogène produit suite à de la serpentinisation est estimé à 1.10¹² mol H₂/an.



- Avec une production estimée à 7.10¹¹ mol/an, l'H₂ issu du dégazage magmatique est un processus majeur que l'on retrouve principalement dans l'axe des dorsales ou plus généralement dans les zones volcaniques lors de l'ascension du magma. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu, la première dans un système Carbone-Oxygène-Hydrogène (3) et la seconde dans un système Soufre-Oxygène-Hydrogène (4) (Klein et al., 2020).

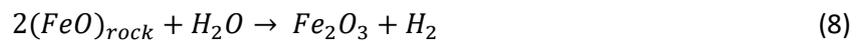
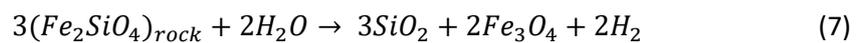
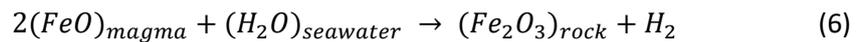


- La radiolyse de l'eau est provoquée par la désintégration d'éléments radioactifs, comme l'uranium, le thorium et le potassium. Les liaisons H-O de la molécule d'eau vont se dissocier en radicaux hydrogènes et hydroxyles. En s'associant, deux radicaux hydrogènes forment de l'H₂ (5). Ce processus est majeur dans les roches riches en éléments radioactifs telles que les roches felsiques. La production est estimée à 5.10¹¹ mol H₂/an.

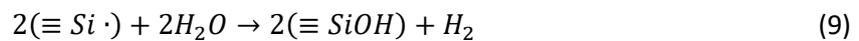


- Comme pour la serpentinisation dans les roches mantelliques, les roches de la croûte océanique, le basalte ou le gabbro, en contact avec l'eau de mer s'altèrent. Différentes réactions se produisent selon la temporalité et donc la température. Dans un premier temps, à très haute température, la production de lave au niveau des dorsales ou points

chauds va entrer en contact direct avec l'eau de mer. Cette interaction brutale va permettre à la réaction d'oxydo-réduction entre fer et eau d'avoir lieu sur les premiers centimètres de contact, et produire de l' H_2 (6). Dans un second temps, avec la croûte nouvellement formée, les circulations d'eau de mer dans les basaltes, vont entraîner des réactions d'altération. Cependant, les roches de la croûte océanique sont relativement pauvres en olivine et riches en aluminium. L'altération de ces basaltes donnera majoritairement des chlorites et des amphiboles au-delà de 300°C et des argiles mixtes de types smectites ou kaolinites en dessous de 250°C (Franzson et al., 2008). Ces minéraux secondaires sont composés essentiellement de Fe^{2+} , seuls quelques minéraux limités passeront sous forme de Fe^{3+} , la réaction d'oxydation du fer est donc restreinte, la production d' H_2 est affaiblie (7 et 8). Malgré les vastes étendues de croûte dans les fonds océaniques seulement les premiers 500 m de croûte au niveau des dorsales subissent des taux d'altération suffisants. Les croûtes densément fracturées seront les plus affectées par ces réactions. Ce processus correspondrait à environ $3,6 \cdot 10^{11}$ mol H_2 /an.



- La fracturation des roches peut entraîner, comme la radiolyse précédemment évoquée, la rupture des liaisons chimiques et former des radicaux qui par interaction avec l'eau produiront de l' H_2 (9). Ce processus est principalement associé aux zones de failles actives, sismiques, telles que la faille de San Andreas (Sato et al., 1986), ou dans les roches très riches en silicates lors de déformations cataclisiques. Ces processus sont estimés à $3 \cdot 10^{10}$ mol H_2 /an.



- La pyritisation, processus moins évoqué dans les bilans hydrogènes ou en exploration, n'est autre que la formation de pyrite ou chalcopyrite à partir de pyrrhotite ou autre fer libre accepteur d'électrons (Fe^{2+}). Dans ce cas, l'agent oxydant est le dioxyde de soufre H_2S (10). Ce processus est largement concentré dans les zones hydrothermales telles que les fumeurs noirs des rides médio-océaniques. L'estimation de la production d' H_2 associée à cette pyritisation est d'environ $9 \cdot 10^5$ mol H_2 /an.



Il est à noter que récemment différents groupes ont mis en avant la maturation tardive des roches mères, en particulier de type 1 ou riche en charbon comme autre source potentielle d'H₂. Cette hypothèse n'était pas introduite dans la synthèse précédente de Zgonnik (2020). Les processus de formation d'H₂ naturel sont variés. Le flux annuel d'H₂ est estimé à 23.10⁶ T/an (Zgonnik, 2020). Rien que pour la matière organique Mahlstedt et al. (2022) proposent un chiffre en giga tonne d'H₂. Les données ne permettent pas de préciser actuellement les ressources en H₂ mais il apparaît d'ores et déjà que l'H₂ naturel pourrait répondre à une grande partie de besoins planétaires en H₂. Pour beaucoup, les ophiolites et les dorsales océaniques sont les zones les plus prometteuses dans l'exploration de ce gaz (Milkov, 2022), en termes de flux. Les ophiolites sont des endroits stratégiques dans ces recherches du fait de leur accès à terre et des études riches dont elles ont fait l'objet au cours du temps (Coleman, 1981; Moores, 1982; Neal and Stanger, 1983; Godard et al., 2000; Dilek, 2003; Vacquand et al., 2018).

De nombreuses sources d'H₂ hautement concentrées ont été reconnues dans les dorsales océaniques au niveau des fumeurs blancs et noirs lors des nombreuses campagnes d'exploration en mer (Charlou et al., 1998, 2002; Kelley et al., 2001, 2002).

1.2. La lithosphère océanique

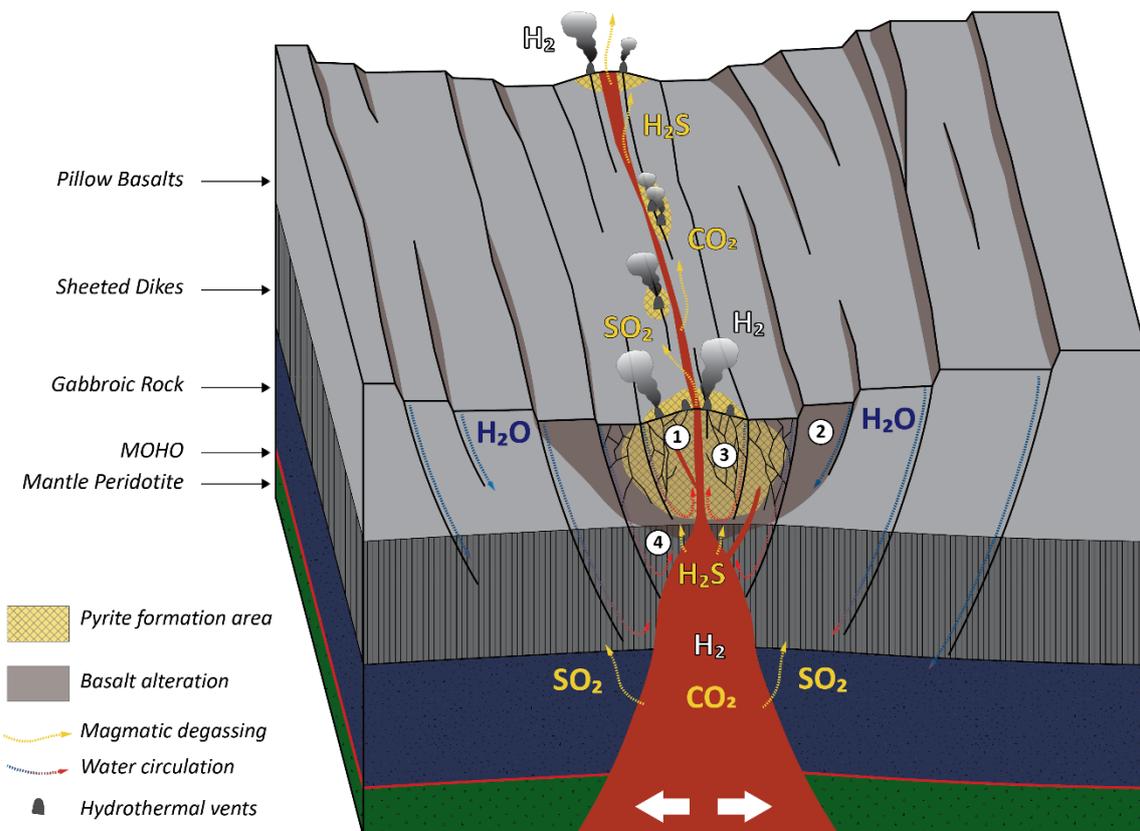
1.2.1. Les dorsales océaniques

Avec plus de 60 000 km de long à travers les différents océans du globe, les dorsales océaniques sont des endroits clés dans les différents cycles géochimiques. En effet, les mouvements d'extension permettent un apport plus ou moins régulier de matériel magmatique, et donc d'exposer le matériel mantellique au contact de l'eau (Gillard et al., 2017). De nombreuses réactions, citées précédemment et sur la Figure 3, sont concentrées dans les zones de fumeurs hydrothermaux. Ces régions sont des marqueuses de surface d'une activité hydrothermale intense. Les eaux froides chargées en éléments (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, SO₄²⁻) vont former des boucles de convections au sein du substrat rocheux si le gradient thermique est suffisant. En circulant ces eaux, par des processus de dissolution-précipitation successifs, remobilisent les éléments (Fe, Mn, Zn) de la croûte et transforment minéralogiquement la roche encaissante. Ce fluide hydrothermal riche en H₂S et en éléments dissous alcalins ou métalliques, à la fin de sa remontée au contact de l'eau de mer, par différence thermique, va précipiter et former des amas sulfurés (VMS ou Volcanogenic Massive Sulfide).

Les variétés minéralogiques des fumeurs sont contraints par la température et le pH du système avec des hautes températures supérieures à 360°C et des pH acides autour de 3 pour les fumeurs noirs (Baross and Hoffman, 1985; Edmond et al., 1995; Tivey et al., 1995; Von Damm et al.,

2003) ; des basses températures entre 40 et 70°C et des pH alcalins supérieurs à 9 (Kelley et al., 2001). Les fumeurs noirs sont généralement proximaux à la source magmatique alors que les fumeurs blancs sont distaux. Cette distance à la source induit un changement d'alimentation et donc de composition du fluide hydrothermal avec une dominance magmatique à l'aplomb et une dominance de l'eau de mer en bordure. De nombreux gaz ont été mesurés au niveau de ces fumeurs noirs et blancs, avec majoritairement du CO₂, de l'H₂S et de l'H₂. La nature du fumeur, noir ou blanc, n'apparaît pas comme être le facteur dominant dans la concentration du gaz en hydrogène. En effet, des systèmes comme Rainbow (fumeur noir) et Lost City (fumeur blanc) montrent les plus fortes teneurs en H₂ avec respectivement 16 et 15 mmol/kg alors que des systèmes comme TAG (fumeurs noirs et blancs) présentent des concentrations d'H₂ entre 0,15 et 0,37 mmol/kg (Charlou et al., 2002).

En revanche, le protolithe a une importance capitale dans la concentration du gaz en H₂. En effet, les sites hydrothermaux reposant sur des systèmes péridotitiques montrent des concentrations élevées en H₂ alors que ceux se trouvant sur des systèmes basaltiques présentent des quantités faibles voir nulles en H₂ et inversement pour l'H₂S (Wetzel and Shock, 2000).



1.2.2. Minéraux de la lithosphère océanique

La structure de la lithosphère océanique est définie par l'apport en matériel magmatique à l'axe d'accrétion. Sur une dorsale rapide où l'apport magmatique est conséquent on trouvera une lithosphère composée de péridotites dans sa partie mantellique et de gabbros puis de basaltes dans sa partie crustale, c'est le cas de l'ophiolite d'Oman (Manatschal et al., 2011). Lorsque l'apport à matériel magmatique diminue, cas d'une dorsale lente type Nord-Atlantique, la partie crustale diminue, les basaltes et gabbros sont limités et le manteau péridotitique est préférentiellement exhumé au niveau des cores complexes océaniques des failles de détachements et des transitions océan-continent (Gillard et al., 2016, 2017; Liu et al., 2023). Les basaltes et gabbros sont principalement composés de feldspaths plagioclases (>50%), de pyroxènes (<40%) et d'olivines (<25%). Les péridotites, elles, sont composées d'olivines (>40%) et de pyroxènes (>40%). Les parties précédentes ont montré que la formation d'hydrogène en contexte géologique est en grande partie liée au minéraux ferreux présents dans la roche. Ainsi, les olivines (le pôle ferreux étant la fayalite Fe_2SiO_4) et les pyroxènes (ferrosillite pour pôle ferreux $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) devraient être les minéraux massivement impliqués dans la génération d'hydrogène en tant que source de fer. Etant formés à très hautes températures, ces minéraux sont très instables une fois à la surface et s'altéreront plus rapidement (Kularatne et al., 2018; Sissmann et al., 2014).

Des analyses expérimentales ont montré que la fayalite est la plus propice à former de l'hydrogène en contact avec un fluide oxydant, suivie de la forstérite (Mg_2SiO_4 pôle magnésien de l'olivine) puis à faible concentration des pyroxènes et enfin à concentration presque nulle des plagioclases (Stevens and McKinley, 2000). Les péridotites sont majoritairement composées d'olivines contrairement aux basaltes, c'est en partie pourquoi l'altération des basaltes produit moins d' H_2 . De plus, les phases minérales associées et leurs compositions entraînent la formation de minéraux secondaires distincts. L'altération des péridotites conduit à la formation de serpentine, de magnétite et de brucite (McCollom and Bach, 2009; Noël et al., 2018; Seyfried et al., 2007). Alors que l'altération des basaltes conduit à la formation de mélanges argileux (chlorite-smectite) et de phases mineures comme le quartz et la pyrite (Honnorez et al., 1998; Seewald and Seyfried, 1990; Seyfried and Bischoff, 1981). Des analyses Mössbauer ont montré qu'après altération les ratios $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ augmentaient fortement dans les péridotites et ne variaient presque pas dans les basaltes (Reed and Palandri, 2008). Ainsi la réaction d'oxydo-réduction $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$ entraînant la production d' H_2 est majoritaire dans les roches mantelliques et faibles dans les roches crustales océaniques avec des argiles toujours composées de fer ferreux.

Enfin, plus la température augmente plus la production d' H_2 est rapide (Seewald and Seyfried, 1990). La salinité du fluide a également une grande importance. Lorsque la teneur en chlore augmente, les concentrations en H_2 et H_2S diminuent (Seyfried and Ding, 2013).

Malgré ces grandes différences entre basaltes et péridotites, des recherches en Islande ont montré des concentrations élevées en H_2 dans les gaz volcaniques (Arnórsson and Gunnlaugsson, 1985; Combaudon et al., 2022; Stefánsson, 2017). Cette île, formée de basaltes, doit son émergence au couplage entre l'activité de la dorsale Atlantique et un plume mantellique sous-jacent. Malgré des similitudes volcaniques et géothermiques, le rift Est-africain (EARS) est une marge volcanique où trois axes d'ouverture se rencontrent à l'aplomb d'un plume mantellique. Ce grand système géologique, au contraire de l'Islande, ne présente pas la même bibliothèque de données en gaz. Ainsi, malgré le caractère basaltique du protolithe, l'intérêt de cette thèse sera de collecter des données en gaz dans la région, d'établir un bilan sur le potentiel hydrogène de la zone et de vérifier différences et similitudes entre l'Islande et l'EARS.

1.3. Le Rift Est-africain (EARS)

1.3.1. La branche magmatique de l'EARS

L'EARS s'étend de la mer Rouge et Golfe d'Aden au Nord jusqu'au Mozambique au sud, soit 4000 km. Grand système en ouverture entre la plaque nubienne à l'ouest, la plaque somalienne à l'est et la plaque arabe au nord (Barberi et al., 1975a; Tazieff et al., 1972). Comme le montre la Figure 4, deux branches, ou axes, se font face de part et d'autre du lac Victoria sur le craton tanzanien. D'une part, la branche ouest ou occidentale, amagmatique, qui s'étend du nord au sud sur environ 2100 km, du sud-ouest de l'Éthiopie au Mozambique. D'autre part, la branche est ou orientale, magmatique, qui s'étend sur environ 2200 km du sud de l'Afar au nord jusqu'au rift tanzanien au sud (Chorowicz, 2005; Chorowicz et al., 1987). La branche est, ou magmatique, centre d'intérêt de cette thèse, est composée au nord de la dépression Afar, puis vers le sud, du Rift éthiopien (MER), de la dépression de Turkana et enfin du rift kenyan (ou rift Gregory) (Craig et al., 2011).

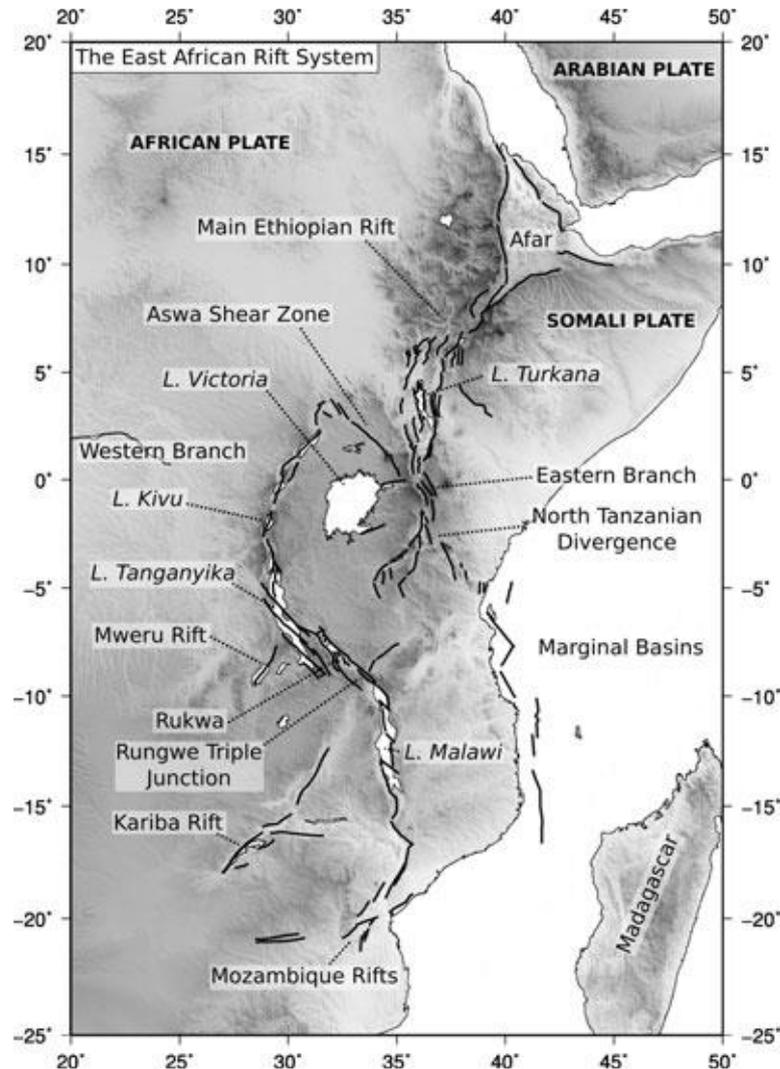


Figure 4 - Carte des deux branches de l'EARS et leurs sous unités (Corti et al., 2011)

En s'ouvrant progressivement du sud vers le nord, vitesse d'ouverture supérieure dans la dépression des Afars, une distinction entre la nature des croûtes apparaît. De nature océanique pour la mer Rouge et la ride d'Aden, y compris leur connexion avec l'Afar. De nature continentale, plus au sud, dans les rifts éthiopien et kenyan. Ainsi, on peut suivre les stades d'évolutions d'un rift depuis l'ouverture continentale, la cassure et l'accrétion de croûte magmatique. (Figure 4 ; Craig et al., 2011).

A 45 Ma, une transition se fait depuis le rift NW-SE Crétacé-Paléogène vers le début de l'EARS d'axe N-S. L'ouverture, est-ouest, et le magmatisme débutent dans la zone du lac Turkana à 45 Ma (Figure 5A). A partir de 31 Ma, comme le montre la Figure 5B, un panache mantellique haute température se développe sous l'Ethiopie, le Kenya, la République de Djibouti, l'Erythrée et le Yémen (Bosworth et al., 2005; Purcell, 2018). Ce plume, ayant une contribution du manteau inférieur ($^3\text{He}/^4\text{He}$ jusqu'à 16,9 dans le rift éthiopien) (Marty et al., 1996) a donné lieu à une série d'éruptions basaltiques (trapps) évoluant vers des éruptions de plus en plus siliceuses lors d'épisodes plus tardifs, produisant un volume éruptif total de $\sim 350\,000\text{ km}^3$ (Mohr, 1983). Ces trapps forment les actuels hauts plateaux éthiopiens et yéménites. Il a également marqué le début du rifting dans le golfe d'Aden (GOA) (Purcell, 2018). Entre 29 et 26 Ma (Figure 5C), la subsidence et le rifting continental s'initie dans l'ouest et le sud de l'Afar et le sud mer Rouge. Puis vient le rift éthiopien à partir de 25 Ma (Barberi et al., 1975a). C'est la phase d'extension majeure dans l'EARS. S'enchaîne un magmatisme fissural dans le MER et le sud Afar. Le rifting est restreint aux marges Afar, GOA et le sud Mer Rouge (Figure 5D).

Evolution des gaz associés à l'ouverture des rifts, Hydrogène naturel et autres. Cas du rift Est-africain

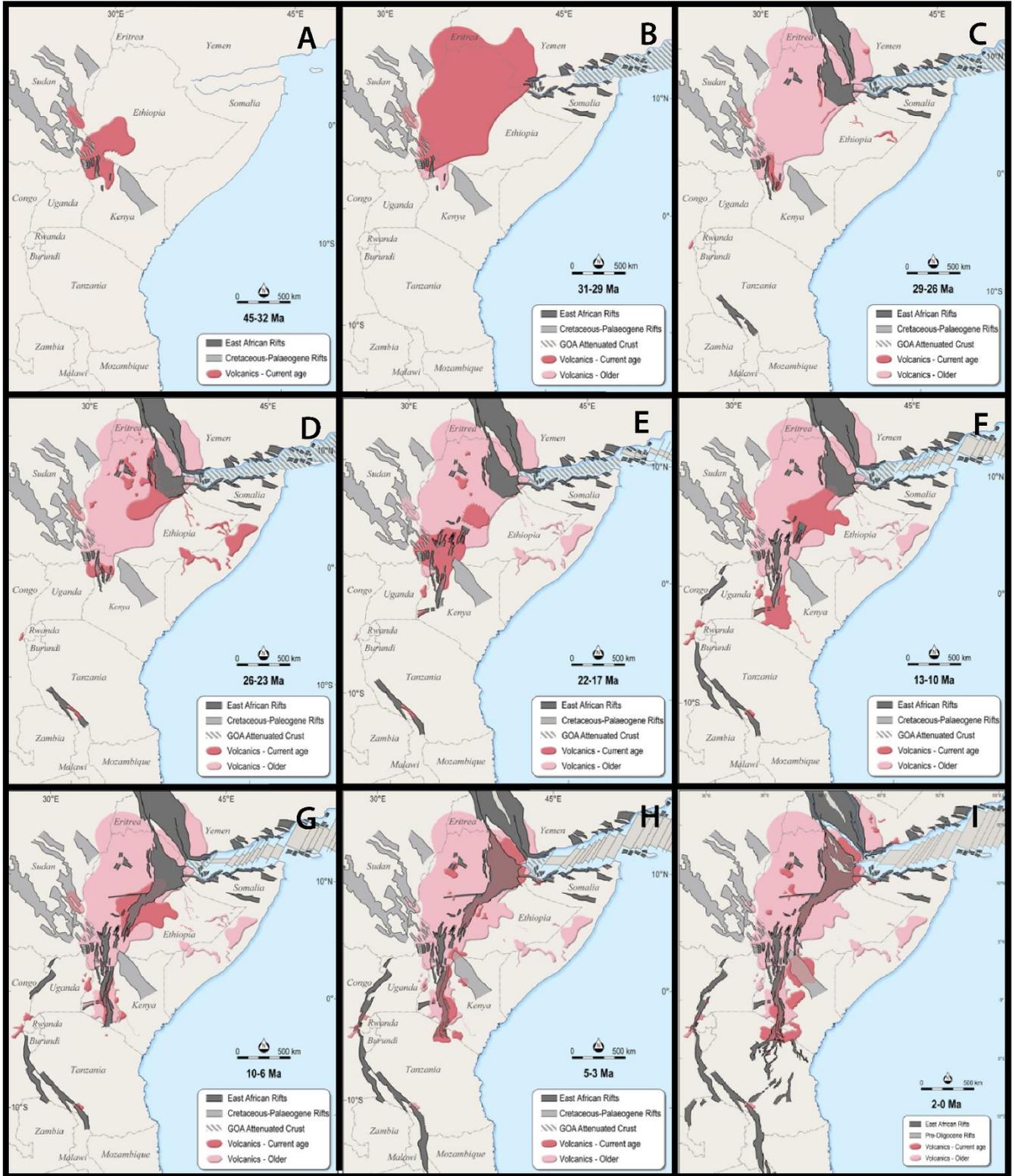


Figure 5 - Synthèse évolutive du développement des provinces volcaniques et différents axes d'ouvertures de l'EARS. A : 45 - 32 Ma ; B : 31 - 29 Ma ; C : 29 - 26 Ma ; D : 26 - 23 Ma ; E : 22 - 17 Ma ; F : 13 - 10 Ma ; G : 10 - 6 Ma ; H : 5 - 3 Ma ; I : 2 - 0 Ma. (Purcell et al., 2018)

Entre 22 et 17 Ma, l'activité tectono-magmatique augmente, notamment au Kenya et au sud de l'Éthiopie, c'est le développement nord-sud de l'EARS (Figure 5E). La croûte de transition océanique-continentale a été datée de 20-17 Ma dans le golfe d'Aden (Nonn et al., 2019, 2017). Par la suite, au Miocène, l'activité tectono-magmatique s'est intensifiée et l'amincissement de la croûte est devenue actif dans les différentes branches du rift (Barberi et al., 1975a), tandis que l'accrétion océanique a commencé dans le golfe d'Aden. L'extension et le volcanisme se sont poursuivis au cours du Pliocène, avec la formation du rift sud kenyan (Figure 5F) et le rift éthiopien central (CMER) à 8 Ma. Ce dernier a formé la jonction entre les branches sud et nord du rift éthiopien (Purcell, 2018). Du Sud de la mer Rouge à Suez, l'extension continentale a aussi démarré à partir de 25 Ma, après une phase de quiescence entre 15 et 5 Ma, l'ouverture de la mer Rouge s'est réactivée et le sud-est océanique depuis environ 4 Ma (Moretti and Colletta, 1987). La pointe du centre d'accrétion du golfe d'Aden se trouvait, durant cette période, à une longitude similaire à celle de la côte la plus orientale de Djibouti (Figure 5G). Au Pliocène, l'EARS rencontre le craton Tanzanien au sud et l'ouverture se dissipe au sud. C'est également la phase majeure du rift de la branche ouest entre 5 et 3 Ma (Figure 5H). Le rifting et le volcanisme s'intensifient en Afar et dans le NMER à partir du Plio-Pléistocène (c'est-à-dire de 4 Ma à aujourd'hui). La croûte océanique se forme dans le sud de la mer Rouge, dans la région de l'Afar et dans le golfe de Tadjoura (Barberi et al., 1975a), d'abord sous forme de basaltes fissuraux (appelés série Stratoïdes), puis à partir de segments d'expansion magmatiques bien définis appelés chaînes axiales. Ces différents segments d'expansion ont été reliés par des zones de failles transformantes au cours du dernier million d'années, formant les chaînes volcaniques axiales de l'Afar (Figure 6) selon une disposition en échelon (Barberi et al., 1972a; Barberi and Varet, 1970, 1977; Stieltjes et al., 1976). Ces segments comprennent une série de chaînes volcano-tectoniques actives, de la chaîne Erta Ale au nord à la chaîne Asal au sud-est (Stab et al., 2016; Varet, 1978). Le segment Manda-Hararo-Tendaho-Goba'ad relie les systèmes de la mer Rouge et d'Aden (Doubré et al., 2017; Varet, 1978) et c'est là que se termine le rift éthiopien principal (MER).

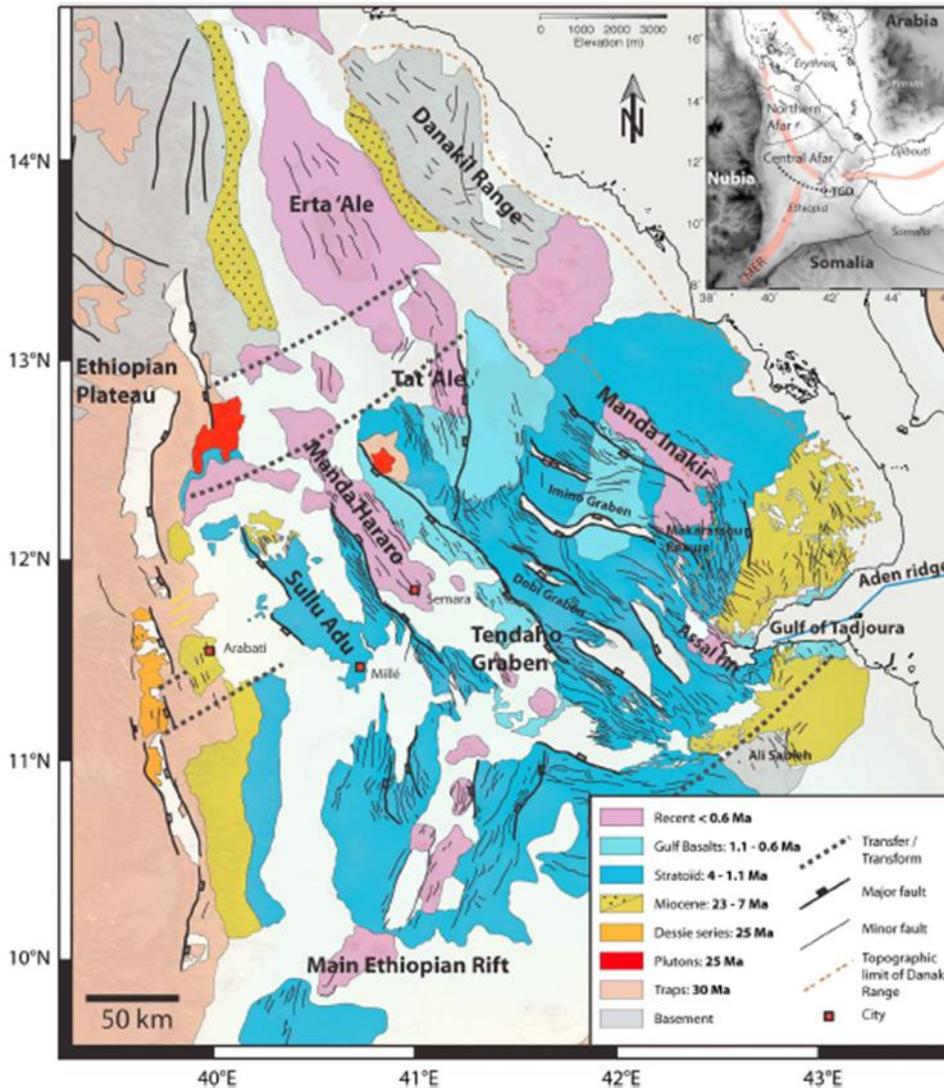


Figure 6 - Carte géologique et structurale de la Dépression Afar, reprenant les chaînes volcaniques axiales du Erta Ale, Tat Ale, Manada-Hararo, Manda-Inakir et Asal (Stab et al., 2016).

A cela, s'ajoute le soulèvement des plateaux éthiopien et Somalien de part et d'autre du MER. Dans le MER, qui est resté continental, l'amincissement crustal et l'activité volcanique se poursuivent, avec un taux d'extension bien inférieur à celui de l'Afar (5-7 mm/a contre 2 cm/a ; (Saria et al., 2013; Stamps et al., 2008). A partir de 2 Ma (Figure 5I), les mouvements sont marqués par la formation d'une ceinture de failles (Figure 7), comprenant des segments dextres en échelon dans le rift éthiopien qui accueillent une extension oblique NW-SE (Agostini et al., 2011). Ces réseaux de failles internes en échelon, appelés la Wonji fault belt, formés par une composante en décrochement sur les bordures du MER, permettent d'accommoder la contrainte en extension (Figure 8). Au sein du MER, l'évolution du sud vers le nord du rift se traduit par un déplacement des contraintes, avec des failles marginales actives au sud, puis un stade intermédiaire où la ceinture de failles de Wonji s'active au centre et enfin un stade de rupture continental au nord où l'activité volcano-tectonique est concentrée sur les failles

de Wonji (Agostini et al., 2011). Ainsi, la dépression d'Adar peut être divisée en trois grandes unités : les mégastructures de la mer Rouge et du golfe d'Aden (qui sont orientées NNW-SSE et WNW-ESE et sont typiquement de croûte magmatique), et l'extrémité nord du MER continental (qui est orientée NNE-SSW) (Barberi et al., 1972a; Mohr, 1970). Ce système a la particularité d'enregistrer une évolution graduelle des stades de rifting, depuis le premier stade d'ouverture jusqu'à l'accrétion océanique (Corti, 2009).

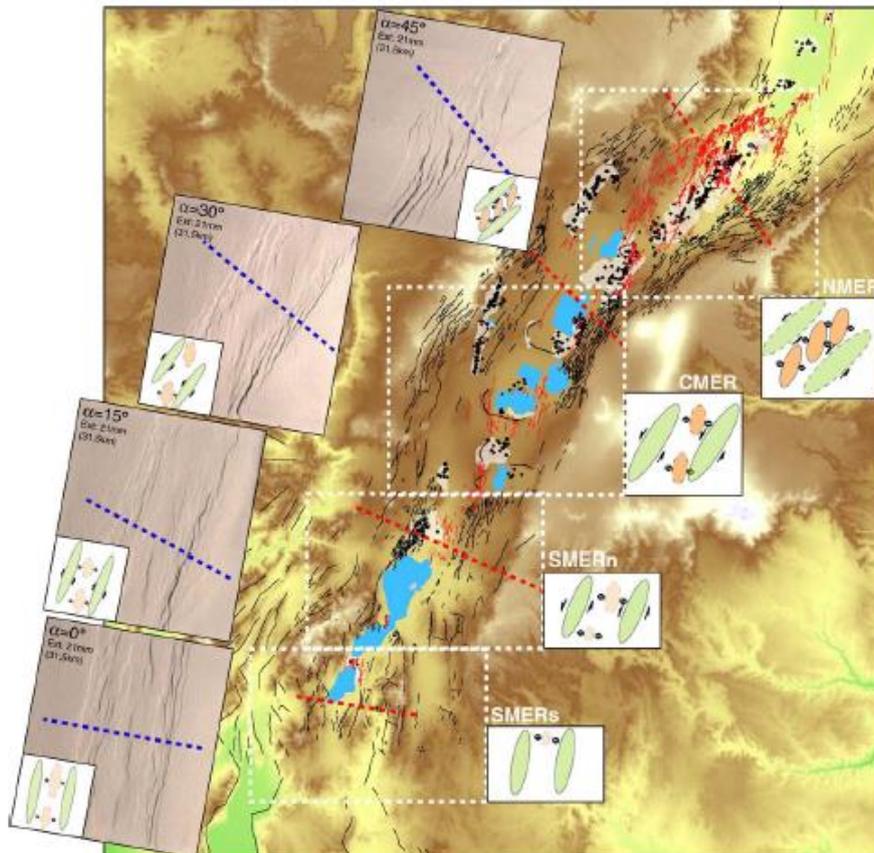


Figure 7 - Carte structurale du rift éthiopien (MER). Cinématiques des failles du rift selon les unités du MER (Agostini et al., 2011).

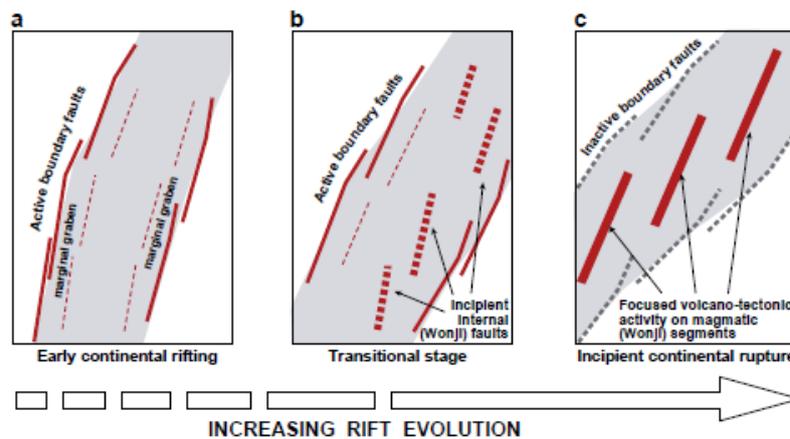


Figure 8 - Evolution schématique du rift éthiopien et formation de la ceinture de faille de Wonji afin d'accomoder la déformation. Etapes que l'on peut rapporter respectivement au SMER, puis CMER et enfin NMER le plus évolué (Agostini et al., 2011).

1.3.2. Géologie de la branche Est de l'EARS

La description des terrains géologiques recouvre les terrains de la République de Djibouti, de l'Éthiopie et du Kenya. Cette carte géologique (Figure 13) est le produit de l'assemblage de 4 cartes géologiques. Les cartes géologiques du Kenya (Survey of Kenya, 1962), de l'Éthiopie (Mengesha et al., 1996), du centre et sud Afar (Varet, 1978) et de la dépression des Danakil (Barberi et al., 1975c) (Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12). Cette grande carte de la branche est de l'EARS a pour but d'harmoniser les différentes cartes d'un point de vue de l'échelle et des différentes formations géologiques. Cette carte est simplifiée géologiquement et géolocalisée au système international WGS 84 EPSG : 4326. Elle permet d'avoir un meilleur aperçu de la structure, de la géologie du rift et des âges des différentes formations lithologiques à grande échelle.

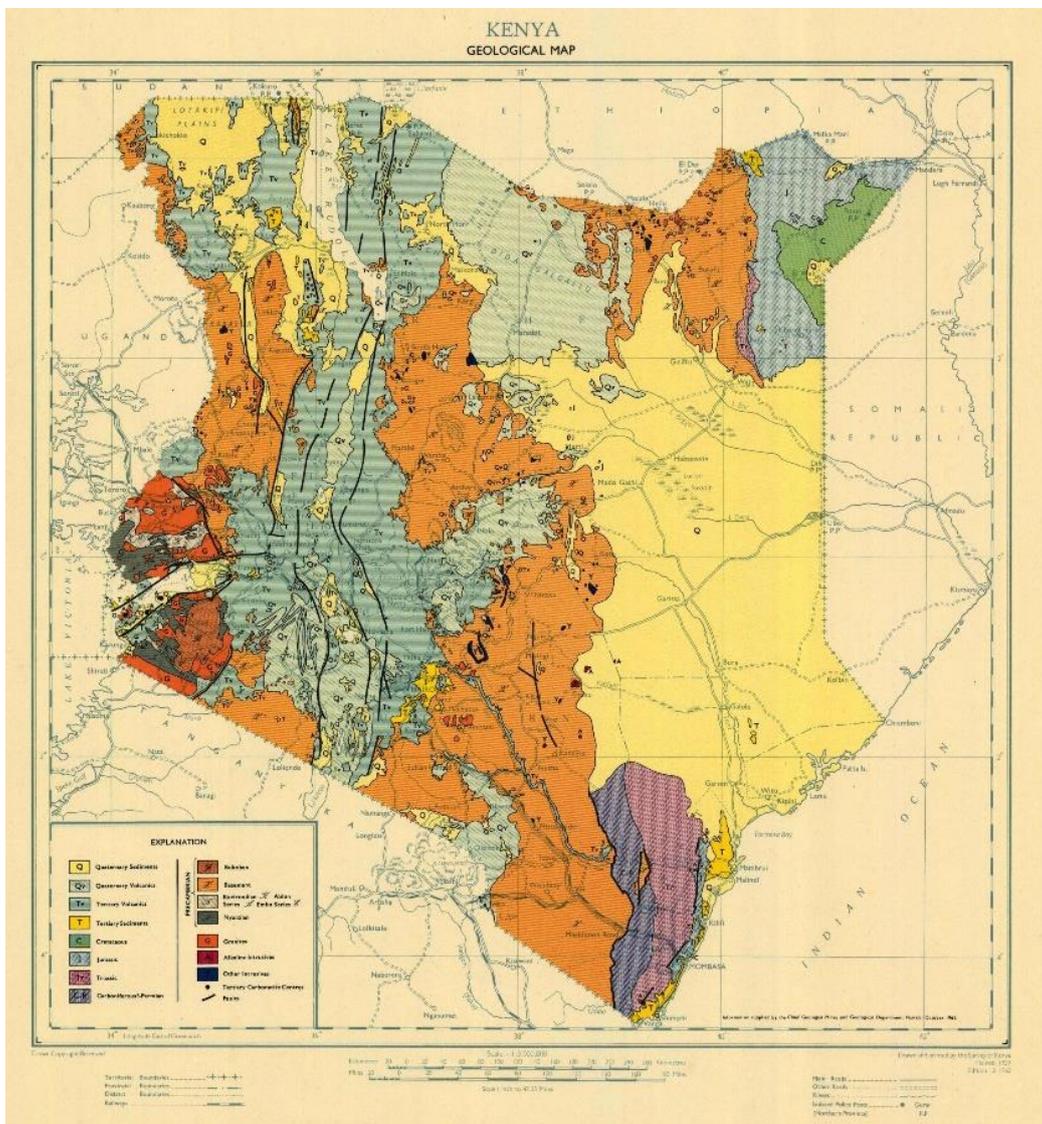


Figure 9 - Carte géologique du Kenya par le Survey of Kenya (1962).

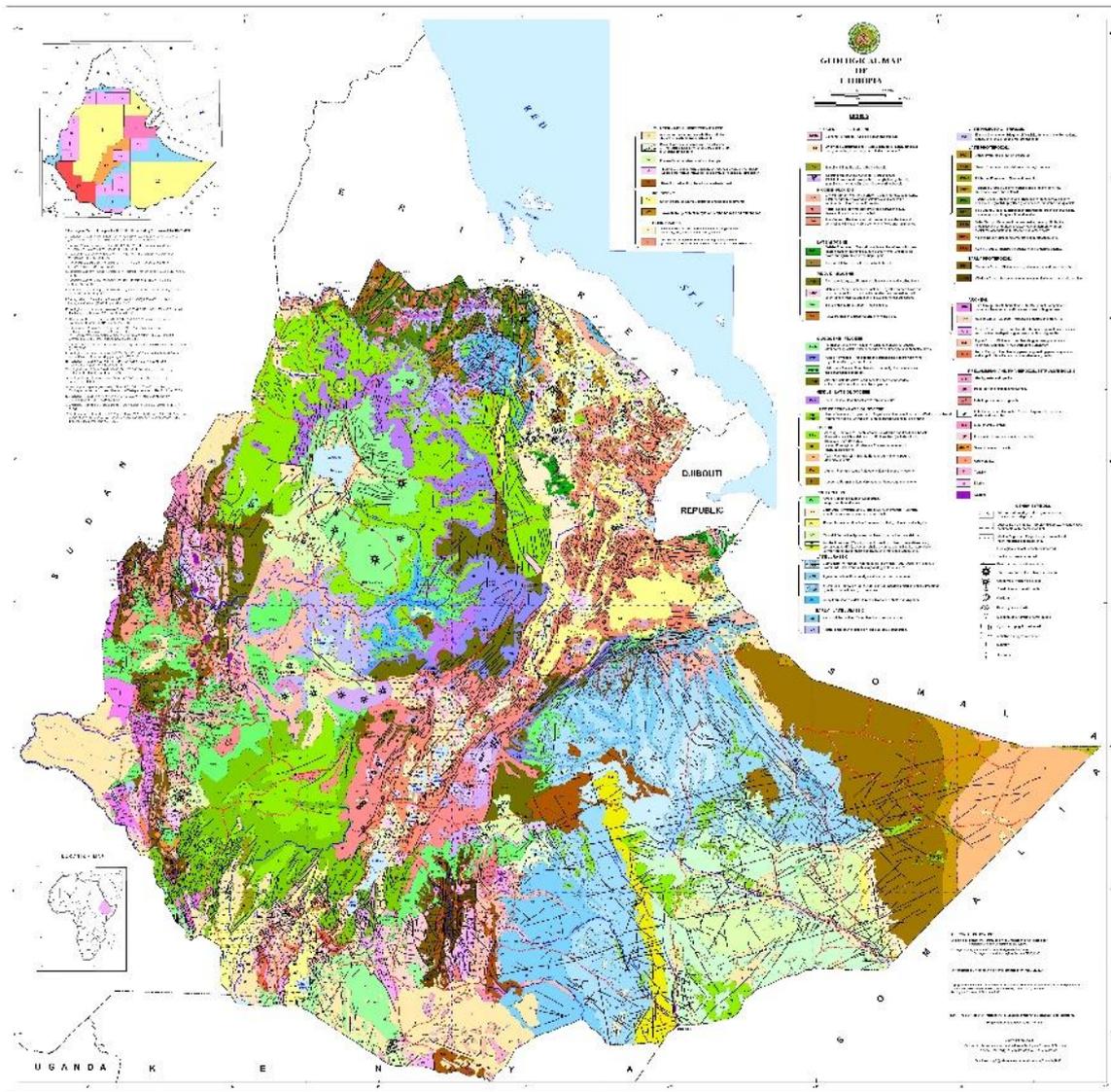


Figure 10 - Carte géologie de l'Ethiopie (Mengesha et al., 1996).

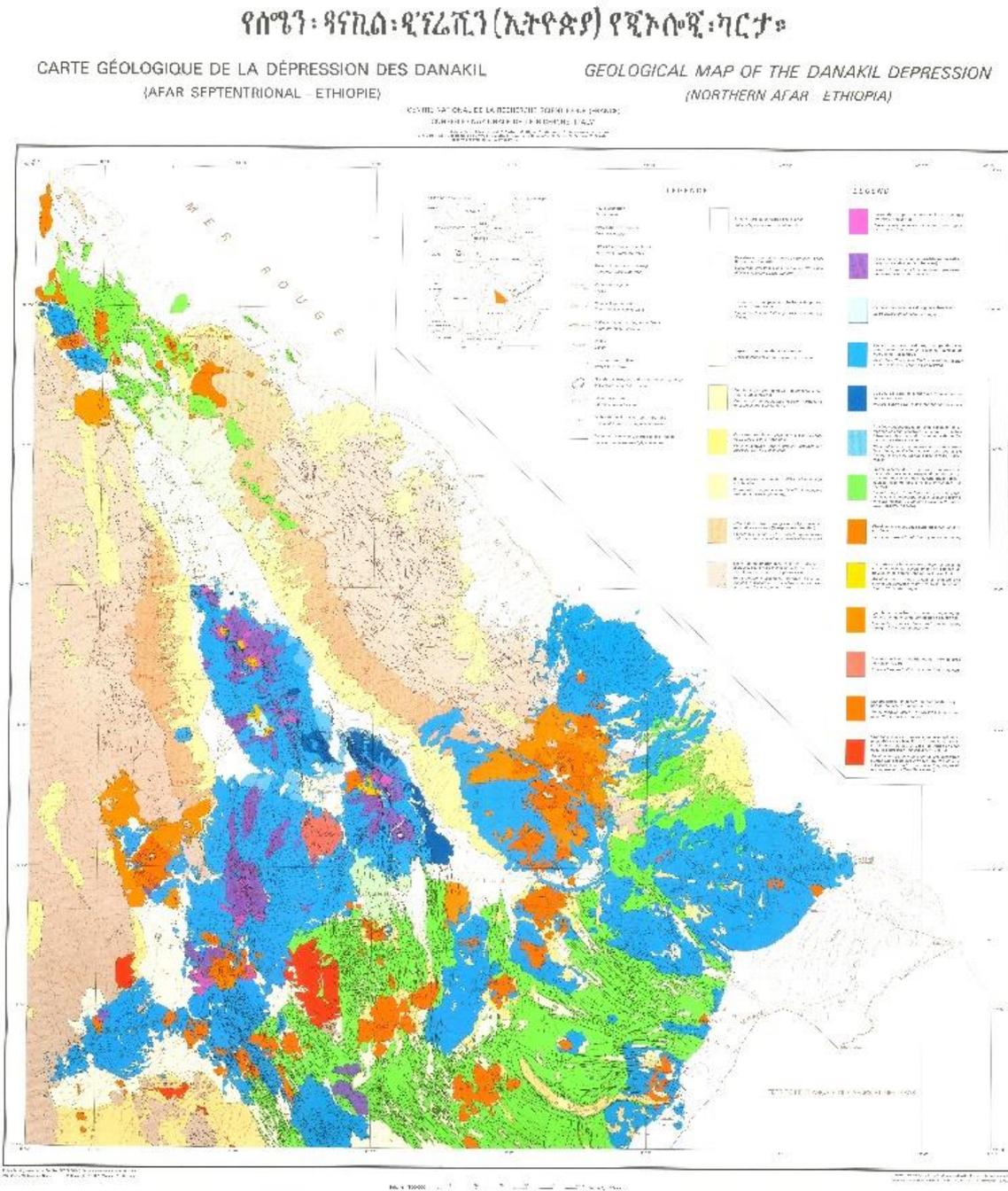


Figure 11 - Carte géologique de la Depression des Danakil (Barberi et al., 1975c).

የባቡብ፡ ጎፋር፡ ዳኒሪቪን (ኢትዮጵያ) የጂኦሎጂ ገጽታ

CARTE GÉOLOGIQUE DE L'AFAR CENTRAL ET MÉRIDIONAL
(ETHIOPIE ET T.F.A.)

GEOLOGICAL MAP OF CENTRAL AND SOUTHERN AFAR
(ETHIOPIA AND F.T.A.)

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CORTEGEOLOGIQUE DE L'ETHIOPIE ET T.F.A.

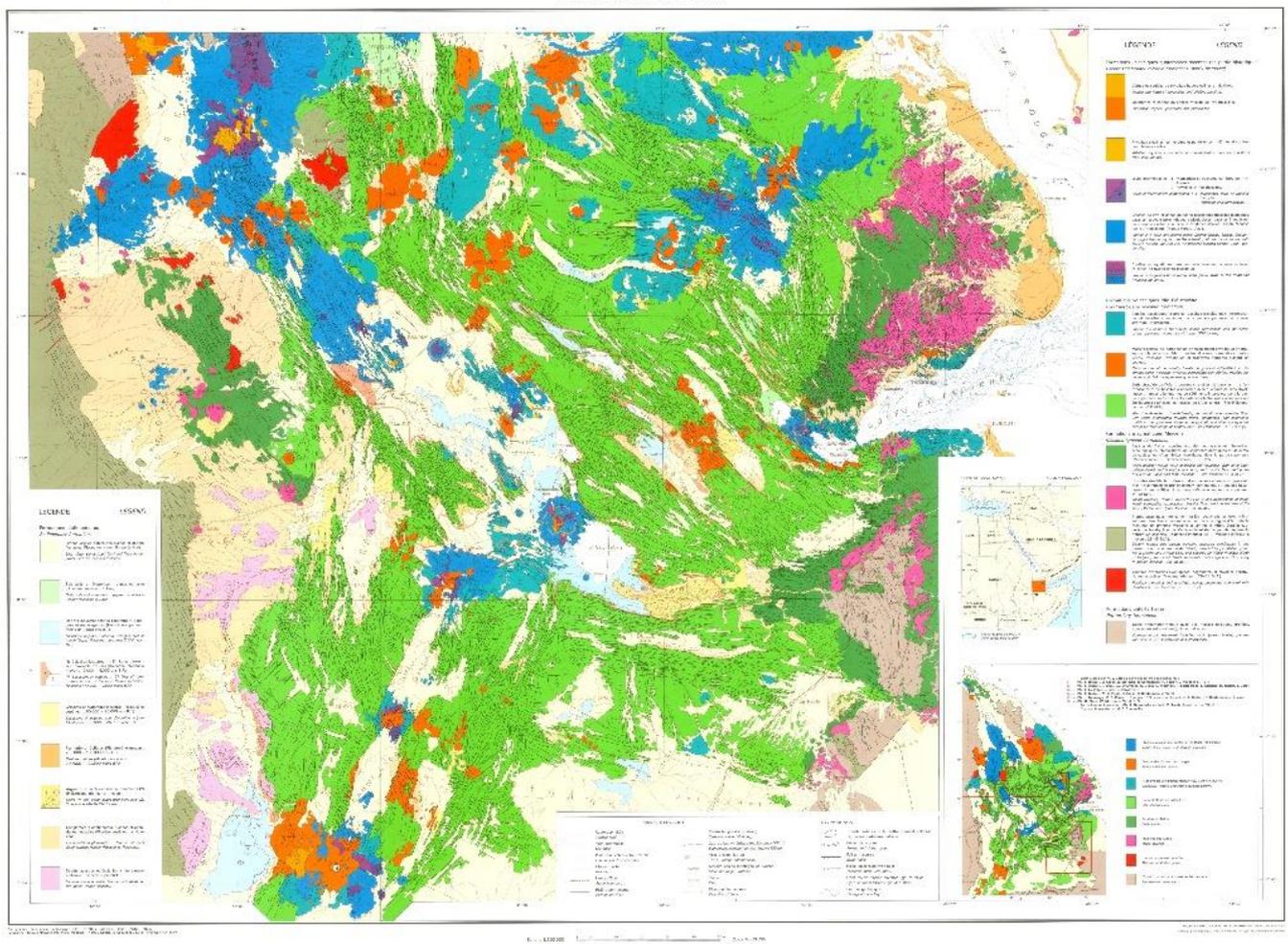


Figure 12 - Carte géologique de l'Afar centre et sud (Varet, 1978).

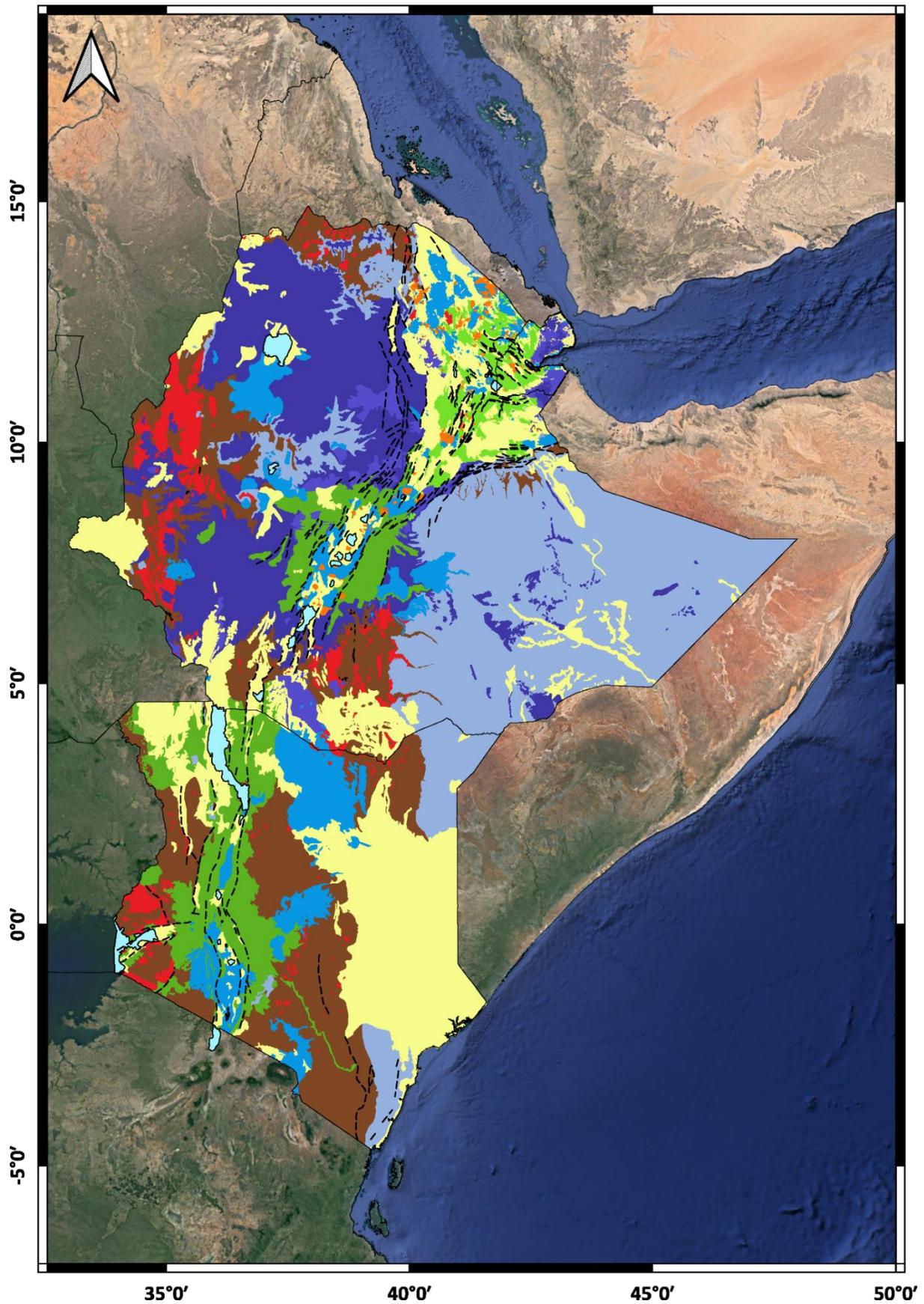


Figure 13 – Carte géologique harmonisée et simplifiée de la branche est de l'EARS (République de Djibouti, Ethiopie, Kenya) (WGS 84). Elle met en avant les unités volcaniques principales ainsi que les failleurs majeurs de l'EARS.

-  Formations détritiques, sédimentaires et évaporitiques. Plio-Quaternaire
-  Basaltes de transition allant des hawaïites vers des basaltes à andésine, des mugéarites puis des trachytes rhyolitiques. Basaltes alcalins, coulées d'ignimbrites et rhyolites dans le MER et le rift Kenyan. Plio-Quaternaire
-  Centres volcaniques rhyolitiques, coulées de trachytes, ignimbrites et obsidiennes. Miocène - Quaternaire
-  Coulées basaltiques, rhyolitiques, trachytiques et nappes d'ignimbrites, phonolites et néphélinites. Série Stratoïdes, de Nazret, Bishoftu. Mio-Pliocène
-  Trapps basaltiques. Basaltes transitionnels à alcalins et coulées rhyolitiques et trachytiques. Eocène - Miocène
-  Formations détritiques, sédimentaires et évaporitiques. Trias - Eocène
-  Formations métamorphiques du Précambrien et Paléozoïque
-  Roches intrusives : Granites, syénites, granodiorites, tonalites et gabbros.
-  **Roches ultramafiques : Serpentinites, peridotites.**
-  Failles majeures de l'EARS

Agées de 3,1 à 0,45 Ga (Mathu and Davies, 1996), les formations métamorphiques Précambriennes composent une grande partie des terrains du Kenya et sont limitées en Ethiopie à l'ouest, et aux frontières du Kenya et de l'Erythrée. Les terrains Paléozoïques sont présents au sud-est du Kenya. Différents groupes se distinguent entre les terrains Archéens et Protérozoïques. Au Kenya, deux groupes composent l'Archéen : le groupe de Nyanzian formé de basaltes, andésites, dacites et rhyolites ; et le groupe de Kavirondian composé d'argilites, de greywackes et de conglomérats (Mathu and Davies, 1996). Tous deux se trouvent sur les marges ouest du Lac Victoria (Survey of Kenya, 1962). En Ethiopie, les terrains Archéens sont composés de gneiss méta-sédimentaires, de migmatites, granulites et amphibolites avec la formation de Konso au nord du lac Turkana et les groupes Alge, Awata et Yavello au sud-est du MER (Mengesha et al., 1996). Le groupe Alge affleure également à l'ouest du pays avec le groupe Baro aux frontières soudanaises et sud-soudanaises. Intercalées entre ces groupements archéens, des roches Protérozoïques affleurent. Elles forment la ceinture orogénique Mozambique au Kenya et au sud de l'Ethiopie. Cette ceinture orogénique âgée de 1,0 à 0,45 Ga, de direction nord-sud (Akech et al., 2013), est composée de roches de moyens à hauts métamorphismes avec des schistes, des gneiss, des migmatites et des amphibolites (Mathu and Davies, 1996). A la frontière avec l'Erythrée, les formations sont tardi-Protérozoïques et sont essentiellement des roches méta-sédimentaires, des conglomérats et des grès. A noter que les seuls groupements ophiolitiques se trouvent dans ces formations âgées de plus de 450 Ma. De nombreuses roches intrusives telles que des granites, des diorites, des granodiorites et des syénites recoupent ces roches de socle.

Du Trias à l'Eocène, à l'est de ces roches de socle, donnant sur l'océan Indien, de grandes séries détritiques et sédimentaires se mettent en place dans la zone côtière néritique. Avec les dépôts successifs de grès et de schistes puis des roches carbonatées et évaporitiques (Mathu and Davies, 1996; Mengesha et al., 1996).

A la fin de l'Eocène, sont observées les premières séries volcaniques en Ethiopie. A partir de l'Oligocène et jusqu'au Miocène des coulées de basaltes transitionnels à alcalins avec des séries plus acides dans les stades tardifs comme des rhyolites ou des trachytes sont mises en place. Ces coulées forment, aujourd'hui les trapps des hauts plateaux Éthiopiens de part et d'autre du MER. Ces trapps sont un ensemble de formations successives avec les formations de Ashangi, Jimma, Aiba, Arsi Makonnen, Alage, Tarmaber Adwa, Telte et Tulu Wolel à travers l'Ethiopie (Mengesha et al., 1996) mais aussi les formations des rhyolithes des Mabla et basaltes du Dahla à Djibouti (Gasse et al., 1983). Côté Kenya, les plus vieilles roches volcaniques sont également datées de l'Oligocène et ne sont visibles qu'à l'ouest du lac Turkana (Akech et al., 2013).

Au Mio-Pliocène, de grandes coulées basaltiques se mettent en place dans l'axe des rifts, principalement la série des basaltes Stratoïdes qui forme l'essentiel des roches affleurantes dans la dépression Afar et les séries de Nazret et Bishoftu dans le MER. Ces basaltes ont une tendance alcaline et présentent des roches peralcalines dans les épisodes tardifs avec des dômes rhyolitiques, des trachytes et des ignimbrites (Barberi et al., 1975c; Mengesha et al., 1996; Varet, 1978). Côté kenyan, d'âge Miocène tardif également, on retrouve des basaltes accompagnés de formations sous-saturées comme des phonolites, des néphélinites, mais aussi des rhyolites (Akech et al., 2013).

Au Plio-Quaternaire, les basaltes évoluent vers des basaltes transitionnels formant les nombreux volcans actuels du Kenya (Longonot, Menengai et Suswa), les sols au cœur du MER et les chaînes axiales dans la dépression Afar. Dans ces chaînes, de l'Erta Ale, de Tat Ale, Manda Harraro, Manda Inakir et Asal, on observe une évolution du basalte et un enrichissement en fer avec à la base des basaltes transitionnels de types hawaiiites vers des basaltes à andésines, mugéarites jusqu'à des ferro-basaltes et des rhyolites (Barberi et al., 1975c; Stieltjes et al., 1976; Varet, 1978; Mengesha et al., 1996; Akech et al., 2013; Stab et al., 2016). Des hyaloclastites témoignent à Asal des épisodes immergés de ce rift.

Les épisodes basaltiques se traduisent dans les derniers épisodes par des coulées acides, rhyolitiques ou trachytiques. Ces derniers jus volcaniques, forment aujourd'hui les centres volcaniques actifs du MER. Les volcans sont formés de trachytes, d'obsidiennes et d'ignimbrites (Mengesha et al., 1996). Les fonds des bas structuraux, les grands grabens de Hanle, Gaggade, Tendaho-Goba'ad, et le fond de la vallée du rift Éthiopien, sont remplis d'alluvions charriées depuis les hauts plateaux et de sédiments lacustres.

1.4. Problématique

Différentes questions seront posées à travers ce manuscrit et cette étude de l'Hydrogène naturel dans le rift Est-africain.

Dans un premier temps, afin d'établir un lien entre distance à l'axe d'ouverture et concentration en H_2 , ainsi que le lien entre H_2 est nature de la croûte, quelle est la répartition des émanations d' H_2 en surface ?

Dans un second temps, en analysant le cas du rift Asal-Ghoubbet, quelle est l'origine de cet H_2 mesuré en surface, et quel est son potentiel rémanent ? Enfin, est-ce que tous les facteurs d'un système H_2 sont présent, à savoir : source, réservoir, couverture et migration.

Enfin, dans la discussion les différents systèmes de géothermie haute température mondiales seront analysés. Pour finalement répondre à la question s'il existe un lien entre H_2 et géothermie haute température. Quels sont les avantages et inconvénients ?

2. METHODES ET MESURES

2 missions ont été réalisées durant la première année de cette thèse. La première à Djibouti et la seconde en Ethiopie, respectivement novembre 2019 et février 2020. Ces deux missions avaient pour but de mesurer in-situ et d'échantillonner les gaz dans le rift est-africain, le long des axes Aden, mer Rouge et rift éthiopien (ou MER pour Main Ethiopian Rift). En parallèle de ces prélèvements de gaz, des échantillonnages d'eaux, de roches et de sols ont été effectués.

Les gaz sont mesurés et prélevés, comme le montre la Figure 14, qu'ils soient sous forme de fumerolles, de bullages ou autres émanations, afin de déterminer les zones favorables à une production d'hydrogène. L'isotopie du carbone et de l'hydrogène permet de déterminer l'origine de ces gaz (thermogéniques, abiotiques, biotiques, etc...).

Le couplage entre les eaux et les gaz prélevés, nous renseigne sur la circulation des fluides en profondeur. Les roches traversées, les échanges physico-chimiques entre fluides et encaissant, mais également de potentielles production d'H₂ via une réaction d'oxydo-réduction.

Lors du prélèvement des eaux (lorsqu'il y a une émanation de gaz contenant de l'H₂ sur le site), un filtre à micro-organismes (0,2 µm) est récupéré. La collecte de ces micro-organismes a pour but d'observer si des micro-organismes se servent de l'hydrogène dans leur métabolisme, en le consommant ou en le produisant dans notre cas d'étude. Dans ce même objectif, lorsque cela a été possible, des carottes de sols ont été extraites à proximité d'émanations contenant de l'hydrogène.



Figure 14 - Photos prises lors de différents prélèvements sur le terrain. Echantillonnages de gaz majeurs, rares. Mesures dans des fumerolles et bullages.

2.1. Gaz in-situ

Différents protocoles d'échantillonnage des gaz volcaniques ont été mis en place cependant, ces méthodes étaient difficilement applicables dans notre situation et ont dû être adaptées. La méthode présentée par Giggenbach (1975) est constituée d'une tige en titane, insérée dans une fumerole, suivie d'un cheminement du gaz à travers différents cylindres de condensation. Ce protocole nécessite de la verrerie et des produits chimiques spécifiques. Les verreries, des cylindres de 300 mL, sont assez encombrants sur le terrain et facilement cassables. De plus, les différentes solutions chimiques, NaOH, As₂O₃ et HClO₄ utilisées dans le protocole, ne sont pas adaptées au transport par avion et des protocoles de sécurité.

Darling and Talbot (1991), propose un montage avec un entonnoir métallique scellé sur l'émanation avec de l'argile, suivi d'un réseau de tubes en verre de décantation et parfois de cylindres contenant une solution diluée de NaOH. Cette méthode introduit la nécessité d'un entonnoir pour focaliser le gaz et éviter la perte de gaz ou la contamination.

Dans notre cas, des tiges en inox ont été confectionnées afin de prélever les gaz dans des sols ou encore des fractures. Ces tiges font 80 et 40 cm de long (Figure 15). Elles sont fermées sur l'extrémité basse afin de ne pas obstruer la tige avec du sol. Proche de cette extrémité, des trous ont été réalisés pour permettre au gaz de circuler depuis le substratum vers le dispositif de captage. Un perforateur et des forets d'une taille équivalente aux tiges permettent de réaliser des trous où les tiges seront insérées.

Une vanne 3 voies (SS-42GXS4 Swagelok) est placée au sommet de la tige. Cette vanne est connectée au BIOGAS 5000 par des tubes en plastique souple, fournis par Geotech. Un filtre en téflon anti-humidité est placé en milieu de tubage pour éviter tout contact entre la vapeur d'eau et l'analyseur qui y est très sensible. De même, un filtre à H₂S peut être installé à la suite du filtre à vapeur. Une fois le système de captage en place, la pompe de l'outil de mesure (BIOGAS 5000) peut être lancée avec durée variable, 2 minutes minimum, et un débit de 550 mL/min.

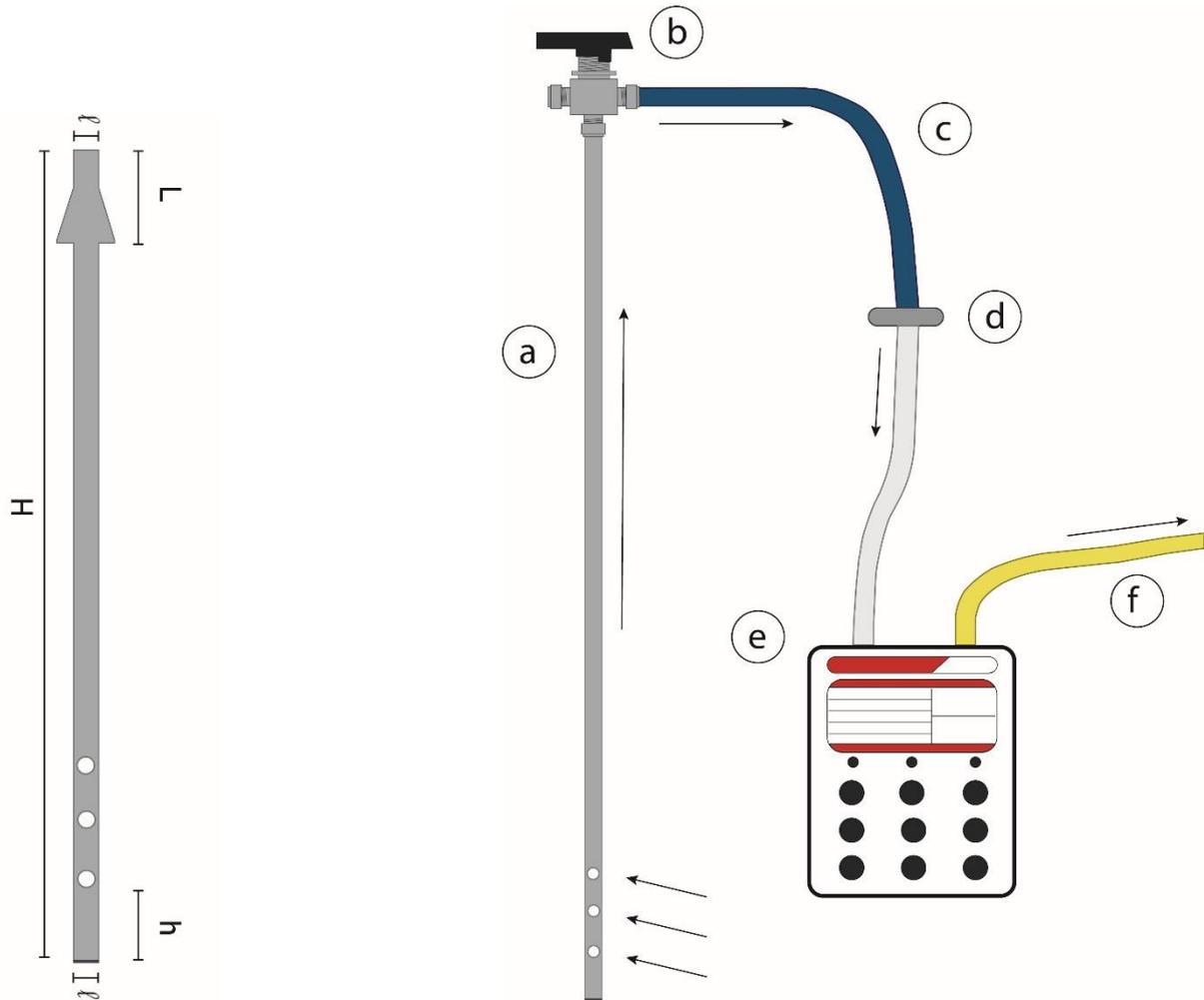


Figure 15 - Schéma du montage du matériel de mesure de gaz par perforation. a : tube perforé à la base ayant un diamètre ext de 0,32 mm ; b : vanne swagelok 3 voies SS-42GXS4 ; c : tube silicone d'entrée ; d : filtre à vapeur d'eau ; e : outil analyseur BIOGAS 5000 ; f : tube silicone de sortie

Une poche à douille en silicone formant un entonnoir, reliée aux tubages peut remplacer la tige métallique lorsque l'émanation de gaz est visible et plus diffuse. Les avantages de cette poche à douille sont sa souplesse et sa malléabilité, qui permettent de prélever des gaz dans des endroits étroits ou avec des formes complexes, contrairement à une cloche en verre. Autre avantage de taille, dans les zones de bullage, attachée à un bâton, la poche à douille peut être dirigée sans contrainte sur la zone et sans s'approcher de ces eaux chaudes. De plus, l'entonnoir permet de focaliser et de concentrer le flux gazeux afin de limiter les contaminations atmosphériques. Le silicone permet de résister à des températures relativement élevées, contrairement à du plastique qui risquerait de fondre. Cet entonnoir peut être utilisé pour échantillonner et mesurer les gaz en contexte de bullage, c'est-à-dire dans un milieu aquatique.

Le gaz est récupéré dans des flacons en verre de 20 mL, de 12 mL (H = 101 mm ; \varnothing = 15,5 mm) et de 5,9 mL (H = 55 mm ; \varnothing = 15,5 mm). Ces flacons de type Labco Exetainer®, sertis et sous vide, sont

munis d'un septum en butyl afin qu'ils soient imperméables à l'H₂. Les plus gros flacons (20 et 12 mL) permettront de faire l'analyse de la composition du gaz, alors que ceux de 5,9 mL seront utilisés pour faire de l'isotopie. Lors de l'échantillonnage, une aiguille double (Fischer ; 10505444 ; Greiner Bio-One 450076 ; 3,81 cm ; 21 g ; inox) est utilisée pour percer un bouchon septum en butyl et remplir le flacon avec le gaz.

Lorsqu'il y a une émanation gazeuse (Figure 16) dans un sol, elle se caractérise la grande majorité du temps par une zone d'altération concentrique à sa périphérie avec différents types d'argiles, d'oxydes et de sulfures (a). Tout d'abord, la température est mesurée directement dans le sol à quelques centimètres de la surface avec un thermomètre doté d'une tige en inox ou alors avec un thermomètre infrarouge dans le gaz ou à l'épicentre de l'émanation. Au plus proche de l'émanation, l'altération sera de plus haute température, dans ce sens, la température croit de la périphérie vers le centre.

Ensuite, un entonnoir en silicone est placé sur l'émanation (b). Le dispositif est laissé de cette façon durant plusieurs secondes (voir une à deux minutes selon le débit de l'émission) afin de chasser l'air se trouvant dans l'entonnoir et dans les tubages.

Ensuite, le filtre à eau peut être installé ainsi que les autres tubages puis le BIOGAS 5000 (c). La pompe est lancée pour deux minutes (la pompe peut être relancée manuellement à la suite). Celle-ci va permettre, malgré son faible débit de faire circuler le gaz à travers le dispositif et donc l'appareil et éviter qu'une autre sortie ne se crée si le système est bouché.

Lorsque les concentrations en gaz augmentent significativement, passé les 20 à 30 premières secondes toujours selon le débit, une aiguille à double entrée est placée au niveau du tubage d'évacuation du BIOGAS 5000, suivi d'un flacon en verre sous vide afin de recueillir ce gaz (d). Le flacon récolte le gaz pendant 1 minute environ. Deux autres flacons font suite, un de 20 ou 12 mL puis un de 5,9 mL. Ce dispositif permet d'avoir une idée sur la concentration des gaz au moment du prélèvement.

Au lieu de mettre tout le montage en place lorsque le débit est suffisant, une fois l'air chassé, un bouchon septum est placé à la sortie de l'entonnoir ou du premier tubage (e).

Une fois l'accumulation en gaz dans la poche à douille jugée suffisante, gonflement de la poche visible, le bouchon septum est percé avec une aiguille double suivi d'un flacon de prélèvement (f). Prélèvement qui comme dans le cas précédent dure environ 1 minutes voir plus selon le débit.

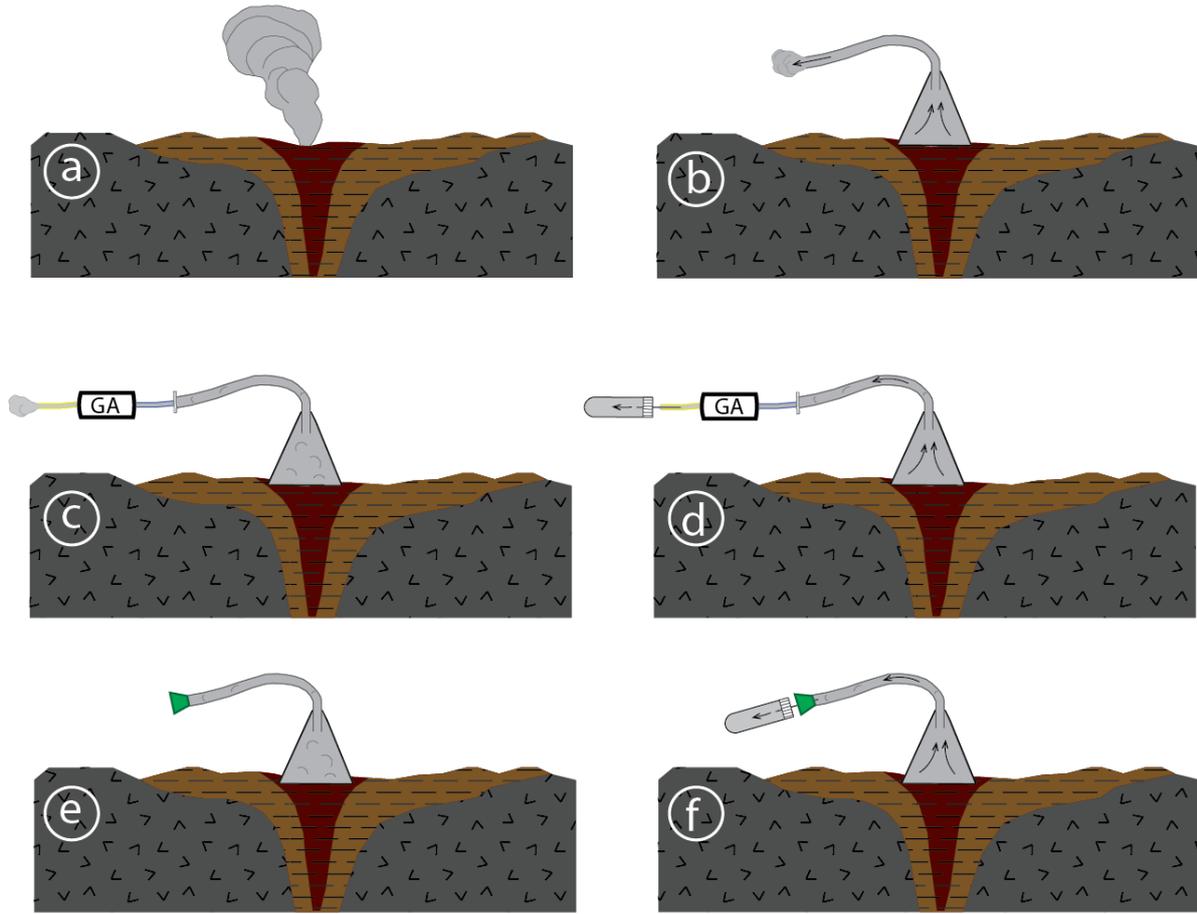


Figure 16 - Schéma des étapes de mesures et prélèvements sur une fumarolle dans un sol hydrothermalisé.

A défaut d'émanations gazeuses visibles (Figure 17), des analyses peuvent tout de même avoir lieu. Si les marqueurs de surface indiquent une zone intéressante, à savoir une zone d'altération marquée et une température anormalement élevée (a).

Dans ce contexte, le prélèvement de surface n'est pas envisageable, une analyse de subsurface est privilégiée. Ainsi, un trou d'environ 40 cm à 80 cm de profondeur est créé à l'aide d'un perforateur et d'un foret approprié (b).

La tige en inox perforée est insérée directement dans le trou. La tige est connectée au BIOGAS 5000 par le réseau de tubage utilisé précédemment (tubes et filtre à eaux), puis la pompe est lancée (c). La perforation du sol et des roches peut entraîner une modification des concentrations en gaz, avec notamment un pic dans les 10 premières secondes de mesures puis un retour à la normale dans les secondes suivantes.

Enfin, de la même façon que précédemment, les gaz sont collectés dans les flacons en verre à la sortie de l'analyseur (d).

Dans un contexte géologique où la formation de sols est mineure, comme c'est le cas en Afar où le climat est aride, les roches basaltiques peuvent difficilement être perforées. Les réseaux de fractures sont largement développés, donnant ainsi aux gaz un chemin préférentiel vers la surface.

Si les conditions géologiques et géométriques (étroitesse de la fracture) le permettent, le fond de la fracture ouverte peut être perforé afin d'y glisser le tube perforé et démarrer une analyse si aucune émanation de gaz n'est visible. Dans le cas contraire, l'entonnoir sera utilisé en priorité. Les réseaux de fractures dans les laves basaltiques sont très étendus et se connectent par endroit à des tunnels de laves. La concentration en gaz d'une éventuelle émanation gazeuse est donc largement diluée dans l'air atmosphérique circulant dans ce réseau.

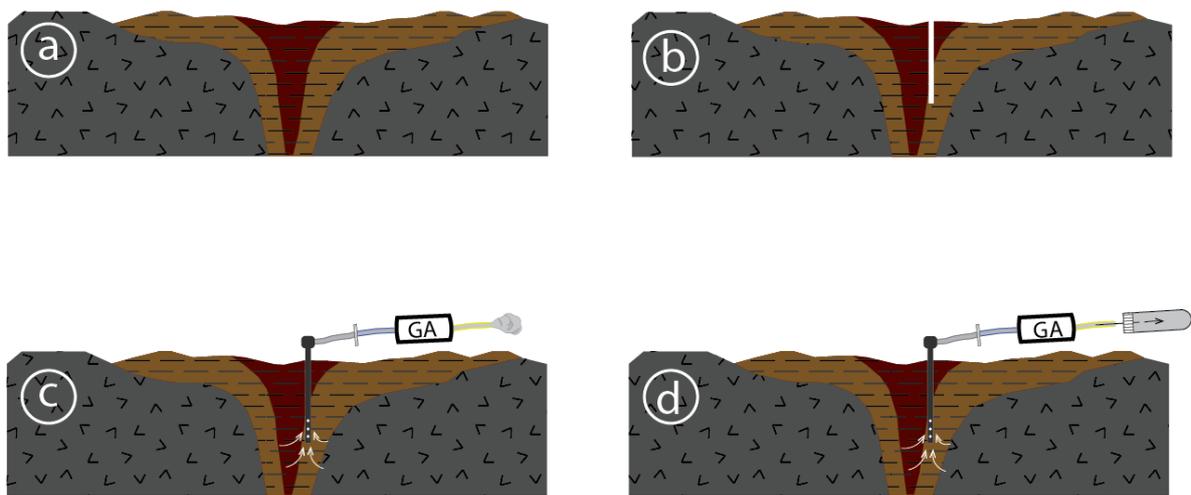


Figure 17 - Schéma des étapes de mesures et prélèvements dans un sol hydrothermalisé sans émanations visibles

Enfin, le gaz peut être prélevé hors sol, en zone aqueuse. Les émanations de gaz se manifestent sous forme de bullage. Ainsi, afin d'échantillonner les bulles de gaz, l'entonnoir (Figure 18) est de nouveau utilisé lorsque le flux de gaz est important. De la même manière que dans les cas précédents, les schémas sont reproduits à l'identique. Il faut tout de même surveiller les possibles intrusion d'eau liquide dans le système qui peuvent endommager le matériel.

Si le flux de gaz est trop faible, le BIOGAS 5000 ne peut être utilisé, au risque de pomper de l'eau. De ce fait, une bouteille plastique ouverte à la base et munie d'un bouchon septum au sommet est remplie d'eau de la zone de captage, puis est retournée sur le bullage. Par différence de densité, le gaz va progressivement remplacer l'eau. Une fois le niveau de gaz suffisant, le bouchon septum est percé à l'aide de la double aiguille et il peut être collecté dans des flacons.

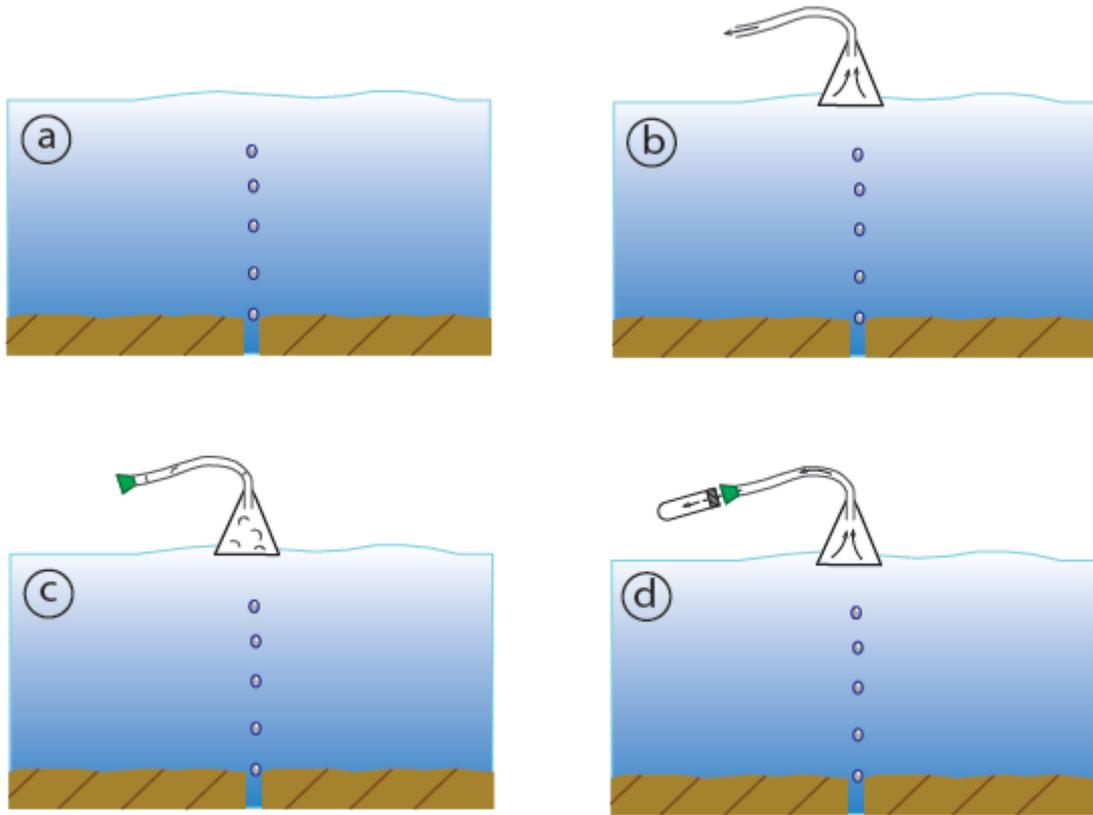


Figure 18 - Schéma des étapes des prélèvements dans une source avec bullage

2.2. Eaux in-situ

Une chambre à vide est utilisée afin de prélever les eaux in-situ, comme sur le montage en Figure 19, lorsque cela est possible. Cette chambre à vide est composée de deux compartiments. Le premier, inférieur, est vide. Il permettra de recueillir l'eau une fois filtrée. Le second, supérieur, est rempli de solutions que l'on veut échantillonner. Entre les deux compartiments se trouve un nœud où un filtre à micro-organismes de 0,2 μm est placé. Une fois le système fermé, on crée un vide dans la chambre inférieure à l'aide d'une pompe à vide. La création de ce vide permet à l'eau de passer du

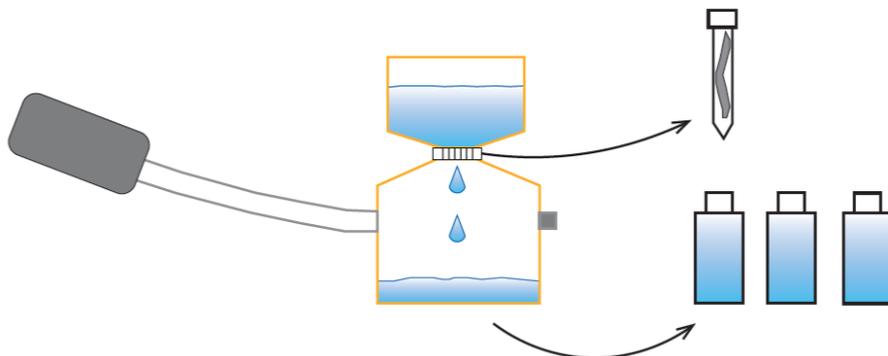


Figure 19 - Montage schématique d'un prélèvement et filtration d'eau par chambre à vide

compartiment supérieur à l'inférieur. Une fois toute la solution filtrée, l'eau est recueillie dans des flacons de 60 mL. De même, le filtre est prélevé afin d'analyser les micro-organismes vivant dans le milieu si présence d' H_2 il y a.

2.3. Gaz

Ils sont la base de cette étude. Pour une étude complète et afin de pouvoir vérifier les résultats, en plus des mesures de terrains, l'analyse de la composition majeure des gaz et leurs isotopies doivent être effectuées en laboratoire.

2.3.1. BIOGAS 5000

Le BIOGAS 5000 de Geotech est un outil de mesure permettant d'analyser les gaz de manière in-situ. Cet analyseur, muni d'une pompe, mesure l'évolution de la composition des gaz sur 2 minutes (temps modulable). Dans notre cas, les gaz mesurés sont le méthane CH_4 (%), le dioxyde de carbone CO_2 (%), le dioxygène O_2 (%), le dihydrogène H_2 (ppm), le monoxyde de carbone CO (ppm), le sulfure de dihydrogène H_2S (ppm) et enfin la balance en % correspondant aux gaz restants non analysés. Ces mesures sont non destructives. En effet, le gaz circule simplement dans l'appareil à travers des cellules et est rejeté entièrement. Entre chaque mesure, une purge est nécessaire afin d'évacuer correctement le gaz restant.

Le CH_4 et le CO_2 sont analysés dans l'outil via un capteur infrarouge à double longueur d'onde avec canal de référence. Ce capteur détermine l'absorption d'une lumière infrarouge, présente dans l'outil, par le gaz en présence. Les molécules de gaz absorbent à des fréquences de lumière propres à elles. Ainsi, plus l'absorption d'une certaine fréquence est importante, plus le gaz associé sera en forte concentration.

L' O_2 , le CO, l' H_2 et l' H_2S sont analysés par des cellules électrochimiques internes. Une cellule électrochimique est composée d'une électrode de détection, d'une électrode de référence, d'une contre-électrode et d'un électrolyte liquide. Lorsque le gaz circule à travers la cellule dans l'électrolyte, il sera oxydé ou bien réduit et produira un flux d'électron, de l'électrode de détection vers la contre-électrode (inversement pour une réaction de réduction). Plus ce flux d'électron sera important, plus la concentration en gaz associé sera importante.

A noter que la gamme de mesure pour les deux premiers gaz cités (CH_4 et CO_2) est de 0 à 100 %, avec une précision de $\pm 0,5$ %. La gamme de mesure pour l' O_2 est de 0 à 25 % avec une précision de $\pm 1,0$ %. Pour les trois gaz suivants : H_2 , CO et H_2S , elle est de 0 à 1000 ppm avec une précision de respectivement $\pm 2,5$ %, $\pm 2,0$ % et $\pm 2,0$ %.

Il existe une interférence entre H_2 et CO. En effet, la valeur de CO doit être corrigée, si cette valeur est inférieure à 1 % de la valeur en H_2 alors elle peut être due à un problème d'interférence. De

même, la mesure d'H₂S peut être affectée par d'autres gaz, jusqu'à 20 % pour le SO₂ et 20 % également pour le NO₂. La valeur de méthane est surestimée si d'autres hydrocarbures sont présents dans le mélange gazeux.

Pour faire un suivi des mesures in-situ et faire des corrélations entre les différents sites, il faut utiliser le gaz dit sec. Le gaz sec est le gaz restant après avoir soustrait la vapeur d'eau (majeur en système volcanique) ainsi que le gaz atmosphérique (notamment O₂ et N₂). Ainsi, la mesure du gaz doit être corrigée. Pour la vapeur d'eau, comme expliqué précédemment dans les montages, un filtre à eau est placé à l'avant de l'outil de mesure. Ensuite, pour l'air, si l'on considère l'O₂ ne provenant que de sources extérieures au système, en retirant cet O₂ ainsi que l'équivalent de N₂ dans l'air en utilisant le ratio $N_{2(atm)}/O_{2(atm)} = 3,727$, on obtient des données en gaz plus proches du système mesuré. Une seconde approximation doit être prise en compte, on considère la Bal% (Balance : gaz non analysés restant) comme étant majoritairement du N₂ car excepté de très rares cas, le ratio de l'O₂ et la Bal% in-situ tend vers celui de l'atmosphère.

2.3.2. Chromatographie gaz (GC)

L'analyse des gaz échantillonnés a été faite à l'IFPEN. L'analyse a commencé par la détermination des compositions relatives des mélanges par chromatographie en phase gazeuse (CG). Ce procédé consistait à séparer et à analyser le mélange gazeux en augmentant la température. Le gaz a été séparé dans deux colonnes de séparation capillaires au moment de l'injection ; l'une était remplie de gaz porteur N₂ pour analyser H₂ et He, tandis que l'autre était remplie de He pour analyser les autres gaz. Les gaz ont été différenciés en fonction de leurs différents temps de rétention dans la colonne capillaire. Chaque mesure a duré environ 30 minutes. Deux détecteurs principaux ont été utilisés : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le FID détecte les ions formés lors de la combustion à l'hydrogène des composés organiques ; ces ions sont principalement des hydrocarbures légers. Le TCD détecte les différences de conductivité thermique entre le gaz porteur et le gaz mesuré. Dans notre étude, les gaz mesurés étaient les suivants : H₂, He, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, O₂ et N₂.

2.3.3. Chromatographie gaz couplée à un spectromètre de masse (GC-MS)

Une fois les compositions gazeuses relatives établies, des mesures isotopiques δ²H et δ¹³C ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse du rapport isotopique de la source gazeuse (GC-C-IRMS, Thermo Mat253). La méthode d'analyse varie selon que l'on analyse le carbone ou l'hydrogène. Tout d'abord, le gaz injecté passe dans la colonne GC, où les gaz sont séparés. Pour analyser le carbone, le gaz passe ensuite dans un four à 1000°C, ce qui provoque une combustion et oxyde les molécules carbonées en CO₂. Pour analyser l'hydrogène, le gaz passe dans

un four à 1420°C, ce qui provoque une pyrolyse et réduit les molécules contenant du H en H₂. À la sortie du four, le mélange gazeux oxydé ou pyrolysé est envoyé dans l'IRMS, où il est ionisé par un électron ; les particules chargées sont séparées par le secteur magnétique et seules les particules ayant un rapport masse/charge défini peuvent atteindre le détecteur. Le détecteur convertit les particules en un signal électrique et amplifie le signal. Enfin, le logiciel traite les données et calcule un rapport isotopique. Les valeurs du gaz de référence interne CO₂ utilisées pour étalonner chaque mesure ont été déterminées en utilisant plusieurs étalons de carbonate de l'AIEA (IAEA-603, 610, 611, 612) sur un dispositif EA-IRMS. Pour le GC-C-IRMS, l'efficacité de l'oxydation et de la pyrolyse des hydrocarbures en CO₂ ou H₂ a été vérifiée avant chaque session d'analyse en injectant, comme échantillon, deux différents étalons isotopiques externes commerciaux de méthane (tels que les gaz Air Liquide Thermo 1.2 et Air Liquide Bio 1.0). Si les valeurs analytiques des standards commerciaux se situaient dans une fourchette de 0,1 ‰ de leurs valeurs déterminées indépendamment, le processus de combustion était considéré comme valide et sans fractionnement. Les échantillons collectés sur le terrain ont ensuite été analysés.

2.4. Eaux

Différentes méthodes d'analyses ont été effectuées à UT2A afin de mesurer une multitude d'éléments. Tout d'abord, de l'ICP-AES (plasma à couplage inductif couplé à de la spectrométrie d'émission atomique) permet de mesurer des longueurs d'ondes émises par des ions. Pour cela, le milieu est acidifié puis ionisé. Une fois la solution ionisée, elle passe à travers un spectromètre qui détectera les ions. S'en suit un traitement des données afin d'obtenir une concentration. Cette méthode permet d'analyser les éléments suivants : Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Sr.

Ensuite, la titrimétrie est utilisée. Cette méthode se base sur le principe des réactions acido-basiques où l'on ajoute un réactif jusqu'à ce que le pH change. Cette méthode est principalement utilisée pour analyser les ions carbonatés : HCO₃⁻ et CO₃²⁻.

Enfin, la chromatographie ionique permet de séparer les différents ions à travers une colonne remplie de résine cationique. Cette méthode permet de détecter les anions suivants : Br⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻.

2.5. Roches

Au même titre que les gaz, les roches doivent être étudiées minutieusement. En effet, s'est à partir de réactions dans celles-ci que les gaz se forment et qu'ils peuvent s'accumuler.

Différentes méthodes d'analyses ont été utilisées durant cette thèse afin d'identifier les différents types de minéraux primaires (plagioclases, olivine, pyroxène) et secondaires (chlorite, smectite,

hydroxyde) se distinguant dans les échantillons. Les analyses en roche totale (DRX, Spectroscopie Mössbauer, ICP-OES et XRF) se sont faites sur des poudres issues de certains échantillons de terrains ou des cuttings des puits de forage. Des lames minces polies de 30 µm ont été réalisées sur certains échantillons de surface afin de faire des analyses in-situ ponctuelle (Microscope, MEB et microsonde EPMA).

2.5.1. Microscopie optique

La microscopie optique est l'étude de base préliminaire à toute autre analyse sur les roches. Avec celle-ci en lumière naturelle, polarisée ou réfléchie, les minéraux primaires et secondaires (magnétite, d'oxydes et de sulfures) pourront être identifiés. Les minéraux observés conditionneront les futures analyses.

2.5.2. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Ces analyses multi-élémentaires spectrochimiques ont été faite sur les cuttings réduits en poudre des puits Fiale 1 et Gale le Koma 1 du rift Asal-Ghoubbet. Les analyses ont été réalisées au SARM à Nancy sur un iCap 6500 ThermoFischer Scientific. La poudre est mélangée à du métaborate de lithium (LiBO_2) pour entraîner une fusion alcaline. L'échantillon est placé dans un plasma (à partir d'argon ionisé et à une température de 10 000K) pour exciter les atomes, ce qui entraîne des changements d'états, il se vaporise et s'ionise. Une fois l'ion retourné en position de basse énergie, un photon d'une certaine énergie selon l'élément est émis et sera capté par un détecteur. L'intensité mesurée est alors comparé à un standard.

L'analyse, en poids d'oxydes, donne les résultats pour SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , Sc et le L.O.I. (ou perte au feu à 1020°C). Les incertitudes varient grandement en fonction de la concentration en un élément. L'incertitude est <2 % lorsque la concentration en Ox% est >10 % et elle est <20 % lorsque la concentration est >0,1 %.

2.5.3. Diffraction par rayons X (DRX)

L'analyse de la poudre en roche totale nous a permis de déterminer les compositions minéralogiques des échantillons. Les analyses par DRX ont été réalisées avec un diffractomètre D2 PHASER (Bruker). Ceci a permis une analyse qualitative et quantitative et a fourni des informations sur les phases cristallines présentes. Les rayons X ont été projetés sur les échantillons de poudre et les intensités des rayons X diffusés ont été analysées en fonction des orientations. Les phases argileuses non-cristallines ont dû subir une préparation préliminaire pour obtenir un signal identifiable. Tout d'abord, la poudre d'argile a été mise en suspension dans un tube rempli d'eau distillée. Pour éviter

toute floculation, deux gouttes d'ammoniaque ont été ajoutées. Après agitation, la poudre nouvellement orientée a été déposée sur des lames de verre. Trois lames ont été analysées pour chaque échantillon : la première a été analysée telle quelle, la seconde après ajout d'éthylène glycol pour identifier les argiles gonflantes, et la troisième après passage de l'échantillon au four à 500°C pour observer les phénomènes de rétraction. Des analyses ont été faites sur des cuttings de basaltes de puits géothermaux (Fiale 1 et Glc 1) réduits en poudre. Les analyses ont été effectuées à 10 mA, 300 W et 30 kV avec un PSD de 1,6 s et des fentes de 0,2/1,0/3,0 mm pour les argiles et 1,0/8,0/3,0 pour les basaltes. Les analyses se sont déroulées de 2° à 40° 2θ, avec 1,54184 longueur d'onde des rayons X pour les argiles et de 10° à 80° pour les basaltes. La loi de Bragg a été utilisée pour déterminer les distances inter-réticulaires entre les couches d'argile sur la base de la diffraction des rayons X, où :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

- $d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (en Å)
- θ : Angle de Bragg ou demi angle de déviation
- n : ordre de diffraction
- λ : longueur d'onde du rayon X (1.54184 Å)

Les spectres obtenus pour l'ensemble des mesures sur cuttings de Fiale 1 et Glc 1 sont disponibles en Annexe 3.

2.5.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB ont été réalisées à l'ISTeP, avec Dr. Omar Boudouma de l'ISTEP, à l'aide d'un MEB ZEISS Supra 55 VP et d'un canon à effet de champ de type "Schottky" avec une chambre à pression variable. Un système d'analyse EDS QUAD de BRUKER avec 4 cristaux Silicon Drift Detector. Une tension de 15 kV a été appliquée pour ces analyses afin de produire des images en mode de rétrodiffusion sélective d'angle (AsB). Ces analyses étant relatives, des analyses à la microsonde ont été réalisées pour obtenir des valeurs quantitatives pour les différents minéraux primaires et secondaires.

Des images de cartographie chimique entre basalte porphyrique à plagioclase et basalte altéré sont disponibles en Annexe 4.

2.5.5. Microsonde électronique (EPMA)

Les analyses à la microsonde ont été réalisées au Centre de micro-caractérisation Raimond Castaing à Toulouse (CNRS). La microsonde électronique était une CAMECA SXFive. Cette méthode est non destructive. Le principe étant d'envoyer un faisceau d'électrons focalisé sur une lame. Ces

dernières sont préalablement métallisées pour ne pas accumuler les particules chargées. La microsonde analyse alors les rayons X issus de l'interaction entre les électrons incidents et le milieu rencontré (éléments sur la lame) par le biais de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS). Un cristal monochromateur contenu dans ces spectromètres réfléchit les rayons X d'une longueur d'onde donnée vers un détecteur à flux gazeux et une chaîne de comptage. Différents standards sont passés en début d'analyse afin de calibrer les différents éléments. Les résultats obtenus sont en pourcentage d'oxydes, en pourcentage atomiques et en poids d'oxydes. L'analyse ponctuelle des éléments majeurs, pour les basaltes et les minéraux d'altération, a été réalisée dans des conditions de 20 keV et 20 nA pour une taille de faisceau de 1 μm sur des lames minces. Les oxydes mesurés étaient SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , NiO et Cr_2O_3 .

2.5.6. Spectroscopie Mössbauer

L'analyse de la valence des métaux de transition dans la roche peut fournir des informations essentielles pour répondre à certains des principaux problèmes auxquels se heurte la recherche sur la production d'hydrogène naturel, notamment ceux liés à son origine et à son mécanisme de formation. Une source potentielle d'hydrogène naturel est la réaction d'oxydoréduction entre le fer ferreux (c'est-à-dire le Fe^{2+} contenu dans les minéraux) et l'eau, pour former du fer ferrique (Fe^{3+}) et du H_2 . Ainsi, après avoir identifié les phases cristallines et non-cristallines de nos échantillons par DRX, nous avons mesuré les teneurs en fer (II) et en fer (III) par spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe . Ces analyses, réalisées à l'ICMCB (Université de Bordeaux) dans le département " Spectroscopie de Résonance ", ont été effectuées sur un spectromètre de type Halder à accélération constante. Cette analyse est basée sur l'absorption des rayons gamma par les noyaux atomiques d'un solide, émis sur la poudre. La source radioactive (^{57}Co) a été maintenue à température ambiante (293 K). A la sortie, un détecteur mesure l'intensité transmise. La mesure dure plus d'une journée. L'incertitude de la mesure est de 3% de l'aire occupée par une phase.

Des échantillons de surface du site 4 du rift Asal-Ghoubbet ont été analysés. De même que les cuttings des puits Fiale 1 et Glc 1. Car les analyses ont été faites sur une gamme de température, les interprétations sont plus complexes et des phases peuvent être surévaluées et d'autres sous-évaluées. Il est nécessaire de coupler ces informations avec les analyses DRX pour minimiser ces incertitudes.

Les signaux obtenus pour l'ensemble des mesures à 293°K sont disponibles en annexe 5.

2.5.7. Spectrométrie de fluorescences des rayons X (XRF)

Ces analyses ont été effectuées à l'ISTEP de Sorbonne Université. Pour cette mesure, il faut envoyer des rayons X sur l'échantillon. Ainsi, par interaction avec la matière, des rayons X sont réémis et peuvent être analysés. La composition élémentaire de l'échantillon est obtenue par analyse des spectres issus des rayons réfléchis. On obtient la concentration en ppm des éléments suivants : Ba, Nb, Zr, Y, Sr, As, Zn, Cu, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Ca, K, Al, P, Si, S et Mg. A noter que la mesure sur le Mg est très incertaine.

Cette mesure a été effectuée sur deux échantillons de surface du rift d'Asal-Ghoubbet, le site hydrothermal 4. Ces données sont disponibles en Annexe 6 et 7.

3. H₂ DANS LE RIFT EST-AFRICAIN : REPUBLIQUE DE DJIBOUTI ET ETHIOPIE

Avant-propos :

De l' H_2 a été mesuré dans les systèmes hydrothermaux des rides médio-océaniques Atlantique ou Pacifique. Cet H_2 n'est à l'heure actuelle pas économiquement exploitable, cependant certains segments de dorsales sont émergés. C'est le cas de l'Islande, qui profite d'un couplage entre la dorsale médio-atlantique et un panache mantellique sous-jacent. Actif d'un point de vue tectonique, volcanique, l'Islande profite d'une géothermie haute température grandement exploitée. De plus, de l' H_2 naturel a été mesuré dans les fumerolles et puits du système islandais. Bien qu'étant une marge volcanique, la zone nord de l'EARS tend à devenir une dorsale et se rapprocher du modèle islandais (géothermie haute température et dynamique d'une dorsale). Ainsi, dans un besoin de temporalité sur la production d' H_2 lors de la formation d'une dorsale et de cartographier les ressources mondiales en H_2 naturel, deux campagnes de terrain à travers la République de Djibouti (Novembre 2019) et en Ethiopie (Février 2020) ont été organisées. Ce chapitre liste les observations et mesures qui ont été faites sur le terrain. Les restrictions de déplacement liées à la Covid et surtout dans le cas de l'Ethiopie à la guerre civile qui a éclaté en 2021 n'ont pas permis de retourner sur le terrain. De même, il n'a pas été possible de compléter au Sud par une mission au Kenya. Ces premières observations n'ont pas donc pas toutes pu être finalisées dans une compréhension et un modèle complet de l' H_2 dans le rift africain, mais nous avons néanmoins pu tirer des conclusions qui font l'objet de publication et se retrouvent dans les 2 chapitres suivants. Celui-ci liste essentiellement l'ensemble des données et les caractéristiques des sites où nous avons travaillé. L'ordre est celui chronologique des acquisitions. L'ensemble des données récoltées est présenté dans les tableaux 1-2 pour la République de Djibouti et 3 pour l'Ethiopie.

Pour ces deux missions certains critères de sélection des sites ont été appliqués. Que les sites soient placés (1) le plus proche possible des dorsales océaniques d'Axe Aden et Mer Rouge, ainsi que le grand rift continental Éthiopien (MER) ; (2) sur des émanations hydrothermales gazeuses ou sous forme de sources chaudes ; (3) sur des failles actives ; (4) proche des centres volcaniques. Ces critères ont été choisis afin d'optimiser les échantillonnages en partant du postulat que l' H_2 émane des zones actives.

Une grande circulation atmosphérique est observée dans ces systèmes, avec de fortes perméabilités proches surface, verticales grâce aux grandes failles majeures de l'EARS et horizontales via les niveaux scoriacés des basaltes et les tunnels de laves. Ces circulations ont rendu les mesures de terrains et les prélèvements plus complexes. De même, l'accessibilité limitée des sites est une des grandes problématiques de ces études.

Introduction

Région tectoniquement active, le rift Est-africain présente de nombreux systèmes volcaniques. Ce rift est déjà composé de croûte magmatique voir océanique en Afar dans le rift d'Asal et les chaînes volcaniques axiales de direction Mer Rouge. Ces basaltes océaniques sont minéralogiquement proches de ceux de la dorsale médio-Atlantique, qui sert de point de référence (Stieltjes et al., 1976). Le dégazage volcanique associé à un hydrothermalisme poussé et des roches de la croûte océanique font de cette marge volcanique un endroit à priori propice à l'exploration de l' H_2 . Des roches exclusivement continentales dans les rifts éthiopien et kenyan permettent de mieux apprécier les différences de potentiels H_2 entre océanique et continentale.

Cette grande zone d'étude offre de nombreux sites à explorer (Figure 20), ainsi afin de maximiser le travail de terrain et ne pas s'éloigner du cœur du sujet, à savoir les axes d'accrétions, une présélection a dû être effectuée. Tout d'abord, les potentiels sites devaient se trouver dans l'un des grands axes d'ouverture : au plus proche de la dorsale océanique Aden-Tadjourah et sa prolongation sur l'axe Asal-Ghoubbet ; ceux dans la prolongation de l'ouverture d'axe Mer Rouge sur les chaînes axiales ; dans l'axe du rift Éthiopien (MER). Ensuite, des signes d'activités volcaniques, sismiques, géothermales ou hydrothermales devaient être référencés. Pour cela, une étude bibliographique et cartographique a été menée au préalable. Les zones ciblées étaient liées à la présence de fumerolles, d'une altération minérale avancée, des précipitations carbonatées et soufrées, des sources chaudes, des failles actives, à proximité de volcans. Ce grand système actif évolue continuellement, une fois sur le terrain de nouveaux sites non référencés ont pu être échantillonnés avec l'aide des géologues locaux. Cependant, l'inaccessibilité de certains sites a limité le travail d'échantillonnage. In fine, ce sont 58 sites qui ont pu être échantillonnés à travers la République de Djibouti et l'Éthiopie (Figure 20). La première mission à Djibouti s'est faite en collaboration avec l'ODDEG (Office Djiboutien de Développement de l'Énergie Géothermique) et la présence de Jacques Varet et Alain Person (SU). La seconde, en Éthiopie, a été réalisée avec la présence de Dereje Ayalew de l'université d'Addis Abeba et ponctuellement pour la zone de Tulu Moye, Jacques Varet.

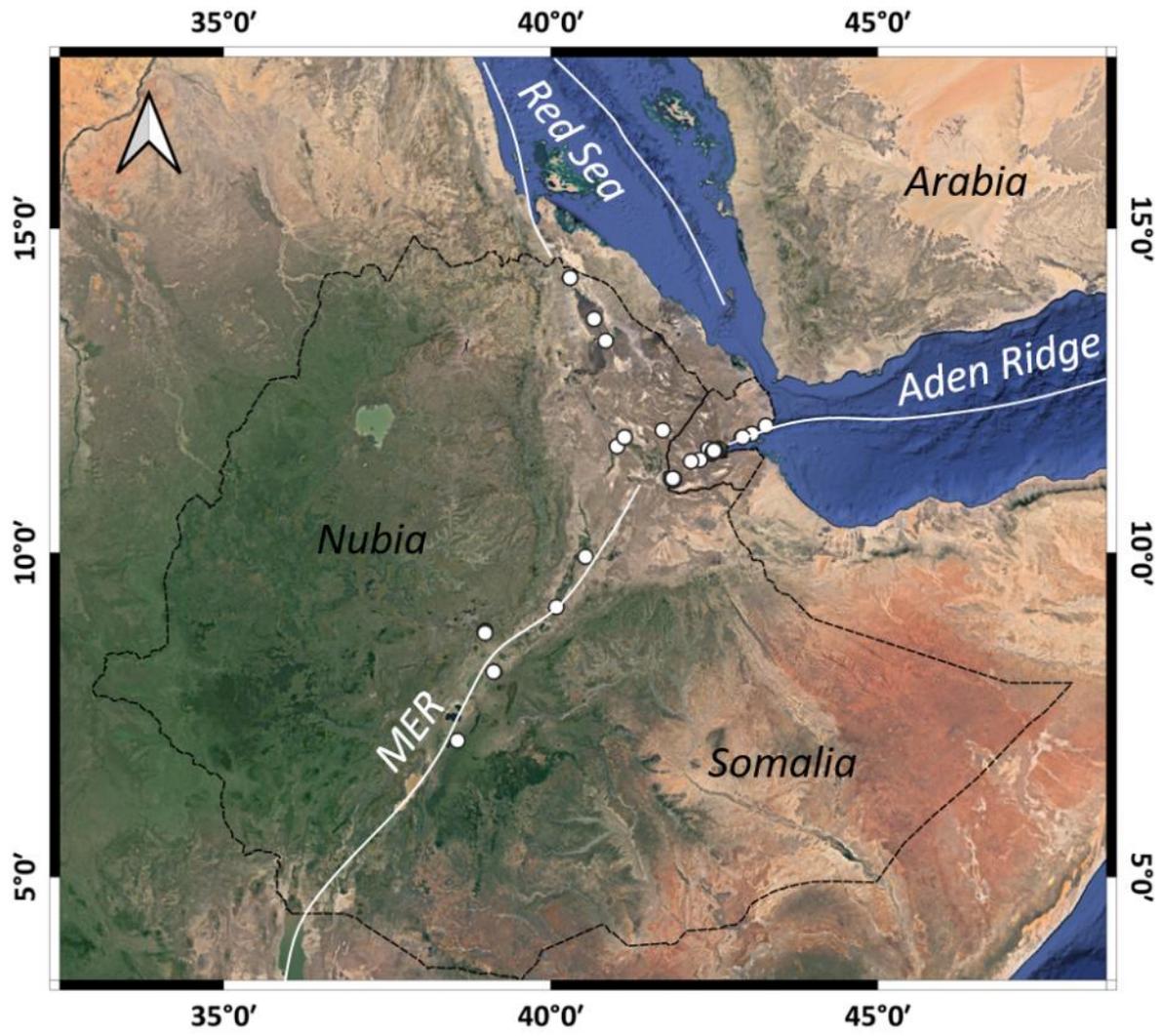


Figure 20 - Carte des 3 grands axes de la branche est du rift Est-africain (EARS) et sites échantillonnés lors des campagnes de terrain de 2019 et 2020

3.1. République de Djibouti

La République de Djibouti se situe au cœur de la Dépression Afar et présente une géologie et une activité géodynamique guidée selon l'activité de la ride d'Aden. Longeant les côtes de Djibouti à proximité de Tadjoura, cette ride émerge au niveau du rift Asal-Ghoubbet. Trois grands grabens, également de direction N130° (Le Dain et al., 1978) à remplissage Quaternaire sont observés en se dirigeant vers le sud-ouest selon l'axe Aden : Gaggade, Hanle et Goba'ad (Figure 21). Cette géométrie permet une activité géothermale et hydrothermale intense dans le pays.

Les terrains affectés sont les rhyolites des Mablal d'âge Miocène moyen à supérieur (14 à 10 Ma) au Nord ; les basaltes du Dahla d'âge Mio-Pliocène (8 à 6 Ma) affleurant sur les rhyolites précédentes au Nord et au Sud dans la zone d'Ali Sabieh ; les basaltes de la série Stratoïde de l'Afar d'âge Plio-Pleistocène (4 à 1 Ma) recouvrant une grande majorité du pays, les grands grabens se trouvent dans cette formation ; les basaltes du Golfe formant les unités supérieures de la formation précédente (3 à 1 Ma), se trouvant le long du golfe de Tadjoura ; les basaltes des séries axiales du dernier million d'année formant notamment le cœur du rift Asal-Ghoubbet (Gasse et al., 1983; Varet, 1978).

L'élément marquant de cette zone est la proximité de la côte aux segments d'accrétions de la ride du Golfe d'Aden. D'Obock à Tadjoura, de nombreuses sources chaudes remontent à la faveur de failles normales ENE-WSW (Awaleh et al., 2015b). Le principal objet d'étude est le rift Asal-Ghoubbet, connecté à la ride d'Aden par une faille transformante (Barberi and Varet, 1977; Tapponier and Varet, 1974). De nombreux sites ont été mesurés dans ce dernier (Figure 22), dans l'axe ainsi que sur les marges. Ce rift, formé de basaltes océaniques (transitionnels à tholéitiques) est très actif. En 1978, l'éruption du volcan bouclier de l'Ardoukoba a lieu dans l'axe du rift (Demange et al., 1980), suivis depuis les années 1990 et le début des années 2000 de nombreux petits événements d'intrusions magmatiques (Varet, 2014). Des marqueurs en surfaces sont visibles comme des fumerolles ou encore des basaltes intensément altérés. Cette zone est le cœur de la recherche d'une ressource géothermale pour le pays. De nombreux puits (11) y ont été forés depuis 1975, les températures en fond de puits atteignent les 350°C. De l'eau de mer circule à travers le rift depuis le Golfe d'Aden vers le Lac Asal, marqué par des résurgences d'eaux chaudes sur la bordure sud-est du lac (Sanjuan et al., 1990).

Les trois autres grabens, parallèles au rift d'Asal, ont également fait l'objet d'études géothermales. Deux puits en 1987-1988 dans le graben de Hanle avec des températures maximales à 124°C à 2020 m de profondeur (Zan et al., 1990) à proximité du site hydrothermal à fumerolles de Garabbayis (Houmed et al., 2012). Séparé par le massif rhyolitique du Bab'Alou, le graben de Gaggade présente des fumerolles sur sa bordure sud-ouest.

Enfin, la dernière zone d'intérêt, sur cette mission, est le graben de Goba'ad à l'extrémité sud-est du pays et plus précisément le lac Abhé. La continuité côté éthiopien est le graben de Tendaho. Ces deux grabens sont séparés par le volcan Dama Ale, source de chaleur de la zone. Ce dernier forme la jonction entre les 3 grands axes du système, à savoir la ride d'Aden, la Mer Rouge et le rift Éthiopien. Le lac Abhe, lieu de frontière entre Djibouti et l'Éthiopie, est sursalé et possède un pH de 10 (Dekov et al., 2014). L'intense activité hydrothermale est matérialisée en surface par de grands alignements de cheminées de travertin, selon les failles. Ces cheminées sont considérées comme ayant été formées, par précipitation d'eaux riches en CO₂ pendant des épisodes de fluctuations du niveau d'eau du lac (Dekov et al., 2014; Houssein et al., 2014). Le rôle de l'H₂ et la similitude avec les fumeurs des MOR ou les pinacles de la Nouvelle Calédonie n'a pas encore été étudié, mais était un des indices qui a motivé l'acquisition de données autour de ce lac sur une intuition d'Alain Person. On observe des sources chaudes ainsi que des fumerolles, respectivement à la base et au sommet de certaines cheminées (Awaleh et al., 2015a). Les données des gaz de terrains sont disponibles dans le tableau 1 et de laboratoire dans le tableau 2.

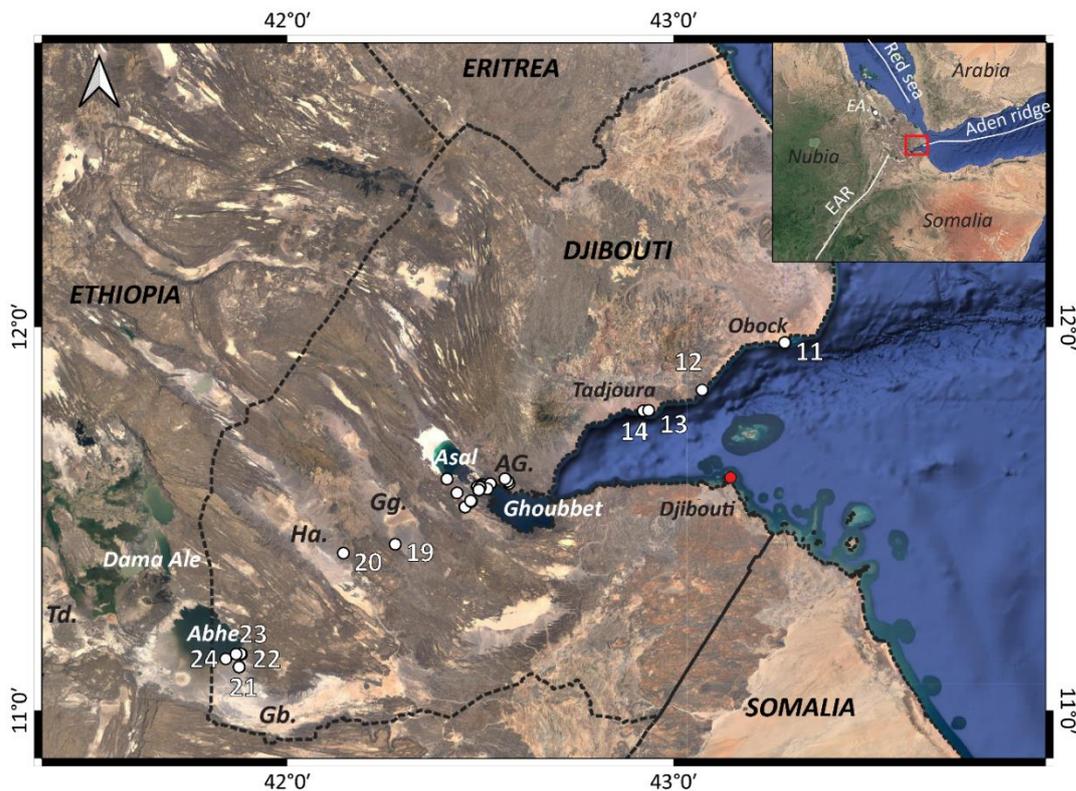


Figure 21 - Sites échantillonnés lors de la campagne de 2019 en République de Djibouti. AG : Asal-Ghoubbet ; Gg : Gaggade ; Ha : Hanlé ; Gb : Goba'ad ; Td : Tendaho

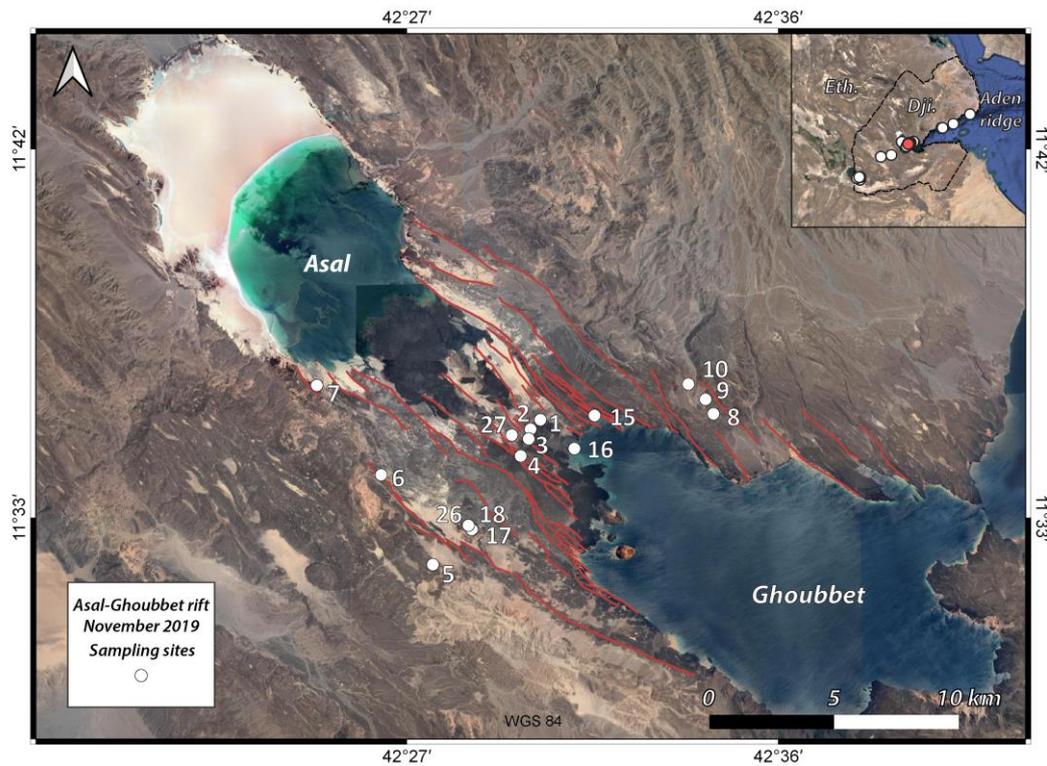


Figure 21 - Sites d'échantillonnages dans le rift Asal-Ghoubbet lors de la campagne de Novembre 2019

Sites 1 & 2 :

Ces deux premiers sites sont situés dans l'axe du rift d'Asal, dans la caldeira de Fiale. Ces sites correspondent également aux puits géothermaux Fiale 2 et Fiale 1 (Figure 22) (puits dont les cuttings ont fait l'objet d'une étude plus poussée Chapitre 4.2). Avec une valeur maximale en H₂ de 70 ppm. Nous n'avons pas d'information pour conclure s'il s'agit d'oxydation du casing ou de fuites d'un H₂ plus profond facilitées par la présence du forage.



Figure 22 - Photos des sites géothermaux de Fiale 2 (gauche ; Isabelle Moretti et Daher préparant la mesure) et Fiale 1 (droite)

Sites 3 & 4 :

Situés dans l'axe du rift d'Asal, le site 3 dans le lac de lave à proximité de la caldeira de Fiale et le site 4 sur le haut d'une faille majeure au sud-ouest de la caldeira (Figure 23). Ces deux sites présentent des fumerolles respectivement dans une fracture ouverte NW-SE dans des basaltes porphyriques à plagioclases ; et dans une zone d'altération hydrothermale au contact entre deux formations basaltiques à plagioclases. La température des fumerolles atteint 90°C sur le site 3 et 96°C sur le site 4. Un monitoring des gaz a été effectué sur ces sites avec un transect le long de la fissure ouverte du site 3 ; et un transect ainsi que des mesures à intervalles réguliers sur 3 jours pour le site 4. Les mesures en H₂ vont jusqu'à 195 ppm pour le site 3 et > 1000 ppm pour le site 4. L'analyse isotopique sur le CO₂ en GC-MS donne $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -3,853 \text{ ‰}$.



Figure 23 - Photos de terrain des sites 3 (gauche ; fracture ouverte) et 4 (droite ; argiles hydrothermales et fumerolles)

Sites 5 & 6 :

Ces deux sites (Figure 24) se trouvent sur la marge externe sud du rift d'Asal-Ghoubbet, dans une zone de smectite hydrothermale entre des rhyolites et des basaltes. Les fumerolles étaient actives et chaudes, plus de 80°C mais quasiment aucun hydrogène n'a été trouvé au moment de notre passage. Le maximum d'H₂ est de 4 ppm.



Figure 24 - Photos de terrain des sites 5 (gauche ; Isabelle Moretti sur le site) et 6 (droite ; Daher perçant le trou enfin de réaliser la mesure)

Site 7 :

Ce site est une source chaude ($>77^{\circ}\text{C}$) sur la bordure sud-est du lac Asal. Cette source émerge (Figure 25) le long d'une des failles majeures NW-SE du rift d'Asal. Elle circule à travers des basaltes porphyriques à plagioclases et des hyaloclastites. Des stromatolites aragonitiques sont présentes sur les parois. Dû au faible bullage, aucune mesure d' H_2 n'a pu être effectuée. De l'eau a été prélevé, les résultats sont disponibles dans le tableau 3.



Figure 25 - Photos de terrain de la source chaude de Korili. A droite la zone de résurgence et à gauche le canal vers le lac Asal bordé de hyaloclastites et stromatolites (Isabelle Moretti et Alain Person en fond)

Sites 8 & 9 & 10 :

Situés au nord de la baie de Ghoubbet dans les basaltes du Golfe, les sites 8 et 9 présentent une activité hydrothermale intense avec sols altérés et des fumerolles entre 92°C et 100°C (Figure 26). Certaines fractures sont silicifiées. Des constructions Afar de captage des eaux par condensation de la vapeur se

trouvent sur certaines fumerolles. Le maximum d'H₂ mesuré est de 27 ppm mais la mesure a dû être stoppée en raison d'une arrivée d'eau quasi-instantanée dans le système. Ces problèmes de venues d'eau pourraient être résolues à l'aide d'un système de séparation de phase par dégazage dans un accumulateur. Le site 10 se trouve sur une grande faille normale affectant la terrasse d'un oued, les valeurs en H₂ sont nulles.



Figure 26 - Photos de terrain des sites 8 (gauche ; Alain Person et moi-même à côté d'un dôme de condensation Afar), 9 (centre ; fumerolles) et 10 (droite)

Sites 11, 12, 13 & 14 :

Ces sites (Figure 27) sont ceux qui longent au plus proche la ride d'Aden, en effet, ils représentent respectivement les sites d'Obock, Roueli et Tadjoura (13 et 14). A ce niveau la dorsale est très proche de la côte comme il peut être vu Figure 21 et nous pensions que cela pouvait être propice à des émanations. Les deux premiers sont des sources chaudes mais aucune trace de bullage n'a été observée. Ces sources émergent à la faveur de failles E-W dans les basaltes du golfe. Des paléo-dépôt hydrothermaux sont observés sur les parois de ces failles.

Les deux sites suivants, également dans les basaltes du golfe sont sur des croisements de failles E-W et NE-SW. Aucun H₂ n'a été mesuré sur ces sites mais nulle part les conditions d'échantillonnage n'ont été bonnes. Il est à noter que des plongeurs nous ont parlé de bullages en mer. Il aurait fallu des équipements adéquates, louer un bateau, voire prendre des plongeurs professionnels pour explorer cette piste. L'analyse des eaux hydrothermales du site 11 sont visibles sur le tableau 3.



Figure 27 - Photos de terrain des sites 11 (haut gauche ; Obock), 12 (haute droite ; Isabelle Moretti et Jacques Varet dans les sources chaudes de Roueli), 13 (bas gauche ; Tadjourah) et 14 (bas droite ; avec Isabelle Moretti, Balar et moi même)

Sites 15 & 16 :

Ces sites (Figure 28) sont dans les basaltes de la série d'Asal dit du petit rift, à proximité de la côte où d'autres bullages, assez proches de la surface ceux-là, auraient été aperçus par des plongeurs. Ces basaltes sont densément faillés. Aucune trace d'hydrothermalisme n'a été observé à terre sur ces sites, seulement des traces de carbonates dans les fractures. Les mesures en H_2 sont presque nulles.

Le site 15, dans la baie de Ghoubbet, se trouve sur une grande faille normale de direction NW-SE. Les nombreux éboulis ne nous ont pas permis d'accéder à d'autres sites au pied de ces grandes failles. Le site 16 se trouve sur la baie des requins, un cratère d'explosion phréato-magmatique dans l'axe du rift. Les émissions de lave tardive du rift ont masqué une partie de l'intérieur du cratère. Aucune trace d'hydrothermalisme n'est observée. A nouveau l'appel à des plongeurs pourrait être une solution.



Figure 28 - Photos de terrain des sites 15 (gauche) et 16 (droite ; Baie des requins)

Sites 17 & 18 :

Sur le site géothermal de Gale le Koma, sur la marge externe sud-ouest du rift d'Asal, les sites 17 et 18 correspondent respectivement aux puits géothermaux Asal1 (1975) et Asal3 (1986) (Figure 29). De petits transects ont été réalisés autour de ces puits afin d'observer les variations en H₂. Ainsi, on remarque une croissance des concentrations en H₂ et CO en se rapprochant des puits. Les valeurs atteignent 260 ppm pour l'H₂ et 13 ppm pour le CO. Différentes hypothèses peuvent être émises comme un effet d'oxydation du casing ou encore une fuite d'un réservoir profond.



Figure 29 - Photos de terrain des sites 17 (gauche ; puits Asal 1) et 18 (droite ; Daher à côté du puits Asal 3)

Sites 19 & 20 :

Ces sites sont extérieurs au rift d'Asal et se situent sur les bordures des grabens centraux de Gaggadé et Hanlé, sur des grandes failles normales NW-SE, séparant les basaltes Stratoïdes du remplissage Quaternaire. Le premier, Dirdir, est un site hydrothermal où des fumerolles à plus de 99°C sont observées (Figure 30). Des champignons hydrothermaux ont été prélevés autour de ce site. Les rapides venues d'eau lors des mesures nous ont obligées à stopper rapidement les mesures alors que le contenu en H₂ était déjà de 52 ppm et croissait rapidement.

Le site 20, dans le graben de Hanlé, n'est autre qu'un niveau de travertin dans un niveau sédimentaire lacustre formé lors de l'extension maximale du lac à l'Holocène.



Figure 30 - Photos de terrain des sites 19 (gauche ; Jacques Varet sur les concrétions hydrothermales de Dirdir) et 20 (droite ; Isabelle Moretti et Jacques Varet sur les travertins du site de Hanlé)

Sites 21, 22, 23, 24 & 25 :

L'ensemble de ces sites se trouvent dans le dernier graben, visité lors de cette mission, le bassin de Goba'ad et notamment le lac Abhé. Comme sur le site précédent, le lac Abhé est marqué par de nombreux travertins cette fois sous forme de grandes cheminées alignées selon des fractures (Figure 31) de direction NW-SE, WNW-ESE, E-W et WSW-ESE. Ces cheminées se sont formées par hydrothermalismes par précipitation d'eaux riches en CO_2 . Sous lacustres, elles se sont formées lorsque la hauteur d'eau était maximale à l'Holocène. Une fumerolle est visible au sommet de la cheminée 21 et une source chaude (95°C) ressort à sa base. Les mesures d' H_2 ont été faites à même les parois de la cheminée. Etant une roche extrêmement poreuse, de nombreuses circulations d'air ont lieu. Les mesures atteignent les 138 ppm d' H_2 , la question d'une concentration induite lors de la perforation peut se poser. Le site 22 est très similaire mais aucune fumerolle n'est observée au sommet. Une rapide venue d'eau a stoppé les mesures.

Les sites 23 et 24 sont similaires mais la dernière est la plus proche de la limite du lac. Les sources chaudes (97°C pour 23 et 96-99°C pour 24) aux pieds de ces cheminées présentent des bullages (Figure 31), donc des venues de gaz. Aucune mesure de gaz n'a pu être effectuée sur ces sites en raison des venues d'eau et le matériel pas encore adapté (fontes des bouteilles dans les sources chaudes) pour ces cas lors de cette première mission. Des prélèvements de gaz ont été effectués, les résultats sont disponibles dans le tableau 2. Des prélèvements d'eaux ont été effectués sur ces sites (Tableau 3). Pour le site 23, l'isotopie du carbone donne $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -25,072\text{‰}$ et $-24,906\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -6,181\text{‰}$ et $-5,787\text{‰}$ (‰VPDB), ce qui donne des températures d'équilibre autour de 400°C de type abiotique magmatique. Le site 25 correspond à un prélèvement de sol dans des évaporites riches en sulfures du lac.



Figure 31 - Photos de terrain des sites 21 (haut gauche ; cheminées avec émanations de gaz au sommet), 22 (haut centre ; source chaude et alignement de travertins), 23 (haut droite ; source chaude avec bullage ; Moi lors du prélèvement d'eau), 24 (bas gauche) et 25 (bas droite)

Sites 26 & 27 :

Ces derniers sites sur Djibouti sont à nouveau dans le rift d'Asal et correspondent à des puits géothermaux. Le premier, le site 26, correspond au puits Asal 6 (Figure 32), sur la marge externe sud-ouest dans la zone de Gale le Koma à côté des puits A1 et A3 précédemment mesurés. Le site 27, dans la zone axiale du rift, à proximité de la caldeira de Fiale, correspond au puits Asal 5, et se situe entre les sites hydrothermaux 3 et 4 où les concentrations en H_2 sont prometteuses. Pour Asal 6, en surface la concentration en H_2 et CO augmente en se rapprochant du forage, de la même manière que pour les puits voisins précédents. Pour Asal 5 dans l'axe, aucun H_2 n'est mesuré.



Figure 32 - Photos de terrain des sites 26 (gauche ; puits Asal 6) et 27 (droite ; puits Asal 5)

Tableau 1 : Analyses de gaz (BIOGAS 5000) et de températures sur les sites étudiés à Djibouti

Site	Latitude	Longitude	Type	T (°C)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)	Balance (%)
1	11°35'23.86"	42°30'14.11"	P		0,0	0,1	19,4	68	2,32	1	80,49
2	11°35'9.98"	42°29'59.66"	P		0,0	0	19	20	< LQ	1	81,0
3	11°34'55.72"	42°29'57.02"	F	91	0,0	0,8	19,4	20	< LQ	1	79,8
3			F	86	0,0	4,4	18,6	198	< LQ	1	76,98
3			F		0,0	0,7	20,1	4	< LQ	0	79,2
3			F	90	0,0	0,8	19,5	18	< LQ	1	79,7
3			F		0,0	3,2	19,4	97	< LQ	1	77,39
3			F	82,6	0,0	3,5	19,1	99	< LQ	1	77,39
3			F	89	0,0	4,3	18,9	145	1,55	1	76,79
3			F	75	0,0	4,2	19	113	< LQ	1	76,79
3			F		0,0	2	19,4	44	< LQ	1	78,6
3			F		0,0	1,6	19,5	35	< LQ	1	78,9
4	11°34'31.01"	42°29'45.11"	F		0,0	5,2	19,1	703	2,97	1	75,63
4			F		0,0	5,4	19,3	550	4,5	1	75,24
4			F		0,0	5,8	19	636	1,64	1	75,14
4			F		0,0	5,2	18,9	715	0,85	1	75,83
4			F		0,0	3,8	19,6	460	1,4	0	76,55
4			F		0,0	5,4	18,9	754	0,46	1	75,62
4			F		0,0	4,3	19,1	696	0,04	1	76,53
4			F	96	0,0	4,2	19,9	400	2	3	75,86
4			F		0,0	3,7	19,5	507	2,93	1	76,75
4			F		0,0	3	19,6	369	7	1	77,36
4			F		0,0	3,3	19,6	405	0,95	1	77,06

Tableau 1 (suite) : Analyses de gaz (BIOGAS 5000) et de températures sur les sites étudiés à Djibouti

Site	Latitude	Longitude	Type	T (°C)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)	Balance (%)
4			F		0,0	4,7	19,3	607	1,93	1	75,94
4			F		0,0	4,7	19,3	602	0,98	1	75,94
4			F		0,0	5,1	19,3	666	3,34	1	75,53
5	11°31'51.13"	42°27'37.61"	S	81	0,0	0,4	20	0	0	1	79,6
5			S	81	0,0	0,6	19,8	3	<LQ	1	79,6
5			S	81	0,0	0,4	19,9	0	0	1	79,7
5			S	81	0,0	1,1	19,9	3	<LQ	0	79,0
6	11°34'2.87"	42°26'22.43"	F		0,0	0,0	20	0	0	0	80,0
6			F		0,0	0,1	20	0	0	1	79,9
8	11°35'32.31"	42°34'25.79"	S	100,3	0,0	0,1	20	5	<LQ	1	79,9
8			S	100,3	0,0	0,5	19,5	13	<LQ	1	80,0
8			S	100,3	0,0	0,1	19,5	27	<LQ	1	80,4
9	11°35'53.66"	42°34'14.20"	F	92	0,0	0,2	20	4	<LQ	1	79,8
9			F	96	0,0	0,9	19,8	4	<LQ	1	79,3
9			F	99	0,0	0,0	20	0	0	0	80,0
10	11°36'16.01"	42°33'49.31"	S	44	0,0	0,1	20,1	3	<LQ	0	79,8
10			S		0,0	0,4	19,9	2	<LQ	1	79,7
10			S		0,0	0,8	19,8	1	<LQ	1	79,4
15	11°35'29.98"	42°31'32.88"	S		0,0	0,0	20	7	<LQ	1	80,0
15			S		0,0	0,0	19,9	0	0	1	80,1
15			S		0,0	0,0	20	0	0	1	80,0
15			S		0,0	0,0	20	0	0	1	80,0

Tableau 1 (suite) : Analyses de gaz (BIOGAS 5000) et de températures sur les sites étudiés à Djibouti

Site	Latitude	Longitude	Type	T (°C)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)	Balance (%)
17	11°32'43.16"	42°28'35.35"	P		0,0	0,2	20,4	72	13,28	4	79,39
17			P		0,0	0	20,5	19	<LQ	0	79,5
17			P		0,0	0	19,7	32	1,68	1	80,3
17			P		0,0	0,1	19,7	17	3,83	1	80,2
18	11°32'43.21"	42°28'34.10"	P		0,0	0,1	20,4	261	9,39	1	79,47
18			P		0,0	0,1	20,4	210	10,9	1	79,48
18			P		0,0	0,1	20,6	22	<LQ	0	79,3
18			P		0,0	0,1	19,7	96	6,04	1	80,19
18			P		0,0	0,1	19,5	61	1,39	1	80,39
18			P		0,0	0,5	19,1	177	11,23	2	80,38
19	11° 26'2.00"	42°16'46.00"	F	99,0	0,0	0,1	19,6	52	<LQ	1	80,29
21	11° 6'49.80"	41°52'30.10"	S		0,0	0	19,2	5	<LQ	1	80,8
21			S		0,0	0	19	5	<LQ	1	81,0
21			S		0,0	0	19	138	4	1	80,99
21			S		0,0	0	19	8	<LQ	1	81,0
21			S		0,0	0,1	20	57	6	1	79,89
22	11° 8'51.00"	41°52'52.00"	S	95,5	0,0	0	19,7	7	3	1	80,3
22			S		0,0	0,5	18,5	4	<LQ	1	81,0
22			S		0,0	0	19,4	3	<LQ	1	80,6
26	11°32'48.74"	42°28'29.22"	P		0,0	0,2	19,7	112	2,88	1	80,1
26			P		0,0	0,3	19,6	122	4,78	1	80,1
26			P		0,0	0	19,8	16	<LQ	0	80,2
27	11°35'1.20"	42°29'32.28"	P		0,0	0,1	20,7	0	0	0	79,2
27			P		0,0	0,1	20,6	0	0	0	79,3

Tableau 2 : Analyses des échantillons (GC) sur les sites étudiés à Djibouti

Site	Type	He	H ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂ + Ar	N ₂	C ₂	C ₃
3	F	0,0	0,0	0,0	0,04	20,79	79,41	0,0	0,0
3	F	0,0	0,0	0,0	0,06	19,79	77,31	0,0	0,0
4	F	0,0	0,0	0,0	0,3	21,19	79,95	0,0	0,0
4	F	0,0	0,06	0,0	5,24	19,89	74,99	0,0	0,0
8	S	0,0	0,02	0,01	1,51	20,63	78,73	0,0	0,0
9	F	0,0	0,0	0,01	2,68	21,55	78,83	0,0	0,0
18	S	0,02	0,0	0,0	0,09	23,22	87,35	0,0	0,0
19	F	0,0	0,06	0,28	7,78	20,4	74,22	0,0016	0,0005
19	F	0,0	0,03	0,01	0,79	20,02	76,76	0,0	0,0
21	S	0,0	0,0	0,0	0,06	20,74	79,49	0,0	0,0
23	B	0,01	0,01	0,73	0,76	12,42	84,23	0,007	0,0022
24	B	0,0	0,02	0,09	0,48	19,93	78,61	0,0004	0,0003

Tableau 3 : Analyses des eaux et de températures sur les sites étudiés à Djibouti

Site	Latitude	Longitude	T (°C)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	Li (mg/L)	Br (mg/L)	Al (ppb)	Ni (ppb)	Sr (ppb)
7	11°36'14.07"	42°24'48.59"	77	9399	425	3419	378	11881	0,293	241	23,5	2,19	76	130000	47	35000
7			56,4	15393	818	5737	532	11373	0,42	413	41	3,9	131	190000	89	59000
11	11°57'33.98"	43°17'17.08"	52	10812	466	765	1130	4588	0,856	381	126	0,75	57	50000	<LQ	11700
11			56	9882	655	1018	865	6142	0,89	387	134	1,23	53	140000	66	14600
21	11° 6'49.80"	41°52'30.10"	95	576	15,9	187	0,32	563	0,63	315	<LQ	0,145	3,4	257000	90	1490
22	11° 8'51.00"	41°52'52.00"	95,5	1102	29	255	0,22	895	0,663	328	<LQ	0,297	5,8	260000	102	2070
23	11° 8'54.00"	41°52'44.00"	97	990	33	246	0,61	1191	0,88	317	20,3	0,314	5,4	270000	107	1660
24	11° 8'46.00"	41°50'26.00"	98	1334	35	293	0,326	2161	0,512	326	<LQ	<LQ	7,5	210000	93	2780

3.2. Ethiopie

L'Éthiopie s'ouvre selon deux grands axes : la Mer rouge en NE-SW et le rift Éthiopien (MER) en NNW-SSE. Ces deux axes se rencontrent au niveau de la discontinuité de Tendaho, également zone de rencontre avec l'axe d'ouverture d'Aden. Cette structure à trois axes d'ouverture forme la Dépression Afar, mais le rift éthiopien se poursuit plus au sud. Deux grandes différences géologiques et structurales sont à noter : les axes Mer Rouge et Aden au nord s'ouvrent plus vite que le MER, avec respectivement une extension entre 15 et 20 mm/an contre 2 mm/an (Beyene and Abdelsalam, 2005; McClusky et al., 2010; Pan et al., 2002). Ces différences d'ouverture se matérialisent en surface par de l'accrétion de croûte type magmatique tenadant vers la croûte océanique dans les axes Mer Rouge et Aden (chaîne volcanique axiale), de la croûte continentale dans le MER (Barberi et al., 1972b) et le Moho plus proche de la surface au Nord sous la dépression que dans le MER (Makris and Ginzburg, 1987).

Les chaînes volcaniques axiales du Erta Ale, Tat Ali, Alayta, Manda Hararo, Manda Inakir et Asal (Figure 33), reliées entre elles par failles transformantes, composaient de basaltes transitionnels à tholéiitiques, forment la croûte océanique dans la Dépression (Barberi et al., 1972b; Barberi and Varet, 1977, 1970; Varet, 2018). Au contraire, dans la croûte continentale, les centres volcaniques actifs du MER, sont composés de rhyolites, d'ignimbrites et d'obsidiennes (Di Paola, 1972, 1971; Mohr, 1992). Ces centres volcaniques sont grandement affectés par la ceinture de failles de Wonji (Mohr, 1967). Ce sont des segments de failles internes en-échelon dextre qui permettent d'accommoder la contrainte en décrochement et en extension des bordures du MER (Agostini et al., 2011). La grande rivière Awash suit et alimente les terres du MER jusqu'au graben de Tendaho et le Dama Ale.

Quel que soit l'axe d'ouverture et la nature de la croûte, de nombreuses manifestations hydrothermales et géothermales sont observées en Ethiopie. En effet, on y trouve des sources chaudes, des fumerolles, et des altérations hydrothermales avancées (Omenda, 2009; Pürschel et al., 2013).

C'est ainsi que depuis 1969, un programme géothermique à long terme a pris place en Ethiopie (Omenda, 2009). De nombreuses provinces géothermales ont été identifiées (Teklemariam, 2006) (Figure 33), et deux d'entre elles ont été forées : Aluto-Langano, aujourd'hui en production, où 8 puits ont été forés (< 2500m) entre 1981 et 1985 et ont atteint des températures de 350 °C (Gebregzabher, 1986; Hochstein et al., 2017; Pürschel et al., 2013) ; le graben de Tendaho où 6 puits (3 profonds < 2100m et 3 superficiels < 500m) ont été forés dans les années 80 à 90 pour un maximum de température à 260°C (Battistelli et al., 2002; Didana et al., 2015).

D'autres sites ont fait l'objet d'étude de préfaisabilité ou sont en voie d'exploration :

- Tulu Moye dans une grande caldeira recoupée par les failles de Wonji, dont les forages d'exploration sont en cours (Darge et al., 2019; Greenfield et al., 2019; Gudbrandsson et al., 2020; Varet and Birba, 2018) ;
- la zone Dofan-Fantale, deux volcans composaient de laves intermédiaires à siliceuses couverts d'ignimbrites et rhyolites (Pürschel et al., 2013) ;
- Abaya, zone de transition entre le rift sud et centra, l'escarpement du rift y est moins marqué, et les volcans rhyolitiques et trachytiques sont omniprésents ainsi que les fumerolles et sources chaudes (Minissale et al., 2017) ;
- Corbetti, un volcan siliceux actif du rift central, dont la caldeira dépasse les 10km (Di Paola, 1971; Lavayssière et al., 2019; Teklemariam, 2006) ;
- Boku, un complexe volcanique rhyolitique ayant formé une caldeira où de nombreuses fumerolles ainsi que quelques coulées basaltiques sont visibles (Abiye and Haile, 2008; Haile et al., 2002; Tadesse et al., 2019).
- Enfin, le site de Dallol, au nord-ouest de la chaîne du Erta Ale sur l'axe Mer Rouge à la frontière avec l'Erythrée, est situé sous le niveau de la mer. Les éruptions phréatiques successives ont conduit à la formation d'un environnement unique. C'est une vaste plaine hydrothermale constituée essentiellement d'évaporites, d'oxydes de fer et de sulfures (Cavalazzi et al., 2019; Hagos et al., 2016; López-García et al., 2020). Les nombreuses sources chaudes (30°C - 111°C) atteignent des pH proches de zéro voir négatif (Franzson et al., 2015; Kotopoulou et al., 2019). A cela, s'ajoute un important dégazage où de l'H₂ a été mesuré (Darrah et al., 2013).

Lors de notre campagne de terrain en février 2020, 31 sites ont été échantillonnés, dans la même logique que ceux de Djibouti (Figure 35), les mesures sont disponibles dans le tableau 4.

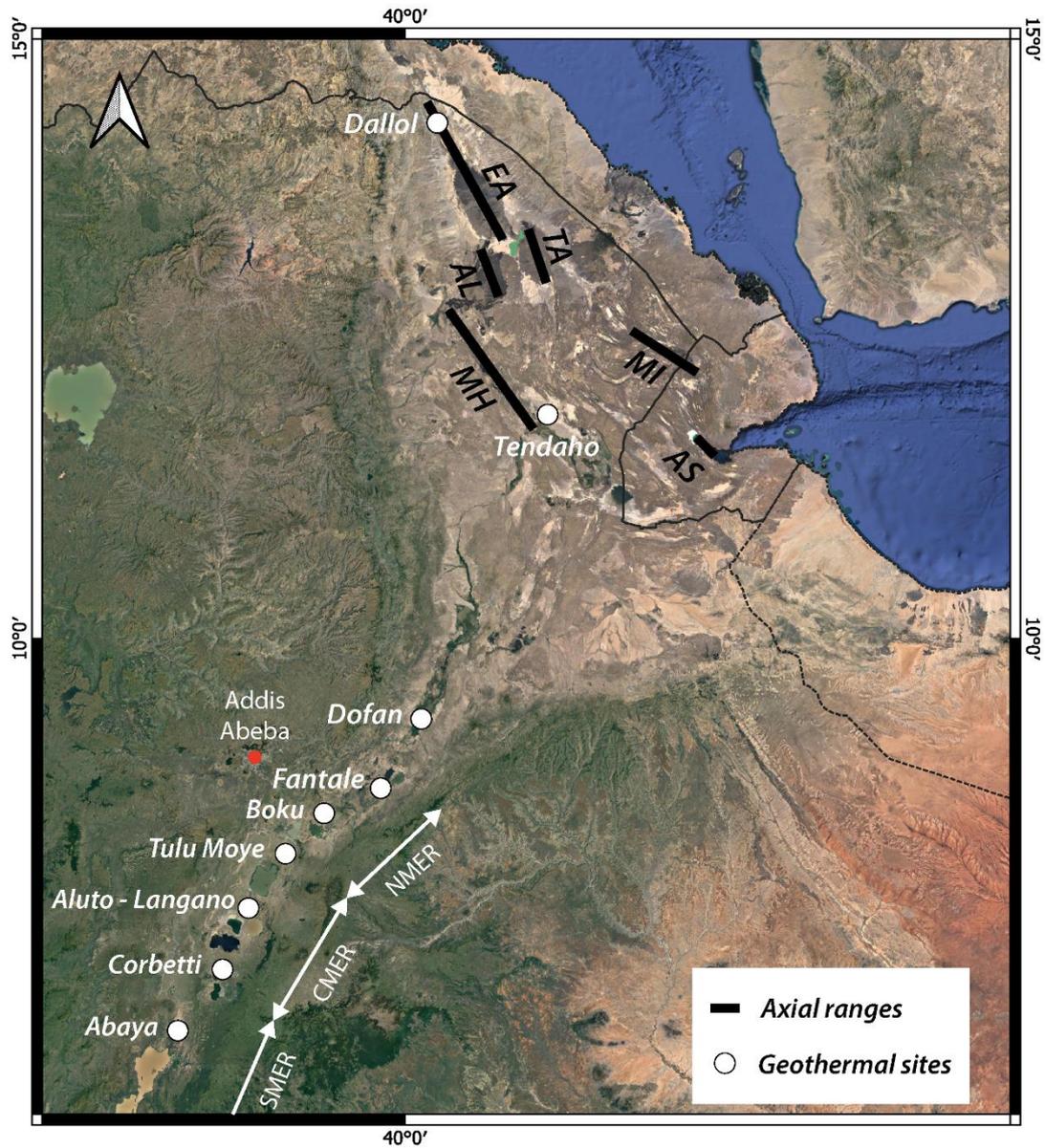


Figure 33 - Carte du rift Est-africain en Ethiopie. Avec les grands sites géothermaux, les chaînes axiales de la dépression Afar et les unités du MER

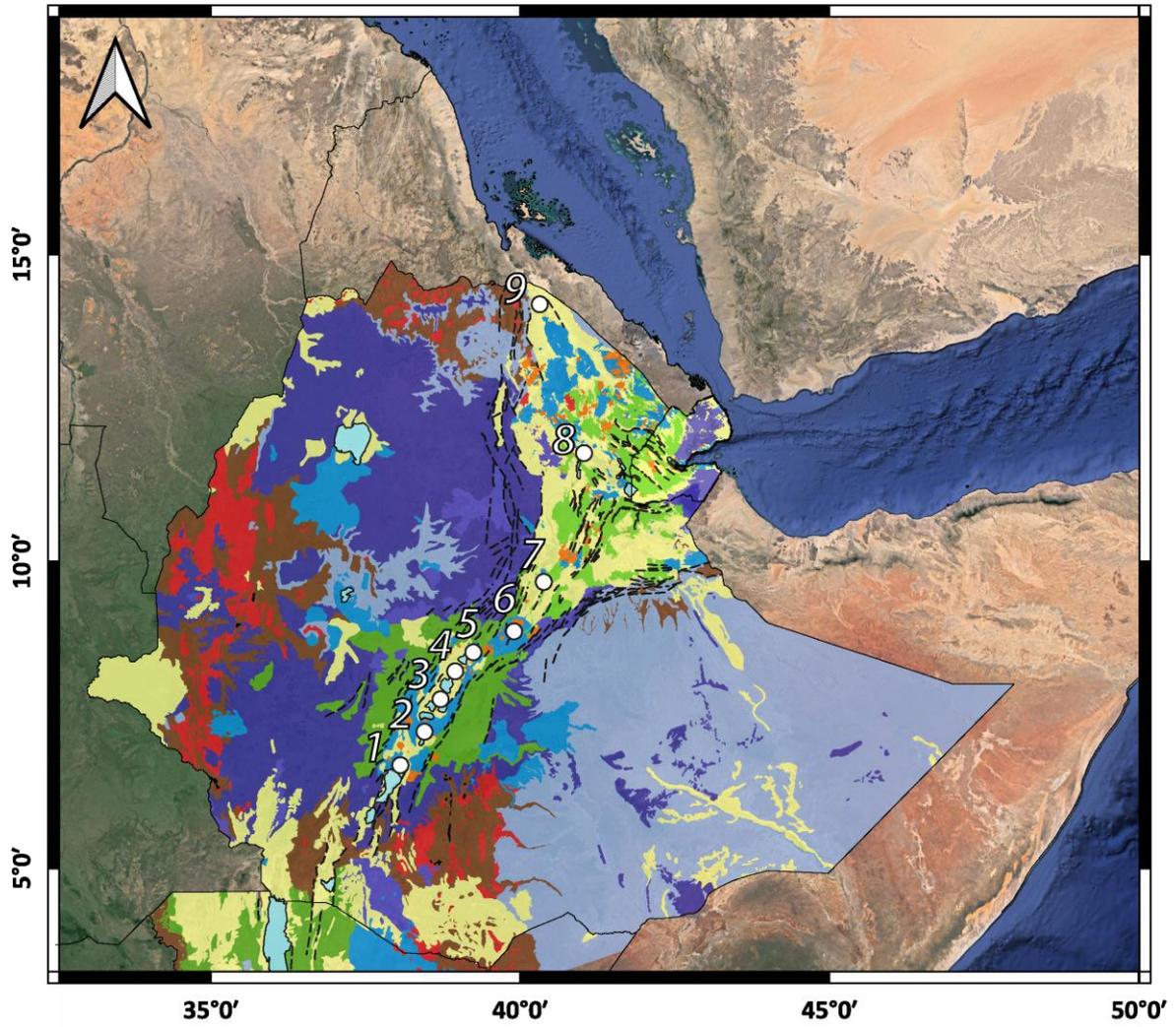


Figure 34 - Carte géologique de l'EARS et identification des zones géothermales à potentielles Ethiopiennes.

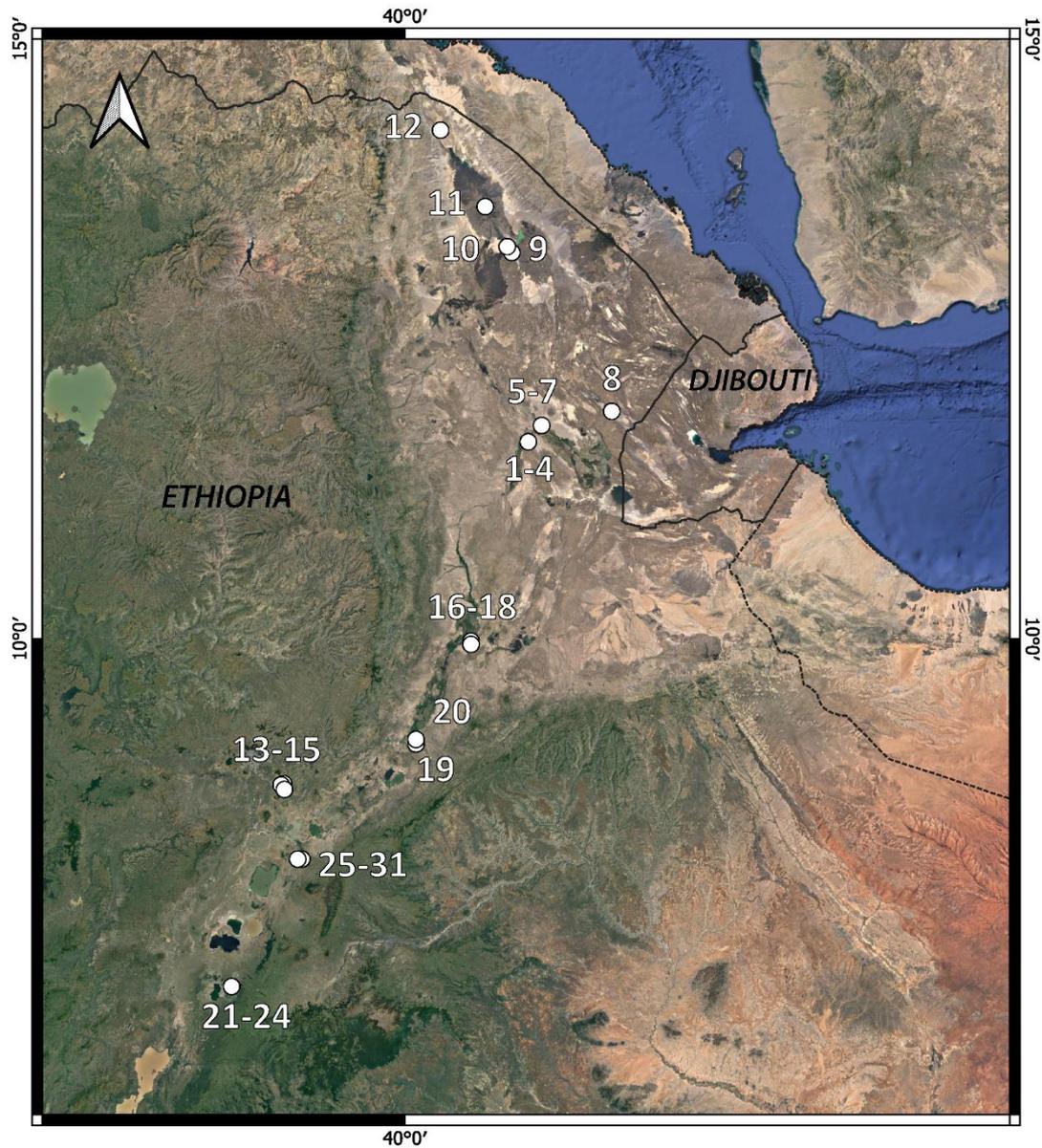


Figure 35 - Sites échantillonnés lors de la campagne de février 2020 en Ethiopie

Sites 1, 2, 3 & 4 :

Ces sites se trouvent dans la continuité du lac Abhé, sur la bordure nord-ouest du graben de Tendaho, dans la province géothermale volcanique d'Allalobad. Ils se situent sur la faille bordière sud-ouest du graben de Tendaho dans les sédiments Quaternaire au contact des basaltes Stratoïdes. De multiples sources chaudes ($T = 87^{\circ}\text{C} - 94^{\circ}\text{C}$; $E_h = -50 \text{ mV}$) et fumerolles sont visibles (Figure 36). Mis à part le site 2 qui est une fumerolle dans une fracture, les 3 autres sont des bullages permettant des mesures à l'aide d'un entonnoir souple d'accumulation. Des sinters siliceux sont omniprésents autour de ces sources. Les difficultés en présence d'eau n'ont pas permis de faire de longues mesures. La forte concentration en CO sur le site 2 peut être un biais induit par la perforation du sol, la valeur de 340

ppm a été obtenue dans les 20 premières secondes puis a chuté brutalement. Les analyses isotopiques en carbone faites sur le site 2 donne $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -9,936\text{‰}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -26,091\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -6,835\text{‰}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -25,208\text{‰}$ (‰VPDB) pour le site 4. Des valeurs de type abiotique volcanique.



Figure 36 - Photos de terrain des sites 1 (gauche ; bullage dans une source chaude), 2 (centre ; fumerolle) et 3-4 (droite ; bullages)

Sites 5, 6 & 7 :

Toujours dans le graben de Tendaho à proximité des sites précédents, ces sites se situent dans la zone hydrothermale de Dubti où des puits géothermaux ont été forés dans les années 90. Les sites 5 et 7 correspondent respectivement aux puits productifs TD5 et TD6 (Figure 37) atteignant 516 et 505 mètres de profondeur pour des températures entre 235 et 270°C (Battistelli et al., 2002; Didana et al., 2015). La stratigraphie indique une première unité sédimentaire en surface qui surmonte les basaltes de la série Stratoïde.

Sur TD5, les mesures ont été faites en sortie du puits où les températures atteignent 98°C. La zone d'émission est marquée par des pulses de gaz, sans cycle identifié. Le site 7, puits TD6, montre des émissions de gaz directement autour des structures du puits où des fractures permettent les remontées de gaz à travers le béton. Dans ces fractures, des dépôts de sulfures sont observés. Egalement sous forme de pulse, les concentrations en H_2 et H_2S augmentent fortement lors de ces derniers passant d'un bruit de fond en H_2 autour de 70 ppm à des valeurs supérieures à 300 ppm. Ces valeurs n'ont pu être ajustées et constituent une valeur basse de l' H_2 car la rapide saturation, en moins d'une minute, de l'appareil en H_2S (> 1000 ppm) ne permettait pas de poursuivre les mesures. De même, la rapide croissance du CO_2 lors du pulse pour atteindre les 37% n'est que la valeur basse de la concentration.

Le site 6 ne correspond pas à un puits mais à des fumerolles (90,6°C) dans deux dépressions côte à côte. Les parois de ces dépressions sont marquées par un empilement d'argiles hydrothermales, rouges-jaunes-blanches, plus ou moins riches en sulfures. Comme sur les sites précédents, les

concentrations en H_2S croissent rapidement. L' H_2 a été mesuré jusqu'à 230 ppm en dehors des différents pulses de gaz observés.



Figure 37 - Photos de terrain des sites 5 (gauche ; Isabelle Moretti lors d'un prélèvement en sortie du puits TD5), 6 (centre ; Fumerolles dans argiles hydrothermales) et 7 (droite ; fumerolles et précipitation de sulfates sur le puits TD6)

Site 8 :

Situé à quelques kilomètres de la frontière avec Djibouti, ce site est une source chaude sur la faille normale NE du graben NW-SE de Dobi (Varet, 1978) (Figure 38). Ce graben est à remplissage Quaternaire dans les basaltes de la série Stratoïde. La mesure a été faite dans une fracture ouverte mais seulement de l'air a été mesuré avant les venues d'eau obligeant à stopper la mesure.



Figure 38 - Photos de terrain du site 8 (gauche : source chaude ; droite : panorama du graben)

Sites 9 & 10 :

Ces sites se trouvent au pied de la chaîne axiale du Erta Ale, sur les bords du Lac Afdera (ou Giulietti). Le site 9 est une source chaude (42,5°C ; Eh = +160 mV) en bordure du lac (Figure 39). La source est marquée par la présence de nombreux travertins encroûtés ou en petites cheminées, ainsi que d'évaporites. Le site 10 est au cœur d'un cratère volcanique éteint sur la rive ouest du lac. Les parois internes du volcan sont constituées de hyaloclastites très litées à fragment de basaltes, signe d'éruptions sous-marines successives. On retrouve également les basaltes très poreux à plagioclases.

Des niveaux lacustres sont présents à l'intérieur du cratère, marquant les variations eustatiques du lac. Les mesures dans le cratère n'ont pas révélé de concentration significatives en H₂.



Figure 39 - Photos de terrain des sites 9 (gauche ; source chaude du lac Afdera) et 10 (droite ; centre d'un cratère volcanique éteint)

Site 11 :

La chaîne du Erta Ale, d'axe Mer Rouge NNW-SSE, est composée de plusieurs cratères et constitue à l'heure actuelle l'un des rares lac de lave permanent mondial. Constitué principalement de basaltes, on y observe la série de différenciation complète du magma allant des formes les plus basiques à des basaltes intermédiaires tholeiitiques à alcalins jusqu'à des séries plus acides siliceuses rhyolitiques (Barberi and Cheminee, 1973; Barberi and Varet, 1970). Jusqu'à 2,11 % en H₂ a été mesuré dans la fraction de gaz humide du volcan (Giggenbach and Guern, 1976).

Les mesures se sont essentiellement faites entre les deux cratères principaux au sommet dans les champs de fumerolles (40 – 90°C) riches en sulfures des coulées de basaltes cordées (Figure 40). La rapide saturation de l'appareil en H₂S n'a pas permis d'aller au-delà des 40 ppm d'H₂ dans ces fumerolles. La météo peu clémente (ciel couvert, très humide et venteux) n'offrait pas les meilleures conditions de mesures en raison de la forte circulation du vent dans les fractures et cratères. L'isotopie du carbone sur le CO₂ donne : $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -5,708\text{‰}$ (‰VPDB).



Figure 40 - Photos de terrain des sites 11 (gauche : prélèvement dans une fumerolle et dépôt de soufre au sommet du Erta Ale ; droite : Vue sur l'un des cratères du Erta Ale)

Site 12 :

Le site de Dallol est un complexe volcanique affleurant à 120 mètres sus le niveau de la mer. La particularité de ce site est les conditions polyextremes de cet environnement, une plaine de sel perforée par des remontées hydrothermales hyper acides, riches en soufre et autres gaz volcaniques, à cela s'ajoutent des eaux riches en fer qui font de cet endroit un des rares lieux sur Terre où nul trace de vie n'a été observé. De l' H_2 a été mesuré dans certaines émissions hydrothermales (Figure 41) jusqu'à 1 % (Darrah et al., 2013). Dans notre cas, la présence abondante d'eau n'a pas permis des mesures poussées, mais des valeurs jusqu'à 600 ppm d' H_2 ont été mesurées. L'isotopie du carbone sur le CO_2 donne : $\delta^{13}C_{CO_2} = -5,922 \text{ ‰}$ et $-7,2665 \text{ ‰}$ (‰VPDB).



Figure 41 - Photos de terrain des sites 12 de Dallol (gauche : Isabelle Moretti et moi-même prélevant des gaz sur une des sources chaudes/fumerolle de Dallol ; centre gauche : Bullage d'une source à 120°C ; centre droite : Vue d'ensemble sur les sources chaudes riches en sel, soufre et fer ; droite : Fumerolles dans un champ tapissé de soufre

Sites 13, 14 & 15 :

Ces trois sites sont localisés sur les rives de lacs des cratères de Hora et Babogaya (Figure 42) à une quarantaine de kilomètres au sud-est d'Addis-Abeba, dont les dômes volcaniques sont des basaltes alcalins Quaternaires. Aucune manifestation hydrothermale n'a été observée et les valeurs en H_2 sont restées nulles, 30 ppm sont atteints lors d'une fracturation poussée du basalte.



Figure 42 - Photos de terrain des sites 13 (gauche), 14 (centre ; lac du cratère Hora) et 15 (droite ; lac du cratère Babogaya)

Sites 16, 17 & 18 :

Situés à l'entrée de la Dépression Afar dans le prolongement nord du MER et le long de la rivière Awash, ces sites sont les sources chaudes de Meteka. Elles se trouvent sur une faille délimitant les basaltes Stratoïdes de l'Afar et des marécages Quaternaires. Au sommet des basaltes des stromatolites et travertins ont été observés (Figure 43). Lorsque les basaltes ont pu être perforés, les concentrations relatives en H₂ ont atteint 239 ppm. Ce phénomène a pu être impacté par le mécanisme de perforation en raison de la rapide monter des valeurs puis de la chute instantanée.



Figure 43 - Photos de terrain des sites 16 (gauche ; prélèvement d'eau dans la source chaude de Meteka), 17 (centre ; dépôts de stromatolites sur les basaltes Stratoïdes) et 18 (droite ; échantillonnage de dépôts carbonatés types travertins)

Sites 19 & 20 :

Le site géothermal de Dofan n'ayant pu être atteint, ces sites ont été mesurés à quelques kilomètres au sud du volcan. Le site 19 correspond à une source chaude (T = 40,3°C ; Eh = +125 mV) le long de l'Awash, alors que le site 20 se situe sur une des failles internes du MER (Figure 44). Aucune valeur significative en H₂ n'a été observé sur ces sites.



Figure 44 - Photos de terrain des sites 19 (gauche ; source chaude dans un lodge) et 20 (droite ; dépôts carbonatés dans les basaltes Stratoïdes sur une faille du MER)

Sites 21, 22, 23 & 24 :

Ce sont les sites les plus au sud de notre mission, à l'est du lac Awasa dans la réserve de Cheleleka Wetlands, dans le CMER. Ces 4 sites sont des zones de bullages dans des sources chaudes (Figure 45), avec respectivement 78,5°C, 66,5°C, 72,3°C et 91°C. Des potentiels redox plus ou moins à l'équilibre à l'exception de 24, respectivement -10 mV, +15 mV, +2 mV et -309 mV. Outre les problèmes d'intrusions d'eaux dans notre système de mesure, des concentrations en H₂ faibles mais non négligeables ont pu être mesurées, jusqu'à 70 ppm. Les faits marquants sur ces sites sont les premières mesures de CH₄ non nulles, jusqu'à 1,5 % sur 24 ; des valeurs en CO₂ atteignant les 88 % et donc très peu d'O₂. A cela

s'ajoute sur le site 24, des fortes concentrations en H₂S (250 ppm). Ces fortes concentrations en CH₄ et H₂S ainsi qu'un Eh fortement négatif, pourrait indiquer la présence de micro-organismes sulfatoréducteurs (consomme du sulfate pour produire du sulfure d'hydrogène en condition anaérobie) et méthanogènes (production de méthane à partir de CO₂ et H₂ en condition anoxique). Il convient de chercher trace de ces micro-organismes vivant à des températures > 90°C. Sur ce site 24, l'isotopie du carbone donne : $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8,675 \text{ ‰}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -53,563 \text{ ‰}$ (‰VPDB) caractéristique du domaine microbien.



Figure 45 - Photos de terrain des sites 21-22 (gauche ; bullage dans une source chaude résurgente), 23 (centre ; bullage) et 24 (droite ; bullage en bordure du grand lac de la réserve)

Sites 25, 26, 27, 28, 29, 30 & 31 :

Tulu Moye est une grande caldeira (Figure 47), siège de la construction actuelle d'une station géothermale de 50 MW. Cette caldeira est âgée de 500 ka à 1 Ma, et est formée de basaltes à plagioclases à la base puis de rhyolites hyperalcalines. Des dômes d'obsidiennes et de matériels de compositions intermédiaires. Cette caldeira est entrecoupée par la ceinture de faille de Wonji au sud-est et la ride de Boku au nord-ouest. Entre les deux zones de failles, au nord, se trouve la caldeira de Gedemsa (300 ka) en bordure du lac de barrage Koka.

Au sud de la zone de forage et d'un dôme d'obsidienne, deux failles normales de la ceinture de Wonji se font face. La faille ouest est émissive, de nombreuses fumerolles sont observées et correspondent aux sites 25 (57,5°C), 26 (85,8°C), 27 (78,3°C), 28 (65,9°C) et 29 (88°C) (Figure 46). Les mesures en H₂ saturent l'appareil (>1000 ppm) à de nombreuses reprises. De même, avec le CO₂, jusqu'à 99 %. Aucun H₂S n'est mesuré. Le site 30 se trouve dans une nappe de ponce de la fracture ouverte est, non émissive, T = 27°C, aucune concentration significative en gaz volcanique n'est mesuré.

Le site 31 est un puits de gradient de température construit dans les années 2000, abandonné dû à la vapeur intense. En perçant au sommet de se forage, l'H₂ saturé rapidement l'appareil (> 1000 ppm).

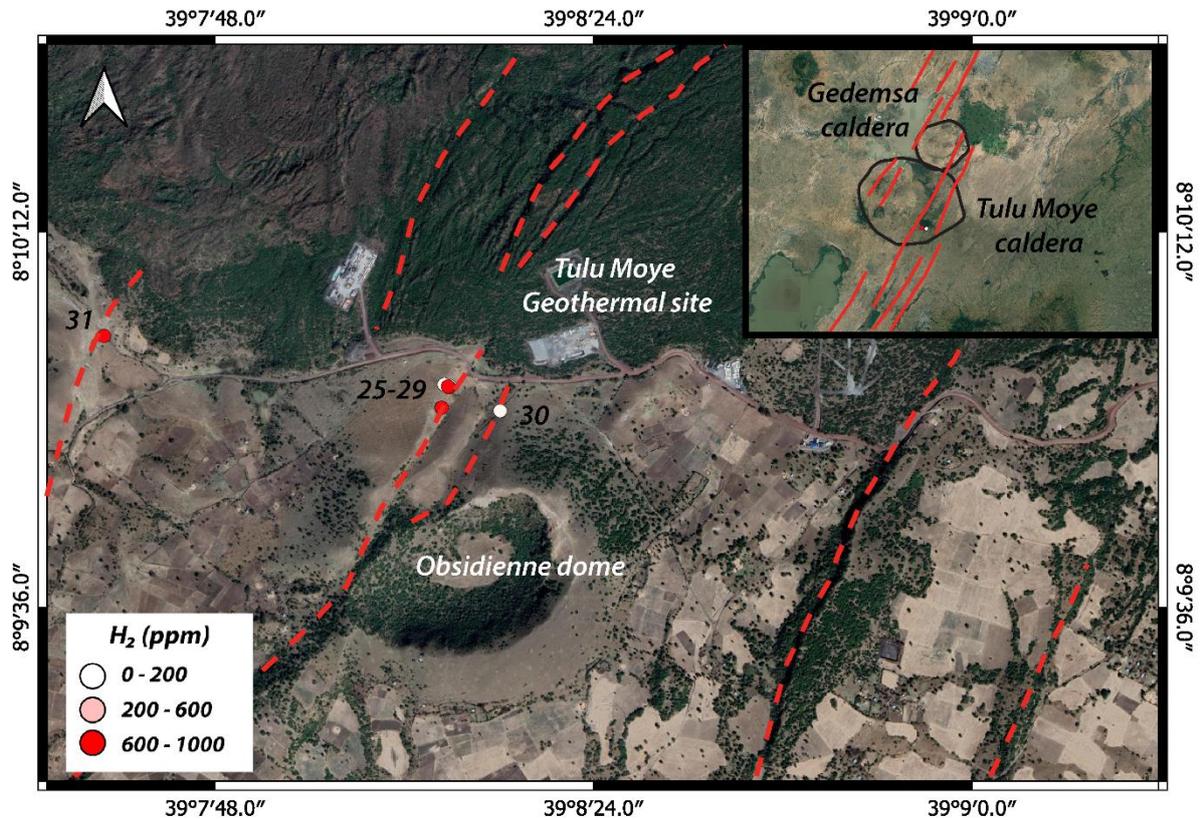


Figure 47 - Carte structurale du site géothermique de Tulu Moyo. Emprise d'ensemble sur les caldeiras de Tulu Moyo et Gedemsa (cercles noirs) recoupées par la ceinture de faille de Wonji (traits rouges).



Figure 46 - Photos de terrain des sites 25 à 29 (gauche ; mesure au BIOGAS 5000 en compagnie de Jacques Varet et une partie de l'équipe TMGO en charge du forage de Tulu Moyo), 26 (centre gauche ; zoom sur une des fumerolles dans des argiles hydrothermales types smectites), 30 (centre droite ; fracture ouverte inactive) et 31 (droite ; puits de gradient de température du site de Tulu Moyo)

Tableau 4 : Analyses de gaz (BIOGAS 5000) et de températures sur les sites étudiés en Ethiopie

Site	Latitude	Longitude	Type	T (°C)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)	Balance (%)
1	11°38'38,71"	41°0'48,75"	B	94,0	0,0	0,2	19	8	59,92	1	80,8
2	11°38'34,6"	41°0'51,05"	F	99,0	0,0	0,1	18,8	54	339,46	2	81,1
3	11°38'30,26"	41°0'51,34"	F	92,0	0,0	1,7	15,9	12	43,88	2	82,4
4	11°38'30,4"	41°0'51,77"	B	93,5	0,0	0	18,5	6	4,94	0	81,5
5	11°46'48,46"	41°07'47,22"	P	98,0	0,0	1,2	20	60	4,4	90	78,8
6	11°46'43,10"	41°07'52,65"	F	90,0	0,0	4,6	18,5	230	37,7	400	76,8
6			F		0,0	4,6	16,2	35	2,65	40	79,2
7	11°46'55,16"	41°07'42,68"	P	99,0	0,0	9,8	17,3	250	1,5	320	72,8
7			P		0,0	3	18,4	76	0,24	217	78,6
7			P		0,0	37	8	300	< LQ	1000	54,9
8	11°53'22,8"	41°42'47,69"	S		0,0	0,1	20,1	5	0,95	1	79,8
10	13°16'10,79"	40°50'25,41"	S		0,0	0	19,8	4	< LQ	1	80,2
11	13°36'18,88"	40°39'46,9"	F	55,0	0,0	1,5	19,4	1	2,99	940	79,0
11			F	97,0	0,0	1,2	19,5	3	2,97	827	79,2
11	13°36'20,66"	40°39'46,52"	F		0,0	2,2	18,8	22	0,78	1000	78,9
12	14°14'25,17"	40°17'50,37"	B	51,0	0,0	1,3	18,9	180	< LQ	2	79,8
12	14°14'25,14"	40°17'49,91"	B	107,0	0,0	12	15	600	< LQ	3	72,9
12	14°14'24,64"	40°17'50,03"	B	106,0	0,0	8,7	17	325	< LQ	55	74,3
12	14°14'24,97"	40°17'49,83"	B	107,0	0,0	2,8	18	115	< LQ	2	79,2
12	14°14'25,06"	40°17'49,04"	B	107,0	0,0	8,4	16,8	250	0,5	50	74,8
13	8°48'01,97"	38°59'58,51"	S		0,0	0,1	18,9	4	< LQ	1	81,0
13			S		0,0	0,1	18,6	1	0,99	1	81,3
14	8°47'32,43"	38°59'23,61"	S		0,0	0,1	18,4	1	< LQ	0	81,5

Tableau 3 (suite) : Analyses de gaz (BIOGAS 5000) et de températures sur les sites étudiés en Ethiopie

Site	Latitude	Longitude	Type	T (°C)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (ppm)	CO (ppm)	H ₂ S (ppm)	Balance (%)
15	8°45'51,58"	38°59'48,44"	S		0,0	1,8	17,4	25	4,75	0	80,8
15	8°45'51,58"	38°59'48,44"	S		0,0	2,0	17,3	30	9,7	0	80,7
17	9°56'24,1"	40°31'55,33"	S		0,0	0,5	19,6	239	1,61	0	79,9
17	9°56'24,1"	40°31'55,33"	S		0,0	0,1	19,1	21	< LQ	1	80,8
17	9°56'24,1"	40°31'55,33"	S		0,0	0,1	18,7	63	2,37	1	81,2
18	9°56'26,52"	40°31'54,17"	S		0,0	1,2	18,1	67	0,33	1	80,7
21	7°06'22,12"	38°34'15,83"	B	78,5	0,7	83,0	3,7	70	3,3	2	12,6
22	7°06'22,45"	38°34'16,18"	B	66,5	0,7	88,0	2,5	55	2,45	1	8,8
23	7°06'24,26"	38°34'14,61"	B	72,3	0,0	20,0	15,0	73	0,27	1	65,0
23	7°06'24,26"	38°34'14,61"	B		0,0	15,0	15,0	40	1,6	1	70,0
24	7°06'17,51"	38°34'27,58"	B	91,0	1,5	12,0	15,2	36	1,64	250	71,3
25	8°09'57,21"	39°08'10,31"	F	57,5	0,0	36,0	12,5	12	0,88	0	51,5
26	8°09'57,08"	39°08'10,23"	F	85,8	0,0	70,0	7,6	900	< LQ	1	22,3
27	8°09'57,17"	39°08'10,13"	F	78,3	0,0	44,0	11,0	1000	< LQ	1	44,9
28	8°09'57,36"	39°08'09,77"	F	65,9	0,0	53,0	9,7	3	< LQ	0	37,3
29	8°09'55,13"	39°08'09,53"	F	77,0	0,0	95,5	2,8	1000	< LQ	1	1,6
29	8°09'55,13"	39°08'09,53"	F	88,0	0,0	99,0	0,0	1000	< LQ	0	0,9
30	8°09'54,84"	39°08'15,11"	S	27,0	0,0	1,0	18,5	40	< LQ	0	80,5
31	8°10'02,01"	39°07'37,4"	P	61,9	0,2	14,0	6,0	1000	110	6	79,7

Conclusion

Les campagnes de terrains ont permis d'échantillonner 58 sites le long des 3 axes d'ouverture majeurs du Rift Est-africain. Certains sites présentent des concentrations en H_2 intéressantes. Ces sites sont ceux du rift d'Asal (qui a fait l'objet d'une recherche approfondie et d'un article publié à African Journal of Earth Sciences, Chapitre 4.1 et 4.2), du Graben de Tendaho et Goba'ad (lac Abhe), de Dallol et de Tulu Moye (Figure 48). Avec respectivement l'axe Golfe d'Aden, puis la discontinuité de Tendaho, l'axe Mer Rouge et enfin l'axe MER. Plusieurs sites géothermaux n'ont pu être atteints pour des raisons techniques ou d'insécurité comme Aluto-Langano, Boku, Dofan et Fantale.

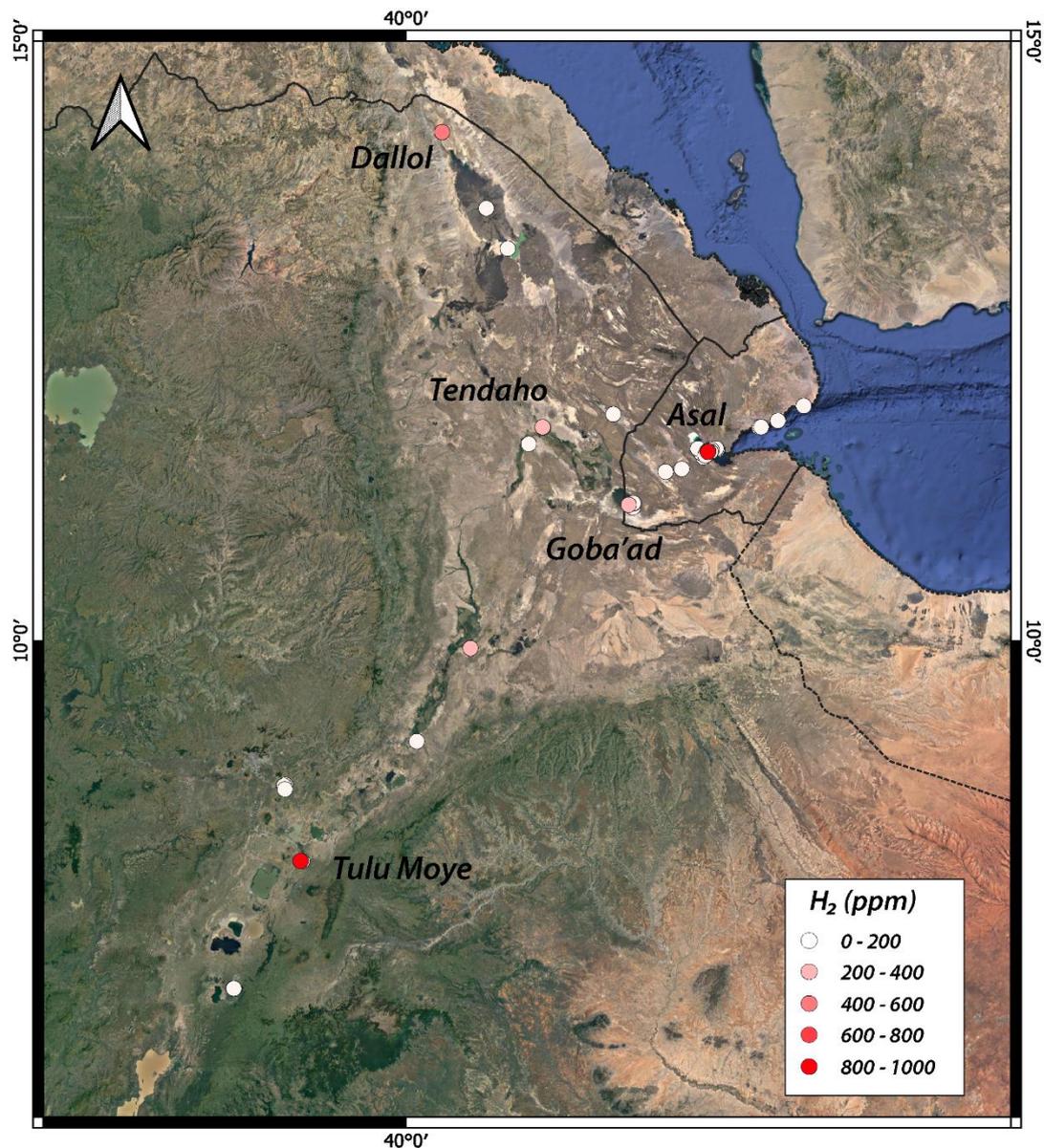


Figure 48 – Carte de synthèse représentant les concentrations en H_2 des sites échantillonnés lors des deux campagnes de terrain en République de Djibouti et Ethiopie

La première chose à noter est la présence d'une grande concentration d'air dans une majorité des sites. Une fois cet air corrigé différentes corrélations sont relevées. Tout d'abord, lorsque le CO₂ augmente, l'H₂ augmente également (Pasquet et al., 2021). De même entre H₂ et H₂S. Ces observations sont vraies uniquement dans le cas du Rift d'Asal (Chapitre 4.1). Sur les autres sites, aucune tendance ne se dégage réellement. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cela. Tout d'abord, contrairement à Asal et la fumerolle du site 4, aucun autre site n'a fait l'objet d'un relevé systématique sur plusieurs heures et avec un panel de mesures conséquent. Ensuite, les sites sont extrêmement variés dans leurs natures. Les sites à tendance plus volcanique tendront vers ces corrélations.

A noter que sur Asal, suite aux mesures systématiques toutes les 30 minutes, aucun effet horaire n'a été observé. En effet, sur l'une des 3 journées de mesures, on observe une forte croissance de la concentration en H₂ et en CO₂. Sur les deux autres journées, cette croissance n'est pas observée et les données sont relativement stables en fonction du temps. Cette croissance peut être liée à une augmentation de l'activité magmatique, à un effet météorologique ou à un autre qui n'a pas encore été déterminé. Une autre hypothèse veut que cette croissance soit liée à un biais analytique avec une augmentation de l'erreur dans le calcul. En effet, synchrone à la croissance en H₂ et CO₂, on observe une décroissance dans le pourcentage de gaz volcaniques secs. Ce pourcentage est obtenu par addition du CH₄, CO₂, H₂, CO, H₂S et Balance après correction de l'air. Ce qui veut dire que la part d'air lors de la mesure augmente. Une campagne de mesure continue sur ce site permettrait d'affirmer ou d'invalider certaines de ces hypothèses.

Les conditions de terrain font qu'il est difficile de limiter cette part d'air dans le système. Les grands plans de failles de l'EAR créent une perméabilité verticale conséquente pour les intrusions d'air. Au niveau du lac Abhe, il y a même un effet d'orgue à certains endroits, l'air circule dans les conduits des fumeurs et y crée une musique. De même, les tunnels de laves induisent une perméabilité horizontale dans le système. Enfin, les fortes températures de ces systèmes hydrothermaux créent un différentiel de température avec l'extérieur entraînant des mouvements de l'air frais extérieur vers l'intérieur.

Des biais de mesure ont été observés lors des perforations avec des pics en CO dans les 15 premières secondes ainsi que des montées en H₂ rapide hors système volcanique. Le matériel a été amélioré entre les deux missions suite aux différentes problématiques rencontrées (entonnoir en silicone et tubes en silicones notamment). Les prélèvements pour les analyses laboratoires se sont pour la plupart avérés infructueux. En effet, nombres des vacutainers étaient vides ou non reproductible (pression trop basse), en partie expliqué par des aiguilles doubles trop épaisses et biseautées ce qui arrachait un bout de septum et obstruait les aiguilles. De plus, les fortes concentrations en vapeur d'eau de ces gaz créaient des bulles d'eau dans les aiguilles par condensation et empêchaient le remplissage. A cela,

s'ajoutent les faibles concentrations en gaz volcaniques des sites et la forte présence naturelle de gaz atmosphérique de surface expliquée plus haut.

Malgré cela, les zones potentiellement intéressantes d'un point de vue H_2 ont pu être ciblées : Asal, Tendaho-Goba'ad, Dallol et Tulu Moye. Ces sites se trouvent dans les 3 grands axes : Golfe d'Aden, Mer Rouge et MER. Ainsi, aucune distinction en termes de concentration en H_2 n'a été observée entre croûte magmatique (Aden, Mer Rouge) et croûte continentale (MER). Que le matériel soit acide ou basique, la concentration en H_2 s'accroît avec la proximité à l'axe d'ouverture. Le point commun est la proximité avec un complexe volcanique actif. Les concentrations de surfaces sont plus élevées dans les sites avec une activité hydrothermale intense avec présence de fumerolles et sur faille active. Grâce aux basaltes et aux produits d'altérations échantillonnés, notamment dans le rift d'Asal, une étude sur l'origine potentielle du H_2 dans ces émissions de gaz a pu être menée (Chapitre 4.1 et 4.2).

**4. HYDROGENE NATUREL DANS LE RIFT ASAL-GHOUBBET
REPUBLIQUE DE DJIBOUTI**

4.1. Exploration d'H₂ dans le Rift d'Asal-Ghoubbet

Avant-Propos :

Le chapitre précédent a permis d'avoir une vision d'ensemble des différents sites de la branche Est du rift Est-africain. Désormais, dans cette partie, un site va être approfondi et servira de cas d'étude. Ce site est le rift Asal-Ghoubbet situé en République de Djibouti. Formé dans le prolongement du Golfe d'Aden, ce rift actif est composé de basaltes transitionnels évoluant vers des basaltes tholéiitiques, preuve d'une océanisation de la croûte. Sur une longueur de 7 km, cette zone de Fiale fait la liaison entre la mer ouverte du Golfe d'Aden et le lac Asal. Ce lac, situé actuellement à – 150 m sous le niveau de la mer et sursalé, est alimenté en partie par une intrusion marine depuis le Golfe d'Aden. Cette zone présente un haut potentiel géothermique de haute température. En effet, l'activité hydrothermale y est marquée (fumerolles, sources chaudes, argiles hydrothermales) et le volcanisme est actif avec notamment l'éruption fissurale de l'Ardoukoba en 1978. De nombreux puits géothermaux ont été construits depuis les années 70. Sur les marges externes du rift avec les puits A1, A2, A3, A4, A6 et Glc1 ainsi que dans l'axe du rift avec les puits A5, F1, F2 et F3.

En couplage avec cette exploration géothermique, cette étude se présente comme une exploration de la ressource en H₂ dans ce rift. L'H₂ pourrait être un coproduit dans la vapeur des puits géothermaux. Les deux ressources sont intimement liées comme l'ont montré les travaux en Islande (Fridriksson et al., 2016). Deux campagnes de mesures ont été réalisées en novembre 2019 et en août 2020 par les collègues de l'ODDEG.

La concentration en hydrogène croît des marges vers l'axe du rift et est plus importante dans les zones d'émissions type fumerolles au-dessus de failles majeures. Des études hydrogéologiques ont montré qu'il n'y avait pas de mélange entre les fluides superficiels et profonds (Sanjuan et al., 1990). Ainsi, différentes hypothèses sont proposées sur l'origine de cet hydrogène : (1) une altération et oxydation des minéraux ferreux du basalte à haute température < 270°C, dans la zone chlorite-épidote, en équilibre avec les rapports isotopiques H₂-CH₄ et H₂-H₂O mesurés dans les puits des marges externes ; (2) une altération des minéraux ferreux dans l'axe du rift, plus proximale et de basse température, dans la zone à smectite, basée sur les observations minéralogiques de surface ; (3) par pyritisation, dans une gamme de température comprise entre 150 et 300°C, lors d'une réaction oxydo-réduction entre de l'H₂S et des minéraux ferriques ; (4) par dégazage de la chambre magmatique.

Ce travail ayant déjà été publié, la suite de ce chapitre est l'article lui-même, les références citées dans cette introduction peuvent être trouvées dans la bibliographie de l'article.

Pasquet G., Houssein Hassan R., Sissmann O., Varet J., Moretti I., (2021) - An attempt to study natural H₂ resources across an oceanic ridge penetrating a continent: The Asal–Ghoubbet Rift (Republic of Djibouti). *Geosciences*, 12, 16. <https://doi.org/10.3390/geosciences12010016>

Article

An Attempt to Study Natural H₂ Resources across an Oceanic Ridge Penetrating a Continent: The Asal–Ghoubbet Rift (Republic of Djibouti)

Gabriel Pasquet¹, Rokiya Houssein Hassan², Olivier Sissmann³ , Jacques Varet⁴ and Isabelle Moretti^{1,*} 

¹ Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR), E2S UPPA, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64012 Pau, France; gabriel.pasquet@univ-pau.fr

² Djiboutian Office for Development of Geothermal Energy (ODDEG), Djibouti 999057, Djibouti; rokiyahoussein0@gmail.com

³ IFP Energies Nouvelles (IFPEN), 1 et 4, Avenue de Bois-Préau, CEDEX, 92852 Rueil-Malmaison, France; olivier.sissmann@ifpen.fr

⁴ SARL Géo2D, 45100 Orléans, France; jacques.varet@gmail.com

* Correspondence: isabelle.moretti@univ-pau.fr



Citation: Pasquet, G.; Houssein Hassan, R.; Sissmann, O.; Varet, J.; Moretti, I. An Attempt to Study Natural H₂ Resources across an Oceanic Ridge Penetrating a Continent: The Asal–Ghoubbet Rift (Republic of Djibouti). *Geosciences* **2022**, *12*, 16. <https://doi.org/10.3390/geosciences12010016>

Academic Editors:
Giovanni Vespasiano,
Massimiliano Vardè,
Carmine Apollaro and
Jesus Martinez-Frias

Received: 3 December 2021

Accepted: 27 December 2021

Published: 29 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Dihydrogen (H₂) is generated by fluid–rock interactions along mid-ocean ridges (MORs) and was not, until recently, considered as a resource. However, in the context of worldwide efforts to decarbonize the energy mix, clean hydrogen is now highly sought after, and the production of natural H₂ is considered to be a powerful alternative to electrolysis. The Afar Rift System has many geological features in common with MORs and offers potential in terms of natural H₂ resources. Here, we present data acquired during initial exploration in this region. H₂ contents in soil and within fumaroles were measured along a 200 km section across the Asal–Ghoubbet rift and the various intervening grabens, extending from Obock to Lake Abhe. These newly acquired data have been synthesized with existing data, including those from the geothermal prospect area of the Asal–Ghoubbet rift zone. Our results demonstrate that basalt alteration with oxidation of iron-rich facies and simultaneous reduction in water is the likely source of the hydrogen, although H₂S reduction cannot be ruled out. However, H₂ volumes at the surface within fumaroles were found to be low, reaching only a few percent. These values are considerably lower than those found in MORs. This discrepancy may be attributed to bias introduced by surface sampling; for example, microorganisms may be preferentially consuming H₂ near the surface in this environment. However, the low H₂ generation rates found in the study area could also be due to a lack of reactants, such as fayalite (i.e., owing to the presence of low-olivine basalts with predominantly magnesian olivines), or to the limited volume and slow circulation of water. In future, access to additional subsurface data acquired through the ongoing geothermal drilling campaign will bring new insight to help answer these questions.

Keywords: natural hydrogen; Djibouti; geothermy; Asal–Ghoubbet rift; olivine

1. Introduction

Molecular hydrogen or dihydrogen (H₂, hereafter referred to as hydrogen) is a powerful energy source and offers potential as a green alternative to fossil fuels in the near future. However, at present, hydrogen is produced industrially from hydrocarbons by vapocacking, a process that emits CO₂. Alternatives exist, but all consume energy: the use of a methane plasma torch, the electrolysis of water using green electricity, and the production of natural hydrogen ([1], and references therein). When manufactured through electrolysis, hydrogen can also be used as an energy vector to store electricity. However, exploiting natural H₂ that is produced daily in the subsurface is potentially greener and more economical than manufacturing hydrogen [2,3]. Production of natural H₂ first started

in Mali in 2014 [4] and exploration is now active in several other countries. Mid-ocean ridges (MORs) are known to be productive zones for H_2 ; however, as they are mostly submarine, their exploitation is far from economical. Spreading systems are found on land in two areas worldwide: Iceland and Afar. This study represents a first attempt at the evaluation of natural hydrogen resources in eastern Afar, at the western extremity of the Aden Ridge, including the Gulf of Tadjoura, the Asal Rift, and other active graben structures in the Republic of Djibouti.

The geological contexts suitable for H_2 generation in the subsurface are becoming well known [5,6]. Emanations of H_2 have been described in several settings: ophiolitic massifs, including Oman, New Caledonia, and the Philippines [7,8]; intracratonic basins, which are usually Archean or Proterozoic, including Russia [9], the USA [10], Brazil [11,12], and Australia [13,14]; and MORs [15–18]. Our study area falls within this last category, *sensu lato*, because the Asal Rift corresponds to an early stage of oceanic accretion. Here, we focus on H_2 generation in this context.

1.1. H_2 in MOR Settings

High H_2 concentrations have previously been measured in the hydrothermal vents of oceanic ridges [15,16,18], emanating from both black and white smokers [19] (Figure 1). The fluids in black smokers are high-temperature [20–22] and acidic [23]. Conversely, white smokers, such as the Lost City hydrothermal vent system on the Mid-Atlantic Ridge (MAR), are alkaline (pH ~9–9.8) and relatively low-temperature (40–70 °C; [18]). In both cases, hydrogen is believed to be generated during the serpentinization of ultrabasic rocks, which implies hydration of mantle-derived material [17,24–26]. The hydration reaction involves the oxidation of ferromagnesian minerals, such as olivine or pyroxene, and the associated reduction in water. Although the kinetics of this reaction have been shown to be optimum at 250–300 °C [27], the reaction can occur at lower temperatures. Oxygen isotopes and the presence of lizardite (stable at 118 °C) have been used to confirm the continuum of serpentinization from high (i.e., upper limit at 500 °C) to low (i.e., a few tens of degrees) temperatures [28].

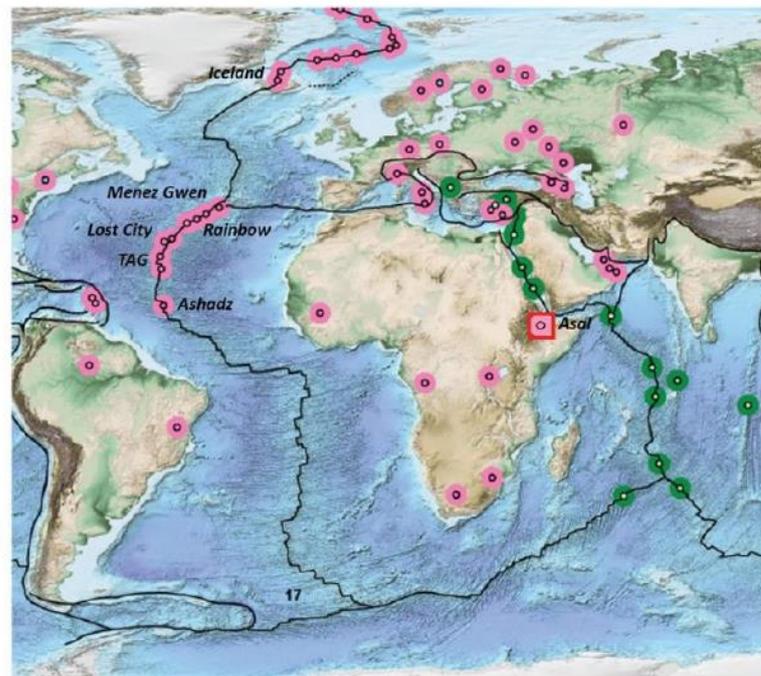


Figure 1. Map centered on the Atlantic Ocean, showing natural H_2 emissions (pink dots) and abiotic CH_4 emissions derived from H_2 (green dots). Locations of some smokers and of the study area (red square) are also shown. (Basemap modified from [2]).

At high temperatures, H_2 may react with CO_2 (via Fischer–Tropsch-type, or FTT, reactions) to produce reduced carbon species, such as abiotic methane (see the green dots of the Red Sea area in Figure 1).

At MORs, sea water interacts with peridotites during serpentinization. Fluid gets infiltrated downward through faults and fracture networks. At fast-spreading ridges, the thin crust (i.e., 6–10 km) allows water to reach mantle-derived rocks. Conversely, at slow-spreading centers, water can come into contact with mantle-derived rocks exposed by transform faults and low-angle normal faults [29,30]. Significant differences in H_2 production have been observed between hydrothermal vents located on peridotitic and basaltic bedrock [18,31]. Indeed, hydrogen production is known to be higher in ultrabasic rocks (e.g., the Ashadz and Rainbow hydrothermal fields) than in basic rocks (e.g., TAG, Menez Gwen) [32]. Olivine, especially its Fe-rich endmember fayalite, is the mineral most likely to generate H_2 . Its dissolution kinetics are faster than those of most silicates [33,34]; accordingly, its oxidation is faster and it generates more H_2 during alteration than pyroxenes [35]. Thus, olivine-rich peridotites can potentially produce more H_2 than pyroxene-rich peridotites via alteration to serpentine, magnetite, and brucite [36,37]. Basalts, which are poor in olivine and rich in Al and Mg, tend to form chlorite and smectite clay minerals [38–40]. These argillization reactions produce less Fe^{2+} from the ferrous minerals (oxidized to Fe^{3+} ; [41] relative to serpentinization and, therefore, reduce less water to form H_2 . However, other reactions (e.g., from H_2S) may result in H_2 generation, as shown in Figure 2.

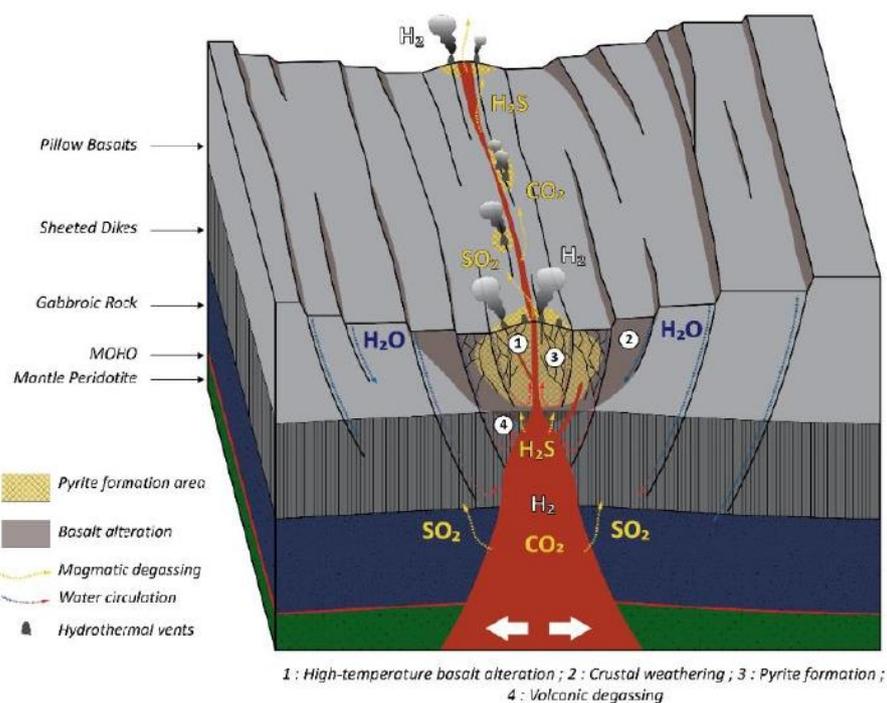


Figure 2. Simplified model of gas production and reaction along an accretionary axis. 1—High-temperature basalt alteration: $3(Fe_2SiO_4)_{rock} + 2H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 2Fe_3O_4 + 2H_2$; 2—Crustal weathering: $2Fe_{rock} + H_2O \rightarrow Fe_2O_3(rock) + H_2$; 3—Pyrite formation: $FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$; 4—Volcanic degassing: $SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$. (After [42–44]).

Previously, spreading ridges have been studied primarily to better understand the growth of new oceans, the formation of oceanic crust (layered or otherwise), and the development of life in deep ecosystems [19,20,42,43]. In these contexts, H_2 is a reaction by-product and/or an energy source consumed by microorganisms. When considering hydrogen as a resource, it is important to find areas in which it can be produced both practically and economically. MORs are located offshore and often distant from consumers;

such conditions are likely to preclude economical production. However, some populated areas are located close to areas in which mantle plumes allow these ridges to emerge, as in Iceland. In the Afar Rift System, three extensional zones merge: the southern part of the Red Sea, the northern part of the East African Rift, and the southern part of the Gulf of Aden, which is an active ridge with oceanic crust production occurring onshore [44]. Although MORs are known to emit H₂ (Figure 1), uncertainty remains regarding the existence and volume of such emissions in these two onshore cases. In Iceland, geothermal activity is well developed and H₂ emissions are high in the hot steams along the central axis of the plate boundary [31,45,46]. Geothermal exploration is currently underway, using H₂ geothermometers based on gas–solid reactions at temperatures considered relevant to commercial electricity production (200–350 °C) [47–50]. In the East African Rift System (EARS) and the three branches of the Afar triple junction, the data are more sparse. The present study aims to present new data collected within the Republic of Djibouti, in collaboration with the authority in charge of geothermal development (ODDEG). We also investigate the possibility of joint production of hot water/steam and H₂ in this region.

1.2. Geological Context

1.2.1. Large-Scale/Geodynamic Context

The EARS extends more than 4000 km, from the Red Sea and the Gulf of Aden in the north to Mozambique in the south. It separates the Nubian Plate to the west from the Somali Plate to the east and the Arabian Plate to the north [51,52]. While the Red Sea and the Aden Ridges, including their Afar connection, are of oceanic type, further south, the EARS is composed of numerous interconnected continental rift segments [53]. Broadly, this system can be divided into two main branches. The almost amagmatic western branch extends north–south for approximately 2100 km, from south of Ethiopia to Mozambique. The magmatic eastern branch runs for approximately 2200 km from southern Afar in the north to the Tanzanian rift in the south [54,55]. The Asal Rift, the subject of this study, is located at the western end of the Gulf of Aden and on the northeastern edge of the Afar Depression.

From 31 Ma, an important mantle plume developed below Ethiopia, Kenya, the Republic of Djibouti, Eritrea, and Yemen [56,57]. This plume resulted in a series of basaltic eruptions evolving to siliceous traps during later episodes, producing a total eruptive volume of ~350,000 km³ [58] and forming the present-day Ethiopian and Yemen highlands. It also marked the beginning of rifting in the Gulf of Aden [57]. Subsidence and active continental rifting in the Red Sea, the Gulf of Aden, Afar, and the Ethiopian Rift started at 25 Ma [51]. The oceanic–continental transition crust has been dated to 20–17 Ma in the Gulf of Aden [44,59]. Subsequently, during the Miocene, tectono-magmatic activity intensified and crustal thinning became active in the different rift branches [51], while oceanic accretion started in the Gulf of Aden. Extension and volcanism continued during the Pliocene, with the formation of the Central Main Ethiopian Rift (CMER) at 8 Ma; this formed the junction between the southern and northern branches of the Ethiopian Rift [57]. After a quiescent phase between 15 and 5 Ma, the Red Sea opening reactivated [60]. The tip of the spreading center of the Gulf of Aden was, during this period, at a similar longitude to the easternmost coast of Djibouti. From the Plio–Pleistocene onward (i.e., 4 Ma–Present), oceanic crust formed in the southern Red Sea, the Afar region, and the Gulf of Tadjoura [51], first as fissural basaltic piles (known as stratoid series) and then from well-defined spreading segments known as axial ranges. These different spreading segments have been connected by transform fault zones over the last million years, forming the axial volcanic ranges of Afar according to an en échelon arrangement [61–64]. These segments comprise a series of active volcano-tectonic ranges, from the Erta Ale range in the north to the Asal range in the southeast [65,66]. The Manda–Hararo–Tendaho–Goba’ad segment links the Red Sea and Aden systems [66,67] and is where the Main Ethiopian Rift (MER) ends. In the MER, which has remained continental, crustal thinning and volcanic activity continue, with a spreading rate much lower than that in Afar (5–7 mm/a versus 2 cm/a; [68,69]). This activity is marked

by the formation of a fault belt, comprising dextral en échelon segments in the Ethiopian Rift that accommodate NW–SE oblique extension [70]. Thus, the Afar depression can be divided into three large units: the Red Sea and the Gulf of Aden megastructures (which trend NNW–SSE and WNW–ESE, and are typically of oceanic ridge type), and the northern end of the continental MER (which trends NNE–SSW) [61,71].

1.2.2. The Asal/Ghoubbet Area

Four grabens oriented in the N130° direction [72] are present in the southern part of the Republic of Djibouti (Figure 3); from north to south, these are the Asal–Ghoubbet, Gaggade, Hanle, and Goba’ad (Lake Abhe) grabens. These grabens exhibit approximately the same trend as the Red Sea and Gulf of Aden spreading segments. The Asal–Ghoubbet graben is connected to the Gulf of Aden ridge via a transform fault [62,73] and exhibits some unusual characteristics in terms of magmatic activity, opening velocity, and heat flow [74–76]. In terms of geography, the Ghoubbet graben is a bay located at the western extremity of the Gulf of Tadjoura, to which it is connected by two narrow passes that are 200 and 450 m wide. The emerging part between the open sea and Lake Asal is approximately 7 km long, and the lake itself currently lies 154 m below sea level. The lake is bordered, particularly at its western tip, by a salt canopy. Salinity in the lake is high at ~350 g/L, which is 10 times higher than the salinity of the open ocean [77,78]. The current climate is very dry; accordingly, the water in the lake is sourced primarily from the sea through faults and fracture networks [64,79,80]. The high seismicity of the area is evidence of its tectonic activity [74].

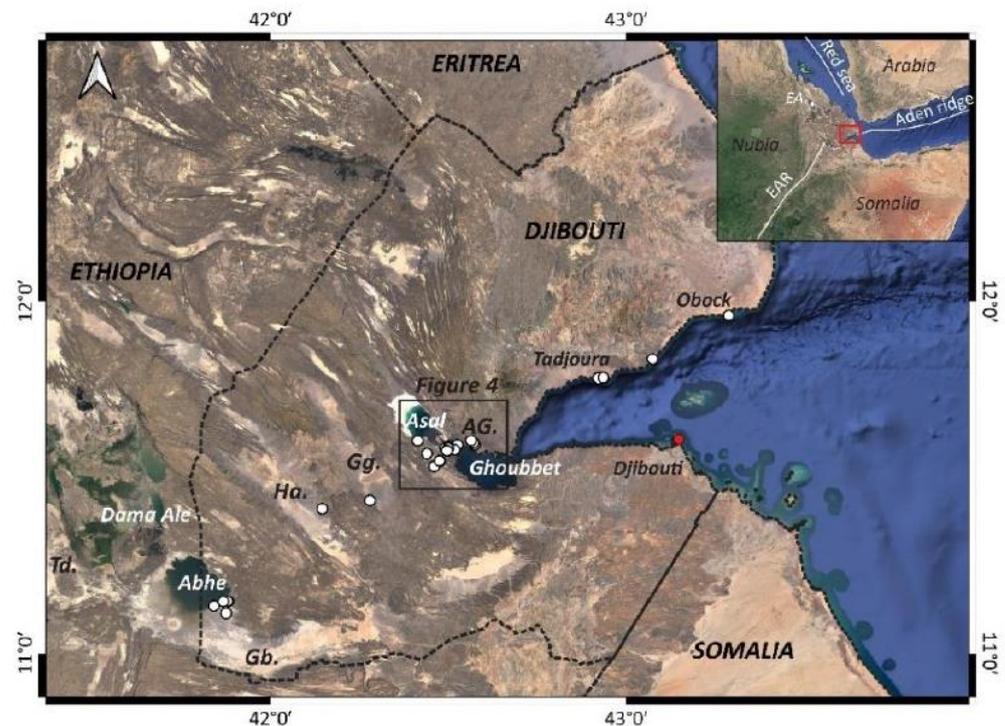


Figure 3. Satellite map illustrating the 3 main axes of the Afar Depression and a close-up on the Djibouti side showing sampling sites and major structures. EAR: East African Rift; AG: Asal–Ghoubbet graben; Gg: Gaggade graben; Ha: Hanle graben; Gb: Goba’ad graben; Td: Tendaho; EA: Erta Ale.

The rate of opening during the Pleistocene (<1.5 Ma) was approximately 1.5 to 2 cm/a in the N40° direction [81,82]. The Asal–Ghoubbet rift zone crosscuts a basaltic series with alkaline tendency of Mio–Pliocene age (4–1 Ma), the Stratoid Series [66,83]. The rift zone exhibits a vertical topographic gradient along its axis, with maximum elevation differences

of 300 m between Lake Asal and the Fiale Caldera and 150 m between the latter and the Ghoubbet graben. The vertical displacement rate of the faults here has been estimated to be 1–2 mm/year. The rift axis is formed by a series of transitional basalts with a tholeiitic trend, ranging from magnesian basalts to ferro-basalts. This enrichment is the product of advanced plagioclase fractional crystallization [64]. The Asal–Ghoubbet Rift can be divided into three zones (Figures 3 and 4): the outer margins, the inner margins, and the volcanic axial zone. Evolution of lavas from the outer margins to the axial zone has been observed, from porphyritic lavas on the margins to aphyric lavas in the center [64]. The basalts outcropping in the outer margins are between 325 and 87 ka old. These basalts, which constitute the base of the internal series, are covered by flows with ages between 87 and 66 ka. The more recent axial volcanic series has been dated to between 10 ka and today: the Ardoukoba eruption of 1978 [84,85].

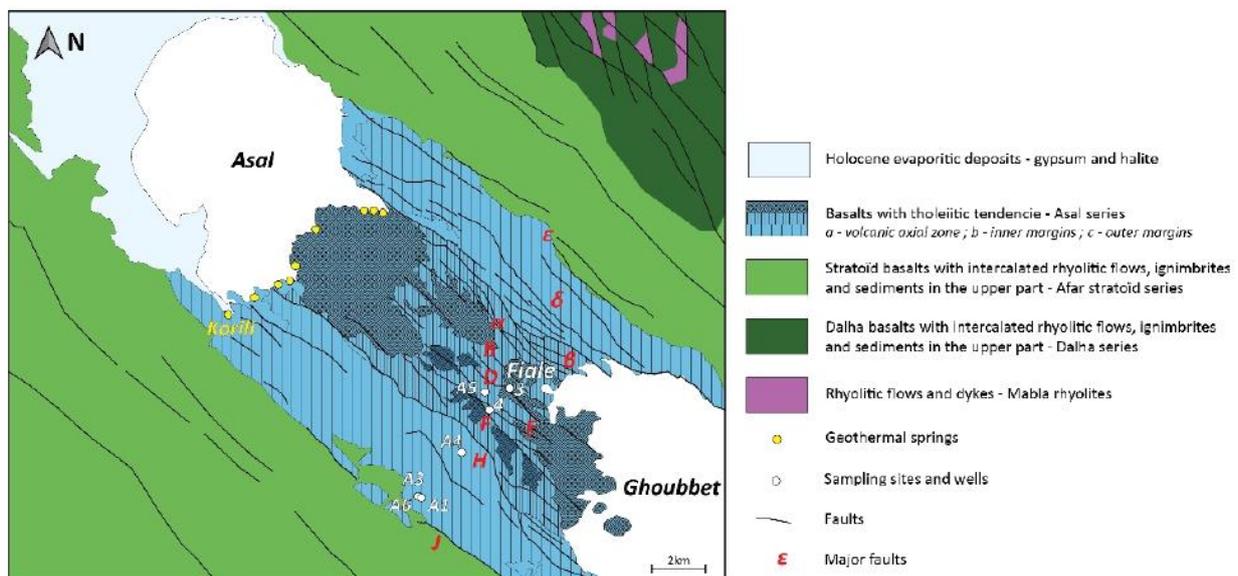


Figure 4. Geological and structural map of the Asal–Ghoubbet Rift. Major fault names are shown in red (Greek alphabet in the northeast and Latin in the southwest), Asal hot springs in yellow (modified from [64,66]) and wells in white.

In contrast to the inner margins, which are rich in plagioclase phenocrysts, the outer margins (i.e., the earliest flows) tend to be rich in olivine phenocrysts. These flows in the outer margins are associated with calcic augites and plagioclases and are picritic basalts [63]; the calcic plagioclases present range from labradorite ($An > 50$) to bytownite ($An > 70$) [85]. The absence of orthopyroxene and the presence of calcic augite and stable olivine in the mesostasis of the outer margins should also be noted. In contrast, the axial zone is formed by fissure lavas that are also rich in plagioclases, with an aphyric texture characterizing the later flows, which are richer in iron ($FeO > 15\%$) than the earlier flows. They are formed of andesine, ferriferous augite, and olivine at 60% fayalite. The most abundant basalt in this rift is an andesine basalt, which is found in both the margin zones and the axial zone. In the latter, the plagioclase is andesine and the olivine is approximately Fa_{30-40} [64].

1.2.3. Available Subsurface Data

Within the rift, the major faults exhibit relatively high dips, ranging from 50° to 70° for external faults and up to 80° for more recent internal faults. Seismic surveys have revealed a seismogenic zone centered under the Fiale Caldera (see [74], and references therein). This caldera is located in the axial zone between major faults D and B, which exhibit a NW–SE trend, and is a phreato-magmatic crater with a diameter of 1.3 km. The caldera hosted a lava lake, which overflowed its southern rim toward the Ghoubbet graben. Earthquakes

here typically occur at depths of 2–4 km. More proximal earthquakes, at depths of 0–1 km, occur between the α and δ faults along the NE margins [74] (see Figure 4). In addition, maps and sections of P-wave velocity anomalies show negative anomalies centered on the Fiale Caldera at the surface and at 5 km depth. The caldera is surrounded by a positive seismic velocity anomaly interpreted as a high-temperature zone (600–1200 °C) between 2 and 5 km depth. This anomaly is 2 km wide and the aseismic zone below (i.e., extending from 5 km depth) is considered to be the active magma chamber. Close to the surface, at depths of 0–1.5 km, marine intrusions have been identified with regular flow from Ghoubbet Bay to the lake, channeled primarily through the “petit rift” north of the magmatic axis. Additional water inflow occurs in the first 500 m between major faults F and D, slightly southwest of the Fiale Caldera [74], as confirmed by geothermal wells drilled in the rift.

Geothermal wells A1, A2, A3, A6, and A4 are located on the southwestern outer margin of the rift, and were drilled in the 1970s and 1980s. These wells exhibited a variable but high geothermal gradient between 150 and 300 °C/km. Well A5 is located on the southwestern edge of the Fiale Caldera, in the inner margin; unlike the other wells, this well exhibited a temperature inversion between 400 m and 800 m depth, where the temperature dropped from 175 °C to 65 °C. The velocity anomalies indicate that this inversion is related to a marine intrusion, focused between major faults H and B, which produced cold, fast fluid transfer through faults and fractures from Ghoubbet Bay to Lake Asal, which is 156 m deeper. The temperature was found to increase steadily beyond 800 m depth. For the deepest wells, A5 and A4, bottom-hole temperatures were found to exceed 340 °C [86,87]. On the southern rift margin, which lies outside the cold fluid pathways within the axial corridor, fluid circulation is considered to be slow and the fluids to be warm [79]. These fluids are of chlorine–sodium type, with compositions similar to that of the seawater in the A4 well. The geothermal fluids from the deep reservoir on the margin are hypersaline, with pH ~5 in all cases [88].

1.2.4. Available Gas Analysis Data

Gas composition data are available for wells A3 and A6 (Table 1). The dry gas phase in these boreholes is dominated by CO₂, and the H₂ and H₂S contents are relatively low. The isotope signatures of $\delta^{13}\text{C}$ for CO₂ and CH₄ suggest mixing between mantle-derived carbon and carbon of sedimentary origin [88]. The influence of the upper crust is greatest at the external margins of the rift, whereas the CO₂ is mostly of mantle origin within the rift axis. Isotopic signatures for $\delta^2\text{H-H}_2$ are available only for well A6. A $\delta^2\text{H-H}_2$ value of -436 ‰ V-SMOW and a $\delta^2\text{H-CH}_4$ SMOW value of -169 ‰ were measured; these values correspond to equilibrium temperatures of approximately 270 °C and 292 °C according to the equations of [89,90], respectively. Using the data from this previous study, calculating equilibrium temperatures using Bottinga’s (1969) equation for $\delta^{13}\text{CH}_4$ and CO₂ yielded temperatures of approximately 281 °C, 309 °C, and 332 °C for wells A5, A6, and A3, respectively; these values correspond well with the $\delta^2\text{H}$ paleothermometer for well A6. No $\delta^2\text{H}$ data are available for well A5; the concentration presented in Table 1 was obtained from a fumarole close to the well head.

Table 1. Gas composition and isotopic data from Asal wells and fumaroles. GW: geothermal well; F: fumarole; ⁽¹⁾ [88]; ⁽²⁾ [91]; ⁽³⁾ [92].

	A3 (GW) ⁽¹⁾	A3 (GW) ⁽²⁾	A6 (GW) ⁽¹⁾	A5 (F) ⁽²⁾	Ardoukoba 1978 (F) ⁽³⁾	N Ghoubbet (F) ⁽²⁾
CO ₂ (mol%)	97.9	99.1	97.5	9.1	16.925	16.5
H ₂ S (mol%)	0.23	0.23	0.18	0.003	0.0076	0.061
H ₂ (mol%)	0.22	0.25	0.16	0.037	0.145	0.1
SO ₂ (mol%)	-	-	-	-	82.525	-
CH ₄ (mol%)	0.09	0.16	0.09	0.0009	-	0.023
N ₂ (mol%)	1.6	0.29	2	70.8	-	65
O ₂ + Ar (mol%)	-	0.04	-	20.1	-	18.4
He (mol%)	0.0014	-	0.0018	-	-	-
CO (mol%)	-	-	0.00012	-	0.365	-
R/R _A	12.3	-	-	-	-	11
δ ¹³ C-CO ₂ PDB ‰	-3.11	-3	-2.62	-5.7	-5.3	-3.1
δ ¹³ C-CH ₄ PDB ‰	-17	-25.9	-27	-32.1	-	-17
δ ² H-H ₂ SMOW ‰	-	-	-436	-	-	-
δ ² H-CH ₄ SMOW ‰	-	-	-169	-	-	-
δ ³⁴ S-SO ₂ CD ‰	-	-	-	-	-2.775	-

Helium data indicate R/R_A ratios of 12.3 and 11 for well A3 and in the northern part of the Ghoubbet area, respectively [91]. These signatures are typical of a mantle origin and are intermediate between OIB and MORB. At the time of the 1978 eruption of Ardoukoba (a volcano in the axial rift zone), the dry volcanic gas mixture (at 1070 °C) was found to be dominated by SO₂, with values above 80 mol% after correction for air and water vapor (up to 79 ± 3 mol%). The isotopic signatures of δ³⁴S-SO₂ suggest the sulfur is also of mantle origin [92]. Well A5 and the North Ghoubbet fumaroles exhibit high contamination from atmospheric air in their gas contents; this can be attributed to the sharp relief. Faults and fractures are open, and the air circulates easily through.

1.2.5. Available Water Analysis Data

As noted previously, the fluid in the rift zone circulates from SE to NW, from the Ghoubbet Sea to Lake Asal, where it evaporates. As a result, numerous hot springs are present along the southeastern rim of Lake Asal. Asal springs are derived from shallow water circulation inside the rift. The springs fed by the marine water intrusion that occurs along the faults bordering the “petit rift” [79] were analyzed by [80] and found to exhibit little reaction with the basaltic host rock in the east. These fluid–rock interactions increase westward toward the western springs. This study also highlighted a water transit time of several years between Ghoubbet and Lake Asal. The Korili spring (Figure 4), which is the westernmost and hottest spring, is fed by water that transits through major fault J, near the Asal 1, Asal 2, Asal 3, and Asal 6 boreholes; this spring also exhibits the strongest fluid–basalt interaction [80]. Lake Asal is enriched in Mg²⁺ and SO₄²⁻ and depleted in Ca²⁺ and Li⁺ relative to the wells (Table 2).

Table 2. Water compositions from Lake Asal and Asal wells. Concentrations are in mg/L. ⁽¹⁾ [88]; ⁽²⁾ [91]; ⁽⁴⁾ [80].

Site	pH	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	SO ₄	SiO ₂	Li	B	F	NH ₃
Deep Reservoir Water													
A3 ⁽⁴⁾	5.2	24,900	4830	15,900	24.6	-	70,100	19.1	-	-	7.7	2.3	-
A3 ⁽²⁾	-	29,200	5030	17,035	22.9	335	78,425	11	-	15.3	10.1	9.8	-
A1 ⁽⁴⁾	-	28,520	4888	16,389	24.3	-	78,100	21.1	-	13.2	6.5	-	-
A6 ⁽¹⁾	5.0	25,822	4052	13,375	21.7	-	66,776	7.9	510	-	8.7	2.7	5.8
A4 ⁽⁴⁾	5.1	32,200	5318	17,511	2.4	-	85,200	26.9	-	15.2	7	-	-
Lake Asal ⁽¹⁾	7.1	101,200	5161	2677	12500	184	199,155	4320	-	6	-	-	-

2. Materials and Methods

2.1. In the Field

Gas, water, rock, and soil sampling were carried out in the Asal Rift in November 2019 and March 2021. The various sampling sites were determined based on previous ODDEG fieldwork and the existing literature, and by identifying areas with advanced alteration. As the number of roads is limited in this remote area, only sampling sites that were accessible within a day's walk were selected. Some elements of gas composition were measured in situ, while others were measured in the laboratory. Samples were taken from fumaroles in altered rocks, others in open fractures; gas samples were also collected in the form of bubbles in springs (Figure 5); and soil samples were taken near geothermal wells.

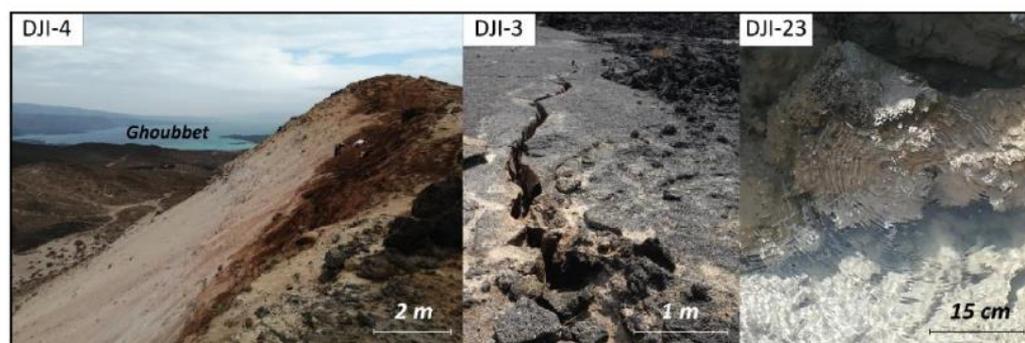


Figure 5. Photos of different sampling sites: fumaroles in highly altered rocks (DJI-4), a fumarole in an open fracture in basalt (DJI-3), and gas bubbles in a spring (DJI-23).

2.1.1. Gas Sampling

The soil layer is thin or missing in Afar, where the volcanic rocks are young and the prevailing climate dry. Accordingly, it can be difficult to perforate the outcropping basaltic rocks. However, fracture networks are widely developed, providing preferential pathways for sampling (see site 3 in Figure 5).

Where geological conditions and geometric constraints (e.g., fracture width) allowed, the bottoms of open fractures were drilled to install a perforated rod for analysis (Figure 6). The stainless-steel rods were designed to sample gases in soils or fractures and were either 40 or 80 cm long. The rods were closed at one end (the lower end) to prevent obstruction of the stem with soil. Near the closed end, holes were made to allow gas flow from the substratum to the collection device. A perforator was used to drill holes with the same diameters as the rods to allow pipes to be inserted. A three-way valve (Swagelok SS-42GXS4) was positioned at the top of the rod. This valve was connected to the analyzer tool using flexible plastic tubing. However, fracture networks in basaltic lavas can be very extensive and may be connected to lava tunnels. In such cases, deep gas concentrations can be considerably diluted in the atmospheric air that circulates in the fracture network.

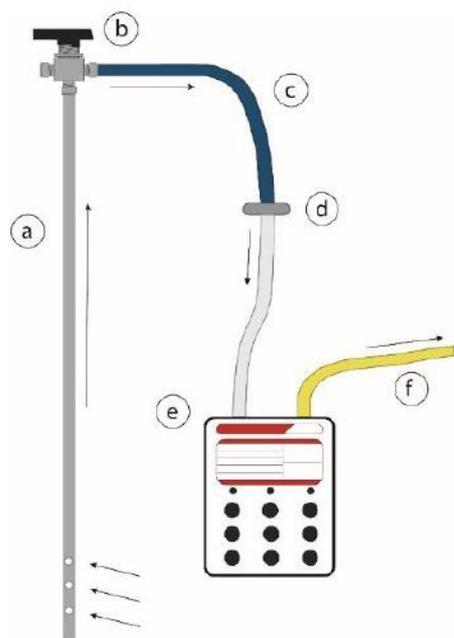


Figure 6. Experimental setup for gas sampling using a stainless-steel rod: (a) perforated stainless steel rod; (b) three-way valve; (c) flexible plastic tubing (inlet); (d) waterproof Teflon water vapor filter; (e) gas analyzer tool; (f) flexible plastic tubing (outlet).

Gaseous emanations from soils are often characterized by zones of concentric alteration where they emerge, with alteration including clays, oxides, and sulfides. In such cases, our protocol (Figure 7) was as follows.

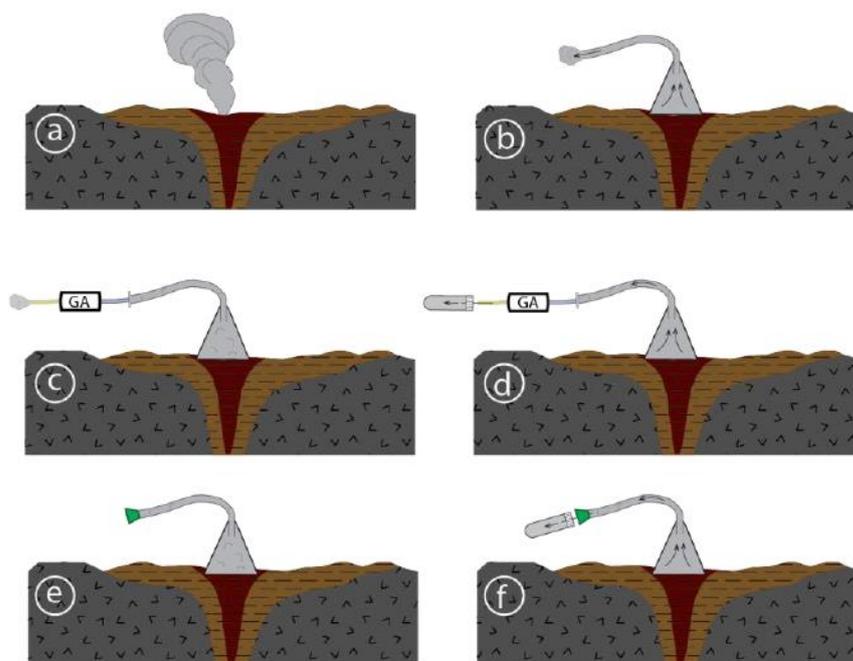


Figure 7. Gas measurement and sampling setup. (a) Fumarole system; (b) flushing step, with a silicone funnel on the fumarole; (c) measurement step, with the measurement tool connected to the collection device and the pump started; (d) sampling step, with the needle inserted at the outlet of the measuring tool and the gas collected in vials; (e) sampling without the pump, after the flushing step, with the septum at the end of the silicone pipe; (f) needle inserted into the septum and gas collected in vials.

First, the soil temperature was measured directly in the soil a few centimeters from the surface, using a probe with a stainless-steel stem or an infrared thermometer, which was placed in the gas or at the epicenter of the emanation (Figure 7a). At the point closest to the emanation, the weathering is typically indicative of higher temperatures, with temperatures decreasing toward the periphery.

Next, a silicone funnel was placed over the emanation (Figure 7b). The advantages of this funnel-shaped bag include its flexibility and malleability, which allow gases to be sampled in confined spaces or areas of complex geometry. The device was left in place for several seconds (or one to two minutes, depending on the flow rate of the emissions) to expel the air in the funnel and tubing.

Then, a waterproof Teflon filter was placed in the middle of the tubing to prevent contact between the water vapor and the sensitive analyzer. Similarly, an H₂S filter can be installed after the steam filter. Once the recollection system was in place, the analyzer tool could be connected (Figure 7c). The pump was started and allowed to run for two minutes (the pump can be restarted manually afterward). This allowed the gas phase to circulate through the device, even at low flow rates.

When gas concentrations increased significantly (typically after 20–30 s, depending on the flow rate), a double-inlet needle (Fischer; 10505444; Greiner Bio-One 450076; 3.81 cm; 21 g; stainless steel) was used to connect the outlet tubing of the analyzer to a glass vial under vacuum to collect the gas (Figure 7d). The vial was allowed to collect gas for approximately 1 min. Two more vials were then used to collect triplicates, one of which was 20 or 12 mL and the other of which was 5.9 mL. The Labco Exetainer[®]-type vials, sealed and under vacuum, were equipped with a butyl septum to make them impermeable to H₂. This device provided some indication of gas concentrations, via the analyzer, during sampling. Instead of putting the whole assembly in place when the flow was sufficient, a septum plug was placed at the outlet of the funnel or first casing once the air was expelled (Figure 7e).

When the accumulation of gas in the funnel was deemed to be sufficient, based on visible inflation of the bag, the septum plug was pierced with a double needle before attaching a sample vial (Figure 7f). Again, this sampling procedure continued for approximately 1 min or more, depending on the flow rate.

2.1.2. Field Gas Analysis

Geotech's BIOGAS 5000 is designed for in situ gas analysis. This analyzer, equipped with a pump, was used to measure the gas composition of the soils. In this instance, the gases measured were methane (CH₄, %), carbon dioxide (CO₂, %), oxygen (O₂, %), hydrogen (H₂, ppm), carbon monoxide (CO, ppm), and hydrogen sulfide (H₂S, ppm); and finally, the balance was measured in % corresponding to the remaining non-analyzed gases. These measurements are non-destructive: the gas simply circulates through cells in the apparatus before being expelled. Between each measurement, the apparatus was purged to fully evacuate the gas measured previously.

CH₄ and CO₂ are analyzed in the tool using a dual-wavelength infrared sensor with a reference channel. This sensor determined the absorption of infrared light by the gas present in the tool. The gas molecules considered absorb light at different frequencies. Thus, the greater the measured absorption of a certain frequency of light, the higher the concentration of the associated gas.

We analyzed O₂, CO, H₂, and H₂S using internal electrochemical cells. An electrochemical cell consists of a sensing electrode, a reference electrode, a counter electrode, and a liquid electrolyte. As the gas flows through the cell into the electrolyte, it is oxidized or reduced and produces a flow of electrons from the sensing electrode to the counter electrode (the inverse occurs for reduction reactions). The greater this electron flow, the greater the concentration of the associated gas.

The measurement range for CH₄ and CO₂ was 0–100%, with an accuracy of ±0.5%. The measurement range for O₂ was 0–25%, with an accuracy of ±1.0%. In contrast, the

measurement range for H₂, CO, and H₂S, was 0–1000 ppm, with accuracy of ±2.5%, ±2.0%, and ±2.0%, respectively.

Interference can occur between H₂ and CO; where this occurred, the CO value was corrected if this value was less than 1% of the H₂. The measurement of H₂S can also be affected by other gases, causing discrepancies of up to 20% for both SO₂ and NO₂. Similarly, methane values can be overestimated if other hydrocarbons are present in the gas mixture; however, this was not the case in Djibouti.

2.2. In the Laboratory

2.2.1. Laboratory Gas Analysis

Analysis of the sampled gases began with determination of the relative compositions of the mixtures by gas chromatography (GC). This process involved separating and analyzing the gas mixture by increasing the temperature. The gas was split within two capillary separation columns at injection; one was filled with N₂ carrier gas to analyze H₂ and He, while the other was filled with He to analyze the other gases. The gases were differentiated based on their different retention times in the capillary column. Each measurement took approximately 30 min. Two main detectors were used: a flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD). The FID detects the ions formed during the hydrogen combustion of organic compounds; these ions are mainly light hydrocarbons. The TCD detects differences in thermal conductivity between the carrier gas and the measured gas. In our study, the measured gases were as follows: H₂, He, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, O₂, and N₂.

Once the relative gas compositions were established, δ²H and δ¹³C isotopic measurements were carried out by gas chromatography coupled to a gas source isotope ratio mass spectrometer (GC–C–IRMS, Thermo Mat253). The analytical method varied depending on whether carbon or hydrogen was being analyzed. First, the injected gas was passed through the GC column, where the gases were separated. To analyze for carbon, the gas was then passed through an oven at 1000 °C, which induced combustion and oxidized the carbon-bearing molecules to CO₂. To analyze hydrogen, the gas was passed through an oven at 1420 °C, which induced pyrolysis and reduced the H-bearing molecules to H₂. After exiting the oven, the oxidized or pyrolyzed gas mixture was sent to the IRMS, where it was ionized by an electron; the charged particles were separated by the magnetic sector and only particles with a defined mass to charge ratio were able to reach the detector. The detector converted the particles into an electrical signal and amplified the signal. Finally, the software processed the data and calculated an isotopic ratio. Values for the CO₂ internal reference gas used to calibrate each measurement were determined using multiple IAEA carbonate standards (IAEA-603, 610, 611, 612) on an EA–IRMS device. For the GC–C–IRMS, the efficiency of hydrocarbon oxidation and pyrolysis into CO₂ or H₂ was checked before each analytical session by injecting, as a sample, two different commercial external methane isotopic standards (such as Air Liquide Thermo 1.2 and Air Liquide Bio 1.0 gases). If the analytical values of the commercial standards were within 0.1‰ of their independently determined values, the combustion process was deemed valid and without fractionation. The samples collected in the field were then analyzed.

2.2.2. Rock and Alteration Mineral Sample Analysis

Rocks and alteration minerals were collected at field sites of interest, where hydrogen was detected in the gas phase. Various analyses were conducted, including bulk analyses of powders produced from the samples (X-ray diffraction, or XRD, and Mössbauer spectroscopy) and the preparation of thin polished sections of 30 µm for in situ analyses (microscope, scanning electron microscope or SEM, and microprobe).

The bulk analysis of powder allowed us to determine the mineralogical compositions of the samples. The XRD analyses were carried out with a D2 PHASER (Bruker) diffractometer. This allowed for qualitative and quantitative analysis and provided information about the crystalline phases present. X-rays were projected onto the powder samples and

the intensities of the diffused X-rays were analyzed according to the orientations. The non-crystalline clay phases had to undergo preliminary preparation to obtain an identifiable signal. First, the clay powder was suspended in a tube filled with distilled water. To avoid any flocculation, two drops of ammonia were added. After shaking, the newly oriented powder was deposited on glass slides. Three slides were analyzed for each sample: the first was analyzed as it was, the second after addition of ethylene glycol to identify swelling clays, and the third after the sample had been passed through the oven at 500 °C to observe retraction phenomena. Analyses were undertaken at 10 mA, 300 W, and 30 kV with a PSD of 1.6 s and 0.2/1.0/3.0 mm slots. The analyses proceeded from 2° to 40° 2θ, with 1.54184 X-ray wavelengths. Bragg's law was used to determine the inter-reticular distances between the clay layers based on X-ray diffraction, where:

$$2d_{(hkl)} \times \sin(\theta) = n \times \lambda \quad (1)$$

- $d_{(hkl)}$: inter-reticular distance (in Å)
- θ : Bragg angle or half angle of deviation
- n : diffraction order
- λ : X-ray wavelength (1.54184 Å)

Analyzing the valency of transition metals within the rock can provide information that is essential to addressing some of the main issues facing research into natural hydrogen production, particularly those relating to its origin and formation mechanism. One potential source of natural hydrogen is the redox reaction between ferrous iron (i.e., the Fe^{2+} contained in minerals) and water, to form both ferric iron (Fe^{3+}) and H_2 . Thus, after identifying the crystalline and non-crystalline phases of our samples by XRD, we measured iron (II) and iron (III) contents by Mössbauer spectroscopy of ^{57}Fe . These analyses, undertaken at the ICMCB (University of Bordeaux) in the "Resonance Spectroscopy" department, were performed on a Halder-type spectrometer with constant acceleration. This analysis is based on the absorption of gamma rays by the atomic nuclei of a solid, emitted on the powder. The radioactive source (^{57}Co) was maintained at room temperature (293 K). At the exit, a detector measured the transmitted intensity.

Finally, microscopy allowed the identification of the different primary and alteration minerals and the matrix for the thin sections. Following these observations, SEM analyses were performed at ITeP using a ZEISS Supra 55 VP SEM and "Schottky"-type field effect gun with a variable pressure chamber, and an EDS analysis system QUAD de BRUKER with 4 crystals Silicon Drift Detector. A voltage of 15 kV was applied for these analyses to produce images in the angle-selective backscatter (AsB) mode. These analyses are relative; accordingly, microprobe analyses were carried out to obtain quantitative values for the different primary and secondary minerals.

The microprobe analyses were performed at the Raimond Castaing Microcharacterization Center in Toulouse (CNRS). The electron microprobe was a CAMECA SXFive. This method is non-destructive. Punctual analysis of major elements, for basalts and alteration minerals, was performed under conditions of 20 keV and 20 nA for a beam size of 1 μm. Thin sections were analyzed for rocks from the same site (DJI-4), including a plagioclase porphyry basalt and the altered basalt, for a total of 400 measurement points. The oxides measured were SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , NiO , and Cr_2O_3 .

3. Results

3.1. Surface H_2 Emanations

During the field campaign in November 2019, a long cross-section was prospected. This section extended from Obock in the north, near the accretionary center of the Aden Ridge, to Lake Abhe in the southwestern part of the Goba'ad graben (Figure 3). Twenty-five sites were sampled, representing the variety of large structures in the region: the chimneys of Lake Abhe, the grabens of Hanle and Gaggade, the Asal Rift, the North Ghoubbet zone, and near the spreading axis of the Aden Ridge (Tadjoura and Obock).

The sites between Obock and Lake Abhe were measured using the BIOGAS 5000 and were selected based on the presence of surface markers, such as fumaroles, unusual clayey zones, hot springs, or carbonates in basalts. Where possible, measurements were also obtained within the rift faults (both active and inactive) or near various geothermal wells.

In August 2020, two additional days of gas field measurement were undertaken at two sites in the Asal Rift; these sites were previously identified as the most promising according to their H₂ concentration.

As shown in Figure 8, the sites with significant H₂ concentrations are located in the center of the Asal–Ghoubbet Rift; more precisely, they lie along the internal margin (red dots in Figure 8). This is evidenced by site 4, which is located on major fault F, southwest of the Fiale Caldera (location: Figure 4, photo: Figure 5). This site is a fumarole with high surface temperatures (96 °C). The North Ghoubbet area, despite exhibiting high surface temperatures (97 °C) and many important geothermal markers (i.e., at sites 8, 9, and 10), does not exhibit high H₂ concentrations in the soil or fumaroles (Table 3). Similarly, in the Gulf of Tadjoura, along the margins of the Aden Ridge, no evidence of H₂ was found, despite the existence of hot springs. Furthermore, no high H₂ concentrations (i.e., above 200 ppm) were found in the three southern grabens of Hanle, Gaggade, and Goba'ad during the first survey, despite surface evidence of fumaroles (location: Figure 3). However, the intense hydrothermal alteration in the Gaggade graben, and the presence of springs with bubbles and travertine chimneys at Lake Abhe [93], prompted us to collect additional data.

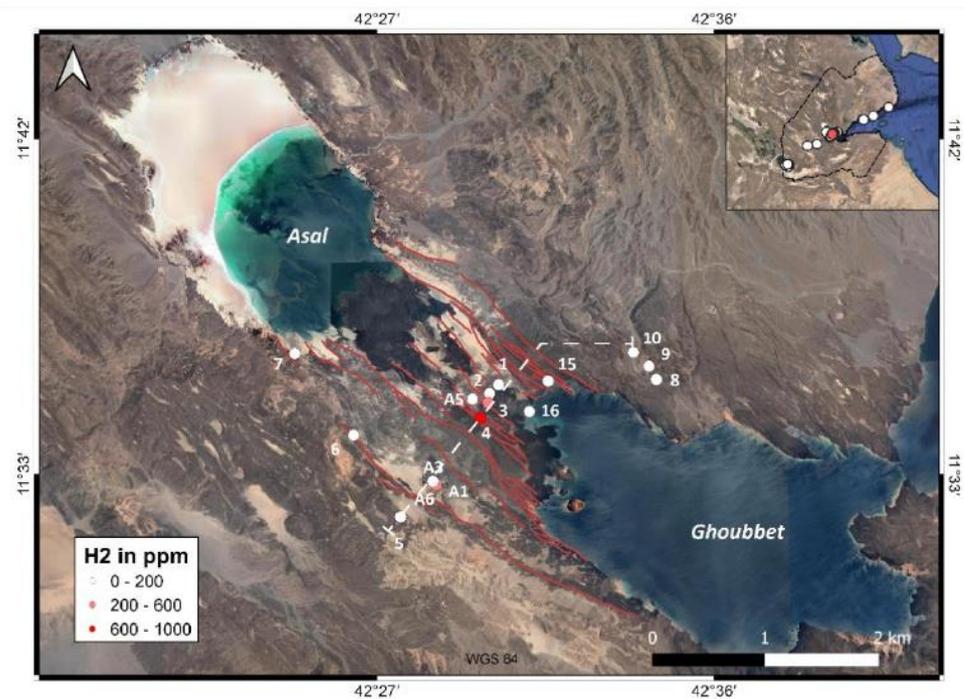


Figure 8. Satellite map of H₂ emanations in the Asal–Ghoubbet Rift. Locations of measurement sites are shown along with their in situ H₂ concentrations (in ppm) before air correction. Inset map illustrates H₂ repartition in the Republic of Djibouti, oriented along a NE–SW axis. Cross-section of the Figure 17 in white dashes.

Table 3. Non-corrected gas concentrations from field measurements. F: fumaroles; S: soil; S/W: soil near a geothermal well. (0): Standard deviation between n measurements from the same site. Where this value is 0, the n values were identical.

	Site	Cat.	n	CH ₄ %	CO ₂ %	O ₂ %	H ₂ ppm	CO ppm	H ₂ S ppm	Bal. %
Asal–Choubbet	DJI-1	S/W	1	0.0 (0)	0.1 (0.0)	19.4 (0.0)	68 (0)	2 (0)	1 (0)	80.5 (0)
	DJI-2	S/W	1	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	19.0 (0.0)	20 (0)	0 (0)	1 (0)	81.0 (0)
	DJI-3	F	10	0.0 (0.0)	2.6 (1.5)	19.3 (0.4)	77 (60)	2 (0)	1 (0)	78.2 (1.2)
	DJI-3	F	5	0.0 (0.0)	2.5 (1.4)	18.7 (0.6)	107 (77)	2 (0)	7 (1)	78.8 (1.2)
	DJI-4	F	14	0.0 (0.0)	4.4 (0.8)	19.3 (0.3)	540 (125)	2 (2)	1 (1)	76.3 (0.7)
	DJI-4	F	13	0.0 (0.0)	3.4 (0.7)	18.6 (0.3)	829 (134)	4 (3)	36 (8)	77.9 (0.6)
	DJI-4	F	22	0.0 (0.0)	1.9 (0.4)	19.7 (0.7)	537 (96)	3 (2)	29 (6)	78.4 (0.5)
	DJI-5	S	4	0.0 (0.0)	0.6 (0.3)	19.9 (0.1)	2 (2)	0 (0)	1 (0)	79.5 (0.3)
	DJI-6	F	2	0.0 (0.0)	0.1 (0.1)	20.0 (0.0)	0 (0)	0 (0)	1 (1)	80.0 (0.1)
	DJI-8	S	3	0.0 (0.0)	0.2 (0.2)	19.7 (0.2)	15 (9)	0 (0)	1 (0)	80.1 (0.2)
	DJI-9	F	3	0.0 (0.0)	0.6 (0.4)	19.9 (0.1)	4 (0)	0 (0)	1 (0)	79.7 (0.3)
	DJI-10	S	3	0.0 (0.0)	0.4 (0.3)	19.9 (0.1)	2 (1)	0 (0)	1 (0)	79.6 (0.2)
	DJI-15	S	4	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	20.0 (0.0)	2 (1)	0 (0)	1 (0)	80.0 (0.0)
	Asal 3	S/W	4	0.0 (0.0)	0.1 (0.1)	20.1 (0.4)	35 (22)	6 (5)	2 (2)	79.9 (0.4)
	Asal 1	S/W	6	0.0 (0.0)	0.2 (0.2)	20.0 (0.6)	138 (85)	8 (4)	1 (1)	79.9 (0.5)
	Asal 6	S/W	3	0.0 (0.0)	0.2 (0.1)	19.7 (0.1)	83 (48)	4 (1)	1 (0)	80.1 (0.1)
	Asal 5	S/W	2	0.0 (0.0)	0.1 (0.0)	20.7 (0.1)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	79.0 (0.1)
	DJI-13	S	1	0.0 (0.0)	0.1 (0.0)	19.9 (0.0)	1 (0)	0 (0)	1 (0)	80.0 (0.0)
	DJI-14	S	1	0.0 (0.0)	0.1 (0.0)	19.8 (0.0)	1 (0)	0 (0)	1 (0)	80.1 (0.0)
	DJI-19	F	1	0.0 (0.0)	0.1 (0.0)	19.6 (0.0)	52 (0)	0 (0)	1 (0)	80.3 (0.0)
	DJI-21	S	5	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	19.2 (0.4)	43 (52)	5 (1)	1 (0)	80.7 (0.4)
	DJI-22	S	3	0.0 (0.0)	0.2 (0.2)	19.2 (0.5)	5 (2)	3 (0)	1 (0)	80.6 (0.3)

Here, we focus primarily on analysis of the samples from site 4 in order to constrain the mineralogical and chemical characteristics of the rocks associated with this site. These results will allow us to explore the reactions from which the measured H₂ may have arisen.

3.2. Site 4

Site 4 is located on the footwall of major fault F (Figure 4). Various lithologies were observed at this site, where porphyritic basalts with plagioclases were found to underlie lavas with aphyric characteristics. The contact zone between these two units is very clayey, forming an altered, initially permeable scoriaceous interflow zone. We observed hydrothermal manifestations at the surface, numerous fumaroles at temperatures up to 96 °C, and hot water condensation shelters installed by the Afar pastoralist population.

3.2.1. Gas

In situ H₂ concentrations were found to exceed 1000 ppm at times in the fumaroles, with CO₂ values up to 5.8% (Figure 9). However, CO₂ and H₂ values were lower both above and below the emissive zone; these values were in the ranges 0–3% and 0–250 ppm, respectively, depending on proximity to the emissive zone (considered at distances of 1–5 m). No methane was detected. Oxygen was ubiquitous, with concentrations of 17–20%, which we attribute to the air contamination discussed previously. We found H₂S concentrations here to be negligible. The balance (i.e., the portion comprising the remaining non-analyzed gases) was made up by N₂ for the most part. Therefore, assuming that all O₂ present came from a source outside the system, and that removing this oxygen removed the equivalent volume of atmospheric N₂ (according to the ratio $N_{2(atm)}/O_{2(atm)} = 3.727$), we concluded that the remaining non-analyzed gas represents nitrogen coming from deep within the system. To be more accurate, we also remove the argon component of the air in the same way, based on the ratio $Ar_{(atm)}/O_{2(atm)} = 0.044$. Based on these calculations,

we estimated these gases to represent only 2–13% of the overall composition of the samples, and used our results to calculate the relative concentrations of the gases of interest (Table 4).

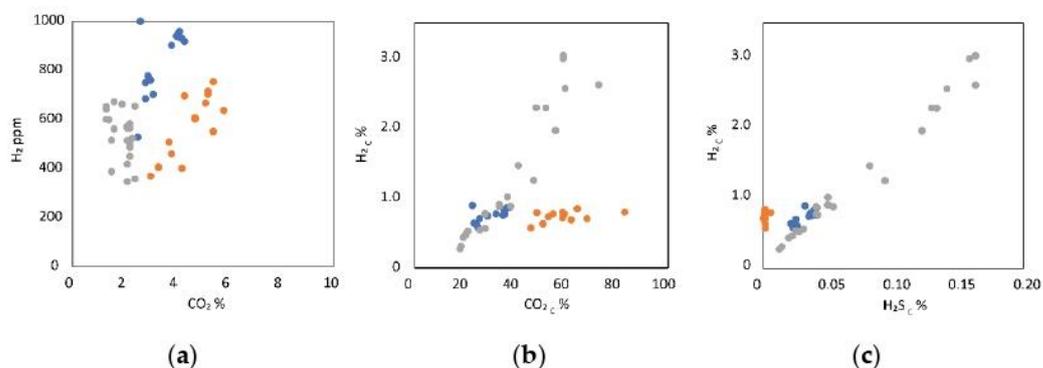


Figure 9. Diagram illustrating gas concentrations for the DJI-4 fumarole. (a) Non-corrected gas with H₂ in ppm versus CO₂ in %. (b) H₂ (%) versus CO₂ (%) after air correction. (c) H₂ (%) versus H₂S (%) after air correction. Measurements were obtained on 21 November 2019 (orange dots), 12 August 2020 (blue dots), and 13 August 2020 (gray dots).

Table 4. Average air-corrected gas compositions from the site 4 field measurements. F: fumaroles; n: number of measurements.

Site	Cat.	Date	n	CH ₄ C %	CO ₂ C %	H ₂ C %	CO C %	H ₂ S C %	Bal. C %
DJI-4	F	21 November 2019	14	0.0 (0)	56.0 (9.0)	0.7 (0.07)	0.009 (0.002)	0.002 (0.001)	43.3 (9.1)
DJI-4	F	12 August 2020	13	0.0 (0)	30.6 (5.4)	0.8 (0.1)	0.002 (0.005)	0.03 (0.01)	68.6 (5.5)
DJI-4	F	13 August 2020	22	0.0 (0)	38.2 (15.7)	1.3 (0.9)	0.02 (0.02)	0.07 (0.05)	60.4 (16.7)

After these corrections, H₂ concentrations were up to 3%, and the maximum concentration of CO₂ was 83%. No clear trend was evident in our raw data; however, a positive correlation between H₂, CO₂, and H₂S concentrations is evident in the corrected data (Figure 9). This correlation is even stronger for samples collected on the last day. After correction of gas compositions, the remaining gas (primarily N₂) was still an important phase of the gas mixture.

The GC gas composition results (i.e., 20.8% O₂) underline the presence of atmospheric gas in the system. Our raw data are consistent with previous in situ measurements. After applying the correction methods described above, we obtained H₂ values that correspond broadly to the average values calculated in previous studies (Table 5). Our results also indicate CO₂ concentrations that are typical for this setting. The sulfur species present could not be determined, but an unidentified peak (for which we had no standard) can likely be attributed to H₂S.

Table 5. Gas chromatography data from site 4, including non-corrected and air-corrected measurements.

Site	Cat.	He %	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ %	O ₂ %	N ₂ %	Unknown %
DJI-4	F	-	0.002	5.2	0.06	20.8	75	0.005
DJI-4 _c	F	-	0.04	84.9	0.9	-	14.1	0.08

The high H₂O contents of the sampled gas coupled with the high dilution of H₂ by air in the samples did not allow for conclusive δD and δC values.

Having confirmed the presence of H_2 , we then investigated the characteristics of the bedrock at the site to better understand potential fluid–rock interactions.

3.2.2. Microscopy

The unaltered plagioclase porphyritic basalt sample (Figure 10a) exhibits high porosity (in the range of 30%). Two phases can be distinguished based on microscopic observations: porphyritic minerals (70%) and mesostasis (30%). The automorphous primary minerals are 95% plagioclase feldspars (several cm long), 3% olivines (several mm long), and 2% clinopyroxenes (several mm long). The olivines, often in aggregates, are found mostly at the edges of the plagioclases and exhibit iddingsite forms (Figure 11a,b). Clinopyroxene, although present as crystals, is also visible as exsolution lamellae in the plagioclases. Many fluid inclusions are present in these plagioclases (Figure 11c). The mesostasis, mostly gray, is composed of micrometer-sized crystals of plagioclase, olivine, clinopyroxene, and various oxides and apatites.

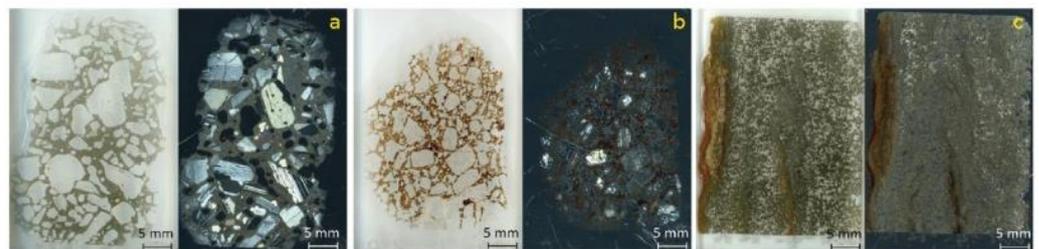


Figure 10. Thin section scans in LPA and LPNA from site 4. (a) Porphyritic basalt with plagioclase DJI-4-13. (b) Altered porphyritic basalt with plagioclases DJI-4-1. (c) Aphyric lava DJI-4-12.

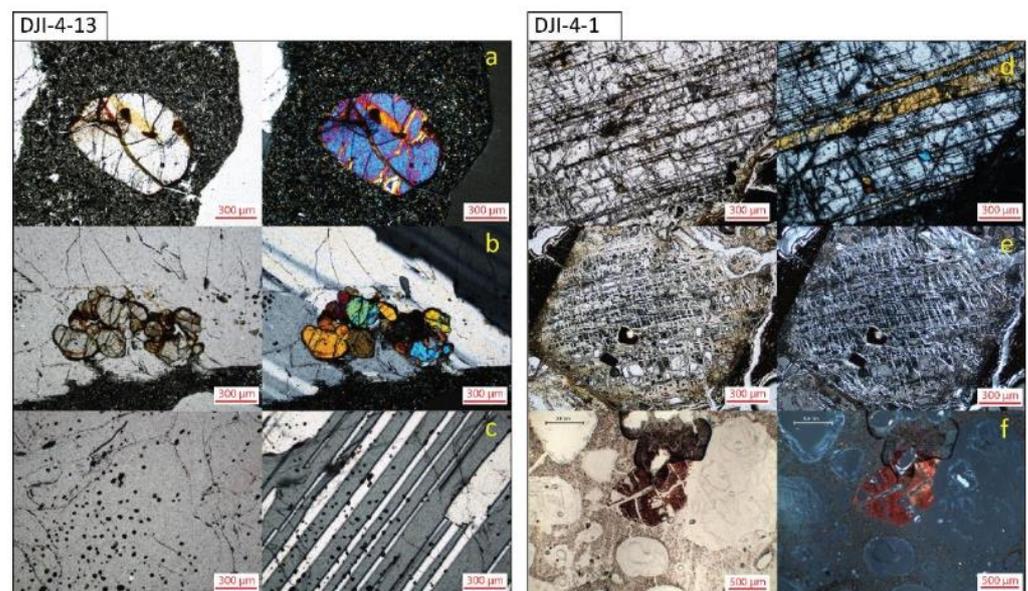


Figure 11. Close-up views of thin sections in natural light and polarized light. DJI-4-13 (fresh basalt): (a) olivine crystal showing multiple fractures and iddingsite forms; (b) olivine aggregate in a plagioclase with iddingsite forms; (c) multiple fluid inclusions in plagioclases. DJI-4-1 (altered basalt): (d) partially altered and densely fractured plagioclase with some unaltered clinopyroxenes; (e) plagioclase completely altered in clay showing a fracture network corresponding to and perpendicular to the original polysynthetic macle; (f) Mn-Fe oxide between the relics of plagioclase crystals.

The altered plagioclase porphyritic basalt samples (Figure 10b) show a porosity up to 50% and are poorly consolidated: they are prone to crumbling when touched. These

samples are brown–orange in color. Under the microscope, we observed plagioclases partially or totally altered (Figure 11d,e). Moreover, these plagioclases are more closely packed than those in the unaltered basalt. No olivines or clinopyroxenes are visible. Many oxides (Figure 11f) and inclusions are also present. Less than 10% of the primary minerals remain unaltered.

Finally, the aphyric lava samples (Figure 10c) exhibit very low porosity. The minerals in these samples are not directly visible or identifiable.

3.2.3. SEM

SEM backscattered electron imaging allowed us to highlight variations in the chemical elements of the minerals considered, particularly the transition metals including Fe, Ni, Mn, and Ti. These variations help to identify the zones in which oxides are concentrated or where zonations are present in the minerals.

The matrix of the fresh basalt sample (DJI-4-13) is composed of plagioclase (100 μm long), clinopyroxene (40 μm), olivine (40 μm), titanomagnetite (50 μm), and ilmenite (50 μm). The olivine phenocrysts exhibit zonation, with iron enrichment at their edges (Figure 12a); this feature was apparent under the microscope, with iddingsitization of the olivines. The olivines present in the matrix represent the most iron-enriched phases. In contrast to the more isolated olivines in the matrix (Figure 12b), those near the more porous zones exhibit flame-like bodies of hematite enrichment in forsterite (Figure 12c). This kind of Fe enrichment was described previously by [94].

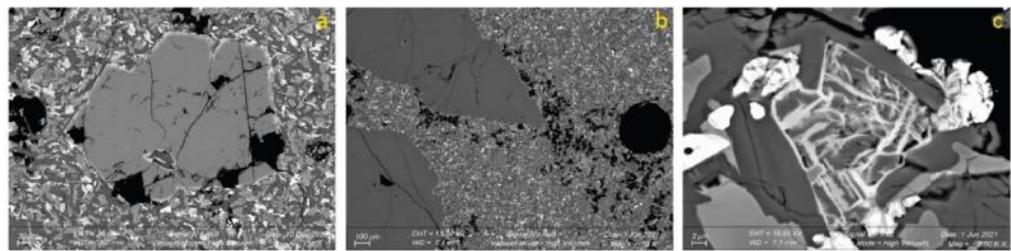


Figure 12. DJI-4-13 SEM pictures in AsB mode displaying (a) Fe zonation at the edges of macroscopic olivines and Fe-Ti-rich oxides in the matrix; (b) concentration of porosity along and behind centimeter-scale plagioclase minerals, with zones of Fe enrichment textures in olivines; (c) flame-like bodies of hematite in an Mg-olivine close to the area of porosity.

In sample DJI-4-1, which has been intensely altered, only a few plagioclases are not fully altered (Figure 13a). Very fractured millimeter-scale oxides of iron and manganese are also evident. The matrix is strewn with very rich iron and titanium oxides that are approximately 10 μm in size (Figure 13b). Few other minerals are visible, although Mn-oxides (Figure 13c) are apparent in the matrix, which is essentially clay-like. The compositions of the altered plagioclases are closer to kaolinite (where the Si/Al ratios are between 0.8 and 0.9), whereas the matrix is closer to a smectite (with Si/Al ratios between 0.5 and 0.7).



Figure 13. DJI-4-1 SEM pictures in AsB mode displaying (a) a centimeter-scale plagioclase partially altered to kaolinite/smectite with an olivine next to it in a smectite and oxide matrix; (b) close-up view of the iron-rich smectite matrix near a Mn-oxide; (c) fractured Mn-oxide with white Fe enrichment.

The aphyric lava (DJI-4-12), which is not very porous, exhibits a mineral assemblage composed primarily of plagioclase (100 μm long), followed by xenomorphic olivine (40 μm), clinopyroxene (40 μm), ilmenite (50 μm) and titanomagnetite (50 μm).

3.2.4. XRD

XRD was performed only on the altered basalt sample to define the associated alteration clays. The XRD signal from the basic DJI-4-1 exhibits a phase with a peak at 6.10 (2θ). After mixing with ethylene glycol and oven drying, the sample produced peaks at 5.47 (2θ) and 9.52 (2θ), respectively. Using Bragg's law (Equation (1)), we obtained inter-reticular distances ($d_{(hkl)}$) of 14.48, 16.13, and 9.29 \AA for the unprocessed sample, the sample treated with ethylene glycol, and the oven-dried sample, respectively (Figure 14). These distances suggest that the clay phase present is a smectite-rich mixed-layer mineral [95]. In contrast, peaks in the range 20–40 $2\theta^\circ$ are indicative of different Fe-Ti-oxides.

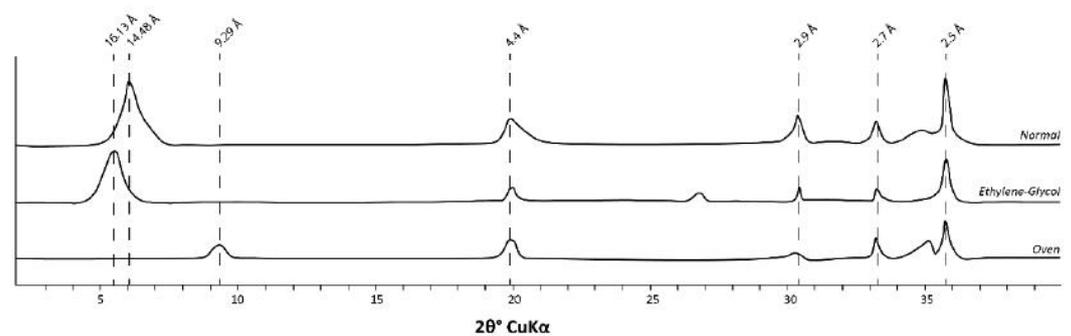


Figure 14. XRD signals obtained for sample DJI-4-1 (altered sample). Three signals are shown, for the unprocessed clay sample, the sample after ethylene glycol pulverization, and the sample after oven drying at 500 $^\circ\text{C}$.

3.2.5. Mössbauer Spectroscopy ^{57}Fe

Various phases were identified in the unaltered sample (DJI-4-13): three Fe (III) phases, three Fe (II) phases, and a mixed phase. These phases can be present as tetrahedral or octahedral forms, whether ferrous or ferric iron.

The proportions of different phases (as determined by integrating the peak signals) can be subject to large uncertainty because the analyses were performed at room temperature. Nevertheless, such analysis allows comparison of Fe (II) and Fe (III) between different samples. By summing the different iron valencies, we were able to obtain $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios (Table 6). For the fresh basalt sample (DJI-4-13), this ratio was 35% Fe^{3+} and 65% Fe^{2+} . For the aphyric lava sample (DJI-4-12) and the altered basalt sample (DJI-4-1) we obtained Fe^{2+} (Fe^{3+}) values of 76% (24%) and 10% (90%), respectively. The majority of ferric iron is typically assimilated to ferrihydrite [96,97]. Ferrihydrite is an unstable, poorly crystalline oxyhydroxide of hydrated octahedral ferric iron; its chemical formula is $\text{Fe}^{3+}_5\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [98].

Table 6. Mössbauer spectroscopy from ^{57}Fe analysis of site 4 samples: fresh basalt, altered basalt, and aphyric basalt.

Sample	A1	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Area (%)	Attribution	Minerals
Fresh Basalt (DJI-4-13)	DQ1	0.37	0.71	-	0.30	10	Fe^{3+} oct.	Olivine/Iddingsite
	DQ2	0.94	0.84	-	0.60	10	Fe^{2+} tet.	Ilmenite
	DQ3	1.14	1.99	-	0.44	35	Fe^{2+} oct.	Clinopyroxene
	DQ4	1.14	2.89	-	0.32	21	Fe^{2+} oct.	Olivine
	S1	0.36	-0.23	50.4	0.60	10	Fe^{3+}	Maghemite/Hematite
	S2	0.29	-0.09	49.3	0.70	7	Fe^{3+} tet.	Magnetite
	S3	0.61	-0.02	45.5	0.70	7	$\text{Fe}^{2+/3+}$ oct.	Magnetite
Altered Basalt (DJI-4-1)	DQ1	0.36	0.74	-	0.48	48	Fe^{3+} oct.	Ferrihydrite/Smectite
	DQ2	0.95	1.04	-	0.53	6	Fe^{2+} tet.	Ilmenite
	DQ3	1.14	2.76	-	0.50	2	Fe^{2+} oct.	Olivine/Smectite
	S1	0.36	-0.14	50.7	0.46	27	Fe^{3+}	Maghemite/Hematite
	S2	0.27	-0.03	48.5	0.53	11	Fe^{3+} tet.	Magnetite
	S3	0.61	-0.02	44.9	0.54	7	$\text{Fe}^{2+/3+}$ oct.	Magnetite
Aphyric Basalt (DJI-4-12)	DQ1	0.39	0.75	-	0.36	10	Fe^{3+} oct.	Olivine/Ferrihydrite
	DQ2	0.99	0.85	-	0.50	11	Fe^{2+} tet.	Ilmenite
	DQ3	1.16	1.98	-	0.43	29	Fe^{2+} oct.	Clinopyroxene
	DQ4	1.17	2.90	-	0.36	35	Fe^{2+} oct.	Olivine
	S1	0.36	-0.22	51.2	0.30	2	Fe^{3+}	Hematite
	S2	0.27	-0.01	49.0	0.66	8	Fe^{3+} tet.	Magnetite
	S3	0.68	-0.13	45.8	0.66	6	$\text{Fe}^{2+/3+}$ oct.	Magnetite

We found little variability in magnetite proportions between our samples, with only a slight increase in Fe^{3+} -magnetite in the altered basalt relative to the other samples. In contrast, we found the ilmenite (Fe^{2+}) content to be slightly lower in the altered sample. Relative to the fresh basalt, the proportions of maghemite/hematite (Fe_2O_3) and ferrihydrite in the altered basalt were found to be approximately three and five times greater, respectively. These variations in oxide content reflect enrichment in Fe^{3+} during alteration, during which the Fe^{2+} -rich primary minerals disappear almost completely. For example, the DQ1 signal is associated with Fe^{3+} in octahedral sites in olivine in the fresh samples, but is associated with ferrihydrite in the altered sample (DJI-4-1), for which SEM images indicate the absence of olivine.

3.2.6. Microprobe

The SEM analyses demonstrated that the olivine phenocrysts in the fresh basalt sample exhibit enrichment of iron toward the rim, from Fo_{81-76} to Fo_{57-42} ; a similar pattern was also observed for Mn enrichment. The average structural formula of the olivine cores is $(\text{Mg}_{1.52}, \text{Fe}_{0.42})\text{Si}_{1.01}\text{O}_4$, whereas that of the olivine rims is $(\text{Mg}_{0.85}, \text{Fe}_{1.02})\text{Si}_{1.02}\text{O}_4$. Furthermore, clinopyroxene phenocrysts in the fresh basalt exhibit compositions enriched in aluminum ($\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{max}} = 17.05\%$) and titanium ($\text{TiO}_2_{\text{max}} = 15.29\%$). As shown in Figure 15a, these clinopyroxenes are essentially augites, but tend toward pigeonites; their average structural formula is $(\text{Ca}_{0.61}\text{Na}_{0.09}\text{Mg}_{0.62}\text{Fe}_{0.47}\text{Al}_{0.13}\text{Ti}_{0.11})(\text{Si}_{1.77}\text{Al}_{0.2})\text{O}_6$.

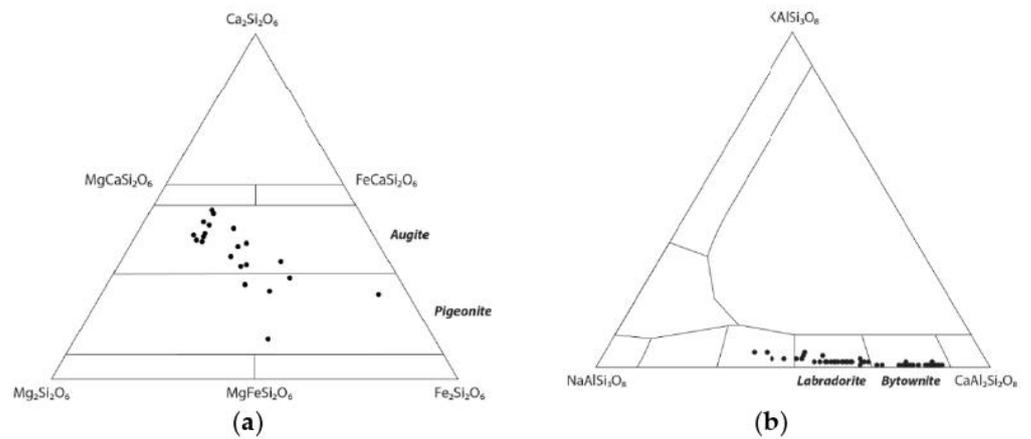


Figure 15. (a) Partition of clinopyroxenes from the porphyritic basalt in a ternary diagram between enstatite–wollastonite–ferrosilite endmembers. (b) Partition of plagioclases from the porphyritic basalt in a ternary diagram between the albite–orthoclase–anorthite endmembers.

The plagioclases are calcic, with mostly bytownites and some labradorites (Figure 15b). Andesine zonation is also evident, as demonstrated previously by [64,85]. These plagioclases have an average structural formula of $\text{Na}_{0.21}\text{Ca}_{0.79}\text{Al}_{1.68}\text{Si}_{2.23}\text{O}_8$. Some enrichment in iron and magnesium can be observed in these crystals, although this is rare.

Analysis of the altered sample demonstrated a variable clay composition with phases variably enriched in iron (FeO%). As observed by SEM, the composition of the clay phase present in the semi-altered plagioclases is close to that of a 1:1 kaolinite-type clay, with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratios in the range 0.8–0.93. In the matrix, this ratio decreases to 0.5. The FeO% composition (FeO + Fe_2O_3 , %) is constant and does not exceed 3% in the kaolinite-type clays, whereas the matrix FeO% values vary significantly and can reach 34%. Based on our ternary diagrams (Figure 16) and considering clay endmembers [99,100], we interpret the kaolinite-type clays to represent a solid solution series between the kaolinite endmember and the beidellite endmember (smectite group); the clay matrix is closer to Fe-beidellite type. It is important to note that the numerous iron oxides (hematite, magnetite, ilmenite, maghemite, and ferrihydrite) scattered in the matrix can affect microprobe measurements.

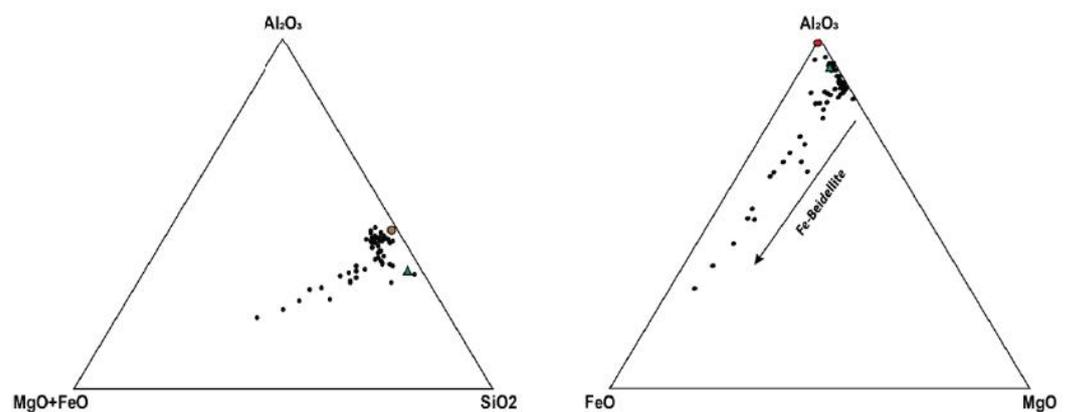


Figure 16. Ternary diagrams illustrating the distribution of clays within the samples. This distribution indicates iron enrichment of the clays toward a Fe-beidellite pole. Kaolinite (pink dot) and beidellite (green triangle) poles are also shown.

4. Discussion

Based on the data collected along our NE–SW transect across the Republic of Djibouti, hydrogen concentrations are highest in the active Asal–Ghoubbet Rift and, more precisely, in the magmatically active axial zone of the rift in the Fiale Caldera area, between major

faults E and F. Along the Aden Ridge, tidal action may have masked potential gas discharge areas. It is also important to note that the distances between our sampling sites and the respective magmatically active segments along the Gulf of Tadjoura–Ghoubbet part of the Aden Ridge are similar to or greater than the distances between the sites located along the Asal margin and the active rift on land. In addition, hydrothermal paleo-deposits were observed on the walls of the east–west faults affecting the Gulf Basalt series, although the numerous rockslides in this area made accessing the foot of the fault scarps impossible. However, the new data presented here and the previously published data do allow us to discuss various issues: the presence of gases in the subsurface, the origins of these gases (e.g., volcanic or due to water–rock interactions within the upper part of the crust), and the migration pathways of fluids. In particular, we were able to define the depths of gas generation and water penetration using geothermometers. As stated previously, the water present in this region is either marine water that flows from Ghoubbet Bay to Lake Asal, or meteoric water.

4.1. Isotope Geothermometers

The δD isotope ratios of the gas collected from borehole A6 [88] indicate an H_2 - CH_4 equilibrium temperature between 270 °C and 292 °C according to the reaction equations, and an H_2 - H_2O equilibrium temperature of 270 °C. The $\delta^{13}C$ isotopic signatures have been shown to indicate CO_2 - CH_4 equilibrium temperatures of approximately 281 °C, 309 °C, and 332 °C for A5, A6, and A3, respectively, based on calculations using Bottinga's (1969) equation for $\delta^{13}CH_4$ and CO_2 . These values are in good accord with the δ^2H paleothermometer results for A6. In most of the Icelandic geothermal fields (including Reykjanes, Krisuvik, Hveragerdi, Nesjavellir, Namafjall, Krafla, and Landmannalaugar), the highest H_2 contents in fumarole steams are associated with the highest H_2 geothermometer temperatures, which are typically above 270 °C [45]; this pattern has also been found for CO_2 and H_2S .

Mantle-derived CO_2 has been found in the axial zone or center of the rift under site DJI-4, whereas a mixture of mantle- and sediment-derived CO_2 is present in the outer margins [88,91,92]. The temperature of the geothermal reservoir in the outer margins is approximately 260 °C, which is close to the equilibrium temperature of H_2 - CH_4 . Except for the deep waters of the geothermal reservoir, no fluids have reached equilibrium with the basalt; accordingly, there is little or no direct contact between surface and deep fluids in this region [79,80]. Well temperature data indicate that the geothermal fluids here fall under the boiling point curve, and increasing the salinity content would increase the boiling point [101]. Thus, the surface fumarole composition in the rift axis can be explained by the addition of mantle CO_2 to the shallow geothermal system (i.e., to the marine water intrusion under the Fiale Caldera), which would reduce the boiling point and induce a pressure disequilibrium to allow steam formation [102]. The Asal geothermal model of [103] illustrates the hypothesis of a vapor-dominated system on the western edge of the Fiale Caldera.

4.2. Mantle Influence on the Gas Mixture

Although hydrogen has been measured in the Asal wells on the outer margins of the rift, we found rather low hydrogen contents at the surface for the nearby sites. CO_2 is the dominant gas phase (excluding water vapor) in the wells. In the DJI-4 fumaroles, the gas phase still had rather low H_2 concentrations after correction for air contamination, and CO_2 remained a major phase of the mixture. The concentration of H_2O could not be constrained, owing to the presence of a water-vapor filter in our sampling system; however, based on our observations, we can infer that water vapor is a major gas in the fumaroles. For example, water condensed in our tubing, and Afar pastoralists have built stone shelters over most fumaroles to condense steam and recover the liquid water that is lacking in this arid area. CO is a mantle-derived gas similar to CO_2 and SO_2 . However, as CO was not found in measurable amounts within the fumaroles, we can conclude that either magmatic gases

have limited access to the surface system [102], or that any CO present would have reacted with H₂ to form reduced carbon species through FTT reactions. In addition, SO₂ was the major phase during the Ardoukoba 1978 eruption [92], but was not found in fumaroles during this campaign. This discrepancy can be attributed to our experimental protocol. In particular, our field detector did not measure SO₂; accordingly, it could be the unknown gas analyzed in our GC sample, although its concentration was very low. Mantle-derived SO₂ is extremely soluble [102] and will react with H₂O to form sulfate in aquifers; similarly, CO₂ will react with H₂O to form bicarbonate in aquifers. Indeed, SO₄²⁻ and HCO₃⁻ have been found in geothermal wells [80,88,91]. We found CH₄ to be a minor phase in both Asal wells and fumaroles. Isotopic data relating to CH₄ are in the limit between thermogenic and volcanic-geothermal systems area [104]. However, as proposed by [105]), post-magmatic reactions could form CH₄ by successive reactions with CO₂, H₂O, and metal oxides at temperatures of 200–500 °C.

The H₂S found in the wells could be mantle-derived or formed by successive reactions with SO₂ gas that was initially mantle-derived, thus producing an HS⁻_(aq) state that can react with H⁺ to form H₂S. HS⁻_(aq) ions can also react with H₂O to form sulfate, protons, and hydrogen [106]. H⁺ ions are abundant in geothermal systems and can be produced by many different reactions [102]. The production of protons in magmatic gases could explain the low pH (4–5) found in the Asal system. Such low pH values can enhance rock dissolution, which can (alongside high-temperature basalt weathering) release large concentrations of Fe²⁺ ions into aquifers, where they are free to oxidize.

4.3. Basalt Hydrothermal Alteration Processes

The DJI-4 study site, which is located between major faults F and D, exhibits hydrothermal alteration that is typical of basalt around fumaroles (96 °C), with the formation of Fe-rich clays. Primary reactions preceded the formation of the clays, forming iddingsite and flame-like bodies of hematite. Iddingsite is a mineralogical assemblage between goethite and clay minerals [107], and its presence suggests that oxidation and hydration of the magma occurred during cooling [108,109]. The reaction is a form of hydrothermal metasomatism and is induced by the interaction of volcanic gases with lava; it results in iron enrichment and magnesium depletion of the mineral assemblage [107]. The formation of characteristic flame-like bodies of hematite associated with forsterite, as observed in olivine near areas of porosity, could be the result of primary oxidation at high temperature (600–1000 °C) [94]. Such reactions don't typically involve water or hydrogen sulfide and so do not result in H₂ generation.

The XRD and Mössbauer data indicate that the system in DJI-4 is highly enriched in Fe³⁺ and depleted in Si and Mg, after alteration with the formation of magnetite and hematite at the expense of olivines and pyroxenes to form Fe-beidellite and Fe-oxides [95]. Ferrihydrite, which is a hydrated Fe³⁺ oxyhydroxide, is an unstable intermediate state and is typically transformed in goethite by dissolution–reprecipitation or in hematite by dehydration–structural rearrangement [110]. Because ferrihydrite is a hydrated phase, we suggest that its formation does not allow, or allows only in small quantities, the production of H₂. However, secondary transformation by dehydration and the assimilation of Fe²⁺ to form hematite and goethite could be a potential generator of hydrogen in the system. The occurrence of these multiple reactions is supported by the clear increase in the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio between the fresh and altered basalt samples.

4.4. H₂ Origins

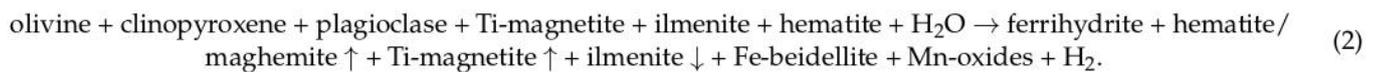
Only a little bit of hydrogen was present at the surface in our study area. Nevertheless, our data suggest that, in the Fiale area of the Asal Rift, natural hydrogen is generated in the crust by redox reactions between the iron minerals of the basalts and deep fluids at high temperatures (approximately >270 °C); this is supported by isotopic data. We found that hydrogen is concentrated in the fumaroles at the DJI-4 site, between faults F and D.

The surface markers studied at this site indicate that H₂ production from these cooler surface fluids is possible.

As there is no mixing between deep and superficial fluids in the study area, we hypothesize that there are three different sources of natural hydrogen in this setting.

A: A first hydrogen could form at depth, at temperatures of at least 270 °C, in the rift margins in the epidote zone (H₂^a) via reactions described in previous studies [102,111]. This H₂ would take advantage of the active F and D faults [74] to rise relatively quickly and avoid potential consumption of the H₂ by microorganisms before reaching the surface.

B: A second more proximal hydrogen source at lower temperatures in the smectite zone in the center of the rift (H₂^b) could form hydrogen according to the following reaction:



C: And finally, the third potential origin of hydrogen in this system is linked to the formation of pyrite (H₂^c). No iron sulfide was observed in our surface samples. However, pyrite was found in wells, forming mostly at temperatures of 150–350 °C [87]. Therefore, we propose that H₂S could have reacted with pyrrhotite to form pyrite and H₂. Thus, H₂ would be formed not through the oxidation of iron and the reduction in water, but through the oxidation of sulfur and the reduction in H₂S. This mechanism of hydrogen formation has not been studied extensively to date; in particular, it has yet to be fully explored in magmatic settings, as discussed recently by [112].

Sources A and C are supported by the isotopic signatures of the gas mixtures considered here. Indeed, it is interesting to note that both the δ¹³C and δ²H paleothermometers yielded similar equilibrium temperatures (approximately 300 °C). The isotopic signature of CO₂ indicates a mantle source (i.e., δ¹³C tending toward −7 per mil). Accordingly, it is possible that the H₂ and CO₂ in this system share the same source, and thus that H₂ is formed through the alteration of magmatic rocks that are deeper than those found in the smectite zone.

4.5. Model of Gas Formation and Circulation in the Asal-Ghoubbet Rift

We have created a schematic diagram to illustrate the structure of the rift and the origins of the different gases in the [74,75,87] (Figure 17).

The main seismic activity in this rift is concentrated between major faults B and F, under the Fiale Caldera, at 2–4 km depth [74,75]. Friction along these faults has also been proposed as a source of H₂ (i.e., mechanoradical production; see [113]). However, in the Fiale case, the continuous nature of the hydrogen flow in the fumaroles contradicts this hypothesis.

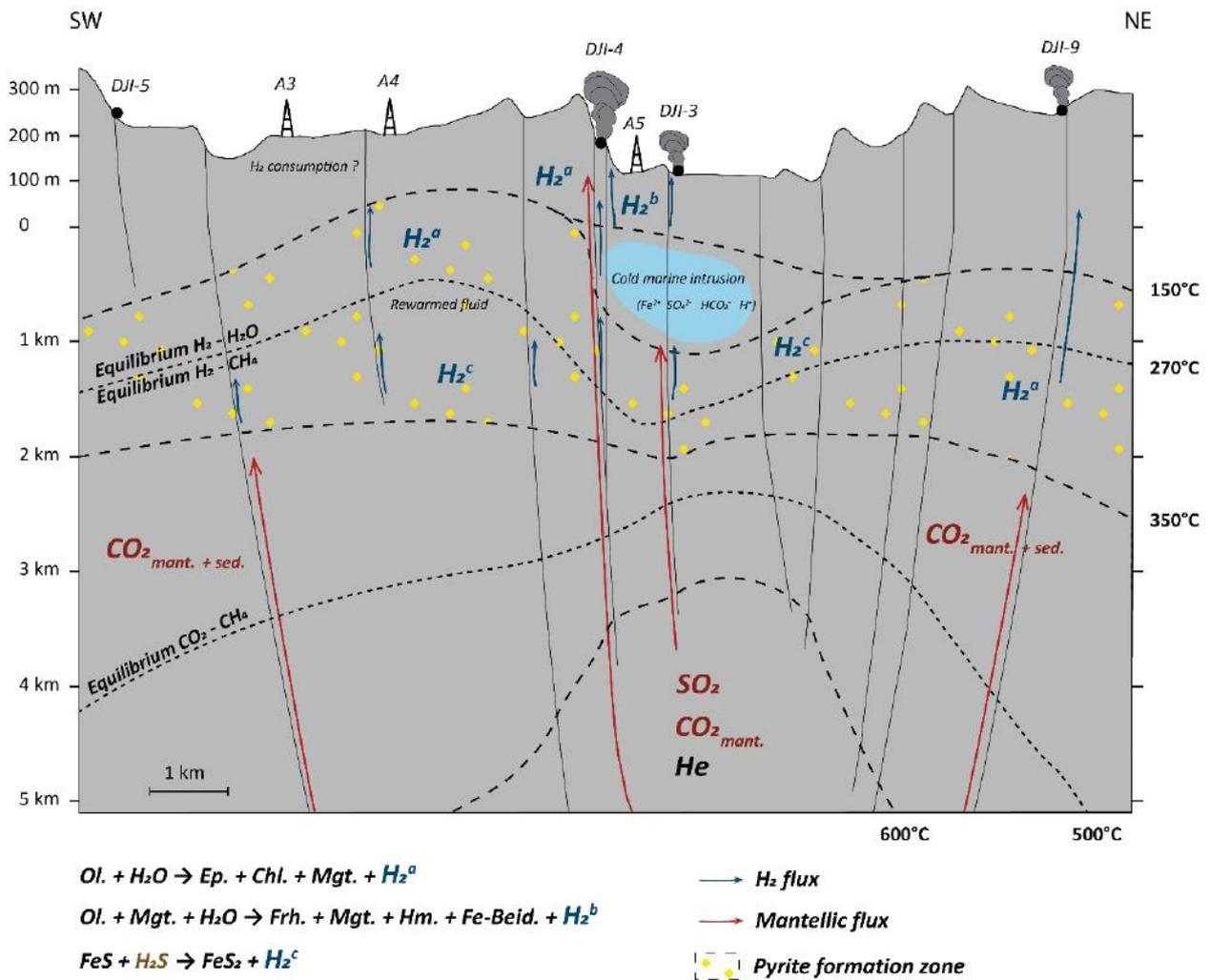


Figure 17. Schematic model of the Asal Rift highlighting gas flows and possible origins of hydrogen measured at the surface in fumaroles. Beid.: beidellite; Chl.: chlorite; Ep.: epidote; Frh.: ferrihydrite; Hm.: hematite; Mgt.: magnetite; Ol.: olivine.

5. Conclusions

This study highlighted potential mechanisms for the generation of H_2 in the central active part of the Asal Rift. We did not find any H_2 surface emanations north of the Asal–Ghoubbet axis, and there were no wells to sample in this area. Similarly, we were unable to sample any wells to the south of the axis, in the other grabens between the Asal Rift and Lake Abhe. Accordingly, our data set is still too limited to make any definitive conclusions regarding the resource potential of H_2 in these zones.

H_2 is generated within the central axis of this active rift system. This production is made possible by water circulation at depth, under high-temperature conditions near a proximal degassing magmatic chamber located along the active rift axis. Despite the various potential origins, there is only a rather scarce H_2 generation in the basalts present, partly owing to their low olivine content; this is similar to some mid-Atlantic vents located on basaltic bedrock. Despite their alkaline character, the basalts of the Asal Rift are similar to those described for oceanic ridges, although the recent basalts of the axial series exhibit iron enrichment [64,114]. Gas contents are spatially variable depending on the proximity of the faults to the magmatic intrusions/magma chamber. Active faults allow magmatic gas ascension, as well as the formation of fumaroles above; gas contents are also enhanced by the shallow marine intrusion under the Fiale Caldera. There is a lack of representative data relating to the Asal Rift over different time periods, making it difficult to compare the Asal

system with the Icelandic system. The hydrogen contents in the Icelandic system exhibit temporal variability, which can be explained in part by magmatic intrusions in aquifers inducing high H₂ concentrations. Except for some cases in Iceland (see above), H₂ contents are typically lower in basalt-hosted hydrothermal fields than in peridotite-hosted fields; this applies to basalt-hosted examples in Iceland [45,102,111,115–117], along the MAR [32], and in Asal [88,91,92].

The low olivine concentrations of the basalts combined with the high salinity of Asal waters (which reduces the solubility of hydrogen in fluids, unlike the Icelandic meteoric/glacial waters) can explain the lower rates of H₂ generation relative to Icelandic examples. The arid climate of the Asal region does not allow sufficient meteoric recharge to induce more abundant oxidoreduction reactions. However, a more continuous measurement record in this region would help constrain gas variations and the involvement of mantle gases. Moreover, additional δD isotope measurements would allow us to test the various hypotheses presented here regarding the origin of hydrogen, particularly if variation in the δD values of the hydrogen contained in the fumaroles was markedly different from that of the hydrogen in the geothermal wells. No or very little gas is visible at the surface outside the rift axis, except as atmospheric contamination, and hydrogen can be consumed on its way to the surface by microorganisms or via reactions with the other gases present.

This study has shown that the Afar region produces natural H₂ and has the mineralogical potential to produce large quantities in the subsurface through fluid–rock interactions. However, deep sampling, and therefore wells, are needed to confirm this assumption. Coupling geothermal exploitation with H₂ exploration could thus present an opportunity for development and joint production. Indeed, H₂ has been described in onshore high-temperature geothermal fields, such as in Iceland and Larderello [45,102,118], and H₂ can be produced in conjunction with geothermal energy, using membrane systems for gas separation, where the flow rate and gas content are sufficiently high.

Author Contributions: This research was mainly conducted by G.P., but is part of a collaboration between UPPA and ODDEG. J.V. shared with us his knowledge of the area and participated in the field acquisition. O.S. and R.H.H. participated in the gas analysis in laboratory and contributed their interpretations. G.P. and I.M.: writing—original draft preparation; J.V. and O.S.: review and editing; I.M.: supervision, project administration, and funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by ISIFOR, Carnot.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available within the manuscript.

Acknowledgments: The authors are grateful to ISIFoR and E2S UPPA for funding this thesis. We are also grateful to ODDEG for allowing us to collaborate and conduct fieldwork in the Republic of Djibouti. We thank Omar Boudouma from ISTeP and Dan Levy from UPPA for their assistance with the SEM analyses; Patience Ekambas and Helene Vermesse from IFPEN for the gas analysis; Mathieu Duttine from ICMB for the Mössbauer analysis; and Stephen Centrella from UPPA for the microprobe analyses. We would like to thank Lynsey MacLeary, of editing a draft of this manuscript.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Moretti, I. H₂: Energy Vector or Source? *L'Actualité Chim.* **2019**, *3*, 442.
2. Moretti, I.; Webber, M.E. *Natural Hydrogen: A Geological Curiosity or the Primary Energy Source for a Low-Carbon Future?* 2021; Volume 6, Available online: <https://www.renewablematter.eu/articles/article/natural-hydrogen-a-geological-curiosity-or-the-primary-energy-source-for-a-low-carbon-future> (accessed on 28 December 2021).
3. Smith, J.; Smith, P.; Wattenbach, M.; Zaehle, S.; Hiederer, R.; Jones, R.J.A.; Montanarella, L.; Rounsevell, M.D.A.; Reginster, I.; Ewert, F. Projected Changes in Mineral Soil Carbon of European Croplands and Grasslands, 1990–2080. *Glob. Chang. Biol.* **2005**, *11*, 2141–2152. [CrossRef]

4. Prinzhofer, A.; Tahara Cissé, C.S.; Diallo, A.B. Discovery of a Large Accumulation of Natural Hydrogen in Bourakebouougou (Mali). *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 19315–19326. [[CrossRef](#)]
5. Gaucher, E.C. New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. *Elements* **2020**, *16*, 8–9. [[CrossRef](#)]
6. Truche, L.; McCollom, T.M.; Martinez, I. Hydrogen and Abiotic Hydrocarbons: Molecules That Change the World. *Elements* **2020**, *16*, 13–18. [[CrossRef](#)]
7. Deville, E.; Prinzhofer, A. The Origin of N₂-H₂-CH₄-Rich Natural Gas Seepages in Ophiolitic Context: A Major and Noble Gases Study of Fluid Seepages in New Caledonia. *Chem. Geol.* **2016**, *440*, 139–147. [[CrossRef](#)]
8. Vacquand, C.; Deville, E.; Beaumont, V.; Guyot, F.; Sissmann, O.; Pillot, D.; Arcilla, C.; Prinzhofer, A. Reduced Gas Seepages in Ophiolitic Complexes: Evidences for Multiple Origins of the H₂-CH₄-N₂ Gas Mixtures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, *223*, 437–461. [[CrossRef](#)]
9. Larin, N.; Zgonnik, V.; Rodina, S.; Deville, E.; Prinzhofer, A.; Larin, V.N. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Nat. Resour. Res.* **2015**, *24*, 369–383. [[CrossRef](#)]
10. Zgonnik, V.; Beaumont, V.; Deville, E.; Larin, N.; Pillot, D.; Farrell, K.M. Evidence for Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Carolina Bays (Surficial, Ovoid Depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Prog. Earth Planet. Sci.* **2015**, *2*, 31. [[CrossRef](#)]
11. Moretti, I.; Prinzhofer, A.; Françolin, J.; Pacheco, C.; Rosanne, M.; Rupin, F.; Mertens, J. Long-Term Monitoring of Natural Hydrogen Superficial Emissions in a Brazilian Cratonic Environment. Sporadic Large Pulses versus Daily Periodic Emissions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 3615–3628. [[CrossRef](#)]
12. Prinzhofer, A.; Moretti, I.; Françolin, J.; Pacheco, C.; D’Agostino, A.; Werly, J.; Rupin, F. Natural Hydrogen Continuous Emission from Sedimentary Basins: The Example of a Brazilian H₂-Emitting Structure. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 5676–5685. [[CrossRef](#)]
13. Boreham, C.J.; Sohn, J.H.; Cox, N.; Williams, J.; Hong, Z.; Kendrick, M.A. Hydrogen and Hydrocarbons Associated with the Neoproterozoic Frog’s Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia. *Chem. Geol.* **2021**, *575*, 120098. [[CrossRef](#)]
14. Moretti, I.; Brouilly, E.; Loiseau, K.; Prinzhofer, A.; Deville, E. Hydrogen Emanations in Intracratonic Areas: New Guide Lines for Early Exploration Basin Screening. *Geosciences* **2021**, *11*, 145. [[CrossRef](#)]
15. Charlou, J.L.; Donval, J.P.; Fouquet, Y.; Jean-Baptiste, P.; Holm, N. Geochemistry of High H₂ and CH₄ Vent Fluids Issuing from Ultramafic Rocks at the Rainbow Hydrothermal Field (36°14’N, MAR). *Chem. Geol.* **2002**, *191*, 345–359. [[CrossRef](#)]
16. Charlou, J.L.; Fouquet, Y.; Bougault, H.; Donval, J.P.; Etoubleau, J.; Jean-Baptiste, P.; Dapigny, A.; Appriou, P.; Rona, P.A. Intense CH₄ Plumes Generated by Serpentinization of Ultramafic Rocks at the Intersection of the 15°20’ N Fracture Zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 2323–2333. [[CrossRef](#)]
17. Kelley, D.S. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* **2005**, *307*, 1428–1434. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Kelley, D.S.; Karson, J.A.; Blackman, D.K.; Olson, E.J.; Schrenk, M.O.; Roe, K.K. An Off-Axis Hydrothermal Vent[®]eld near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature* **2001**, *412*, 145–149. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Kelley, D.S.; Baross, J.A.; Delaney, J.R. Volcanoes, Fluids, and Life at Mid-Ocean Ridge Spreading Centers. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2002**, *30*, 385–491. [[CrossRef](#)]
20. Baross, J.A.; Hoffman, S.E. Submarine Hydrothermal Vents and Associated Gradient Environments as Sites for the Origin and Evolution of Life. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1985**, *15*, 327–345. [[CrossRef](#)]
21. Edmond, J.M.; Campbell, A.C.; Palmer, M.R.; Klinkhammer, G.P.; German, C.R.; Edmonds, H.N.; Elderfield, H.; Thompson, G.; Rona, P. Time Series Studies of Vent Fluids from the TAG and MARK Sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: A New Solution Chemistry Model and a Mechanism for Cu/Zn Zonation in Massive Sulphide Orebodies. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **1995**, *87*, 77–86. [[CrossRef](#)]
22. Tivey, M.K.; Humphris, S.E.; Thompson, G.; Hannington, M.D.; Rona, P.A. Deducing Patterns of Fluid Flow and Mixing within the TAG Active Hydrothermal Mound Using Mineralogical and Geochemical Data. *J. Geophys. Res.* **1995**, *100*, 12527–12555. [[CrossRef](#)]
23. Von Damm, K.L.; Lilley, M.D.; Iii, W.C.S.; Brockington, M.; Bray, A.M.; O’Grady, K.M.; Olson, E.; Graham, A.; Proskurowski, G. Extraordinary Phase Separation and Segregation in Vent Fluids from the Southern East Pacific Rise. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2003**, *206*, 365–378. [[CrossRef](#)]
24. Douville, E.; Charlou, J.L.; Oelkers, E.H.; Bienvenu, P.; Colon, C.F.J.; Donval, J.P.; Fouquet, Y.; Prieur, D.; Appriou, P. 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. *Chem. Geol.* **2002**, *12*. [[CrossRef](#)]
25. Früh-Green, G.L. 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science* **2003**, *301*, 495–498. [[CrossRef](#)]
26. Mével, C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosci.* **2003**, *335*, 825–852. [[CrossRef](#)]
27. Kelemen, P.B.; Matter, J. In Situ Carbonation of Peridotite for CO₂ Storage. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 17295–17300. [[CrossRef](#)]
28. Andreani, M.; Mével, C.; Boullier, A.-M.; Escartín, J. Dynamic Control on Serpentine Crystallization in Veins: Constraints on Hydration Processes in Oceanic Peridotites: Serpentine Crystallization. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2007**, *8*, n/a. [[CrossRef](#)]

29. Blackman, D.K.; Karson, J.A.; Kelley, D.S.; Cann, J.R.; Früh-Green, G.L.; Gee, J.S.; Hurst, S.D.; John, B.E.; Morgan, J.; Nooner, S.L.; et al. Geology of the Atlantis Massif (Mid-Atlantic Ridge, 30° N): Implications for the Evolution of an Ultramafic Oceanic Core Complex. *Mar. Geophys. Res.* **2002**, *23*, 443–469. [[CrossRef](#)]
30. Cannat, M.; Rommevaux-Jestin, C.; Fujimoto, H. Melt Supply Variations to a Magma-Poor Ultra-Slow Spreading Ridge (Southwest Indian Ridge 61° to 69° E): Melt Supply Variations. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2003**, *4*. [[CrossRef](#)]
31. Combaudon, V. Evolution des gaz associés à l'ouverture des rides océaniques: Cas de l'hydrogène naturel en Islande. **2020**, *42*.
32. Charlou, J.L.; Donval, J.P.; Konn, C.; Ondréas, H.; Fouquet, Y.; Jean-Baptiste, P.; Fourré, E. High Production and Fluxes of H₂ and CH₄ and Evidence of Abiotic Hydrocarbon Synthesis by Serpentinization in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems on the Mid-Atlantic Ridge. In *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*; Geophysical Monograph Series; Rona, P.A., Devey, C.W., Dymont, J., Murton, B.J., Eds.; American Geophysical Union: Washington, DC, USA, 2010; Volume 188, pp. 265–296. ISBN 978-0-87590-478-8.
33. Kularatne, K.; Sissmann, O.; Kohler, E.; Chardin, M.; Noirez, S.; Martinez, I. Simultaneous Ex-Situ CO₂ Mineral Sequestration and Hydrogen Production from Olivine-Bearing Mine Tailings. *Appl. Geochem.* **2018**, *95*, 195–205. [[CrossRef](#)]
34. Sissmann, O.; Brunet, F.; Martinez, I.; Guyot, F.; Verlaquet, A.; Pinquier, Y.; Daval, D. Enhanced Olivine Carbonation within a Basalt as Compared to Single-Phase Experiments: Reevaluating the Potential of CO₂ Mineral Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 5512–5519. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Stevens, T.O.; McKinley, J.P. Abiotic Controls on H₂ Production from Basalt–Water Reactions and Implications for Aquifer Biogeochemistry. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 826–831. [[CrossRef](#)]
36. McCollom, T.M.; Bach, W. Thermodynamic Constraints on Hydrogen Generation during Serpentinization of Ultramafic Rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*, 856–875. [[CrossRef](#)]
37. Seyfried, W.E.; Foustoukos, D.I.; Fu, Q. Redox Evolution and Mass Transfer during Serpentinization: An Experimental and Theoretical Study at 200 °C, 500bar with Implications for Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 3872–3886. [[CrossRef](#)]
38. Honnorez, J.J.; Alt, J.C.; Humphris, S.E. (Eds.) Vivisection and Autopsy of Active and Fossil Hydrothermal Alterations of Basalt beneath and within the TAG Hydrothermal Mound. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program*; IODP Publication Services, Texas A&M University: College Station, TX, USA, 1998; Volume 158.
39. Seewald, J.S.; Seyfried, W.E. The Effect of Temperature on Metal Mobility in Subseafloor Hydrothermal Systems: Constraints from Basalt Alteration Experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1990**, *101*, 388–403. [[CrossRef](#)]
40. Seyfried, W.; Bischoff, J.L. Hydrothermal Transport of Heavy Metals by Seawater: The Role of Seawater/Basalt Ratio. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1977**, *34*, 71–77. [[CrossRef](#)]
41. Reed, M.H.; Palandri, J. Hydrogen Produced by Reduction of H₂O in Rock Reaction: Peridotite vs. Basalt. In *AIP Conference Proceedings*; AIP: Sendai, Japan, 2008; Volume 987, pp. 100–104.
42. Ménez, B. Abiotic Hydrogen and Methane: Fuels for Life. *Elements* **2020**, *16*, 39–46. [[CrossRef](#)]
43. Prieur, D.; Erauso, G.; Jeanthon, C. Hyperthermophilic Life at Deep-Sea Hydrothermal Vents. *Planet. Space Sci.* **1995**, *43*, 115–122. [[CrossRef](#)]
44. Nonn, C.; Leroy, S.; Khanbari, K.; Ahmed, A. Tectono-Sedimentary Evolution of the Eastern Gulf of Aden Conjugate Passive Margins: Narrowness and Asymmetry in Oblique Rifting Context. *Tectonophysics* **2017**, *721*, 322–348. [[CrossRef](#)]
45. Arnórsson, S.; Gunnlaugsson, E. New Gas Geothermometers for Geothermal Exploration—Calibration and Application. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 1307–1325. [[CrossRef](#)]
46. Stefánsson, A. Gas Chemistry of Icelandic Thermal Fluids. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2017**, *346*, 81–94. [[CrossRef](#)]
47. Arnórsson, S. Gas Pressures in Geothermal Systems. *Chem. Geol.* **1985**, *49*, 319–328. [[CrossRef](#)]
48. D'Amore, F.; Panichi, C. Evaluation of Deep Temperatures of Hydrothermal Systems by a New Gas Geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 549–556. [[CrossRef](#)]
49. D'Amore, F.; Truesdell, A.H. Calculation of Geothermal Reservoir Temperatures and Steam Fractions from Gas Compositions. *Trans. Geotherm.* **1985**, *9*, 305–310.
50. Giggenbach, W.F. Geothermal Gas Equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 2021–2032. [[CrossRef](#)]
51. Barberi, F.; Ferrara, G.; Santacroce, R.; Treuil, M.; Varet, J. A Transitional Basalt-Pantellerite Sequence of Fractional Crystallization, the Boina Centre (Afar Rift, Ethiopia). *J. Petrol.* **1975**, *16*, 22–56. [[CrossRef](#)]
52. Tazieff, H.; Varet, J.; Barberi, F.; Giglia, G. Tectonic Significance of the Afar (or Danakil) Depression. *Nature* **1972**, *235*, 144–147. [[CrossRef](#)]
53. Craig, T.J.; Jackson, J.A.; Priestley, K.; McKenzie, D. Earthquake Distribution Patterns in Africa: Their Relationship to Variations in Lithospheric and Geological Structure, and Their Rheological Implications: Earthquake Distribution Patterns in Africa. *Geophys. J. Int.* **2011**, *185*, 403–434. [[CrossRef](#)]
54. Chorowicz, J. The East African Rift System. *J. Afr. Earth Sci.* **2005**, *43*, 379–410. [[CrossRef](#)]
55. Chorowicz, J.; Fournier, J.L.; Vidal, G. A Model for Rift Development in Eastern Africa. *Geol. J.* **1987**, *22*, 495–513. [[CrossRef](#)]
56. Bosworth, W.; Huchon, P.; McClay, K. The Red Sea and Gulf of Aden Basins. *J. Afr. Earth Sci.* **2005**, *43*, 334–378. [[CrossRef](#)]
57. Purcell, P.G. Re-Imagining and Re-Imagining the Development of the East African Rift. *Pet. Geosci.* **2018**, *24*, 21–40. [[CrossRef](#)]
58. Mohr, P. Ethiopian Flood Basalt Province. *Nature* **1983**, *303*, 577–584. [[CrossRef](#)]

59. Nonn, C.; Leroy, S.; Lescanne, M.; Castilla, R. Central Gulf of Aden Conjugate Margins (Yemen-Somalia): Tectono-Sedimentary and Magmatism Evolution in Hybrid-Type Margins. *Mar. Pet. Geol.* **2019**, *105*, 100–123. [[CrossRef](#)]
60. Moretti, I.; Colletta, B. Spatial and Temporal Evolution of the Suez Rift Subsidence. *J. Geodyn.* **1987**, *7*, 151–168. [[CrossRef](#)]
61. Barberi, F.; Borsi, S.; Ferrara, G.; Marinelli, G.; Santacroce, R.; Tazieff, H.; Varet, J. Evolution of the Danakil Depression (Afar, Ethiopia) in Light of Radiometric Age Determinations. *J. Geol.* **1972**, *80*, 720–729. [[CrossRef](#)]
62. Barberi, F.; Varet, J. Volcanism of Afar: Small-Scale Plate Tectonics Implications. *GSA Bull.* **1977**, *88*, 1251–1266. [[CrossRef](#)]
63. Barberi, F.; Varet, J. The Erta Ale Volcanic Range (Danakil Depression, Northern Afar, Ethiopia). *Bull. Volcanol.* **1970**, *34*, 848–917. [[CrossRef](#)]
64. Stieltjes, L.; Joron, J.L.; Treuil, M.; Varet, J. Le rift d'Asal, segment de dorsale émerge; discussion pétrologique et géochimique. *Bull. Société Géologique Fr.* **1976**, *S7-XVIII*, 851–862. [[CrossRef](#)]
65. Stab, M.; Bellahsen, N.; Pik, R.; Quidelleur, X.; Ayalew, D.; Leroy, S. Modes of Rifting in Magma-Rich Settings: Tectono-Magmatic Evolution of Central Afar: Modes of Rifting in Magma-Rich Settings. *Tectonics* **2016**, *35*, 2–38. [[CrossRef](#)]
66. Varet, J. *Carte Géologique de l'Afar Central et Méridionale (Éthiopie et T.F.A.I.) =: Geological Map of Central and Southern Afar (Ethiopia and F.T.A.I.)*; CNRS: Paris, France, 1978.
67. Doubre, C.; Déprez, A.; Masson, F.; Socquet, A.; Lewi, E.; Grandin, R.; Necessian, A.; Ulrich, P.; De Chabaliér, J.-B.; Saad, I.; et al. Current Deformation in Central Afar and Triple Junction Kinematics Deduced from GPS and InSAR Measurements. *Geophys. J. Int.* **2017**, *208*, 936–953. [[CrossRef](#)]
68. Saria, E.; Calais, E.; Altamimi, Z.; Willis, P.; Farah, H. A New Velocity Field for Africa from Combined GPS and DORIS Space Geodetic Solutions: Contribution to the Definition of the African Reference Frame (AFREF): An African Geodetic Reference Frame. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2013**, *118*, 1677–1697. [[CrossRef](#)]
69. Stamps, D.S.; Calais, E.; Saria, E.; Hartnady, C.; Nocquet, J.-M.; Ebinger, C.J.; Fernandes, R.M. A Kinematic Model for the East African Rift. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*, L05304. [[CrossRef](#)]
70. Agostini, A.; Bonini, M.; Corti, G.; Sani, F.; Mazzarini, F. Fault Architecture in the Main Ethiopian Rift and Comparison with Experimental Models: Implications for Rift Evolution and Nubia–Somalia Kinematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2011**, *301*, 479–492. [[CrossRef](#)]
71. Mohr, P.A. The Afar Triple Junction and Sea-Floor Spreading. *J. Geophys. Res.* **1970**, *75*, 7340–7352. [[CrossRef](#)]
72. Le Dain, A.Y.; Robineau, B.; Tapponier, P. Les Effets Tectoniques de l'événement Sismique et Volcanique de Novembre 1978 Dans Le Rift d'Asal-Ghoubbet. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **1978**, *24*, 279–325. [[CrossRef](#)]
73. Tapponier, P.; Varet, J. La Zone de Mak'arrasou En Afar: Un Équivalent Émergé Des "Failles Transformantes" Océaniques. *Comptes Rendus Acad. Sci.* **1974**, *278*, 317–329.
74. Doubre, C.; Manighetti, I.; Dorbath, C.; Dorbath, L.; Jacques, E.; Delmond, J.C. Crustal Structure and Magmato-Tectonic Processes in an Active Rift (Asal-Ghoubbet, Afar, East Africa): 1. Insights from a 5-Month Seismological Experiment. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, B05405. [[CrossRef](#)]
75. Doubre, C.; Peltzer, G. Fluid-Controlled Faulting Process in the Asal Rift, Djibouti, from 8 Yr of Radar Interferometry Observations. *Geology* **2007**, *35*, 69. [[CrossRef](#)]
76. Varet, J. Asal-Fialé Geothermal Field (Djibouti Republic): A New Interpretation for a Geothermal Reservoir in an Actively Spreading Rift Segment. In Proceedings of the 5th African Rift geothermal Conference, Arusha, Tanzania, 29–31 October 2014; p. 9.
77. Bosch, B.; Deschamps, J.; Leleu, M.; Lopoukhine, M.; Marce, A.; Vilbert, C. The Geothermal Zone of Lake Assal (F.T.A.I.), Geochemical and Experimental Studies. *Geothermics* **1977**, *5*, 165–175. [[CrossRef](#)]
78. Fouillac, A.M.; Fouillac, C.; Cesbron, F.; Pillard, F.; Legendre, O. Water-Rock Interaction between Basalt and High-Salinity Fluids in the Asal Rift, Republic of Djibouti. *Chem. Geol.* **1989**, *76*, 271–289. [[CrossRef](#)]
79. Mlynarski, M.; Zlotnicki, J. Fluid Circulation in the Active Emerged Asal Rift (East Africa, Djibouti) Inferred from Self-Potential and Telluric–Telluric Prospecting. *Tectonophysics* **2001**, *339*, 455–472. [[CrossRef](#)]
80. Sanjuan, B.; Michard, G.; Michard, A. Origine des substances dissoutes dans les eaux des sources thermales et des forages de la région Asal-Ghoubbet (République de Djibouti). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **1990**, *43*, 333–352. [[CrossRef](#)]
81. Delibrias, G.; Marinelli, G.; Stieltjes, L. *Spreading Rate of the Asal Rift: A Geological Approach*; Schweizerbart: Stuttgart, Germany, 1975; Volume 1, ISBN 3-510-65069-7.
82. Vigny, C.; de Chabaliér, J.-B.; Ruegg, J.-C.; Huchon, P.; Feigl, K.L.; Cattin, R.; Asfaw, L.; Kanbari, K. Twenty-Five Years of Geodetic Measurements along the Tadjoura-Asal Rift System, Djibouti, East Africa. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, B06410. [[CrossRef](#)]
83. Fournier, M.; Gasse, F.; Lépine, J.-C.; ORSTOM (France). Institut Supérieur d'études et de Recherches Scientifiques et Techniques (Djibouti) Carte Géologique de la République de Djibouti. [NC-38-XIX-4], [NC-38-XIX-4], 1984. Available online: <https://www.sudoc.fr/124662544> (accessed on 28 December 2021).
84. Boudouma, O. Etude Pétrologique Des Laves Basaltiques Du Rift d'Asal (DJIBOUTI). Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France, 1997.
85. Demange, J.; Stieltjes, L.; Varet, J. L'Eruption d'Asal de novembre 1978. *Bull. Société Géologique Fr.* **1980**, *S7-XXII*, 837–843. [[CrossRef](#)]
86. Houssein, D.E.; Axelsson, G. Geothermal Resources in the Asal Region, Republic of Djibouti: An Update with Emphasis on Reservoir Engineering Studies. *Geothermics* **2010**, *39*, 220–227. [[CrossRef](#)]

87. Zan, L.; Gianelli, G.; Troisi, C.; Haga, A.O. Geothermal exploration in the republic of djibouti: Thermal and geological data of the hanlt and asal areas. *Geothermics* **1990**, *19*, 561–582. [[CrossRef](#)]
88. D'Amore, F.; Giusti, D.; Abdallah, A. Geochemistry of the High-Salinity Geothermal Field of Asal, Republic of Djibouti, Africa. *Geothermics* **1998**, *27*, 197–210. [[CrossRef](#)]
89. Bottinga, Y. Calculated Fractionation Factors for Carbon and Hydrogen Isotope Exchange in the System Calcite-Carbon Dioxide-Graphite-Methane-Hydrogen-Water Vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1969**, *33*, 49–64. [[CrossRef](#)]
90. Horibe, Y.; Craig, H. Fractionation in the System Methane-Hydrogen-Water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 5209–5217. [[CrossRef](#)]
91. Darling, W.G. *The Geochemistry of Fluid Processes in the Eastern Branch of the East African Rift System*; Open University: Milton Keynes, UK, 1996. [[CrossRef](#)]
92. Allard, P.; Tazieff, H.; Dajlevic, D. Observations of Seafloor Spreading in Afar during the November 1978 Fissure Eruption. *Nature* **1979**, *279*, 30–33. [[CrossRef](#)]
93. Dekov, V.M.; Egueh, N.M.; Kamenov, G.D.; Bayon, G.; Lalonde, S.V.; Schmidt, M.; Liebetrau, V.; Munnik, F.; Fouquet, Y.; Tanimizu, M.; et al. Hydrothermal Carbonate Chimneys from a Continental Rift (Afar Rift): Mineralogy, Geochemistry, and Mode of Formation. *Chem. Geol.* **2014**, *387*, 87–100. [[CrossRef](#)]
94. Haggerty, S.E.; Baker, I. The Alteration of Olivine in Basaltic and Associated Lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1967**, *16*, 233–257. [[CrossRef](#)]
95. Meunier, A. *Clays*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; New York, NY, USA, 2005; ISBN 978-3-540-21667-4.
96. Miglierini, M.; Petridis, D. (Eds.) *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1999; ISBN 978-0-7923-5641-7.
97. Stevens, J.G.; Khasanov, A.M.; Miller, J.W.; Pollak, H.; Li, Z. *Mössbauer Mineral Handbook*; Medc: Dalian, China, 2005; p. 636.
98. Sassi, M.; Rosso, K.M. Roles of Hydration and Magnetism on the Structure of Ferrihydrite from First Principles. *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 70–78. [[CrossRef](#)]
99. Alt, J.C.; Honnorez, J. Alteration of the Upper Oceanic Crust, DSDP Site 417: Mineralogy and Chemistry. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1984**, *87*, 149–169. [[CrossRef](#)]
100. Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 3rd ed.; The Mineralogical Society: London, UK, 2013; ISBN 978-0-903056-33-5.
101. Haas, J.L. The Effect of Salinity on the Maximum Thermal Gradient of a Hydrothermal System at Hydrostatic Pressure. *Econ. Geol.* **1971**, *66*, 940–946. [[CrossRef](#)]
102. Oskarsson, N. Monitoring of Fumarole Discharge during the 1975–1982 Rifting in Krafla Volcanic Center, North Iceland. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **1984**, *22*, 97–121. [[CrossRef](#)]
103. Correia, H.; Fouillac, C.; Gerard, A.; Varet, J. The Asal Geothermal Field (Republic of Djibouti). 1985, Volume 8, pp. 513–519. Available online: publications.mygeoenergynow.org/grc/1001487.pdf (accessed on 28 December 2021).
104. Etiop, G. Abiotic Methane in Continental Serpentinization Sites: An Overview. *Procedia Earth Planet. Sci.* **2017**, *17*, 9–12. [[CrossRef](#)]
105. Etiop, G.; Sherwood Lollar, B. Abiotic methane on earth: Abiotic methane on earth. *Rev. Geophys.* **2013**, *51*, 276–299. [[CrossRef](#)]
106. Helgeson, H.C. Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures. *Am. J. Sci.* **1969**, *267*, 729–804. [[CrossRef](#)]
107. Lemaitre, O.; Brousse, R.; Goñi, J.C.; Remond, G. Sur l'importance de l'apport de fer dans la transformation de l'olivine en iddingsite. *Bulmi* **1966**, *89*, 477–483. [[CrossRef](#)]
108. Edwards, A.B. The formation of iddingsite. *Am. Mineral.: J. Earth Planet. Mater.* **1938**, *23*, 277–281.
109. Ross, C.S.; Shannon, E.V. The Origin, Occurrence, Composition, and Physical Properties of the Mineral Iddingsite. *Proc. U. S. Natl. Mus.* **1925**, *67*, 1–19. [[CrossRef](#)]
110. Wang, X.; Zhu, M.; Lan, S.; Ginder-Vogel, M.; Liu, F.; Feng, X. Formation and Secondary Mineralization of Ferrihydrite in the Presence of Silicate and Mn(II). *Chem. Geol.* **2015**, *415*, 37–46. [[CrossRef](#)]
111. Ármannsson, H.; Gíslason, G.; Hauksson, T. Magmatic Gases in Well Fluids Aid the Mapping of the Flow Pattern in a Geothermal System. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 167–177. [[CrossRef](#)]
112. Arrouvel, C.; Prinzhofner, A. Genesis of Natural Hydrogen: New Insights from Thermodynamic Simulations. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 18780–18794. [[CrossRef](#)]
113. Klein, F.; Tarnas, J.D.; Bach, W. Abiotic Sources of Molecular Hydrogen on Earth. *Elements* **2020**, *16*, 19–24. [[CrossRef](#)]
114. Bass, M.N. Variable Abyssal Basalt Populations and Their Relation to Sea-Floor Spreading Rates. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1971**, *11*, 18–22. [[CrossRef](#)]
115. Ármannsson, H.; Benjamínsson, J.; Jeffrey, A.W.A. Gas Changes in the Krafla Geothermal System, Iceland. *Chem. Geol.* **1989**, *76*, 175–196. [[CrossRef](#)]
116. Sano, Y.; Urabe, A.; Wakita, H.; Chiba, H.; Sakai, H. Chemical and Isotopic Compositions of Gases in Geothermal Fluids in Iceland. *Geochem. J.* **1985**, *19*, 14. [[CrossRef](#)]

-
117. Scott, S.; Gunnarsson, I.; Arnórsson, S.; Stefánsson, A. Gas Chemistry, Boiling and Phase Segregation in a Geothermal System, Hellisheidi, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *124*, 170–189. [[CrossRef](#)]
 118. Leila, M.; Levy, D.; Battani, A.; Piccardi, L.; Segvic, B.; Badurina, L.; Pasquet, G.; Combaudon, V.; Moretti, I. Origin of Continuous Hydrogen Flux in Gas Manifestations at the Larderello Geothermal Field, Central Italy. *Chem. Geol.* **2021**, *585*, 120564. [[CrossRef](#)]

4.2. Evolution verticale et latérale de l'altération basaltique dans le rift d'Asal-Ghoubbet. Puits géothermaux Fiale1 et Gale le Koma1

Avant-Propos :

Précédemment, après une phase d'acquisition de données à grande échelle, les sites ayant un potentiel H₂ ont été présentés puis un focus a été réalisé sur le rift Asal-Ghoubbet en République de Djibouti. Les données illustrent une croissance de la concentration en H₂ des marges vers la zone axiale du rift. Différentes hypothèses ont été proposées quant à l'origine de cet H₂ dans ce système : (1) réactions impliquant l'oxydation des minéraux ferreux et réduction de l'eau lors de processus d'altération à haute (zone chlorite-épidote) et basse température (zone smectite) ; (2) réaction de pyritisation ; (3) dégazage volcanique. Tout en laissant en suspens la question de l'impact des microorganismes sur la concentration en H₂ dans les sols hydrothermaux.

Une partie des cuttings d'un puits géothermal dans la caldeira de Fiale (F1 : 0 à 1118 m) et d'un puits sur la marge externe sud-ouest (Glc1 : 0 à 458 m) ont été analysés lors de cette nouvelle étude. La continuité de la collaboration avec l'ODDEG et la présence à l'UPPA en tant qu'étudiant de master de Mohamed Idriss A. qui fait partie de cet office a permis d'avoir accès à ces échantillons. Le but était d'observer les minéraux secondaires contenus dans les basaltes afin d'analyser le potentiel H₂ du rift. Dans une optique d'une exploitation à terme de l'hydrogène, il faut avoir une source, mais aussi un réservoir et une couverture. Même si les connaissances sont encore préliminaires, nous allons établir le « système hydrogène » dans cette zone, à savoir les « roches mères », les réservoirs, les couvertures et les chemins de migration potentiels.

En surface, les données en gaz illustrent le caractère continu du flux en hydrogène avec des variations au cours de la journée (entre 0,57 % et 0,89 %). La cyclicité qui a été mise en évidence dans « les ronds de sorcières » du Brésil (Prinzhofer et al., 2019 ; Moretti et al., 2020) n'est donc pas de mise dans ce système volcanique. Dans les zones intracratoniques d'émanations d'hydrogène, au Brésil en l'occurrence, il a été aussi noté la présence dans les sols de micro-organismes consommateurs d'H₂. Cette consommation affecte évidemment le flux et donc doit être connue pour ne pas biaiser l'interprétation. Nous avons donc prélevé les sols en surface et ils ont été étudiés au laboratoire IPREM à l'UPPA (Lou Ronjon-Magand, Magali Ranchou-Peyruse, Marion Guignard, Anthony Ranchou-Peyruse). Après mises en culture des sols du site 4 d'Asal (fumerolles > 96°C), on observe que l'activité des micro-organismes n'impacte pas le contenu en H₂ ou CH₄ des fumerolles. Ces micro-organismes sont principalement des archées thermophiles autotrophes oxydant l'ammoniac de la classe Nitrosphaeria.

La conclusion de ce travail est la mise en évidence de différences importantes entre l'axe central du rift et les bordures tant au niveau des sources potentielles d' H_2 que sur la probabilité d'y trouver une accumulation.

La distinction entre les basaltes de la série d'Asal (< 1 Ma) et les basaltes Stratoïdes (1 à 4 Ma) est bien marquée dans les deux puits, avec un passage depuis des basaltes transitionnels alcalins vers des basaltes tholéitiques.

Dans la zone axiale (puits F1), de l' H_2 est observé en surface à proximité du puits dans des fumerolles, mais aucune mesure n'est disponible en profondeur. Les basaltes supérieurs de la série d'Asal (0 à 464 m) sont très peu altérés. La chloritisation, suivie de l'épidote, apparaît avec l'augmentation de la température dans les basaltes Stratoïdes. Les minéraux d'altérations et leur teneur/valences en fer indiquent l'oxydation de la chlorite et la pyritisation de la magnétite comme les deux réactions ayant le plus grand potentiel pour former de l' H_2 ainsi que le dégazage volcanique. La faible perméabilité des roches dans l'axe du rift ne permet pas d'assurer la présence d'un réservoir entre 0 et 1118 m. Les faibles taux d'altération et proportion d'argile ne permettent pas d'assurer la présence d'une roche couverture dans l'axe du rift. Les failles majeures et mineures actives s'enracinant à proximité de la chambre magmatique permettent la circulation des gaz et des fluides.

Sur les marges (puits Glc1), peu d' H_2 est observé en surface mais il a été mesuré jusqu'à 0.25 % en profondeur dans le puits A3. Les 458 m du puits Glc1, sur la marge, sont très altérés sous forme de hyaloclastites et smectites. Cet ensemble hétérogène pourrait représenter la roche couverture du système. Un réservoir semble intéressant dans les basaltes du Dahla entre 1000 et 1300 m (puits A3 et A6). Cette zone présente une température < 260°C en équilibre avec les rapports isotopiques de l' H_2 mesurés dans les puits des marges.

En conclusion, si les fumerolles riches en H_2 sont au centre du rift, nous pensons que la probabilité de trouver des accumulations d' H_2 est plus élevée sur les marges externes du rift, dans les basaltes du Dahla, en particulier à cause de la présence de roches couvertures potentielles supérieures. Concernant la géothermie, le risque réservoir au centre est déjà considéré comme majeur et l'inversion de température due au flux latéral (SE-NW) entre le Ghoubbet et le lac Asal oblige aussi à forer plus profond dans la zone centrale pour retrouver des vapeurs très chaudes.

Ce travail va être publié sous forme d'un article et la suite de ce chapitre est donc en anglais et correspond à la version actuelle de l'article.

Pasquet G., Mohamed Idriss A., Ronjon-Magand L., Ranchou-Peyruse M., Guignard M., Duttine M., Ranchou-Peyruse A., Moretti I., (under review, 2023) - Natural hydrogen potential and basaltic alteration in the Asal-Ghoubbet rift, Republic of Djibouti.

Natural hydrogen potential and basaltic alteration in the Asal–Ghoubbet rift, Republic of Djibouti.

Potential en hydrogène naturel et altération basaltique dans le rift d'Asal-Ghoubbet, République de Djibouti.

Gabriel Pasquet^a, Amin Mohamed Idriss^{a, b}, Lou Ronjon-Magand^c, Magali Ranchou-Peyruse^{c, d}, Marion Guignard^c, Mathieu Duttine^e, Anthony Ranchou-Peyruse^c, Isabelle Moretti^a

^a Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, LFCR, Pau, France. (gabriel.pasquet@univ-pau.fr).

^b Office Djiboutien de Développement de l'Energie Géothermique (ODDEG) – Djibouti.

^c Université de Pau et Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, France.

^d Université de Pau et Pays de l'Adour, E2S UPPA, LaTEP, Pau, France.

^e Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) – Université de Bordeaux, UMR 5026, F-33600 Pessac – France.

Résumé :

Le rift actif d'Asal-Ghoubbet en République de Djibouti est un site d'intérêt pour l'énergie géothermique et l'hydrogène naturel, et des études précédentes ont indiqué que du dihydrogène (H₂) émane de ce rift. Cependant, la réaction de serpentinisation bien connue ne semble pas être le principal mécanisme de production de H₂ sur ce site. L'H₂ est plutôt généré de la manière suivante : (1) par altération de la lave basaltique en profondeur via une réaction avec l'eau de mer s'écoulant de la baie de Ghoubbet vers le lac Asal ; (2) par simple dégazage de la chambre volcanique située à quelques kilomètres sous la caldeira de Fiale dans l'axe du rift ; ou (3) à la suite de processus de pyritisation via l'oxydation de H₂S. L'étude des micro-organismes n'a pas indiqué de production ou de consommation de H₂, CO₂ ou CH₄ ; il est donc peu probable que les micro-organismes aient affecté les teneurs en gaz H₂ mesurées à la surface. Cependant, la contamination de l'air dans les fumerolles est généralement considérable et peut limiter l'interprétation de tels processus.

Les déblais de forage des puits Fiale 1 (F1) et Gale le Goma 1 (Glc1) (situés respectivement sur les marges intérieure et extérieure du rift) ont été analysés pour déterminer où l'H₂ est généré. Les analyses de la roche

totale ont indiqué des zones distinctes à des profondeurs de 464 m et 280 m pour F1 et Glc1, respectivement, représentant la limite entre les basaltes d'Asal et Stratoïd. Les analyses ^{57}Fe Mössbauer montrent une diminution du pourcentage de Fe^{3+} en profondeur, ce qui indique que les minéraux riches en Fe^{2+} , notamment dans les basaltes Stratoïd, peuvent être une source de H_2 .

D'après les données des puits du centre du rift et de la marge externe du rift, il est évident que l' H_2 est présent à la surface dans l'axe du rift et que cette zone offre un bon potentiel rémanent en raison de la présence de chlorite riche en Fe. À l'inverse, peu d'émissions d' H_2 ont été mesurées à la surface sur les marges extérieures du rift, bien que les données de puits aient montré la présence d' H_2 (~0,25 %) en profondeur. La présence d'une roche de couverture dans l'axe du rift n'a pas encore été prouvée ; cependant, la forte perte au feu et la minéralogie dans le puits Glc1 peuvent indiquer que les roches sont suffisamment altérées sous forme argileuse pour offrir un potentiel en tant que couverture à l' H_2 . Si tel est le cas, les marges du rift offriraient un plus grand potentiel d'exploration que le centre du rift.

Mots clés : Hydrogène naturel, Géothermie, Djibouti, Rift d'Asal, Altération, Basaltes.

Abstract:

The Asal–Ghoubbet active rift in the Republic of Djibouti is a site of interest for geothermal energy and natural hydrogen, and previous studies have indicated that dihydrogen (H_2) emanates from this rift. However, the well-known serpentinization reaction does not appear to be the main mechanism generating H_2 at this site. Rather, the H_2 is generated as follows: (1) by alteration of basaltic lava at depth *via* reaction with seawater flowing from Ghoubbet Bay towards Lake Asal; (2) by simple degassing of the volcanic chamber located a few kilometers below the Fiale Caldera in the rift axis; or (3) as a result of pyritization processes *via* the oxidation of H_2S . Study of microorganisms did not indicate any production or consumption of H_2 , CO_2 , or CH_4 ; therefore, it is unlikely that microorganisms affected H_2 gas contents measured at the surface. However, air contamination at fumaroles is typically considerable and may limit interpretation of such processes.

Drill cuttings from the Fiale 1 (F1) and Gale le Goma 1 (Glc1) wells (located on the inner and outer rift margins, respectively) were analyzed to determine where H_2 is generated. Total rock analyses indicated distinct zones at depths of 464 m and 280 m for F1 and Glc1, respectively, representing the boundary between the Asal and

Stratoïd Basalts. ^{57}Fe Mössbauer analyses show a decrease in the percentage of Fe^{3+} at depth, indicating that Fe^{2+} -rich minerals, particularly in the Stratoïd Basalts, may be a source of H_2 .

Based on well data from the rift center and the outer rift margin, it is evident that H_2 is present at the surface in the rift axis and that this area offers good remnant potential because of the presence of Fe-rich chlorite.

Conversely, few H_2 emissions were measured at the surface on the outer rift margins, although well data showed some H_2 (~0.25%) at depth. The presence of a cap rock in the rift axis has not yet been proven; however, the high loss on ignition and the mineralogy in well Glc1 may indicate that the rocks are sufficiently altered into clays to offer potential as a H_2 seal. If so, the rift margins would offer greater exploration potential than the rift center.

Keywords: Natural hydrogen, Geothermal energy, Djibouti, Asal Rift, Alteration, Basalts.

1. Introduction

Dihydrogen (H_2) is a key element in the energy transition and is often used as an energy carrier (e.g., for storage) rather than as a primary energy source (Moretti, 2019; Lapi et al., 2022). At present, H_2 is produced primarily from hydrocarbons through a process that emits high volumes of CO_2 ; this is known as “grey” hydrogen (Prinzhofer and Rigollet, 2022). However, lower emission sources of H_2 exist and are more appropriate in the context of current global environmental conditions. Dihydrogen is referred to as “blue” when CO_2 emissions are captured and stored during grey hydrogen processing and as “green” when it is produced by the electrolysis of water using a decarbonized source of electricity. “White” dihydrogen is H_2 in its natural state (Rigollet and Prinzhofer, 2022) and is generated mainly through fluid rock interactions reactions (Smith et al., 2005; Gaucher, 2020; Moretti and Webber, 2021).

This natural dihydrogen has been observed in various geological contexts (Truche et al., 2020; Zgonnik, 2020), including mid-oceanic ridges (Charlou et al., 1998, 2002; Kelley et al., 2001; Kelley, 2005); ophiolitic massifs such as the Sultanate of Oman, New Caledonia, or the Philippines (Neal and Stanger, 1983; Abrajano et al., 1988; Sano et al., 1993; Deville and Prinzhofer, 2016; Vacquand et al., 2018); and Archean and Proterozoic cratonic basins such as those in Namibia, Mali, Russia, Australia, and Brazil (Larin et al., 2015; Prinzhofer et al., 2018, 2019; Boreham et al., 2021; Moretti et al., 2021, 2022; Malvoisin and Brunet, 2023). Steam at the high-temperature geothermal sites of Italy, Iceland, and Djibouti (Oskarsson, 1984; Ármannsson et al., 1989; Leila et

al., 2021; Pasquet et al., 2021, 2022; Combaudon et al., 2022) has also been shown to contain H₂, possibly from multiple sources.

Many H₂ emission zones have been discovered, yet the production of natural hydrogen (as in Mali; Prinzhofer et al., 2018) remains rare and natural dihydrogen exploration is still in its infancy. The geological and geothermal context of the active rift in the Afar Depression is favorable for natural H₂ production, with several sources proposed previously: alteration of iron minerals in basaltic material, pyritization, or volcanic degassing (Holloway and O'Day, 2000; Klein et al., 2020; Pasquet et al., 2021). Following surface gas surveys, analysis of cuttings from two wells is presented below and aims to improve our understanding of basalt alteration and Fe²⁺/Fe³⁺ evolution at depth across the Asal–Ghoubbet rift in order to assess its potential H₂ resource.

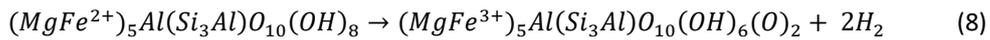
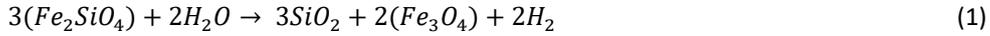
1.1. Hydrogen system

Many reactions can produce H₂ (Worman et al., 2020), depending on the protolith, fluid, and physical parameters (*i.e.*, temperature, pressure) of the environment; some of these reactions are oxidation–reduction processes. The ferrous iron contained in a mineral is oxidized when in contact with water to become ferric iron, whereas the water is reduced to form H₂. The more ferrous iron a rock contains, the greater its ability to produce H₂ during alteration processes. Basalt is composed mainly of plagioclase, with smaller amounts of pyroxene and olivine (olivine typically less than 20%). Olivine, including the iron-rich end-member fayalite, is highly unstable at the surface and will deteriorate more rapidly than the other minerals present in basalt (Stevens and McKinley, 2000; Sissmann et al., 2014; Kularatne et al., 2018). In contrast, plagioclase, the major phase, has less or no iron and is kinetically more stable. Accordingly, the production of H₂ from a basaltic protolith is typically limited by its high plagioclase content.

Despite this limitation, volcanic zones such as Iceland (Combaudon et al., 2022) offer other advantages for natural hydrogen production. These include the relatively regular renewal of crustal material (and thus of potentially oxidizable minerals), high temperature gradient, significant water resource (meteoric, glacial, or marine), and production of H₂S due to volcanic activity.

The present study will focus on several oxidation–reduction equations that generate H₂: oxidation of Fe²⁺ from fayalite to magnetite (1); oxidation of Fe²⁺ from magnetite to hematite (2); oxidation of Fe²⁺ from mesostasis to hematite (3); oxidation from H₂S to SO₂ in the gas phase (4); iron sulphides pyritization (5); oxidation of H₂S to

form pyrite from hematite (6) and magnetite (7) (Arrouvel and Prinzhofer, 2021); and oxidation of chlorite from Fe^{2+} to Fe^{3+} (8) (Steudel et al., 2016; Lempart et al., 2018).



Additionally, different clay phases can be formed by basalt alteration at different temperatures, with smectites at low temperatures and chlorites at higher temperatures. This argillization of basalt does not necessarily lead to direct production of H_2 , because the iron remains ferrous (Reed and Palandri, 2008). However, once chlorite is formed, it can oxidize (Brindley and Youell, 1953); here, we discuss whether this could represent an intermediary phase for H_2 production. As in hydrocarbon systems, in addition to defining the source rock (here, the reactive minerals) for H_2 generation, it is also necessary to define a reservoir, migration pathways, and a seal.

1.2. The Asal–Ghoubbet context

1.2.1. Geological context

The Asal–Ghoubbet rift is part of a large spreading system, the East African Rift (EAR), that extends from the Red Sea in the north to Mozambique in the south. In the Republic of Djibouti (Figure 1), in the north of the magmatic east branch of the EAR, this rift is an emergent segment of the Aden Ridge (Stieltjes et al., 1976). Although continental extension started earlier, the first evidence of oceanic crust accretion in the Gulf of Aden has been dated to 20–17 Ma (Nonn et al., 2017, 2019). In the Red Sea, extension started approximately 25 Ma and ocean formation approximately 4 Ma. In the southern Red Sea, Gulf of Aden, and Afar region, after various

phases of extension, volcanism, and thinning (Barberi et al., 1972, 1975b), a large series of fissural basaltic eruptions resulted in the Afar Stratoïd Series (Barberi et al., 1975a). This series is composed of basalts with an alkaline tendency (Varet, 1978; Fournier et al., 1984) at its base and rhyolitic rocks at its top and has been dated to 4–1 Ma. These eruptions were followed by the Axial Series, from 1 Ma to the present day; this series comprises more evolved tholeiitic and porphyritic basalts. These series represent the accretionary segments of the present axial volcanic ranges, linked together by transform faults, such as the Asal–Ghoubbet rift (Barberi and Varet, 1970; Stieltjes et al., 1976; Barberi and Varet, 1977). The N130° oriented Asal–Ghoubbet rift has an opening rate of approximately 1.5–2 cm/year (Delibrias et al., 1975) with a N40° direction. The last major eruption in the rift zone was that of the Ardoukoba shield volcano in 1978 (Demange et al., 1980). The rift comprises three main zones: the axial volcanic zone, the inner margins, and the outer margins. The lavas evolve from porphyritic on the margins to aphyritic in the center and from magnesian to ferrous towards the center of the rift zone (Stieltjes et al., 1976; Varet, 1978).

1.2.2. Geothermal exploration

The geodynamic activity of this rift has prompted numerous geothermal exploration campaigns since the 1970s, and temperatures observed in exploration wells have been encouraging with an average thermal gradient of 180°C/km to 200°C/km in the axis as on the margins. In 1975, the BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) drilled two wells on the southwestern outer margin of the rift: wells A1 (260°C) and A2 were drilled to depths of 1154 and 1554 m, respectively (Abdillahi, 2014). A second phase of drilling, carried out by Aquater between 1987 and 1988, created three new wells on the outer margins of the rift: wells A3 (265°C), A4 (344°C), and A6 (281°C) were drilled to depths of 1316, 2011, and 1761 m, respectively, while well A5 (located in the center of the rift) was drilled to 2105 m (359°C) (D'Amore et al., 1997; Abdillahi, 2014). Since 2016, further drilling has been undertaken in the rift: the Gale le Goma 1 (Glc1) well was drilled to 600 m on the southern outer margin near A3 and A1 (138°C) (Ahmed, 2018); and, more recently, wells F1 (363°C), F2 (352°C), and F3 (363°C) were drilled around the Fiale Caldera to depths of 2475, 2237, and 2402 m, respectively (Turk et al., 2019).

Seismic velocity anomaly studies have identified a magma chamber beneath the Fiale Caldera at a depth of more than 5 km (Dobre et al., 2007). Combined velocity anomaly data and well data indicate cold marine water intrusions between 0 and 1 km depth in the center of the rift (Zan et al., 1990; Dobre et al., 2007;

Dobre and Peltzer, 2007). Seawater flows from Ghoubbet Bay to Lake Asal through numerous NW–SE faults. This temperature inversion at shallow depth has been noted in wells A5, F1, F2, and F3, i.e., at the center of the rift (Zan et al., 1990; Dobre et al., 2007; Turk et al., 2019). At the rift margins, these hypersaline fluids are warmer and the flow is weaker (Mlynarski and Zlotnicki, 2001).

1.2.3. H₂ in the Asal–Ghoubbet rift

Well data and a field campaign (2019) across the rift highlighted the presence of H₂ at depth in the area (Figure 2), in some geothermal wells along the southwestern margin (wells A3 and A6; D'Amore et al., 1997), and in the fumaroles along the southern inner margin near well A5 and the Fiale Caldera (Pasquet et al., 2021). The well data indicate H₂ percentages of ~0.25% (in dry gas, excluding air and water vapor); however, no H₂ sources were measured at the surface in the vicinity of the wells during the field campaign. Along the inner margins and in the axial volcanic zone, although no gas data were acquired at depth, the intense hydrothermal activity present at the surface made it possible to measure gas contents: after correction for air, H₂ contents were found to be up to 3%, with an average value of 1% and a mean value of 0.77% (Pasquet et al., 2021). Gas analysis following the 1978 Ardoukoba eruption (in the volcanic core zone) also indicated 0.15% H₂ in the magma gas (Allard et al., 1979). At the surface, H₂ concentrations were found to increase towards the center of the rift (Pasquet et al., 2021).

Several hypotheses have been proposed for the origin of this H₂: (1) alteration of basalts by hot hypersaline fluids circulating at depth; (2) alteration of basalts at lower temperatures due to marine intrusion at shallow depth in the rift axis; (3) pyritization; and (4) volcanic degassing as magma ascends through major active faults rooted near the magma chamber (Pasquet et al., 2021).

In summary, H₂ has been measured at depth in geothermal wells along the margins of the Asal–Ghoubbet system but has not yet been detected at the surface in these areas. Conversely, in the center of the rift, H₂ has been measured at the surface in fumaroles but no subsurface data are available.

2. Materials and Methods

We first conducted a preliminary analysis of surface gases in the axial volcanic zone. Gas measurements were acquired in the field during two campaigns in 2019 and 2020 using the BIOGAS 5000 analyzer; some of this dataset has been published previously (Pasquet et al., 2021). Soil samples were acquired primarily during the

first campaign in 2019, although one sample was acquired in 2021.

The drill cuttings from the Fiale 1 (F1) and Glc1 wells were studied based on total rock analysis: ICP–OES (Inductif Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), XRD (X-ray diffraction) and Mössbauer spectroscopy. The ICP–OES analyses were carried out by the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux of the CRPG at Nancy.

2.1. Gas sampling

Surface gas measurements were acquired on three different days. The studied site is located near the Asal 5 (A5) and F1 geothermal wells, along the inner margins of the rift along a major N140°-oriented fault that runs between Ghoubbet Bay and Lake Asal (Pasquet et al., 2021; Pasquet, 2023). This site includes a set of fumaroles with hydrothermal alteration around them (Figure 3). Steam is present over approximately 70 m wide and the Afar people living in this area have installed tubes to induce condensation and take advantage of the drinking water contained in the hot steam. To obtain measurements, a perforated stainless steel tube was inserted into the fumaroles; drilling tools were not necessary as the soil was soft. The tube was then connected by silicone tubes to the BIOGAS 5000 field analyzer. Also, to increase gas capture for fumaroles, a funnel can be placed in the vent and connected directly to the analyzer. Gas contents were monitored in real time, although only peak values for each 2-min interval were recorded. CH₄, CO₂, and O₂ were measured in % and H₂, CO, and H₂S in ppm. The remaining unanalyzed gases were grouped under the term “Balance” and measured in %. This balance is often considered to be N₂ but might also include, in this volcanic context, gases such as SO₂ or HCl. H₂O_(g) was not analyzed owing to the presence of a water vapor filter. Measurements uncertainties were as follows: ±0.5% of the CH₄ and CO₂ contents; ±1.0% of the O₂ content; ±2.5% of the H₂ content; and ±2.0% of the CO and H₂S contents.

As H₂ contents have been shown to vary both within and between days in some geological settings (Prinzhofer et al., 2019; Moretti et al., 2021, 2022), we recorded the time each measurement was obtained and will present the results versus time. Although samples were obtained from various locations along the leaking zone (Figure 3), no SE–NW trends in concentrations were noted; accordingly, we did not attempt to map H₂ concentrations spatially.

2.2. Microbiological approaches

H₂ can be an electron donor and an energy source for many aerobic, sulfate-reducing, (homo)acetogenic and methanogenic microorganisms. We identified the microbial families present and considered the metabolic processes associated and described in the literature, in particular their ability to consume H₂. Extraction of genomic DNA was performed on 250 mg of soil using the DNeasy PowerSoil Pro kit (Qiagen). gDNA was quantified by fluorescence, using the Quant-it kit (Invitrogen), following the supplier's instructions. A Synergy HTX multi-mode reader (BioTek) microplate reader using the Gen5 software was used. Amplifications of 16S rRNA genes were performed by PCR for soil diversity analysis by Illumina MiSeq sequencing. Universal primers 515F-III (CTTCCCTACACGACGCTCTTCCGATCTGTGYCAGCMGCCGCGGTA) and 928R-III (GGAGTTCAGACGTGCTCTTCCGATCTCCCGYCAATTCMTTTRAGT) (region V4–V5; Wang et al., 2015) were used, containing the tags required for sequencing, according to the following PCR cycle: 94°C-2 min; (94°C-30 s; 65°C-30 s; 72°C-40 s) x30; 72°C-7 min. The core PCR kit (Roche) supplemented with 1 mg/mL (final concentration) of BSA (Bovine Serum Albumin, supplied by NEB-B9200S) was used, with a 2720 Thermal Cycler (Applied Biosystems). The amplicons were sequenced using the MiSeq Illumina 2 x 250 bp technique, *via* the GenoToul sequencing platform (Toulouse, France) and analyzed with the FROGS analysis pipeline as described in Haddad et al. (2022).

In order to monitor metabolic activity based on gas phase variations in soil samples from the 2021 Djibouti campaign, soil samples weighing 2 g were introduced into sterile 100 mL penicillin vials. Two conditions were defined: in anaerobiosis and in aerobiosis. The anoxic vials were hermetically sealed (butyl stopper, aluminum cap) and flushed with nitrogen; then, 10 mL of sterile nitrogen-degassed distilled water was added to the soil. Finally, these bottles were flushed with H₂/CO₂ (80/20; 1 bar). The oxic flasks were treated in the same way except for the initial gaseous phase, which was air and sterile distilled water that had not been degassed in order to maintain aerobic conditions. H₂/CO₂ was added under slight overpressure in the sealed bottles (1 bar). The vials were then incubated at 95°C. After 10 days of incubation, the composition of the gaseous phase was again analyzed to compare the gaseous phases versus T0; in this way, we were able to monitor the evolution of the system (GC-μTCD, Micro GC Fusion, Chemlys, France). The cultures were placed in an oven at 37°C for 30 minutes before analysis and the pressure of the gaseous phase quantified before and after analysis by a manometer (Digitron 2022P) in order to quantify the moles of gases present under the same conditions.

Materials from two field campaigns (in 2019 and 2021) have been studied. Soil samples were collected in triplicate at Site 4 (Figure 3). During the 2021 campaign, three locations along the leaking zone were sampled and named zones 13, 15 and 16.

2.3. XRD

The well cuttings were reduced to powder to obtain XRD measurements. The analyses were carried out at the Université de Pau et des Pays de l'Adour using a D2 PHASER diffractometer (Bruker). XRD allowed us to obtain information about the crystalline phases of our rock samples and thus to determine both qualitatively and quantitatively the presence of specific minerals. For this analysis, the powdered samples were mounted on a base and the intensity of scattered X-rays analyzed to determine mineral composition.

The analyses were performed under conditions of 10 mA, 300 W, and 30 kV and a PSD (Position Sensitive Detector) of 1.6 s. The front slot, blade, and back slot had openings at 0.2, 1.0, and 3.0 mm, respectively. The observed 2θ angle was between 10 and 80° with an X-ray wavelength of 1.54184 Å.

2.4. Mössbauer spectroscopy

Once the mineral phases were identified, their $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratios were measured to determine potential for oxidation to produce H_2 . For this purpose, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic analyses were carried out at the "Resonance Spectroscopies" facility of the Institute of Condensed Matter Chemistry of Bordeaux (ICMCB). This analysis is based on the Fe oxidation state, magnetic state, and crystalline chemistry of iron-containing minerals. In particular, it allows characterization of the valence of iron and the sites at which iron is present within crystals.

The measurements were carried out at room temperature using a constant acceleration spectrometer operating in transmission geometry. The gamma emitter used in the experimental setup is a ^{57}Co radioactive source (activity: 1.85 GBq) embedded in a rhodium matrix kept at room temperature (293 K). Thin absorbers were prepared with about 250 mg of sample powder and placed between the source of gamma rays and a NaI(Tl) scintillation detector. The recorded ^{57}Fe Mössbauer spectra are then the sum of various components (sub-spectra) associated with the different iron-bearing minerals in the analyzed rock samples. Each sub-spectrum is characterized by Mössbauer hyperfine parameters: isomer shift (δ , in mm/s, relative to $\alpha\text{-FeO}$ at room temperature), quadrupole splitting (Δ , in mm/s) or quadrupole shift (2ϵ , in mm/s), hyperfine magnetic

field (Bhf, in T) and resonance line width (Γ , in mm/s). Refinement of hyperfine parameters and relative absorption areas were performed with the WinNormos® software (Wissenschaftliche Elektronik GmbH).

3. Results

Here, we present our results based on the analysis of *in situ* gas measurements obtained at Site 4 (Figure 3). This fumarole site ($T > 96^\circ\text{C}$) was measured on three different days (one in November 2019 and two in August 2020), with measurements taken at regular intervals from 09:30 to 17:00 (UTC +3) to record diurnal variations in H_2 activity. In November 2019, measurements were collected throughout the study site; accordingly, the measurement values for this period (*i.e.*, orange dots in Figure 4) were obtained from slightly different locations. To consider conditions at depth, we discuss here the results from drill cuttings obtained from the F1 and Glc1 geothermal wells; we collected 37 samples down to 1118 m and 10 samples down to 458 m for F1 and Glc1, respectively.

3.1. Gas emissions

Site 4 is an active hydrothermal site along the inner margins of the Asal–Ghoubbet rift, located to the southwest of the Fiale Caldera near wells F1 and A5 (Figure 2). Fumaroles escape from a major rift fault with a gas temperature exceeding 96°C . This site has been shown to exhibit the highest surface H_2 concentrations in the area, with values exceeding 1000 ppm (Pasquet et al., 2021). The temporal evolution of H_2 and CO_2 at this site is illustrated in Figure 4, with data points color coded according to sampling day.

For our uncorrected dataset, bell trends in *in situ* H_2 concentrations were observed, with the highest values (900–1000 ppm) were typically observed between 13:00 and 15:00 (Figure 4a). In contrast, *in situ* CO_2 measurements increased with time to a maximum value of approximately 6% (Figure 4b).

A major problem encountered in this region, as in many volcanic emissions, is that the sampled gas is a mixture of volcanic gas and atmospheric air. The volcanic gases can be diluted with air by the thermal contrast between the emanations and the atmospheric air, by the lava corridors formed during previous eruptions, or by the large faults in the vegetation-free landscape, which induce high vertical and horizontal permeability. The field analyzer measured CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 , CO , H_2S , and the balance. As already stated, a water filter was placed upstream of the analyzer to obtain the dry gas concentration; volcanic gas typically contains approximately 80% water vapor. Then, having measured the O_2 concentration and if the balance is considered to contain

mostly N₂ (i.e., if the balance/O₂ ratio is higher than that of the atmosphere), the measured gas can be corrected. To do this, we subtracted the O₂ compound, which we considered to be outside the system, and removed the equivalent volume of N₂ from the balance according to the atmospheric ratio $N_{2(atm)}/O_{2(atm)} = 3.727$. Similarly, argon was removed from the balance according to the ratio $Ar_{(atm)}/O_{2(atm)} = 0.044$. We observed a temporal trend in the balance/O₂ for samples taken on two days (i.e., blue and orange points in Figure 4c), which allowed us to make this correction. This ratio was higher than 3.7, indicating that the balance contains other gases than atmospheric N₂ (Ar, He, SO₂...). In contrast, a different temporal trend was observed for the other sampling day (i.e., gray points in Figure 4c): we observed a constant decrease of the balance/O₂ ratio between 4.3% and 3.8%, associated with an increase in O₂ concentration from 18.2% to 20.5% (Figure 4c).

Once these air corrections were made, H₂ concentration was found to remain relatively constant throughout the day for samples collected in November 2019 and on August 12th 2020, with values between 0.57% and 0.89%. However, after correction, the H₂ concentrations obtained on August 13th 2020 exhibited a strong positive diurnal trend, increasing from 0.31% to 3% over the course of the day (Figure 4d). This could be explained by a higher concentration of O₂, and so a bigger correction on air (raw data are available in supplementary data 1).

Our corrected CO₂ concentrations exhibit no notable trend for the samples collected in November 2019. Concentrations measured on August 12th 2020 increased from 21% to 36% over the course of the day, while the strongest positive correlation was observed on August 13th 2020 (Figure 4e). Finally, we observed a positive correlation between H₂ and CO₂ (Figure 4f), as shown previously by Pasquet et al. (2021).

3.2. Microbial taxonomic diversity

Following microbial analysis of soil samples collected at Site 4 in 2019, samples were collected in three different locations in 2021. DNA samples were extracted from these soils and the 16S rRNA genes were amplified and sequenced to taxonomically identify the prokaryotes present. The number of sequences analyzed (following high-throughput sequencing and the removal of low-quality reads and chimera) was as follows: 19,038, 15,467 and 17,338 sequences for Site 4 2019; 15,359, 17,993, and 18,144 sequences for Site 4 2021 (zone 13); 18,454, 19,663 and 18,368 sequences for Site 4 2021 (zone 15); and 17,614, 18,462 and 13,611 sequences for site 4 2021 (zone 16). The analysis of these sequences indicated a very high dissimilarity between the communities collected in 2019 and 2021, as illustrated by the Heatmap (Figure 5).

As shown in Figure 6, the microbial community of 2019 included few archaea (>2%), while the 2021 community was dominated by these prokaryotes (with $91 \pm 13\%$ for Site 4 2021 (zone 13) and $93 \pm 3\%$ for Site 4 2021(zone 15)). Site 4 2021 (zone 16) revealed another equilibrium between bacteria and archaea ($37 \pm 4\%$), which could be explained by the presence of abundant chloroplasts ($28 \pm 3\%$). The archaea belonged primarily to the phylum Crenarchaeota, including the classes Nitrososphaeria and Thermoprotei, and to the orders SCGC AB-179-E04 (from $33 \pm 4\%$ to $79 \pm 13\%$) and Geoarchaeales (from $4 \pm 0\%$ to $19 \pm 16\%$), respectively. No archaea similar to methanogens were identified at this site during either sampling campaign. In addition, enrichments carried out in the dark under anoxic and oxic conditions showed no significant consumption of H_2 or CO_2 present in the gas phase, during incubation carried out for 10 days.

Regarding bacteria, the community from Site 4 in 2019 included mainly the following orders: Kapabacteriales ($15 \pm 1\%$), Thermoflexales (family of *Thermoflexaceae*; $8 \pm 3\%$), Thermomicrobiales (*Thermomicrobiaceae*; $8 \pm 4\%$), Cyanobacteriales (*Nostocaceae*; $14 \pm 3\%$), Brevibacillales (*Brevibacillaceae*; $10 \pm 4\%$), Paenibacillales (*Paenibacillaceae*; $5 \pm 2\%$), and Symbiobacteriales (*Symbiobacteraceae*; $3 \pm 2\%$). The presence of organisms affiliated to the class of Hydrothermae ($14 \pm 3\%$) should also be noted. For the second sampling campaign, in zones 13 and 15, bacteria represented only 6–8% of the relative abundance of the communities present. Only the community at Site 4 2021(16) exhibited a relatively high abundance, with 63% of bacteria belonging to the orders Pseudonocardiales (*Pseudonocardiaceae*; $7 \pm 1\%$), Ktedonobacterales (*Ktedonobacteraceae*; $5 \pm 1\%$), and Gemmatales (*Gemmataceae*; $7 \pm 2\%$).

3.3. Bulk analysis

The total rock analyses performed by ICP–OES for the F1 and Glc1 wells (Table 1) demonstrate elemental variations with depth in the inner and outer margins. For the F1 well, SiO_2 concentrations remained relatively constant with depth, typically in the range 44–47%, although SiO_2 values closer to 50% were observed at a few depths. In contrast, sample 15 (304 m) was particularly poor in SiO_2 (31.86%). For Glc1, SiO_2 concentrations were more variable: typically, these were lower than 45% for the first 280 m and higher than 45% in the rest of the cuttings, reaching up to 66% for sample 10 (458 m).

A transition is apparent in well F1 at 464 m depth (Figure 7). Al_2O_3 concentrations were higher at depths of 0–464 m, typically varying between 18.86 and 25.32%, compared to 11.95–21.21% in the rest of the well. Most

other parameters analyzed generally exhibited lower values at shallower depths (i.e., 0–464 m), including total iron (4.45 to 8.81%), TiO₂ (0.67 to 1.47%), Na₂O + K₂O (2.18 to 2.46%), and loss on ignition (LOI; 1.31 to 5.69). However, concentrations of CaO were higher at these depths (12.18 to 15.39%) than elsewhere. Values at 518–1118 m were as follows: 5.51–15.83% for Fe₂O₃; 0.97–3.48% for TiO₂; 2.67–6.20% for Na₂O + K₂O; 2.07–9.37% for LOI; and 5.12–13.54% for CaO.

In well Glc1, a transition was also observed at 280 m depth (Figure 7), with lower SiO₂ contents and higher Fe₂O₃, MgO, CaO, and TiO₂ contents at depths of 0–280 m relative to the rest of the well. In contrast, Al₂O₃ contents remained relatively constant with depth ($\sim 13 \pm 1.5\%$).

A global decrease in LOI with depth was found for well Glc1, whereas LOI was found to increase slightly with depth in well F1. In both wells, Fe₂O₃ peaks were associated with TiO₂ peaks (e.g., at 250 m and 280 m for Glc1; at 616 m, 894 m, 954 m, and 1016 m for F1).

Sample 15 from well F1 is totally different from the surrounding basalts, with SiO₂, CaO, and LOI values of 31.86%, 30.28%, and 25.87%, respectively.

On a total alkali–silica (TAS) diagram (Figure 8), the F1 well cuttings are concentrated in the area of basalts with relatively homogeneous SiO₂ concentrations ($44\% < \text{SiO}_2 < 47\%$). However, some of the samples exhibited higher silica concentrations and could be described as hawaiite-type trachybasalts or andesitic basalts ($\text{SiO}_2 > 50\%$). All of the basalts are distributed close to the straight line separating alkaline basalts from tholeiitic basalts, with samples from proximal levels in the tholeiitic domain and the deeper samples in the alkaline domain. A few samples exhibited SiO₂ concentrations below 45%, placing them closer to picro-basalts and basanites, which are more basic and richer in normative olivine.

The data from the Glc1 well cuttings are more heterogeneous, despite remaining predominantly within the basaltic domain. Samples from shallower levels tend towards alkaline basalts, whereas those from deeper levels are typically tholeiitic basalts. However, point 10, from 548 m, is particularly rich in SiO₂ (66%) and is therefore more acidic and located within the dacite zone.

Evolution des gaz associés à l'ouverture des rifts, Hydrogène naturel et autres. Cas du rift Est-africain

Sample	Depth	Temp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
D4-1	0	95	38,79	23,91	11,57	0,17	2,94	1,61	0,10	0,05	2,45	0,26	17,60	99,44
D4-13	0	95	46,61	23,28	6,41	0,10	3,55	14,47	1,96	0,17	1,30	0,16	1,48	99,51
Fiale 1														
12	149	32	46,43	22,94	7,09	0,091	3,78	14,52	2,01	0,17	1,47	0,15	1,31	99,95
13	208	32	46,12	22,45	7,17	0,096	4,73	13,99	2,04	0,21	1,14	0,13	1,79	99,84
14	254	35	46,03	19,89	8,32	0,12	5,97	13,04	2,22	0,23	1,43	0,18	2,27	99,70
15	304	47	31,86	4,19	4,49	0,065	1,23	30,28	0,50	0,20	0,36	0,13	25,87	99,17
16	354	85	44,69	18,86	8,81	0,12	4,94	12,18	2,29	0,31	1,57	0,22	5,69	99,68
17	404	145	44,18	23,84	5,47	0,10	3,21	14,86	2,01	0,22	1,08	0,00	4,46	99,42
18	437	160	44,76	23,44	5,68	0,090	4,17	14,25	2,02	0,22	1,01	0,00	3,72	99,35
19	464	168	44,63	25,32	4,45	0,083	2,81	15,39	1,83	0,57	0,67	0,00	3,71	99,46
21	518	190	44,66	18,78	9,65	0,14	3,96	11,16	2,65	0,81	1,63	0,22	5,94	99,59
22	536	195	43,73	17,85	8,52	0,14	3,91	13,54	2,36	0,41	1,42	0,20	7,94	100,02
23	552	200	44,78	17,36	10,20	0,17	3,70	10,24	2,73	0,75	2,13	0,37	6,54	98,96
24	574	205	50,77	13,50	10,11	0,21	4,15	5,36	2,41	3,44	2,34	0,42	6,65	99,36
25	592	205	47,66	15,57	10,23	0,22	3,78	8,71	2,37	2,10	2,03	0,33	6,21	99,21
26	616	207	47,02	12,75	15,83	0,28	4,59	8,17	3,39	0,63	3,48	0,51	2,07	98,73
27	634	207	46,13	17,74	9,85	0,20	5,02	7,55	3,16	1,80	2,27	0,53	5,29	99,53
28	654	208	46,58	16,19	10,84	0,21	5,19	6,48	2,96	1,79	2,38	0,45	6,50	99,57
29	674	209	45,13	18,88	8,06	0,21	3,65	9,87	3,18	1,53	1,53	0,23	6,64	98,94
30	694	210	46,82	14,23	12,33	0,16	4,91	5,12	2,46	2,48	2,43	0,37	7,82	99,14
31	714	205	51,20	18,19	6,98	0,13	3,32	7,35	2,04	4,16	1,29	0,20	4,80	99,64
32	734	190	44,94	14,07	11,66	0,29	5,12	8,55	3,26	0,67	2,34	0,32	7,80	99,03
33	754	180	46,62	17,36	7,45	0,19	3,85	10,56	3,35	1,17	1,38	0,19	7,07	99,18
34	774	170	47,19	21,21	5,51	0,13	3,39	10,82	3,74	0,93	0,97	0,14	5,91	99,93
35	794	162	44,76	18,14	8,54	0,17	4,26	10,73	3,41	0,77	1,60	0,22	6,60	99,20
37	838	150	47,22	17,22	9,34	0,19	4,27	8,56	3,16	1,20	1,84	0,29	6,04	99,33
38	854	145	45,73	11,91	10,41	0,20	3,72	11,26	3,32	0,90	2,11	0,37	9,37	99,29
39	871	135	44,66	17,52	8,10	0,19	2,64	11,64	3,06	1,85	1,55	0,24	7,99	99,43
40	894	127	46,27	14,93	12,82	0,23	5,09	10,34	3,08	0,35	2,64	0,37	3,38	99,51
41	914	120	47,61	15,64	9,97	0,23	3,92	9,29	3,65	0,62	1,85	0,32	6,37	99,47
42	934	115	52,44	11,95	8,87	0,19	3,25	9,73	3,05	0,19	1,67	0,35	7,57	99,26
43	954	110	45,58	13,35	13,37	0,23	5,17	10,82	2,49	0,18	2,70	0,39	4,89	99,16
44	974	107	45,54	18,89	9,60	0,17	3,96	11,94	2,76	0,11	2,02	0,23	4,43	99,64
45	994	100	44,94	18,15	9,37	0,16	4,62	12,01	2,54	0,12	1,72	0,20	5,93	99,76
46	1016	95	45,83	14,45	12,55	0,20	5,93	12,24	2,50	0,19	2,61	0,35	2,43	99,28
47	1034	92	47,49	18,86	9,04	0,16	4,52	12,34	3,13	0,13	1,61	0,21	2,82	100,29
48	1054	90	47,16	16,09	9,68	0,16	3,54	10,28	3,63	0,17	1,99	0,33	6,09	99,12
50	1091	85	46,24	19,30	9,29	0,17	4,10	12,08	3,03	0,32	1,78	0,23	2,93	99,46
51	1118	77	45,58	17,75	8,33	0,17	3,45	13,07	2,78	0,10	1,77	0,23	6,90	100,14
Glc 1														
1	76	35	36,75	11,29	11,26	0,16	4,08	12,52	2,07	0,78	2,33	0,48	17,88	99,60
2	160	50	38,09	14,41	8,34	0,15	5,01	10,12	1,84	0,68	1,54	0,28	18,75	99,21
3	250	90	43,37	13,38	14,52	0,22	4,97	10,83	2,73	1,10	3,06	0,53	4,34	99,06
4	280	110	42,90	14,57	13,66	0,22	6,49	11,01	2,61	0,41	2,67	0,36	4,68	99,58
5	310	115	49,68	13,06	9,22	0,24	3,19	4,82	1,87	2,25	1,38	0,27	14,08	100,06
6	340	120	48,65	13,12	9,42	0,19	3,19	5,51	1,18	1,60	1,45	0,34	14,89	99,54
7	370	125	45,98	14,57	9,65	0,20	4,31	8,61	2,45	1,16	1,56	0,29	10,92	99,69
8	400	130	51,81	13,90	9,85	0,14	3,86	4,30	1,59	3,36	1,28	0,30	9,85	100,22
9	420	130	50,20	12,50	8,09	0,15	3,23	8,18	1,66	3,07	1,08	0,26	11,98	100,39
10	458	130	66,50	10,53	4,56	0,12	1,73	4,48	0,88	3,28	0,59	0,11	7,59	100,36

Table 1 – Chemical compositions of Fiale 1 and Glc1 cuttings in Ox%. Samples D4-1 and D4-13 are from Pasquet et al. (2021). Fe₂O₃* is for total iron.

3.4. XRD analysis

In addition to the major primary minerals, such as plagioclase (mainly labradorite and bytownite), clinopyroxene (solid solution between diopside and augite), the XRD analyses revealed the appearance at depth of secondary minerals (Figure 9). Some minerals, such as olivine or zeolites, which are present in low amounts, were difficult to detect due to poor because the signal-over-noise ratio is too low to distinguish their weak concentrations. In addition, many peaks overlap each other.

In well F1 (37 samples; XRD patterns in supplementary data), the secondary minerals found include smectite at 208 m and calcite at 464 m; quartz was detected in sample 21 at 518 m, chlorite at 536 m, and epidote at 854 m. Pyrite began to appear at 694 m, although in very low concentrations. Magnetite-rich sections were found between 518 m and 616 m depth and from 894 m to 1118 m. Zeolites were very rare.

In well Glc1 (10 samples; XRD profiles in supplementary data), kaolinite, calcite and quartz are present in the samples extracted from the top of the well. No secondary minerals were observed between 250 and 280 m. Analcime zeolites were observed in the first 160 m of the well, whereas smectite began to appear below 280 m. Secondary minerals typical of higher temperatures, such as chlorite, epidote, and pyrite, were not detected by XRD.

3.5. Mössbauer spectroscopy analysis

⁵⁷Fe Mössbauer analyses were performed on 20 samples from well F1 and 10 samples from well Glc1 (Table 2). These data allowed the Fe²⁺/Fe³⁺ ratios in the rocks to be determined and allowed iron-bearing minerals to be identified. The main minerals found were ferrihydrite (Fe³⁺₅HO₈.4H₂O), clinopyroxene ((Ca,Na,Mg,Fe²⁺,Al,Ti)₂(Si,Al)₂O₆), olivine ((Fe²⁺,Mg)₂SiO₄), ilmenite (Fe²⁺TiO₃), hematite (Fe³⁺₂O₃), magnetite (Fe²⁺O. Fe³⁺₂O₃), and maghemite (γ-Fe³⁺₂O₃) in the first part of the well (i.e., depths up to 464 m). At greater depths, a Fe-rich chlorite like chamosite (iron end-member of chlorite: (Al,Fe²⁺,Fe³⁺,Mg)₆(Si₃Al)O₁₀(OH)₈) was found in place of olivine and maghemite disappeared (Table 2).

The phase mixtures in these rocks are quite complex and the Mössbauer spectra exhibit various components (quadrupole doublets and magnetic sextets) associated with different Fe-bearing minerals. The analyses were carried out at room temperature; accordingly, there is some uncertainty in the attribution of some components. Indeed, the Fe³⁺ doublets characterized by isomer shift (δ) values ranging from 0.35 to 0.38 mm/s and rather large quadrupole splitting (0.60 ≤ Δ ≤ 0.84 mm/s) could correspond to either ferrihydrite or Fe³⁺-

chlorite (Figure 10). Moreover, this component often exhibits broad resonance lines ($\Gamma > 0.60$ mm/s) that could hide a low-intensity doublet associated with pyrite (Fe^{2+}S_2) which is characterized by $\delta \approx 0.30$ mm/s and $\Delta \approx 0.5$ mm/s. Similarly, the ^{57}Fe Mössbauer hyperfine parameters of the Fe^{2+} doublets due to olivine and Fe^{2+} -chlorite are very similar. Further analysis at different temperatures would allow these Fe^{3+} or Fe^{2+} -bearing phases to be distinguished. This study has taken the approach of interpreting these doublets and sextets considering the results of XRD analyses and especially, the detection of chlorite XRD pattern in the diffractograms. Thus, the concentration of chlorite is likely to be overestimated in comparison with olivine and the proportion of pyrite likely underestimated.

Fe^{3+} was found to be carried by ferrihydrite, maghemite, and hematite at depths of 0–464 m but primarily by Fe-rich chlorite and magnetite at greater depths (Table 2). An additional threshold was observed at 518 m, where ferrihydrite, maghemite, and Fe-clinopyroxene were replaced by Fe-chlorite. Despite the highest concentrations of Fe_{total} being observed below 464 m depth, the percentage of Fe^{3+} in the rock was significantly lower (24–55%) at greater depths than at depths less than 464 m (63–77%; Figure 11).

Sample	Gabriel Pasquet		Frh	Olivine	Fe-Chlorite		Hematite	Magnetite		Ilmenite	Maghemite	Pyrite	2022 ³⁺ /Fe _{total}
	Depth (m)	Cpk			Fe ²⁺	Fe ³⁺		Fe ³⁺	Fe ²⁺				
12	149	31	24	3	-	-	14	6	6	-	16	-	63.0
13	208	24	22	-	-	-	20	3	3	-	28	-	74.5
14	254	26	23	3	-	-	8	5	5	4	30	-	68.5
16	354	28	26	8	-	-	8	12	12	8	12	-	64.0
17	404	14	36	11	-	-	6	6	6	8	13	-	64.0
18	434	15	31	9	-	-	16	6	6	3	14	-	70.0
19	464	4	26	11	-	-	15	8	8	4	24	-	77.0
21	518	10	16	12	-	-	20	11	11	2	18	-	68.5
22	536	-	-	-	18	30	31	9	9	-	-	-	62.5
23	552	-	-	-	20	48	13	8	8	3	-	-	45.0
26	616	17	-	-	16	13	7	16	17	14	-	-	47.5
30	694	-	-	18	37	28	-	-	-	-	-	17	37.0
33	754	-	-	-	17	45	21	7	7	3	-	-	48.5
38	854	-	-	-	12	42	28	5	5	-	-	-	55.5
39	871	-	-	-	20	59	7	5	5	4	-	-	34.5
43	954	11	-	-	14	30	6	14	15	10	-	-	41.5
47	1034	27	-	-	19	28	-	12	14	-	-	-	38.0
48	1054	-	-	-	11	49	8	13	13	6	-	-	38.5
50	1091	17	-	-	15	38	3	9	9	9	-	-	31.5
51	1118	-	-	-	11	64	-	9	8	8	-	-	24.0
1	76	4	80	-	-	-	-	2	2	12	-	-	95.0
2	160	-	78	-	-	-	22	-	-	-	-	-	100.0
3	250	19	25	-	-	-	20	3	3	30	-	-	79.5
4	280	24	19	-	-	-	23	5	5	24	-	-	73.5
5	310	-	76	4	-	-	20	-	-	-	-	-	96.0
6	340	-	44	56	-	-	-	-	-	-	-	-	44.0
7	370	19	36	30	-	-	-	4	4	-	7	-	42.0
8	400	-	39	26	-	-	35	-	-	-	-	-	74.0
9	420	-	35	17	-	-	48	-	-	-	-	-	83.0
10	458	-	47	19	-	-	19	-	-	-	-	-	66.0

Table 2 - Distribution of iron content in mineral phases after Mössbauer spectroscopic analysis of F1 (12 to 51) and Glc1 (1 to 10) cuttings.

4. Discussion

Here, we discuss how our results allow us to better define the dihydrogen system of the Asal–Ghoubbet rift; this includes inferring the H₂ source rock, migration pathways, reservoir rock, and a seal in the Fiale area.

4.1. Well lithologies

We produced simplified lithological logs (Figure 12) by comparing our XRD and bulk rock analysis results; the resolution of these logs is based on the spacing of the well cuttings, *i.e.* 20–50 m for F1 and 20–90 m for Glc1. Unsurprisingly, the rocks in these two wells are mainly basalts. These basalts are transitional, essentially composed of plagioclase (solid solution between labradorite and bytownite) and clinopyroxene (solid solution between diopside and augite). They can be divided into two domains: basalt with a tholeiitic tendency (0–464 m for F1) and basalt with an alkaline tendency (464–1118 m for F1) (Figure 7 & 8). The first domain corresponds to the basalts of the Asal Series (1 Ma to present) and the second to the Afar Stratoid Series (4–1 Ma). The basalts of the Asal Series are richer in plagioclase so richer in CaO%.

The transition between the two series, although marked in both wells, is less pronounced in well Glc1. Indeed, the composition of the lavas here are known to have varied with time, with the basalts of the Asal Series along the external rift margins exhibiting compositions that are more intermediate than tholeiitic (Stieltjes et al., 1976). In our dataset, the transition from the basalts of the Asal Series to the Stratoid Series was observed to occur at 280 m. The Asal Series is thicker along the rift axis.

Basalts with a Fe₂O₃ (total iron) composition above 15% (Ox%) are considered to be ferrobasalts (Stieltjes et al., 1976) and are associated with high TiO₂ concentrations (>3.48%) (Table 1). Many of these basalts are rich in iron (>10%) and titanium (>2%) but cannot be classed as ferrobasalts because their Fe₂O₃ content is lower than 15%. This correlation suggests high levels of ilmenite and titanomagnetite (Fe²⁺(Fe³⁺,Ti)₂O₄). SiO₂ peaks are often correlated with Na₂O + K₂O peaks, corresponding to more acidic rocks such as andesite basalts or trachybasalts.

LOI can be used as a proxy for the alteration rate of basalts; here, many samples exceeded 5%, which indicates argillization/chloritization of the rock. At shallow depths in well Glc1 (160–200 m), LOI values above 15% are considered to indicate hyaloclastites, which were formed under seawater. Conversely, the first cuttings from

well F1 (i.e., from depths up to 250 m) exhibited LOI values lower than 2.5%. These basalts can be considered unaltered or slightly altered; the XRD data support this interpretation, with less pronounced clay signals.

Finally, a sedimentary layer was observed at 300 m depth in F1; this layer was composed primarily of calcium carbonates and quartz. Thus, the high Fe^{3+} concentration in the hyaloclastites at the margins indicates almost complete oxidation of the submarine basalts, in contrast to the open-air conditions along the axis. The underlying Stratoid Basalts, richer in total iron and also more altered, indicate a reconcentration of iron after alteration.

4.2. Secondary mineral occurrence

Secondary minerals provide information about the alteration degree of the basalts and the physicochemical conditions at depth. Based on our knowledge of conditions and the mineral phases present, it is possible to consider potential redox reactions leading to H_2 formation and to determine whether a rock has already produced or could produce H_2 .

For well F1 (axial zone), temperatures reach a maximum of 210°C at 694 m depth, and 130°C at 400 m for Glc1 (external margins). Then, in the axial zone, temperature decreases from this 210°C maximum to approximately 60°C (see Table 1) owing to marine water intrusion (Zan et al., 1990; Varet, 2014).

For well F1, we observed the successive appearance of smectites, calcite, quartz, chlorite, and then epidote with increasing temperature (Figure 13); this is similar to the characteristics of well A5 as described previously (Zan et al., 1990). Indeed, these minerals can be utilized to define temperature domains according to their dominance (Franzson et al., 2008): 50 to 200°C for smectite–zeolites; 220°C to 240°C for chlorite; and 240°C to 280°C for the chlorite–epidote mixture. Chlorite was first observed by XRD and Mössbauer spectroscopy at 190°C, according to the well temperature profile. However, high-temperature minerals such as chlorite and epidote are not affected by this sudden geothermal water temperature drop. Therefore, it can be inferred that the secondary minerals are not currently in equilibrium with the fluid.

Secondary magnetite is a good proxy for H_2 production, but we assume that the titano-magnetite is principally of primary origin here, because there is a strong and uniform positive correlation between TiO_2 and Fe_2O_3 (Total) in our data (Figure 14). Little pyrite was found in our samples. For well Glc1, a clear zeolite layer is evident in the first 160 m of depth. Deeper than 310 m, smectite and mixed-clay layers start to appear.

When considering H₂ production, both the observation of these alteration minerals and the alteration ratio are key to constraining potential cap rocks at depth. Despite the presence of a clay-rich layer around 850 m in well F1, it has not been possible to confirm that this layer is a good seal based on the LOI values (Table 1, Figure 7). However, at the external margin of the rift in well Glc1, fully weathered layers were observed over almost the first 400 m of depth; despite the presence of some unweathered layers, these locations may represent a suitable cap rock.

4.3. H₂ production

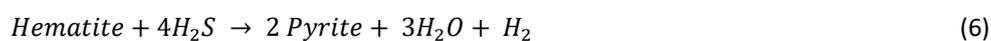
As already stated, continuous H₂ flow has been measured at the surface next to the Fiale Caldera, and some H₂ content has been detected in wells F1 and A5. The relative H₂ concentrations have been found to be 0.57–0.89% of the dry gas phase. This concentration is higher than that measured at depth in well A3 (0.25% of the dry gas phase) and also higher than a purely volcanic degassing such as that during the Ardoukoba eruption in 1978 (0.145% of the dry gas phase; Allard et al., 1979). After the volcanic degassing, this surface fumarolic H₂ may have been enriched by other processes, including redox reactions between iron-rich mineral phases and other liquid or gaseous phases.

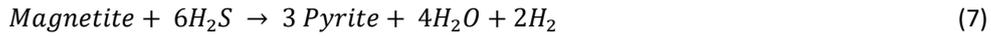
Microbial communities in continuous H₂ flow have been studied in order to characterize their *in situ* taxonomic diversity and their potential to use H₂ as a source of energy and electrons from enrichment cultures. Indeed, it is known that microbial ecosystems can be hydrogen-based (Stevens and McKinley, 1995) with sulfate, carbon, dioxide or oxygen, for example, as acceptor electron. Given the environmental conditions at this site, in particular the high temperatures, our study of taxonomic diversity unsurprisingly revealed the presence of microorganisms known to be extremophiles; this includes the archaea, which are very well represented but not very diversified at this location. All of the archaea identified belong to the orders SCGC AB 179 E04 and Geoarchaeales, which have been described in thermal springs in the US (Havig and Hamilton, 2019). Similarly, the bacteria identified also belong to taxonomic groups already known to populate hot springs, such as the *Pseudonocardiaceae* (Ningsih et al., 2019), Kapabacteriales (Guajardo-Leiva et al., 2021), *Thermoflexaceae* (Dodsworth et al., 2014), *Thermomicrobiaceae* (AlSaade et al., 2022), *Ktedonobacteraceae* (Arif et al., 2021), *Nostocaceae* (Ansary et al., 2017), *Brevibacillaceae* (Inan et al., 2016), *Paenibacillaceae* (Panosyan et al., 2020), and Hydrothermae (Smrhova et al., 2022). Much affiliation remains vague at the order or even class level, since hot springs are extreme environments from which few microorganisms can be cultured and studied (López-

López et al., 2013; Marín-Paredes et al., 2021); this justifies the need to multiply the studies of these extreme environments in order to better understand them. Our results illustrate variation in taxonomic diversity both spatially (*i.e.*, between Site 4 2021 (zone 13), Site 4 2021 (zone 15), and Site 4 2021 (zone 16)) and, particularly, temporally (*i.e.*, between 2019 and 2021). This seems to suggest that unstable environmental conditions are strongly influencing the structuring of communities. Most of the microorganisms identified are aerobic and the presence of cyanobacteria and chloroplasts (algae) suggest the influence of oxygenic photosynthesis as a key metabolism of two of the communities (Site 4 2019 and Site 4 2021 (zone 16)). The dominance of aerobic microorganisms explains the absence of functional groups such as sulfate-reducers and methanogenic archaea, which harbor numerous hydrogenotrophs. The absence of methanogens is consistent with the non-detection of methane during gas analyses. Laboratory tests have shown no H₂ consumption in either anaerobiosis or aerobiosis. The absence of photosynthetic or hydrogenotrophic autotrophic organisms raises the question of maintenance in such ecosystems, in particular for the communities at Site 4 2021 (zone 13) and (zone 15). However, some members of the Nitrososphaeria class have been shown to be thermophilic autotrophic ammonia-oxidizers (Hatzenpichler et al., 2008). This capacity would explain the very strong dominance of these kinds of archaea (up to 79% of the relative abundance), since they would be key players in the microbial communities, capable of using ammonium as an electron donor, oxygen as electron acceptor, and CO₂ as a carbon source.

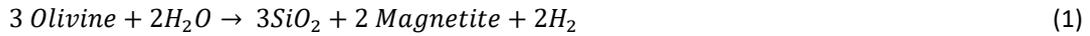
It remains to evaluate the internal reactions of the iron-rich minerals of different basalts in order to conclude whether enrichment of the H₂ phase at depth is likely to be possible. Based on the Mössbauer data, we were able to establish remnant H₂ generation using the calculations of Geymond et al. (2022). These results give an idea of the maximum H₂ potential of the rock if the corresponding minerals undergo the associated reaction. From the reactions presented in the introduction and based on the minerals present in the basalts of the Asal-Ghoubbet rift, two main groups of reactions can be isolated: pyritization reactions involving H₂S oxidation and Fe³⁺ reduction; and reactions involving H₂O reduction and Fe²⁺ oxidation.

Fe³⁺ reduction and pyritization:





Fe²⁺ oxidation:



According to Figure 15, H₂ production is low in the upper part of the wells, i.e., in the basalts of the Asal Series, with only pyritization processes occurring (up to 90 mmol/kg rock). Conversely, H₂ concentrations are much higher in the Stratoïd Basalts. Pyritization of magnetite (up to 486 mmol/kg rock) and oxidation of chlorite (up to 1332 mmol/kg rock) are the two processes leading to the highest H₂ production. It can be seen that olivine alteration and hematization do not offer high hydrogen generation potential in this setting, with olivine content being very low in these basalts. The presence of iron-rich chlorite at depth also offers interesting potential for the production of H₂, if of course all of the Fe²⁺ becomes Fe³⁺. To investigate this possibility further, we assumed the maximum point at 1332 mmol/kg of rock to be equivalent to approximately 32.04 L/kg of H₂ (at 20°C and 1 atm). If we consider a redox cycle where iron is both reduced and oxidized under optimal conditions, where all iron reacts to form H₂, the remnant H₂ production of these basalts from the F1 and Glc1 wells is, respectively 211.5 and 197 mmol/kg for the Asal Series basalts and 1192 and 304.2 mmol/kg for the Stratoïd Series basalts.

This difference between the two series can be explained by the high Fe³⁺ content of the basalts of the Asal Series, even though the alteration index is lower. The concentrations of magnetite and hematite (maghemite and ferrihydrite, intermediate iron oxides), where Fe³⁺ is contained, are lower than Fe²⁺-minerals in basalts; accordingly, the reduction reactions of this iron that can generate H₂ are lower than the oxidation reactions. It can be argued that the latter basaltic units were formed in a more oxidizing environment in direct contact with the atmosphere. However, in the Asal Series, the remaining Fe²⁺ is mainly concentrated in Fe-clinopyroxene, which has much slower H₂ formation kinetics than olivine or oxides and does not easily integrate Fe³⁺ in its structure.

4.4. H₂ system

A hydrogen system, as in a petroleum system, is defined by the source rock, reservoir, a seal and the migration pathways between these elements. Here, we discuss likely candidates for each of these components.

4.4.1. Source

There is not a single source; we were able to distinguish a primary volcanic source produced by degassing of the magma chamber under the Fiale Caldera, with a summit identified at 3–5 km depth in the rift axis (Dubre et al., 2007). In volcanic areas, the major gases present are H₂O, CO₂, and S phases (Giggenbach, 1996). Thus, during degassing, H₂ is controlled by the SO₂–H₂S equilibrium and formed mainly via the reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{SO}_2 + \text{H}_2$ (Klein et al., 2020). Little H₂S has been observed at the surface in fumaroles (Pasquet et al., 2021), suggesting that it has interacted with water to form H₂ and SO₂ or sulfides. Pyrite is observed in our sample 30 and in all other Asal wells (Zan et al., 1990). Otherwise, because SO₂ and H₂S are extremely soluble in the aqueous phase, SO₄ may have been formed.

The two other possible sources are related to rock–fluid interactions. The remnant potential of these sources has been calculated for an ideal case where the whole iron-rich mineral undergoes a redox reaction. This provides an indication of the maximum potential remaining for H₂ generation. Fe³⁺ reduction (or pyritization), as described in the previous section, involves iron minerals such as hematite (and maghemite) and magnetite reacting with H₂S partly from degassing to form pyrite and H₂. The presence of pyrite as revealed by XRD and Mössbauer analyses (Figure 9) supports this hypothesis, although the small quantities measured suggest that this is not the major source of H₂ (or the source with the greatest potential). In sample 30 from well Fiale 1, Fe²⁺-pyrite represents 17% of the iron content (Table 2), with a total iron concentration of 8.62 wt% in the sample, pyrites represent 1.47 wt% of the sample.

Secondly, hydrothermal reactions involving olivine, magnetite, or chlorite alteration by water reduction are associated with the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺. Although not measured (H₂ content) at depth in the rift axis wells during drilling, this source (and particularly the oxidation of Fe-chlorite in the Stratoïd Basalts deeper than 552 m) has the greatest hydrogen generation potential (with an average of 1192 mmol H₂/kg rock in the Stratoïd Series basalts) (Figure 15). Dehydrogenation chlorite processes occur systematically and differ based on the chlorite type, one oxidize Fe²⁺ gives one H⁺ (Steudel et al., 2016). Optimum dehydrogenation for Fe²⁺-rich chlorite, like our case, were calculated on a range between 390°C and 410°C (Lempart et al., 2018). This zone

corresponds to the geothermal propylitic zone (chlorite–epidote assemblage). Olivine does not play a major role here, in contrast to what has been observed at the Mid Atlantic Ridge or in other ophiolitic contexts (Vacquand et al., 2018). In the Asal Series, according to the cuttings, olivine represents 0.1 to 0.5 wt% of the rocks and 1.6 wt% for sample 30. However, in terms of volume, it should be noted that the volume of H₂ that could be generated in this area is considerable. Based on an average value of 500 mmol H₂/kg, i.e. 1 g H₂/kg of rock (by averaging the values obtained from the reactions in Figure 15) over a thickness of 500 m (according to the occurrence of chlorite by XRD in Figure 13, to be in the propylitic zone in well Fiale 1),. Even a “small” area, such as the Fiale Caldera between Ghoubbet Bay and Lake Asal (~25 km²), could produce up to 20 Mt of H₂. Globally, one may then consider that the main focus of future exploration should be the detection of reservoirs and seals.

4.4.2. Reservoir

A good reservoir must have a well-connected porosity and some permeability.

As already noted, different volcanic units have been identified at depth, ranging from the Asal Series Basalts to the Stratoïd Basalts and Dahla Basalts (Varet, 1978). Although mineralogically similar, these transitional fissural basalts have a rather high primary porosity of approximately 10% (Aquater, 1989). This porosity can be explained by degassing during the emplacement of the lava flow but it does not imply that it is connected. Pasquet et al. (2021) also showed that there was porosity in the vicinity of the phenocrysts in the microlithic texture, through which the primary gases could flow forming these flames like hematite bodies in olivines.

Physical parameters including porosity and large scale permeability were measured during the various drilling campaigns. In the rift axis, at wells A4, A5, F1, F2, and F3, permeability was found to be rather low (Houssein and Axelsson, 2010), with values <1.5 mD in well A5 (Elmi, 2005). Nevertheless, cold fluid circulation (~60°C) has been observed at depths between 600 and 1200 m in the Stratoïd Basalts, in the axis wells (Zan et al., 1990), and has been interpreted as marine intrusion. Greater permeability has been measured at the outer margins, in wells A3 and A6 (Abdillahi, 2014): between 10 and 50 mD in well A3 (near well Glc1) at depths of 1016–1316 m which corresponds to the propylitic zone according to the XRD (Elmi, 2005; Houssein and Axelsson, 2010), and thus within the Dahla Series (D'Amore et al., 1997). This permeability originated from the fractures and the interbeds between the lava flows (Zan et al., 1990). Temperatures measured in these

permeable zones are approximately 260°C (Zan et al., 1990; Elmi, 2005). Furthermore, the extensional activity of the rift induces local high vertical permeability, as evidenced by the surface fumaroles on the major rift faults (Pasquet et al., 2021).

4.4.3. Seal

The various wells studied to date, both in the rift axis and along the margins, exhibit a strong increase in temperature associated with low resistivity (1.9 $\Omega\cdot\text{m}$) at depths between 240 and 600 m (Zan et al., 1990; Varet, 2014). This layer is interpreted as a relatively continuous clay-rich layer that may represent the seal of a geothermal reservoir (Varet, 2014). Figure 13 highlights the sharp increase in temperature from 30°C to 210°C over these 360 meters, that means a low thermal conductivity zone. It is in agreement with the rheology since the basalts have a conductivity around 3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ and the shales around 1.7 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$. In the likely hypothesis of a thermal field mainly due to the fluid advection, cold as hot, this sharp increase suggests, as the low resistivity, a low permeability zone. This thermal field is not in steady state as confirmed by the fact that the cold zone is a consequence of the Ardoukoba event (1978-1987 period), also recent magmatic injections between 1991 and 2001, resulted in some heating events (Varet, 2014). The XRD and bulk analysis results reported in this study indicate the presence of smectite at these depths. The LOI results confirm this smectite-rich horizon in well F1 along the rift axis, at depths between 0 and 500m ($\text{LOI}_{\text{smectite}} < \text{LOI}_{\text{chlorite}}$ (Sun et al., 2009)). In Glc1, a very altered layer dominated by hyaloclastites was observed at the top of the well with smectites below, with LOI decreasing progressively to 500 m depth (the limit of the well). With a thermal cap, a very low gradient zone is observed, at 130°C (Figure 13). In the literature the geothermal argillic zones are characterized by a dominant smectite composition with associated minerals such as calcite, zeolites or hematite, marked by temperatures below 180°C and resistivities below 10 $\Omega\cdot\text{m}$ (Henley and Ellis, 1983; Stimac et al., 2008). It corresponds to the geothermal reservoir seal.

Thus, despite the notable contribution of argillization to decreasing porosity and permeability, we cannot confirm that a seal for a geothermal reservoir is also a seal for a H_2 reservoir. But if so, such a seal would be more likely present in well Glc1, along the outer margin, over 450 m deep ($\text{LOI} > 11\%$) than in well F1 and therefore in the rift axis.

Resistivity and temperature analyses have indicated a potential seal between 0 and 500 m. The main issues yet to be resolved include the definition of the minimum clay content required to form an H₂ seal and the confirmation of whether a geothermal reservoir seal can be considered equivalent to an H₂ seal. So far 3 types of hydrogen reservoir seal have been described, namely the dolerite in the Mali wells (Prinzhofer et al., 2018), the clays of the Mid-Rift system in Kansas (Coveney et al., 1987; Guélard et al., 2017) and the salt layer in the Amadeus basin (Leila et al., 2022).

4.4.4. Migration

The poorly connected porosity and low permeability of basalts makes the circulation of gases complex. Gases will typically seek preferential paths along major or minor active faults (i.e., rather vertical permeability) (Figure 16) or along the strata boundaries of basalt flows (i.e., horizontal permeability). The presence of vertical fast migration pathways is evidenced by the fumaroles on the surface along the faults and the absence of H₂ in the basaltic floor of the rift axis (Figure 2) (Pasquet et al., 2021).

Conclusions

Hydrothermal system in a young spreading center

Many authors working on MORs have highlighted the differences between the basalts and the olivine-rich upper mantle in terms of H₂ generation and have shown that hydrothermal vent fluid composition is largely controlled by oceanic lithosphere composition (see, for instance, Wetzel and Shock (2000) and references therein). Studies of the evolution of fresh basalts with depth at MORs are less numerous and the one presented here both allows a closer view of alteration over the first few million years and discusses the influence of deep fluids versus those arising from water/rock interactions within the final gases.

Our data proves that the gases in the Asal–Ghoubbet rift are still mainly volcanic in origin, corresponding to the degassing of the magmatic chamber (Holloway and O'Day, 2000); CO₂ makes up the majority, but H₂S reduction is likely to generate some H₂ in that process. The elevated heat flows in the rift induce rapid circulation of water and steam, which enhances basalt weathering. The resulting water/rock interactions will result in water reduction, although low quantities of olivine are present in the basaltic series of the Asal Rift. However, the

alteration of basalt leads to the formation of clay; the resulting Fe-rich chlorite may then be oxidized and generate additional H₂.

The alteration profile of the basalt of the Asal–Ghoubbet Rift is consistent with typical alteration in high-temperature geothermal fields. Furthermore, the first hundred meters of rock below the surface are already altered at the rift margins, with LOI reaching 17% for basalts with ages of less than 1 Ma, and slightly weathered along the axis. This indicates that seawater was present and then removed during the accretion of the subsequent basalt flows. In this context, we have provided an overview of underwater, meteoric, and atmospheric alteration/oxidation over depths of a few kilometers. Here, the contacts between the basalt and the air and the oxygen-rich seawater have exerted a strong influence over this evolution.

Representativeness of the surface data

The data recorded from Site 4, an emitting fracture related to the major faults that border the rift to the southwest, indicate the presence of H₂. The concentration of H₂ here varies from 400 to 1000 ppm, although our sensor saturated at 1000 ppm; after air correction, our data indicate 0.5 to 3% H₂. This value is not uniform; however, global variations in the value are smaller than the variations detected in soil affected by microseepage of H₂ in the continental domain (Prinzhofer et al., 2019; Moretti et al., 2021, 2022). This is coherent with the differences between micro- and macro-seepages observed for the natural gas, which reflect differences in the mode of transport of hydrogen through soils and fractures (Schumacher, 1996). The velocity of the fluid within fractures is greater than that in soil; faster fluid flow reduces the potential for interaction and, in our case, reduces the rate of H₂ consumption by chemical or microbiological reactions. This means that a few measurements may be sufficient to determine if a fracture emits H₂ and that long-term monitoring is not mandatory, as it is for the H₂-emitting fairy circles in the cratons.

In this case study, microorganisms can be considered to have an indirect impact on H₂. Indeed, it is known that NH₃ and NH₄ are present in volcanic gases and that, *via* interaction with water and/or iron, redox reactions occur and can form both N₂ and H₂. The presence of these gases in fumaroles may explain the presence of ammonia-oxidizing archaea; further investigation could confirm the mechanisms underlying the high N₂ content of the emission zone at Site 4 (if we assume that the balance consists primarily of N₂).

H₂ potential in the Fiale area

The gas data demonstrates the presence of H₂ in the well on the margin of the rift. However, although the fumaroles at the center of the rift contain H₂, no H₂ was detected at depth in this area (i.e., in the A5 and F1 wells) during drilling, because of the absence of measurements. At the opposite, on the margin near Glc1, H₂ concentrations were very low at the surface. The other difference between the central axis and the margins relates to the presence of a geothermal gradient inversion due to the flow of seawater from Ghoubbet Bay to Lake Asal. In addition, alteration of the basalts along the rift margins led to the formation of hyaloclastites and smectites, which may constitute a potential seal for both geothermal reservoirs and H₂. Although diffuse, the H₂ potential (in terms of theoretical volume) is large: more than 500 mmol H₂/kg rock. The majority of this H₂ may have been lost by continuous leakage to the surface. However, accumulations (even temporary ones) may still occur in cases where a reservoir and seal are present. Such a reservoir would be preferentially located at depths of 1000–1300 m on the southwestern rift margin, in the Dahla Basalts, zone with the best permeability (10 to 50 mD). This zone is located in the propylitic geothermal zone (chlorite–epidote assemblage) and it's also a potential source of H₂ through Fe²⁺ oxidation and chlorite dehydrogenation (Figure 16). The outer margins of North Ghoubbet can also be considered prospective in this context but data are still scarce in this area without well.

Thermodynamic calculations must now be carried out to better constrain the reaction kinetics in these ferrous chlorites. Furthermore, despite the surface and well data on H₂ in the margins, can this poorly connected porosity make these basalts a good reservoir. Further experimental studies are also needed to improve the documentation of H₂ seals.

Acknowledgements

We thank Isotope Editing for editing a draft of this manuscript. We thank ODDEG for sharing with us their knowledge of Djibouti geology and for allowing us access to the cuttings from the two studied wells. This collaboration, ODDEG-UPPA, was initiated by K Moussad, J Varet, and I Moretti.

I would like to thank Alain Prinzhofer, Yves Geraud and an anonymous reviewer for their constructive comments which helped to clarify this article.

Funding: GP's PhD was funded by the Isite E2S; the fieldwork was funded by the Carnot ISIFOR. Amin

Mohamed Idriss is now studying in UPPA thanks to Campus France.

References

- Abdillahi, M.M., 2014. Predicting output curves for deep wells in Asal Rift, Djibouti. UNU-GTP 22.
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* 71, 211–222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7)
- Ahmed, M.M., 2018. Well design for the Asal geothermal field: a case study for well Glc-2. UNU-GTP 20.
- Allard, P., Tazieff, H., Dajlevic, D., 1979. Observations of seafloor spreading in Afar during the November 1978 fissure eruption. *Nature* 279, 30–33. <https://doi.org/10.1038/279030a0>
- AlSaade, K., Ashy, R., Al-Fassi, F., AlJudaibi, A., 2022. Microbial diversity and abundance in the hot springs on the west coast of Saudi Arabia as a potential source of novel industrial products. *MBJ* 7, 8–17. <https://doi.org/10.21608/mb.2022.134787.1055>
- Ansary, M.M.S., Ahmadimoghadam, A., Mirtadzadini, S.M., 2017. Distribution of cyanobacteria in two sirch hot springs with regards to the physicochemical traits of water. *Banat's Journal of Biotechnology* 8, 83–89. [https://doi.org/10.7904/2068-4738-VIII\(15\)-83](https://doi.org/10.7904/2068-4738-VIII(15)-83)
- Aquater, 1989. Djibouti geothermalexploration project, Republic of Djibouti : Final Report. Government of Djibouti, ISERST 159.
- Arif, S., Willenberg, C., Dreyer, A., Nacke, H., Hoppert, M., 2021. Sasso Pisano Geothermal Field Environment Harbours Diverse Ktedonobacteria Representatives and Illustrates Habitat-Specific Adaptations. *Microorganisms* 9, 1402. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9071402>
- Ármansson, H., Benjamínsson, J., Jeffrey, A.W.A., 1989. Gas changes in the Krafla geothermal system, Iceland. *Chemical Geology* 76, 175–196. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90089-2)
- Arrouvel, C., Prinzhofner, A., 2021. Genesis of natural hydrogen: New insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 18780–18794. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.057>
- Barberi, F., Ferrara, G., Santacroce, R., Treuil, M., Varet, J., 1975a. A Transitional Basalt-Pantellerite Sequence of Fractional Crystallization, the Boina Centre (Afar Rift, Ethiopia). *Journal of Petrology* 16, 22–56. <https://doi.org/10.1093/petrology/16.1.22>
- Barberi, F., Ferrara, G., Santacroce, R., Varet, J., 1975b. Structural evolution of the Afar triple junction 1, 38–54. <https://doi.org/10.1086/627797>
- Barberi, F., Tazieff, H., Varet, J., 1972. Volcanism in the afar depression - its tectonic and magmatic significance. *Tectonophysics* 15, 19–29. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(72\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0040-1951(72)90046-7)
- Barberi, F., Varet, J., 1977. Volcanism of Afar: Small-scale plate tectonics implications. *GSA Bulletin* 88, 1251–1266. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1977\)88<1251:VOASPT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1977)88<1251:VOASPT>2.0.CO;2)
- Barberi, F., Varet, J., 1970. The Erta Ale volcanic range (Danakil depression, northern afar, ethiopia). *Bull Volcanol* 34, 848–917. <https://doi.org/10.1007/BF02596805>
- Boreham, C.J., Sohn, J.H., Cox, N., Williams, J., Hong, Z., Kendrick, M.A., 2021. Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic Frog's Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia. *Chemical Geology* 575, 120098. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120098>
- Brindley, G.W., Youell, R.F., 1953. Ferrous chamosite and ferric chamosite. *Mineral. mag. j. Mineral. Soc.* 30, 57–70. <https://doi.org/10.1180/minmag.1953.030.220.07>
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 191, 345–359. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1)
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J.P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Appriou, P., Rona, P.A., 1998. Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge.

- Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 2323–2333. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00138-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00138-0)
- Combaudon, V., Moretti, I., Kleine, B.I., Stefánsson, A., 2022. Hydrogen emissions from hydrothermal fields in Iceland and comparison with the Mid-Atlantic Ridge. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 10217–10227. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.101>
- Coveney, J., Raymond, Goebel, E.D., Zeller, E.J., Dreschhoff, G.A.M., Angino, E.E., 1987. Serpentinization and the Origin of Hydrogen Gas in Kansas. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 71, 39–48. <https://doi.org/10.1306/94886D3F-1704-11D7-8645000102C1865D>
- D'Amore, F., Giusti, D., Abdallah, A., 1997. Geochemistry of the high-salinity geothermal field of Asal, Republic of Djibouti, Africa. *Geothermics* 27, 197–210. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(97\)10009-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(97)10009-8)
- Delibrias, G., Marinelli, G., Stieltjes, L., 1975. Spreading rate of the Asal Rift: a geological approach, Afar Depression of Ethiopia.
- Demange, J., Stieltjes, L., Varet, J., 1980. L'Eruption d'Asal de novembre 1978. *Bulletin de la Société Géologique de France S7-XXII*, 837–843. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XXII.6.837>
- Deville, E., Prinzhofer, A., 2016. The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology* 440, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011>
- Dodsworth, J.A., Gevorkian, J., Despujos, F., Cole, J.K., Murugapiran, S.K., Ming, H., Li, W.-J., Zhang, G., Dohnalkova, A., Hedlund, B.P., 2014. *Thermoflexus hugenholtzii* gen. nov., sp. nov., a thermophilic, microaerophilic, filamentous bacterium representing a novel class in the Chloroflexi, *Thermoflexia* classis nov., and description of *Thermoflexaceae* fam. nov. and *Thermoflexales* ord. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 64, 2119–2127. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.055855-0>
- Doubré, C., Manighetti, I., Dorbath, C., Dorbath, L., Jacques, E., Delmond, J.C., 2007. Crustal structure and magmato-tectonic processes in an active rift (Asal-Ghoubbet, Afar, East Africa): 1. Insights from a 5-month seismological experiment. *J. Geophys. Res.* 112, B05405. <https://doi.org/10.1029/2005JB003940>
- Doubré, C., Peltzer, G., 2007. Fluid-controlled faulting process in the Asal Rift, Djibouti, from 8 yr of radar interferometry observations. *Geol* 35, 69. <https://doi.org/10.1130/G23022A.1>
- Elmi, D., 2005. Analysis of geothermal well test data from the Asal rift area, Republic of Djibouti. *UNU-GTP Reports* 2005, 21.
- Fournier, M., Gasse, F., Lépine, J.-C., 1984. Carte géologique de la République de Djibouti à 1:100 000.
- Gaucher, E.C., 2020. New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. *Elements* 16, 8–9. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.8>
- Geymond, U., Ramanaidou, E., Lévy, D., Ouaya, A., Moretti, I., 2022. Can Weathering of Banded Iron Formations Generate Natural Hydrogen? Evidence from Australia, Brazil and South Africa. *Minerals* 12, 163. <https://doi.org/10.3390/min12020163>
- Giggenbach, W.F., 1996. Chemical Composition of Volcanic Gases, in: *Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 221–256. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80087-0_7
- Guajardo-Leiva, S., Santos, F., Salgado, O., Regeard, C., Quillet, L., Díez, B., 2021. Unveiling Ecological and Genetic Novelty within Lytic and Lysogenic Viral Communities of Hot Spring Phototrophic Microbial Mats. *Microbiol Spectr* 9, e00694-21. <https://doi.org/10.1128/Spectrum.00694-21>
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, D., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K.D., Deville, E., 2017. Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 18, 1841–1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>
- Haddad, P.G., Ranchou-Peyruse, M., Guignard, M., Mura, J., Casteran, F., Ronjon-Magand, L., Senechal, P., Isaure, M.-P., Moonen, P., Hoareau, G., Dequidt, D., Chiquet, P., Caumette, G.,

- Cezac, P., Ranchou-Peyruse, A., 2022. Geological storage of hydrogen in deep aquifers – an experimental multidisciplinary study. *Energy Environ. Sci.* 15, 3400–3415. <https://doi.org/10.1039/D2EE00765G>
- Hatzenpichler, R., Lebedeva, E.V., Spieck, E., Stoecker, K., Richter, A., Daims, H., Wagner, M., 2008. A moderately thermophilic ammonia-oxidizing crenarchaeote from a hot spring. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 2134–2139. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708857105>
- Havig, J.R., Hamilton, T.L., 2019. Productivity and Community Composition of Low Biomass/High Silica Precipitation Hot Springs: A Possible Window to Earth's Early Biosphere? *Life* 9, 64. <https://doi.org/10.3390/life9030064>
- Henley, R.W., Ellis, A.J., 1983. Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth-Science Reviews* 19, 1–50. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(83\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0012-8252(83)90075-2)
- Holloway, J.R., O'Day, P.A., 2000. Production of CO₂ and H₂ by Diking-Eruptive Events at Mid-Ocean Ridges: Implications for Abiotic Organic Synthesis and Global Geochemical Cycling. *International Geology Review* 42, 673–683. <https://doi.org/10.1080/00206810009465105>
- Houssein, D.E., Axelsson, G., 2010. Geothermal resources in the Asal Region, Republic of Djibouti: An update with emphasis on reservoir engineering studies. *Geothermics* 39, 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2010.06.006>
- Inan, K., Ozer, A., Ibrahim Guler, H., Osman Belduz, A., Canakci, S., 2016. *Brevibacillus gelatini* sp. nov., isolated from a hot spring. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 66, 712–718. <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.000780>
- Kelley, D.S., 2005. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428–1434. <https://doi.org/10.1126/science.1102556>
- 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., AT3-60 Shipboard Party, 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature* 412, 145–149. <https://doi.org/10.1038/35084000>
- Klein, F., Tarnas, J.D., Bach, W., 2020. Abiotic Sources of Molecular Hydrogen on Earth. *Elements* 16, 19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>
- Kularatne, K., Sissmann, O., Kohler, E., Chardin, M., Noirez, S., Martinez, I., 2018. Simultaneous ex-situ CO₂ mineral sequestration and hydrogen production from olivine-bearing mine tailings. *Applied Geochemistry* 95, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.020>
- Lapi, T., Chatzimpiros, P., Raineau, L., Prinzhofer, A., 2022. System approach to natural versus manufactured hydrogen: An interdisciplinary perspective on a new primary energy source. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 21701–21712. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.039>
- Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., Larin, V.N., 2015. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Nat Resour Res* 24, 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>
- Leila, M., Lévy, D., Battani, A., Piccardi, L., Šegvić, B., Badurina, L., Pasquet, G., Combaudon, V., Moretti, I., 2021. Origin of continuous hydrogen flux in gas manifestations at the Larderello geothermal field, Central Italy. *Chemical Geology* 585, 120564. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120564>
- Leila, M., Loiseau, K., Moretti, I., 2022. Controls on generation and accumulation of blended gases (CH₄/H₂/He) in the Neoproterozoic Amadeus Basin, Australia. *Marine and Petroleum Geology* 140, 105643. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105643>
- Lempart, M., Derkowski, A., Luberd-Durnaś, K., Skiba, M., Błachowski, A., 2018. Dehydrogenation and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe-chlorites. *American Mineralogist* 103, 1837–1850. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6541>
- López-López, O., Cerdán, M., González-Siso, M., 2013. Hot Spring Metagenomics. *Life* 3, 308–320. <https://doi.org/10.3390/life3020308>

- Malvoisin, B., Brunet, F., 2023. Barren ground depressions, natural H₂ and orogenic gold deposits: Spatial link and geochemical model. *Science of The Total Environment* 856, 158969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158969>
- Marín-Paredes, R., Tapia-Torres, Y., Martínez-Romero, E., Quesada, M., Servín-Garcidueñas, L.E., 2021. Metagenome Assembly and Metagenome-Assembled Genome of “*Candidatus Aramenus sulfurataquae*” from Thermal Sediments from the Los Azufres Volcanic Complex. *Microbiol Resour Announc* 10, e00379-21. <https://doi.org/10.1128/MRA.00379-21>
- Mlynarski, M., Zlotnicki, J., 2001. Fluid circulation in the active emerged Asal rift (east Africa, Djibouti) inferred from self-potential and Telluric–Telluric prospecting. *Tectonophysics* 339, 455–472. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00127-5](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00127-5)
- Moretti, I., 2019. H₂: energy vector or source? *Actualite Chimique* 442, 15–16.
- Moretti, I., Geymond, U., Pasquet, G., Aimar, L., Rabaute, A., 2022. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 35588–35607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>
- Moretti, I., Prinzhofer, A., Françolin, J., Pacheco, C., Rosanne, M., Rupin, F., Mertens, J., 2021. Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 3615–3628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>
- Moretti, I., Webber, M.E., 2021. Natural hydrogen: a geological curiosity or the primary energy source for a low-carbon future. *Renewable Matter* 34, 6.
- Neal, C., Stanger, G., 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters* 66, 315–320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9)
- Ningsih, F., Yokota, A., Sakai, Y., Nanatani, K., Yabe, S., Oetari, A., Sjamsuridzal, W., 2019. *Gandjariella thermophila* gen. nov., sp. nov., a new member of the family Pseudonocardiaceae, isolated from forest soil in a geothermal area. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 69, 3080–3086. <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.003594>
- Nonn, C., Leroy, S., Khanbari, K., Ahmed, A., 2017. Tectono-sedimentary evolution of the eastern Gulf of Aden conjugate passive margins: Narrowness and asymmetry in oblique rifting context. *Tectonophysics* 721, 322–348. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2017.09.024>
- Nonn, C., Leroy, S., Lescanne, M., Castilla, R., 2019. Central Gulf of Aden conjugate margins (Yemen-Somalia): Tectono-sedimentary and magmatism evolution in hybrid-type margins. *Marine and Petroleum Geology* 105, 100–123. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.053>
- Oskarsson, N., 1984. Monitoring of fumarole discharge during the 1975–1982 rifting in Krafla volcanic center, north Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 22, 97–121. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(84\)90036-2](https://doi.org/10.1016/0377-0273(84)90036-2)
- Panosyan, H., Margaryan, A., Birkeland, N.-K., 2020. Geothermal springs in Armenia and Nagorno-Karabakh: potential sources of hydrolase-producing thermophilic bacilli. *Extremophiles* 24, 519–536. <https://doi.org/10.1007/s00792-020-01173-1>
- Pasquet, G., 2023. Evolution des gaz associés à l’ouverture des rifts, hydrogène naturel et autres. Cas du rift est-africain. (PhD thesis). Université de Pau et des Pays de l’Adour.
- Pasquet, G., Combaudon, V., Moretti, I., 2022. Génération d’hydrogène par les jeunes croûtes océaniques : les cas de l’islande et de la zone de l’Afar. *Hydrogène et gaz rares Géologues*, 74–78.
- Pasquet, G., Houssein Hassan, R., Sissmann, O., Varet, J., Moretti, I., 2021. An Attempt to Study Natural H₂ Resources across an Oceanic Ridge Penetrating a Continent: The Asal–Ghoubbet Rift (Republic of Djibouti). *Geosciences* 12, 16. <https://doi.org/10.3390/geosciences12010016>
- Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., D’Agostino, A., Werly, J., Rupin, F., 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-

- emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 5676–5685.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>
- Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C.S., Diallo, A.B., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 19315–19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
- Reed, M.H., Palandri, J., 2008. Hydrogen Produced by Reduction of H₂O in Rock Reaction: Peridotite vs Basalt, in: *AIP Conference Proceedings*. Presented at the 2007, AIP, Sendai (Japan), pp. 100–104. <https://doi.org/10.1063/1.2896951>
- Rigollet, C., Prinzhofer, A., 2022. Natural Hydrogen: A New Source of Carbon-Free and Renewable Energy That Can Compete With Hydrocarbons. *First Break* 40, 78–84.
<https://doi.org/10.3997/1365-2397.fb2022087>
- Sano, Y., Urabe, A., Wakita, H., Wushiki, H., 1993. Origin of hydrogen-nitrogen gas seeps, Oman. *Applied Geochemistry* 8, 1–8. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90053-J](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90053-J)
- Schumacher, D., 1996. Hydrocarbon-Induced Alteration of Soils and Sediments, in: Schumacher, D., Abrams, M.A. (Eds.), *Hydrocarbon Migration and Its Near-Surface Expression*. American Association of Petroleum Geologists, p. 0. <https://doi.org/10.1306/M66606C6>
- Sissmann, O., Brunet, F., Martinez, I., Guyot, F., Verlaquet, A., Piquier, Y., Daval, D., 2014. Enhanced Olivine Carbonation within a Basalt as Compared to Single-Phase Experiments: Reevaluating the Potential of CO₂ Mineral Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 48, 5512–5519.
<https://doi.org/10.1021/es405508a>
- Smith, N.J.P., Shepherd, T.J., Styles, M.T., Williams, G.M., 2005. Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. *Petroleum Geology Conference series* 6, 349–358. <https://doi.org/10.1144/0060349>
- Smrhova, T., Jani, K., Pajer, P., Kapinusova, G., Vylita, T., Suman, J., Strejcek, M., Uhlik, O., 2022. Prokaryotes of renowned Karlovy Vary (Carlsbad) thermal springs: phylogenetic and cultivation analysis. *Environmental Microbiome* 17, 48. <https://doi.org/10.1186/s40793-022-00440-2>
- Steudel, A., Kleeberg, R., Koch, C.B., Friedrich, F., Emmerich, K., 2016. Thermal behavior of chlorites of the clinocllore-chamosite solid solution series: Oxidation of structural iron, hydrogen release and dehydroxylation. *Applied Clay Science* 132–133, 626–634.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.013>
- Stevens, T.O., McKinley, J.P., 2000. Abiotic Controls on H₂ Production from Basalt–Water Reactions and Implications for Aquifer Biogeochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 34, 826–831.
<https://doi.org/10.1021/es990583g>
- Stevens, T.O., McKinley, J.P., 1995. Lithoautotrophic Microbia, Ecosystems in Deep Basalt Aquifers. *Science* 270, 450–454. <https://doi.org/10.1126/science.270.5235.450>
- Stieltjes, L., Joron, J.L., Treuil, M., Varet, J., 1976. Le rift d'Asal, segment de dorsale emerge; discussion petrologique et geochimique. *Bulletin de la Société Géologique de France S7-XVIII*, 851–862. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XVIII.4.851>
- Stimac, J., Nordquist, G., Suminar, A., Sirad-Azwar, L., 2008. An overview of the Awibengkok geothermal system, Indonesia. *Geothermics* 37, 300–331.
<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2008.04.004>
- Sun, H., Nelson, M., Chen, F., Husch, J., 2009. Soil mineral structural water loss during loss on ignition analyses. *Can. J. Soil. Sci.* 89, 603–610. <https://doi.org/10.4141/CJSS09007>
- Truche, L., McCollom, T.M., Martinez, I., 2020. Hydrogen and Abiotic Hydrocarbons: Molecules that Change the World. *Elements* 16, 13–18. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.13>
- Turk, J., Haizlip, J., Mohamed, J., Mann, M., Letvin, A., Moussa, N., 2019. A Comparison of Alteration Mineralogy and Measured Temperatures from Three Exploration Wells in The Fiale Caldera, Djibouti. *GRC Transactions* 43, 11.
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., Prinzhofer, A., 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-

- CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223, 437–461.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>
- Varet, J., 2014. Asal-Fialé geothermal field (Djibouti republic): A new interpretation for a geothermal reservoir in an actively spreading rift segment. *Proceedings 5th African Rift geothermal Conference* 9.
- Varet, J., 1978. Carte géologique de l'Afar central et méridional (Éthiopie et T.F.A.I.).
- Wang, Jiajun, Wang, Jianan, Feng, L., Lin, T., 2015. Fluid mixing in droplet-based microfluidics with a serpentine microchannel. *RSC Adv.* 5, 104138–104144. <https://doi.org/10.1039/C5RA21181F>
- Wetzel, L.R., Shock, E.L., 2000. Distinguishing ultramafic-from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *J. Geophys. Res.* 105, 8319–8340.
<https://doi.org/10.1029/1999JB900382>
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., Schlesinger, W.H., 2020. Abiotic hydrogen (H₂) sources and sinks near the Mid-Ocean Ridge (MOR) with implications for the subseafloor biosphere. *Proc Natl Acad Sci USA* 117, 13283–13293. <https://doi.org/10.1073/pnas.2002619117>
- Zan, L., Gianelli, G., Troisi, C., Haga, A.O., 1990. Geothermal exploration in the Republic of Djibouti: Thermal and geological data of the Hanle and Asal areas. *Geothermics* 19, 561–582.
[https://doi.org/10.1016/0375-6505\(90\)90005-V](https://doi.org/10.1016/0375-6505(90)90005-V)
- Zgonnik, V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* 203, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>

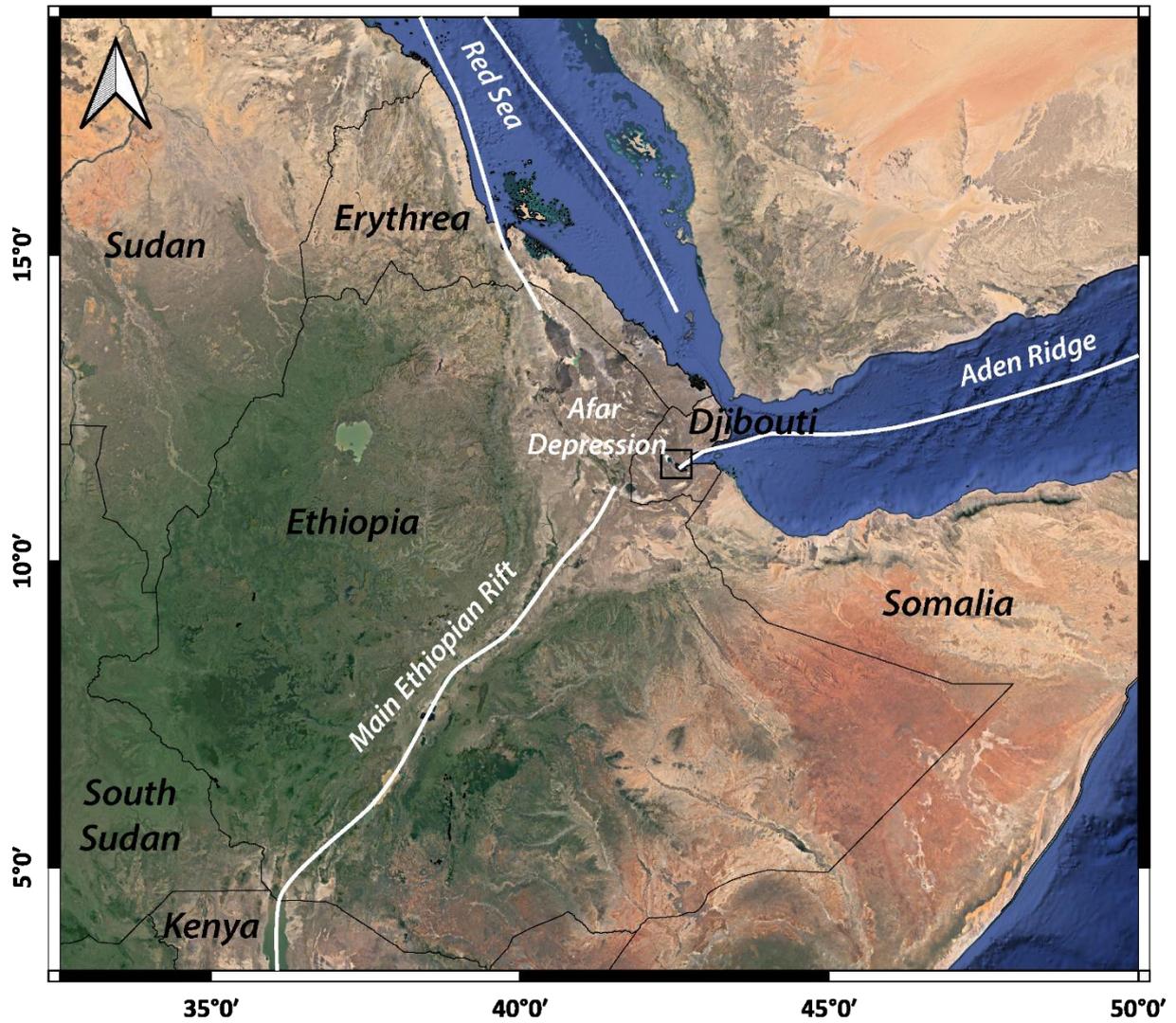


Figure 1 - Map representing the major opening axes of the EARS, with the Asal–Ghoubbet rift (study area) indicated by black box.

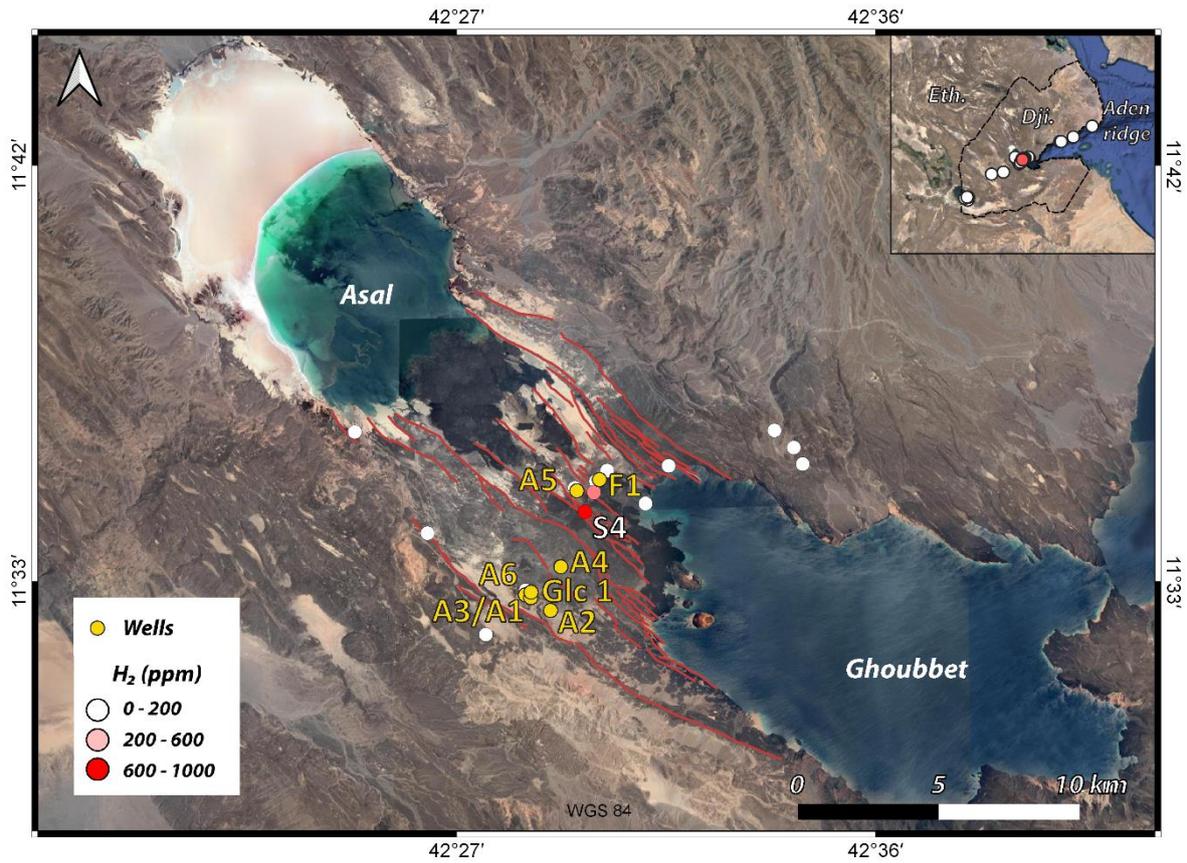


Figure 2 - Map of the Asal–Ghoubbet rift showing major rift faults, geothermal wells, and surface H₂ measurement points. The color scale from white to red indicates increasing H₂ contents in fumaroles at the site. The red dot corresponds to site no. 4, presented in Figure 3.

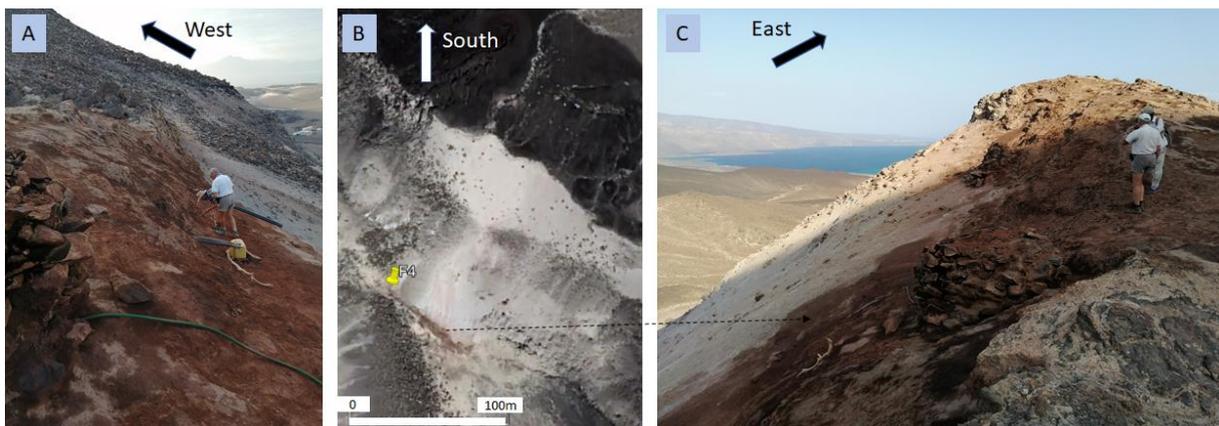


Figure 3 - Site 4 of the Asal–Ghoubbet rift. A: View towards the west and Lake Asal, showing plastic tubes installed by local inhabitants to collect fresh water. B: Satellite view, showing the area affected by the fumaroles with visible surface alteration in brown. C: View to Ghoubbet Bay, showing the eastern hydrothermal zone with

numerous fumaroles and Afar condensation wells. The scarp of the N140°-oriented north-dipping normal fault clearly demonstrates the tectonic activity of this central part of the rift.

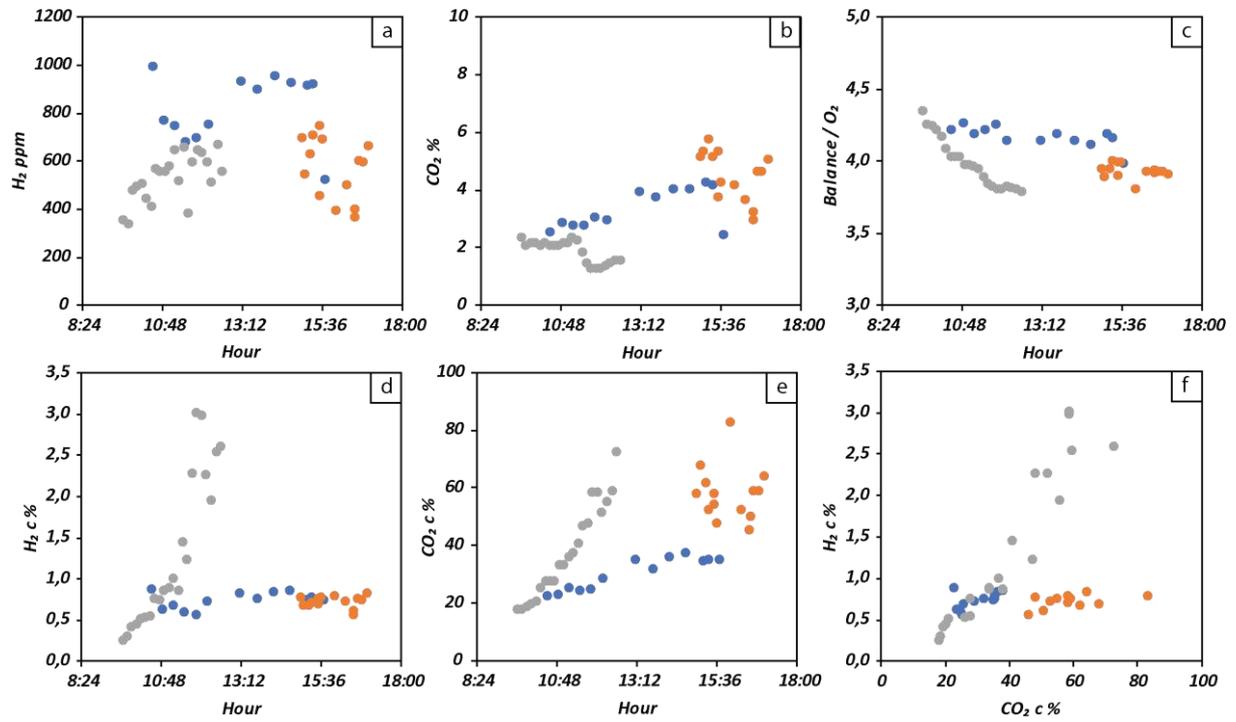


Figure 4 - Evolution of gas content with time for the fumaroles of Site 4 within the Asal–Ghoubbet rift. Orange points 21/11/2019; blue points 12/08/2020; gray points 13/08/2020. (a) H₂ (ppm) in situ as a function of time. (b) CO₂ (%) in situ as a function of time. (d) Diurnal variation in H₂, after correction. (e) Diurnal variation in CO₂, after correction. (f) Corrected H₂ as a function of corrected CO₂ (Pasquet et al., 2021).

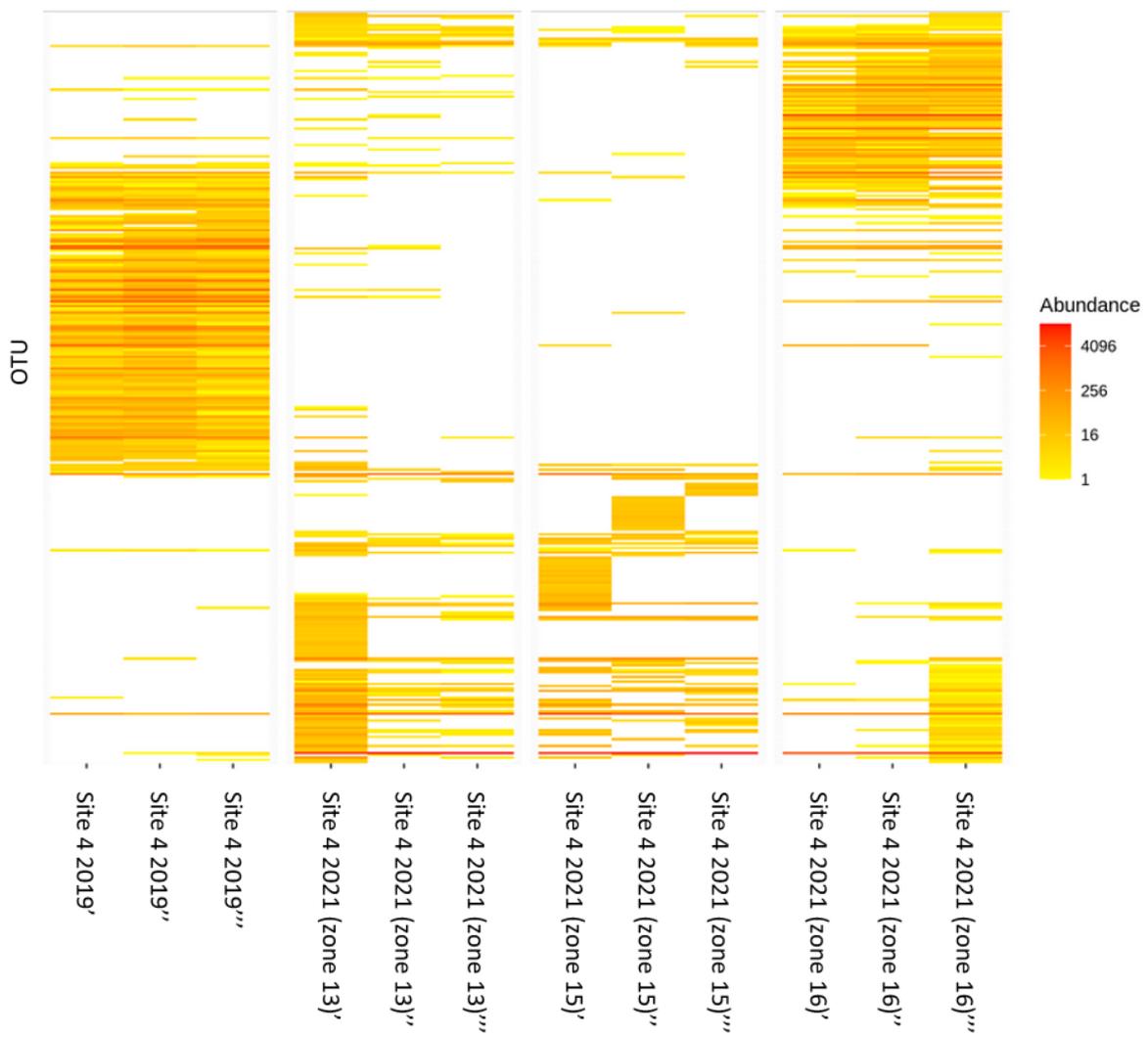


Figure 5 - Heat map showing the distribution of 326 microbial OTUs (Operational Taxonomic Units) at Site 4 based on two sampling campaigns (2019 and 2021 for zones 13, 15 and 16). High-throughput sequencing was performed using 16S rRNA gene amplicon (v3–v4).

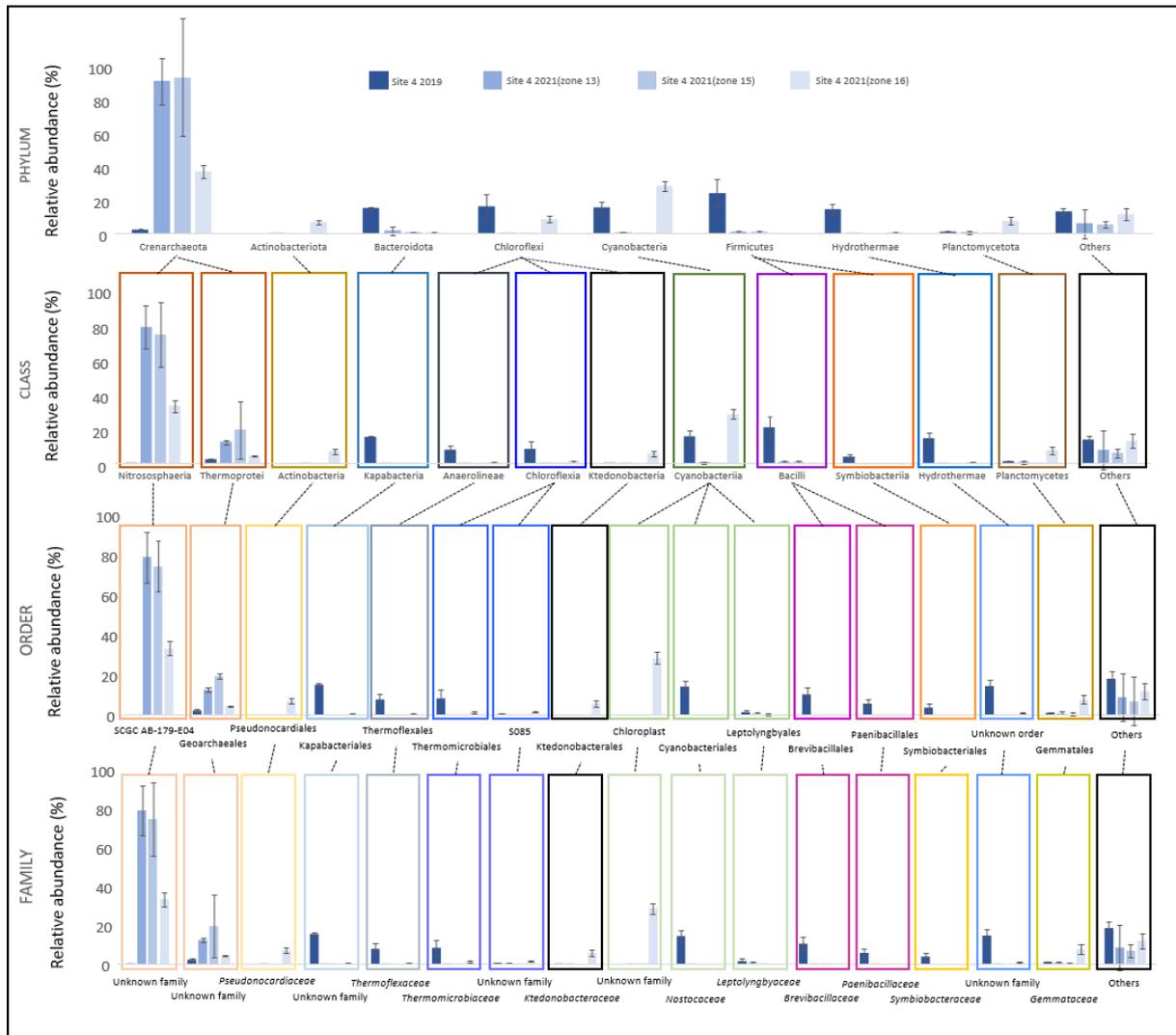


Figure 6 - Representation of the taxonomic diversity of microbial communities at Site 4 during the two sampling campaigns (and for several zones, in the case of the 2021 campaign). High-throughput sequencing was performed using 16S rRNA gene amplicon (v3–v4).

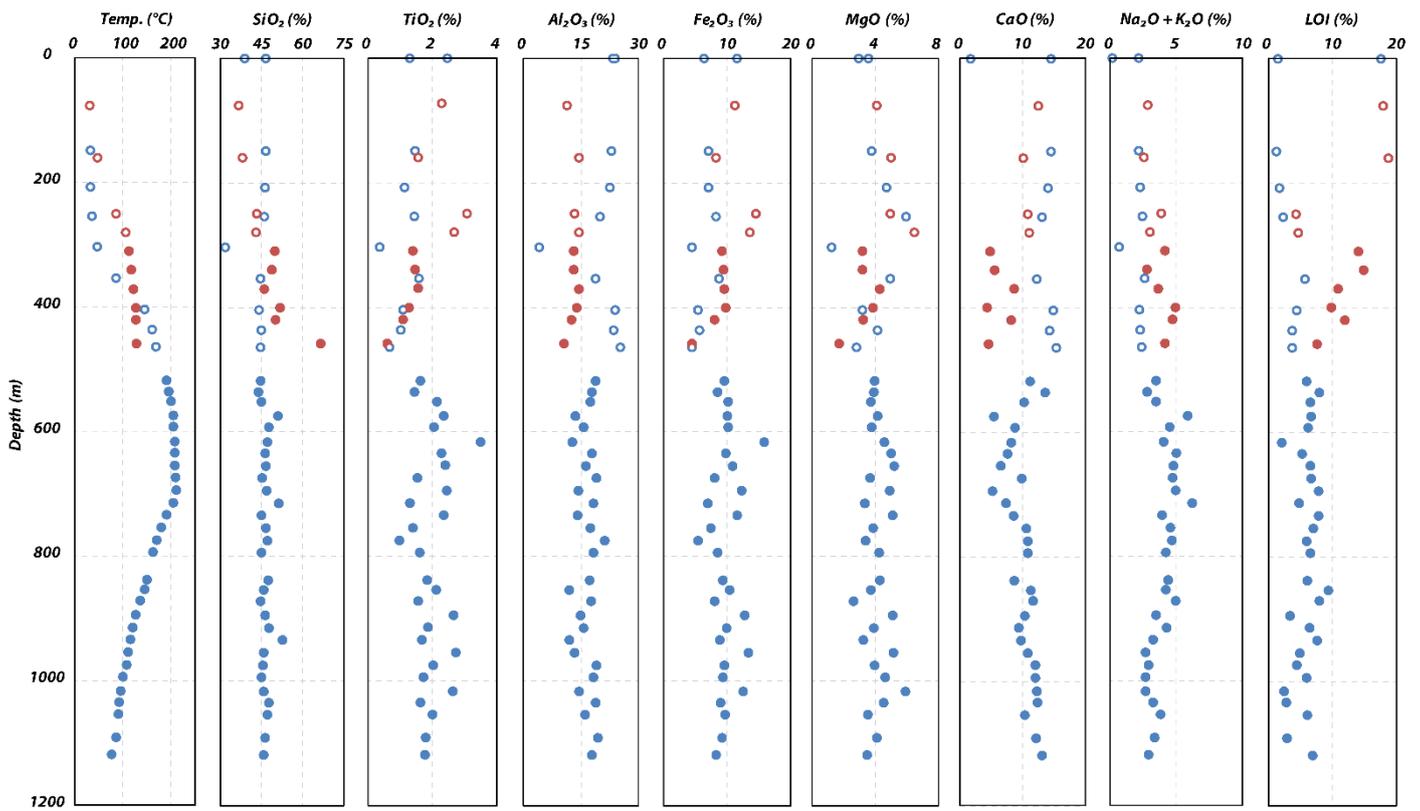


Figure 7 - Chemical evolution (Ox%) with depth for the cuttings from the Fiale 1 (blue dots) and Gale le Goma 1 (red dots) wells. Asal series samples are represented by empty circles and Stratoïd series by solid circles.

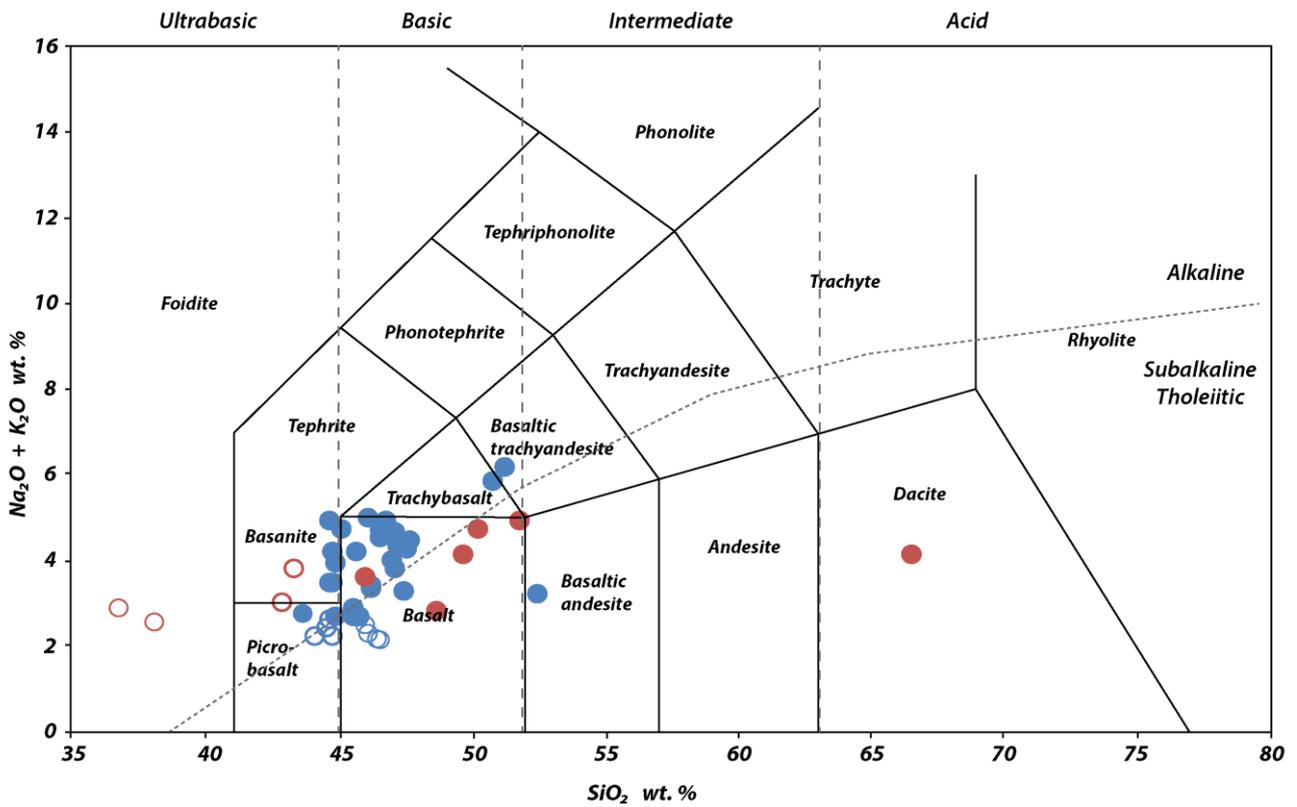
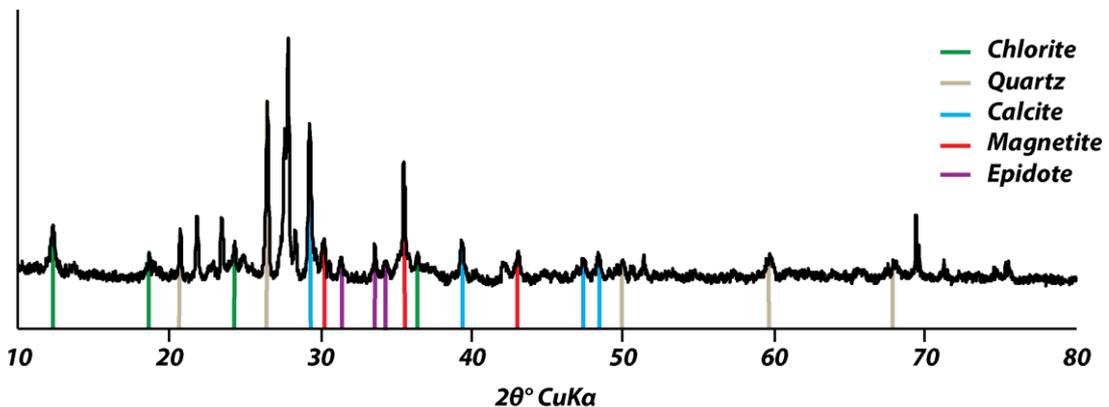


Figure 8 - TAS diagram representing the compositions of F1 (blue dots) and Glc1 (red dots) cuttings. Asal series samples are represented by empty circles and Stratoid series by solid circles.

Figure 9 - Example of one of the XRD interpretations of secondary minerals on the F1-51 cuttings (1118 m depth). Ordinate in number of counts and abscissa in $2\theta^\circ$. Primary minerals peaks are not shown.



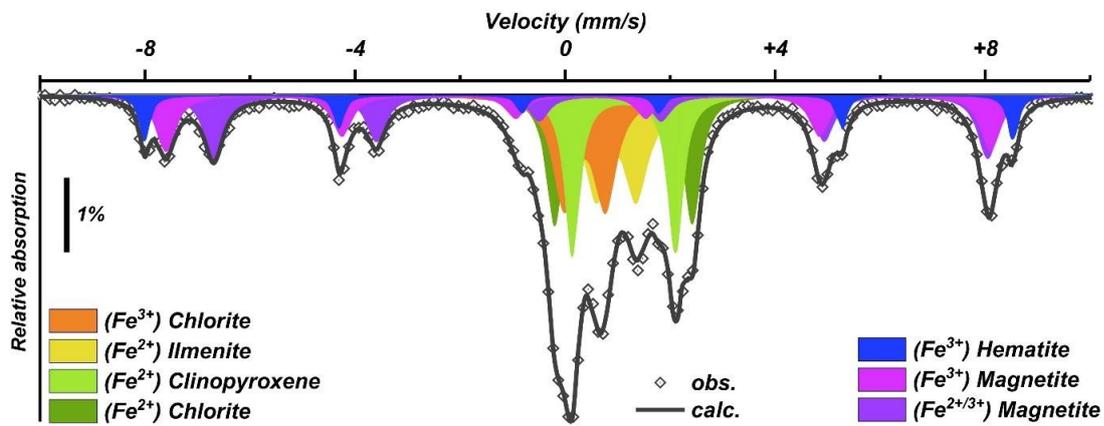


Figure 10 - Example of ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum analysis (F1-26 sample).

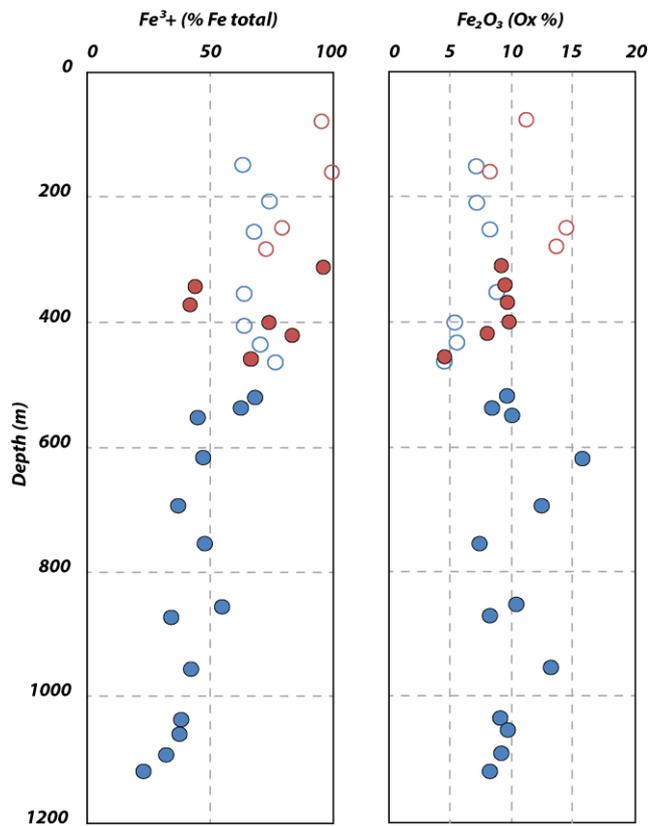


Figure 11 – Variation with depth in the F1 and Glc1 cuttings of (a) Fe³⁺ content (%) and (b) total iron.

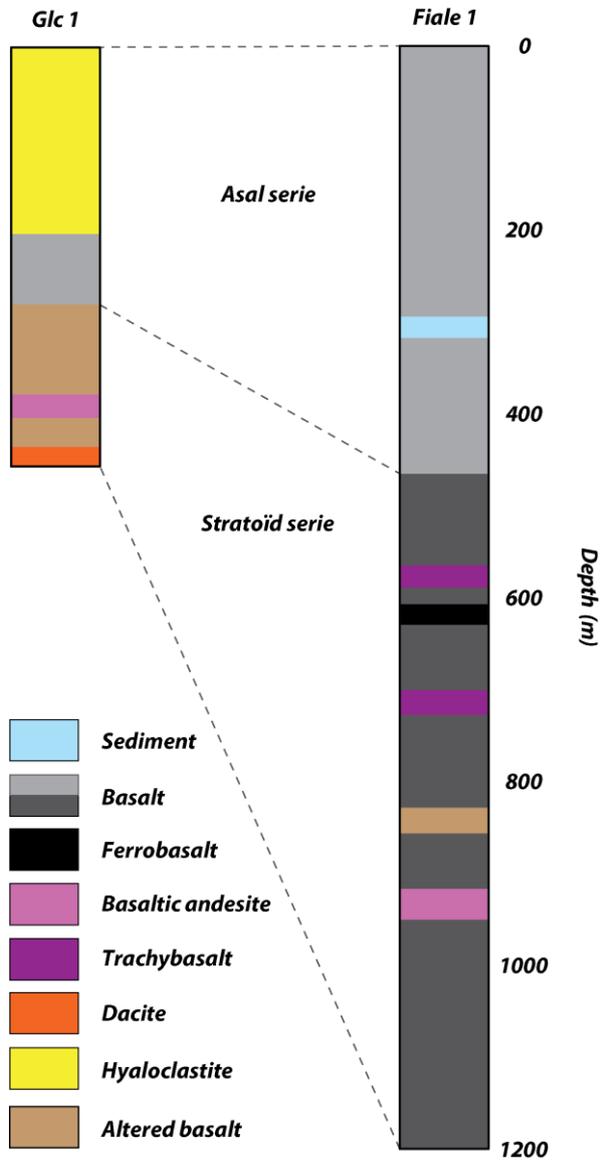


Figure 12 - Simplified lithological log of wells F1 and Glc1 from total rock and XRD analyses.

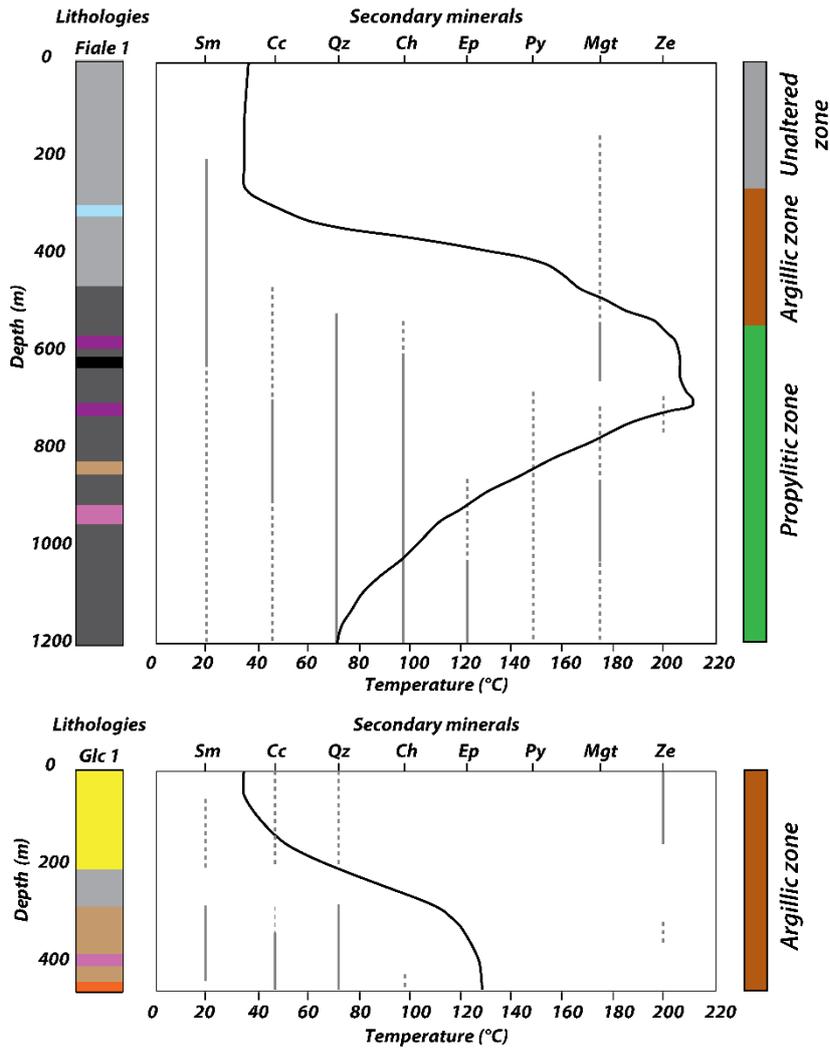


Figure 13 - Depth variation of secondary minerals in F1 and Glc1 wells from XRD and Mössbauer data (dashed lines) and temperature change with depth in the well (black line). Secondary minerals: Sm = smectite; Cc = calcite; Qz = quartz; Ch = chlorite; Ep = Epidote; Py = pyrite; Mgt = magnetite; Ze = Zeolite.

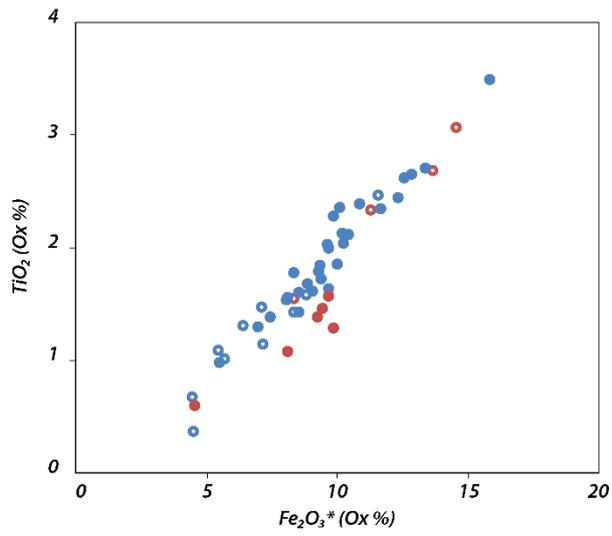


Figure 14 - Evolution of TiO₂ as a function of total iron in the cuttings of F1 and Glc1.

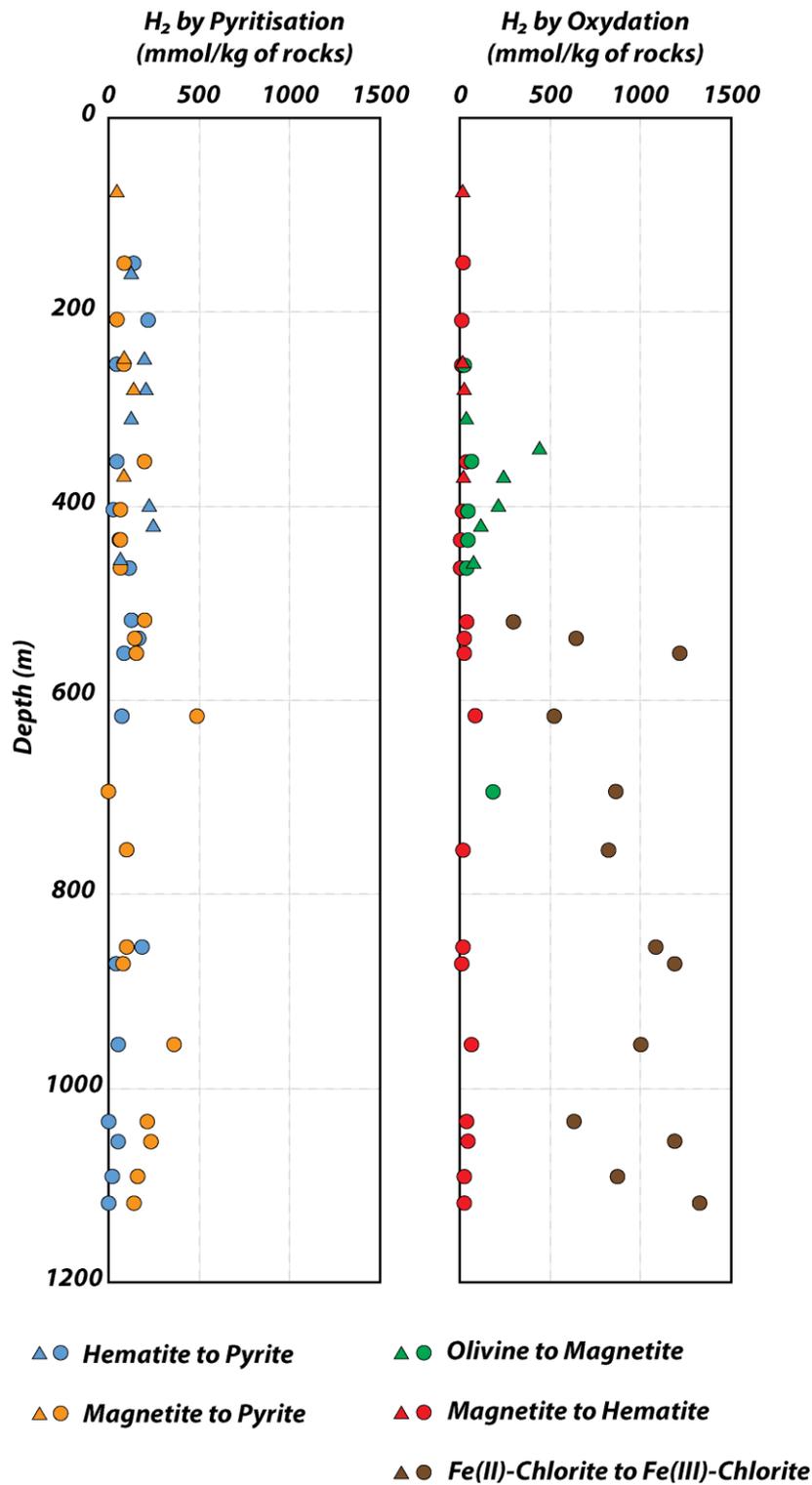


Figure 15 - Remnant potential of rocks as a function of depth according to different redox reactions and based on Mössbauer analyses. Glc1 (triangles) and F1 (dots).

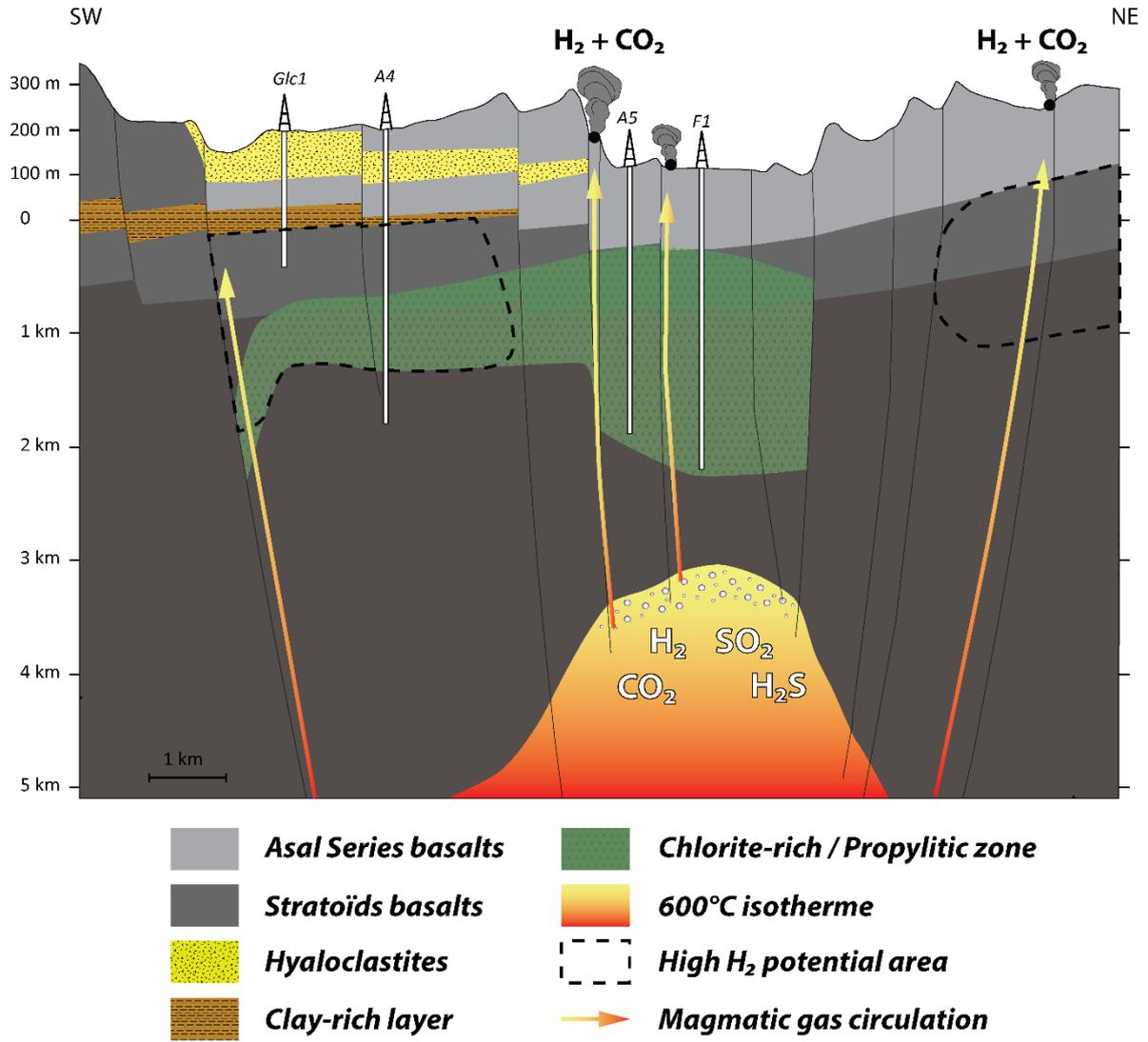


Figure 16 - Schematic diagram of the geothermal and potential H_2 zones of the Asal-Ghoubbet rift.

**5. HYDROGENE NATUREL, COMPARAISON ENTRE LES SYSTEMES
EST-AFRICAIN, ISLANDAIS ET MEDIO-ATLANTIQUE**

5.1. Un comparatif des émissions d'H₂ en contexte d'ouverture océanique entre la ride médio-Atlantique, l'Islande et la zone Afar

Avant-propos :

Les rides médio-océaniques, notamment la ride médio-Atlantique (MAR), sont connues pour être le siège de réactions hydrothermales intenses entraînant la formation d'H₂ naturel dans la phase gazeuse. Ces zones d'émissions, à proximité de l'axe d'accrétion, sont les fumeurs noirs et blancs. La concentration en H₂ dans ces émissions n'est pas uniforme, le substrat joue un rôle clé. Les fumeurs sur substrat péridotitique génèrent plus d'H₂ que ceux sur substrat basaltique.

Sur Terre rare sont les cas où des dorsales actives sont émergées. C'est le cas en Islande et dans la Dépression des Afars, plus particulièrement en République de Djibouti. Ces terres sont émergées à la faveur d'une remontée mantellique sous-jacente. On assiste donc à un couplage dorsale-point chaud. Comme c'est le cas sur la MAR, on observe des sites d'émissions d'H₂ dans ces régions. Essentiellement basaltique, l'Afar et l'Islande, ne présentent pas des concentrations en H₂ équivalente. Les gaz volcaniques islandais sont plus concentrés en H₂.

Différentes hypothèses permettent d'expliquer cela. Tout d'abord, l'apport en fluide est plus important en Islande, le rapport eau-roche est plus élevé lors des réactions hydrothermales qu'en Afar où le climat est aride. De plus, la nature de ce fluide est plus salée en Afar qu'en Islande, où le fluide est davantage météorique ou d'origine glaciaire. Enfin, le monitoring des gaz en Islande est plus complet et régulier depuis plusieurs décennies notamment pour l'exploitation géothermale. En République de Djibouti, les relevés en H₂ sont plus ponctuels, ainsi la répartition de la donnée est réduite.

Pasquet G., Combaudon V., Moretti I., (2022) – Génération d'hydrogène par les jeunes croûtes océaniques : Les cas de l'Islande et de la zone de l'Afar. *Géologues*, 213, Hydrogène et gaz rares, 74-78.

Génération d'hydrogène par les jeunes croûtes océaniques : les cas de l'Islande et de la zone des Afars.

Gabriel Pasquet, Valentine Combaudon*, Isabelle Moretti

Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR) – E2S UPPA, Université de Pau et des Pays de l'Adour – France (gabriel.pasquet@univ-pau.fr).

* maintenant à IFPEN

Version révisée, à Géologue, 12/05/2022

Introduction :

Depuis longtemps les fumeurs des rides médio océaniques sont connus pour laisser s'échapper beaucoup d'hydrogène dans les gaz, la vapeur, qu'ils émettent et la réaction la plus souvent avancée pour expliquer cette présence est la réduction de l'eau par oxydation de l'olivine contenue dans les roches de la croûte océanique nouvellement créée (Charlou et al., 2000). Cette réaction de serpentinisation est rapide à haute température mais n'est pas complète au niveau des rides puisque les nappes ophiolitiques continuent à générer de l' H_2 en présence d'eau (Deville and Prinzhofer, 2016). Néanmoins durant une trentaine d'années ce phénomène a surtout été étudié sous l'angle du développement de la vie que permet cet échappement (Ménez, 2020) et de la formation de la croûte océanique et de son Moho. Le passage olivine-serpentine s'accompagne en effet d'un changement de densité et de vitesse sismique propices à créer le réflecteur observé en base de croûte (Mével, 2003). Plus récemment, la nécessité de s'orienter vers un mix énergétique plus décarboné a amené à se poser la question non seulement de la présence mais de la ressource en hydrogène dans ces contextes (Moretti, 2019). Il est clair que remplacer les hydrocarbures par une source d'énergie plus chère poserait d'énormes problèmes sociaux et donc qu'il nous faut chercher des solutions *bas carbone* mais également bon marché. L'exploration de l'hydrogène naturel démarre actuellement dans les contextes où, même compte tenu du risque exploration, cet H_2 décarboné a de fortes probabilités d'être peu cher (Prinzhofer et al., 2018), il est donc à prévoir que l'exploration offshore soit pour plus tard. Cependant les contextes géologiques similaires à ceux des rides médio océaniques à terre paraissent prometteurs. Après un bref rappel des réactions qui génèrent de l' H_2 par interaction eau/roche, nous présenterons des données acquises sur l'Islande où la ride médio-Atlantique affleure du fait de la présence d'un point chaud sous-jacent, et des données de la dépression des Afars où la ride du Golfe d'Aden passe à terre et rejoint les axes sud de la mer Rouge et nord du rift Est Africain. Dans les deux

cas les fluides hydrothermaux contiennent de l'hydrogène mais en quantité variable. Les raisons de ces différences seront discutées.

1. Origines de l'hydrogène observé dans les zones de création de nouvelles lithosphères et croûtes océaniques.

Les origines de l' H_2 trouvé en subsurface peuvent être variées : la réduction de l'eau paraît souvent la réaction majoritaire mais d'autres alternatives existent comme la radiolyse (Sherwood Lollar et al., 2014), le dégazage d'un H_2 primordial (Larin et al., 2015), l'oxydation de H_2S ou les réactions de frottement sur les plans de failles dites mechanoradicales (Sugisaki et al., 1983). Voir par exemple (Klein et al., 2020) pour une présentation plus générale de ces alternatives. Dans le cas spécifique de l'ouverture de nouveaux océans, la réduction de l'eau et l'oxydation des roches mantelliques qui lors de leur remontée vers la surface se retrouvent en contact avec cette eau et donc un contexte de diagénèse est admis. Différentes réactions se produisent alors qui toutes entraînent une libération de l' H_2 .

1 – Alteration de la lave basaltique à haute température : $3(Fe_2SiO_4)_{rock} + 2H_2O \rightarrow 3SiO_2 + 2Fe_3O_4 + 2H_2$;

2 – Altération crustale : $2Fe_{rock} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_{3(rock)} + 3H_2$;

3 – Formation de pyrite : $FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$;

4 – Dégazage volcanique : $SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$.

Une fois formé, l'hydrogène soit s'échappe comme observés dans les fumeurs le long des rides océaniques, soit est piégé dans des réservoirs intermédiaires. Dans l'optique d'une production de cet hydrogène c'est la configuration la plus favorable.

2. L'Islande

L'Islande appartient à la province magmatique Nord Atlantique et doit son existence à l'action commune entre la ride médio-Atlantique (MAR) et le point chaud islandais (Martin et al., 2011). Le centre de l'île correspond à la zone de rift actif, cette zone est composée de trois branches majeures : la NVZ (North Volcanic Zone/ Zone Volcanique Nord), la West VZ et l'East VZ. La WVZ est la continuité terrestre de la dorsale médio-océanique de Reykjanes que l'on retrouve au sud-ouest de l'île alors que la NVZ et l'EVZ sont respectivement connectées aux autres rifts ou dorsales océaniques par le biais de grandes failles transformantes. Bien que jeune, l'Islande est une terre géologiquement complexe car fréquemment remodelée : la limite de plaque migre vers l'ouest par rapport au point chaud,

provoquant une relocalisation constante des branches du rift vers l'est (Bjarnason, 2008). L'interaction entre la dorsale et le point chaud (actuellement situé sous la partie nord-ouest du glacier Vatnajökull), quant à elle, induit une activité magmatique renforcée. Les zones de rift sont ainsi constituées d'un volcan central, d'une structure en caldeira et d'un essaim de fractures (Saemundsson, 1979), et l'épaisseur de croûte est réduite jusqu'à 2 km au centre du rift (Marks et al., 2011).

Cette activité magmatique intense explique l'exceptionnel potentiel géothermique de l'Islande. Les systèmes géothermaux de hautes températures sont localisés au sein du rift et sont directement associés aux systèmes volcaniques actifs. Ils sont caractérisés par des fluides géothermaux d'origine majoritairement météorique dont le pH est neutre, la salinité faible et les températures comprises entre 200 et 300°C. En profondeur ces fluides sont principalement sous forme liquide, enrichis en composés dissous, et c'est lors de leur ascension, rendue possible grâce aux différences de température et grâce à une importante fracturation de la croûte, qu'ils subissent diverses réactions physico-chimiques conduisant à leur dépressurisation et à la création d'une phase gazeuse. Cette phase est le plus souvent observée en surface sous forme de fumerolles ou de geysers. Ces fluides lors de leur ascension rentrent aussi en contact avec les roches de la croûte islandaise, principalement des basaltes (Jakobsson, 1972), et des phénomènes d'altération peuvent se produire. C'est dans ce contexte que l'oxydation du fer contenu dans les minéraux des basaltes islandais, couplée à la réduction de l'eau, cumulée à de possibles dégazages magmatiques, génère de l'hydrogène.

La ride médio-océanique, quant à elle, présente de nombreux points communs avec les systèmes géothermaux islandais. En effet, depuis ces 30 dernières années elle est connue pour être le siège d'émission d'H₂, de CH₄ mais aussi de CO₂, d'H₂S et de traces de N₂, Ar et He. Ces gaz sont émis au niveau des fumeurs océaniques, constructions situées à l'aplomb d'affleurements de péridotites fortement faillées dans lesquelles circulent l'eau de mer. Lors de la convection, ces fluides salés sont en contact avec l'encaissant et lors de la serpentinisation des roches du manteau la réduction de l'eau produit de l'hydrogène. Les concentrations sont comprises entre 0,007 et 26,5 mmol/kg de fluide (Charlou et al., 2010, 2000).

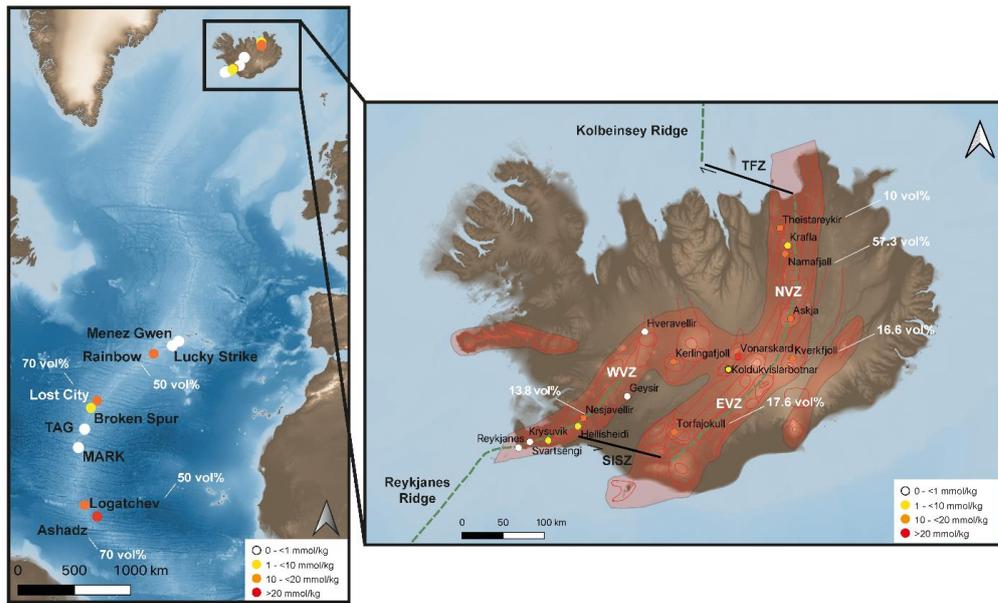


Figure 49 - Localisation des fumeurs océaniques présentant des émissions en H₂ le long de la ride médio-Atlantique et dans la zone de rift active islandaise. Le pourcentage d'H₂ dans les gaz des sites majeurs est indiqué (voir texte pour l'origine des données) Modifié de Combaudon et al., 2022.

Dans le contexte géologique islandais, des émanations d'hydrogène naturel ont été fréquemment mesurées dans des fumeroles mais aussi dans des puits géothermiques. Les concentrations d'H₂ en surface varient entre quelques mmol et quelques centaines de mmol par kilo de fluide (198 mmol H₂/kg au niveau du site de Landmannalaugar ; (Arnórsson, 1985)). Dans certains sites, le mélange de gaz en sortie de fumerole atteint jusqu'à 57 vol% d'H₂, le gaz associé contient du CO₂, de l'H₂S et quelques pourcents de CH₄ et de N₂ (Sano et al., 1985). Dans une volonté d'uniformiser les valeurs mesurées avec différentes méthodes au cours des années, les émissions d'H₂ ont été modélisées et recalculées (Combaudon et al., 2022). Les concentrations varient entre 0,022 et 20,5 mmol/kg et sont ainsi comparables aux concentrations atteintes le long de la ride médio-océanique. Les estimations globales de la quantité d'H₂ émis sont très variables et diffèrent de plusieurs ordres de grandeur selon les auteurs (Worman et al., 2020). Pour la MAR, B. Goffe (com AAPG, 2014) à partir de données de Charlou et al. (2010) propose des valeurs entre 4.000 et 10.000 t/km de ride/an. A partir des données des champs géothermaux déjà existants, des valeurs plus basses ont été proposées (Combaudon et al., 2022). Aucune de ces valeurs ne peut être considérée comme suffisamment quantitative pour prendre des décisions d'exploration.

Ainsi, les concentrations en H₂ en Islande et le long de la ride MAR peuvent être considérées comme similaires alors que des différences majeures dans le « système hydrogène » existent. Le long de la ride les roches encaissantes et altérées sont des péridotites, alors qu'en Islande la vaste majorité de la

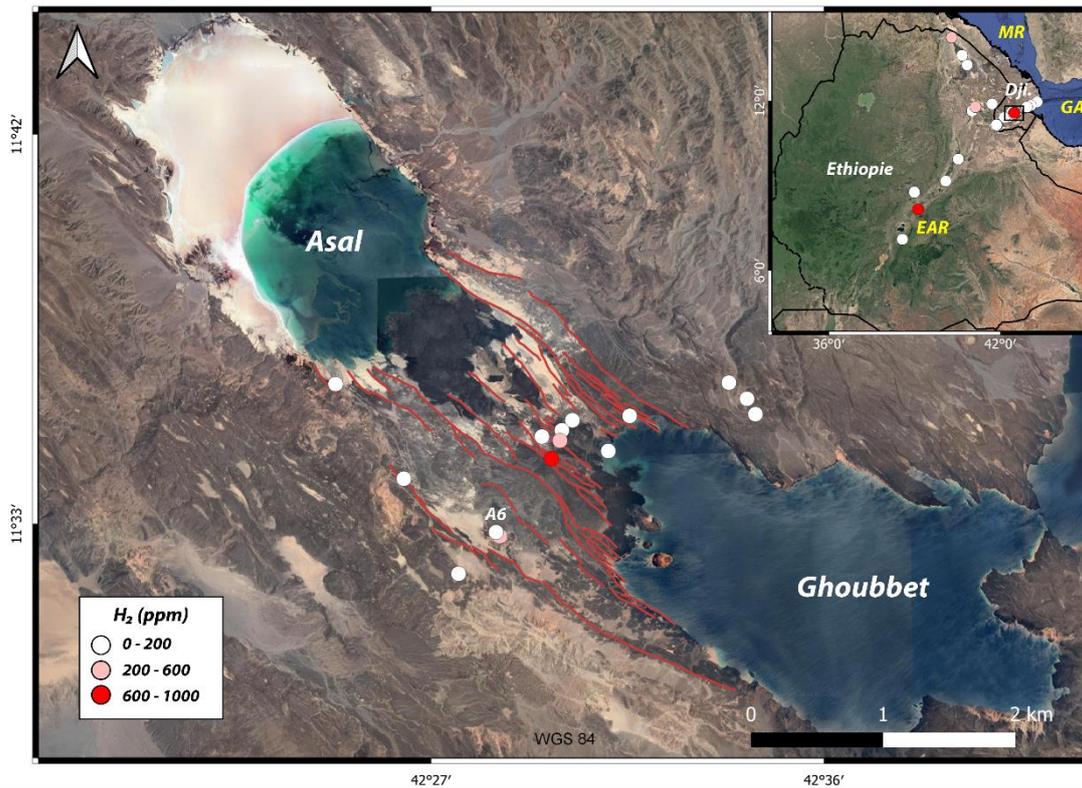
croûte est composée de basaltes. Le potentiel en minéraux ferromagnésiens pouvant être oxydés est donc différent et plus important au niveau de la ride médio-océanique. De plus, les fluides hydrothermaux islandais ont une origine majoritairement météoritique et sont donc pauvres en NaCl quand les fluides responsables de la serpentinisation le long de la ride sont fortement salés. Ainsi on observe que les plus importantes émissions d' H_2 le long de la ride sont associées à des péridotites alors qu'en Islande, les concentrations similaires, elles, sont associées à des affleurements de basaltes. Les fumeurs océaniques localisés à l'aplomb de massifs basaltiques, le long de la ride, ne traduisent pas la même tendance que les sites basaltiques islandais. En effet, les concentrations en hydrogène y sont très faibles. Il semblerait qu'il existe donc des paramètres autres que la lithologie et donc l'accès à des minéraux riches en fer, qui permettent de faire varier la production d'hydrogène naturel en contexte d'ouverture océanique.

3. République de Djibouti

La Dépression des Afars constitue un point triple entre la partie nord du rift est africain, le Sud de la Mer Rouge et le golfe d'Aden. D'un point de vue géodynamique et géologique proche de l'Islande, cette dépression s'est formée suite à l'interaction entre un important panache mantellique, mis en place il y a 31 Ma (Purcell, 2018) et les trois grands systèmes en extension orientés environ N40 pour l'axe sud Mer Rouge, N150 pour l'ouverture du Golfe d'Aden et plus ou moins N120 pour l'axe du Rift Ethiopie. Les deux premiers sont interconnectés par des chaînes volcaniques axiales (ou segments d'accrétions) en échelons datant du dernier million d'années, elles-mêmes connectées par failles transformantes (Barberi et al., 1972a; Stieltjes et al., 1976). Ces chaînes axiales sont formées de croûte océanique évoluant depuis des basaltes tholéiitiques vers des basaltes alcalins (Barberi and Varet, 1970). Le rift est africain et en particulier sa branche éthiopienne est purement continentale. Les premières traces de croûte océanique dans la dépression sont datées de 25 Ma et la transition croûte continentale – croûte océanique a eu lieu entre 20 et 17 Ma dans le Golfe d'Aden (Nonn et al., 2017). Les vitesses d'extension sont rapides pour la Mer Rouge et le Golfe d'Aden de 10 à 20 mm contre 5 à 7 mm/an pour le rifting continental éthiopien (Leroy et al., 2010; Stamps et al., 2008).

L'activité magmatique intense de ce grand système est favorable au développement d'une industrie de géothermie haute température le long des différents axes. Des centrales existent en Ethiopie ou au Kenya, et la phase d'exploration est active en République de Djibouti. Afin de comparer avec le système islandais, la synthèse se focalisera sur le rift Asal-Ghoubbet, situé en République de Djibouti, dans la prolongation de l'axe d'ouverture du Golfe d'Aden. Contrairement à l'Islande (Combaudon and Moretti, 2021), les fluides géothermaux sont sursalés et à $pH = 5$ dans l'axe du rift (W.G. Darling, 1996; Sanjuan et al., 1990). La part météoritique reste faible dans le cœur du rift. Ces fluides en interaction

avec les roches ferromagnésiennes encaissantes à haute température peuvent provoquer la formation d'hydrogène naturel par oxydation des minéraux ferreux (olivine, pyroxène) et réduction de l'eau. Du gaz peut également atteindre la surface directement depuis la chambre magmatique par dégazage. Cette chambre magmatique est localisée à environ 5 km de profondeur dans le cœur du rift. Deux zones sismogéniques entre 0-1 km et 2-4 km appuient son caractère actif (Dobre et al., 2007). La caldeira de Fiale est un cratère phréato-magmatique de 1,3 km de diamètre. Elle se situe à l'aplomb de ces zones actives. En surface, l'activité interne est marquée par de nombreuses fumerolles, altérations hydrothermales et sources chaudes.



Les campagnes de terrain ont révélé une augmentation de la concentration en hydrogène des marges externes du rift vers la zone volcanique axiale (Pasquet et al., 2021). Au sud-ouest de la caldeira de Fiale, sur une des failles actives majeures du rift, un site montre des concentrations en H₂ entre 0,5 et 3% après corrections de l'air (Pasquet et al., 2021). Ces valeurs mesurées en H₂ sont proches des vents hydrothermaux de la dorsale Atlantique situés sur croûte basaltique. Ce site est un alignement de fumerolles. Les phases gazeuses dominantes sont la vapeur d'eau et le CO₂. Différentes origines sont alors évoquées pour l'hydrogène : à plus de 270°C dans la zone à épidote ; inférieur à 150°C dans la zone à smectite ; par formation de pyrite ; par dégazage.

Les données isotopiques des gaz du puit géothermique Asal-6 sur la marge externe du rift donnent des températures d'équilibre de l' $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ entre 270°C et 300°C (D'Amore et al., 1997).

Les données des roches de proche surface, autour des fumerolles, montrent des argiles hydrothermales de type Fe-Beidellite riches en fer ferrique (Pasquet et al., 2021). De la magnétite, de l'hématite et de la ferrihydrite (une phase intermédiaire instable d'oxyhydroxyde de fer) sont formées lors de cette altération et l'oxydation des minéraux ferreux en Fe^{3+} se traduit par la formation d' H_2 .

Des données de forages ont montré la présence de pyrite en profondeur (Zan et al., 1990). Cette pyrite peut être formée par combinaison de forme minérale ferreuse comme la pyrrotite avec de l' H_2S . Cette réaction entraîne donc la formation de pyrite et d' H_2 . Peu d' H_2S a été mesuré en surface. Il est pourtant présent dans le dégazage volcanique avec le CO_2 , le SO_2 et l' H_2 (Allard et al., 1979).

Le pH légèrement acide de l'eau circulant dans ce rift permet d'accroître l'altération des basaltes et la libération d'ions H^+ et Fe^{2+} . Ces ions libres sont aisément recombinaés avec d'autres phases minérales ou ions, et augmentent le potentiel de formation d' H_2 naturel par les différents processus déjà évoqués.

La production d' H_2 est rendue possible par la circulation de l'eau en profondeur et la présence d'une chambre magmatique en dégazage à proximité. Les failles actives proches de ce magma facilitent l'ascension du gaz vers la surface. L'ajout de CO_2 dans le système permet la formation d'une phase vapeur dominante par déstabilisation. Les facteurs limitant la production d' H_2 dans ce rift sont : la teneur en olivine et la recharge en eau. Les basaltes ont une composition similaire à ceux de la ride médio-atlantique (Stieltjes et al., 1976). Les teneurs en olivines atteignent rarement les 10% ; ainsi peu de matériel ferreux est disponible pour les réactions d'oxydo-réduction, les cinétiques d'altération étant bien plus faibles pour les autres minéraux (Stevens and McKinley, 2000). Le climat aride de la région ne permet pas une recharge en eau suffisante sur les épaules du rift, ainsi le matériel oxydant est limité contrairement aux systèmes islandais.

En conclusion, l'altération du basalte avec oxydation des faciès riches en fer et réduction simultanée de l'eau est la source d'hydrogène la plus probable, mais la réduction de H_2S ne peut être exclue. Il faut aussi noter que toutes les données sur la chimie des gaz sont de surface et donc potentiellement altérée par l'activité bactérienne. Le contenu en H_2 pourrait être supérieur dans les zones où la température interdit l'activité bactérienne consommatrice d' H_2 .

4. Discussion & comparaison

Après avoir exposé ces trois différents cas que sont l'Islande, la ride médio-Atlantique et la Dépression Afar, deux grands paramètres conditionnent la ressource en H_2 : le protolithe et la disponibilité en eau.

Les principaux sites d'émissions d' H_2 sur la ride médio-Atlantique (Ashadz, Rainbow) sont sur des massifs péridotiques mis à l'affleurement par des failles de détachement. A l'inverse les sites hydrothermaux sur un protolithe basaltique (TAG, Menez Gwen, voir localisation Figure 49) montrent de plus faibles concentrations en H_2 . L'eau circulant dans ces systèmes hydrothermaux faillés, va réagir avec l'encaissant et par réaction d'oxydo-réduction formera de l' H_2 . L'olivine, et son pôle ferreux la fayalite, ont une cinétique de dissolution plus rapide et génère plus d' H_2 (Stevens and McKinley, 2000) que la forstérite (pôle magnésien de l'olivine) et autres pyroxènes et plagioclases. Par conséquent, la péridotite étant composée majoritairement d'olivine (jusqu'à 100%) sera plus encline à former de l' H_2 , que les basaltes tholeiitiques (jusqu'à 10% d'olivine) composés principalement de feldspaths plagioclases et de pyroxènes.

Dans une péridotite, l'olivine s'altère en serpentine et d'autres phases secondaires comme la brucite et la magnétite selon la température de la réaction (optimale entre 250 et 300°C). Le fer ferreux s'oxyde en fer ferrique dans les phases secondaires de serpentines et de magnétite. La réaction de production d' H_2 est optimale.

Par contre, dans les basaltes, la production d' H_2 est inhibée par la forte concentration en aluminium du protolithe. En effet, en s'altérant les olivines (en quantité déjà limitée) ne formeront par le couple serpentine/magnétite mais plutôt un assemblage minéralogique d'argiles (smectite, chlorite, épidote ; selon la température) et de phases accessoires comme le quartz, la pyrite ou l'anhydrite. Le fer ferreux s'oxyde peu en fer ferrique, la réaction d' H_2 n'est pas optimale.

Malgré cela, l'Islande (basaltes et rhyolites) présente des concentrations en H_2 intéressantes et proches des concentrations mesurées sur la ride Atlantique en milieu péridotiques. Le fluide joue un rôle majeur dans cette production d'hydrogène. En effet, l'eau en elle-même peut être un facteur limitant ou améliorant la production d'hydrogène. Deux paramètres sont à considérer en priorité :

- La salinité de l'eau
- La quantité d'eau disponible pour la réaction et le transport de l'hydrogène

Dans le premier cas, des modélisations expérimentales ont permis de faire le lien entre la quantité de NaCl dans l'eau et la solubilité de l'hydrogène (Lopez-Lazaro et al., 2019). C'est ce qu'on appelle le « salting-out effect » : lorsque la salinité de l'eau augmente, la solubilité de l'hydrogène diminue. Les

émissions d'hydrogène en Islande attestent de cet effet du sel sur la quantité d'hydrogène émis. De fait, les sites hydrothermaux, dont la recharge en eau se fait grâce à l'eau de mer, ont des concentrations en H₂ moins importantes que les sites dont la recharge est météorique ou glaciaire, et ce pour un même type de protolithe (Combaudon and Moretti, 2021).

Le deuxième paramètre à considérer est la quantité d'eau qui peut limiter la réaction produisant l'hydrogène. En effet, sans eau la réaction s'arrête. Dans le cas des Afar, la faible quantité d'eau de recharge semble être une des explications au faible taux d'H₂, alors que dans le cas de l'Islande les précipitations importantes, et la présence de nombreux glaciers, permettent un apport constant en eau entretenant la réaction et transportant l'hydrogène dans les systèmes hydrothermaux au cœur du rift.

Ainsi les émissions en hydrogène dans les zones d'ouverture océanique sont variables mais ne semblent pas dépendre uniquement de la minéralogie des roches altérées. L'eau, sa quantité et sa salinité, sont des paramètres clés.

5.2. Comparatif entre divers cas d'études alliant production d'H₂ et géothermie haute température. Ride médio-Atlantique ; Islande ; Kenya ; Larderello

Avant-propos :

Dans une stratégie mondiale de diversification de la ressource énergétique et d'indépendance énergétique des pays, l'hydrogène naturel se place comme un candidat potentiel futur intéressant. Ces sources de production sont extrêmement variées, de nombreuses zones du globe peut potentiellement disposer de cette ressource. C'est le cas en Islande et sur le rift est-africain avec un couplage entre point chaud et ouverture océanique de même qu'en Italie dans le champ géothermal de Larderello où l'ophiolite du complexe Ligurien se superpose à une intrusion granitique dans un contexte de bassin arrière-arc.

Le potentiel H₂ de la dorsale lente médio-Atlantique est grand si l'on prend toute sa longueur. Cependant, les émanations principales connues sont très localisées au niveau des vents hydrothermaux sur substrat péridotitique (Figure 51).

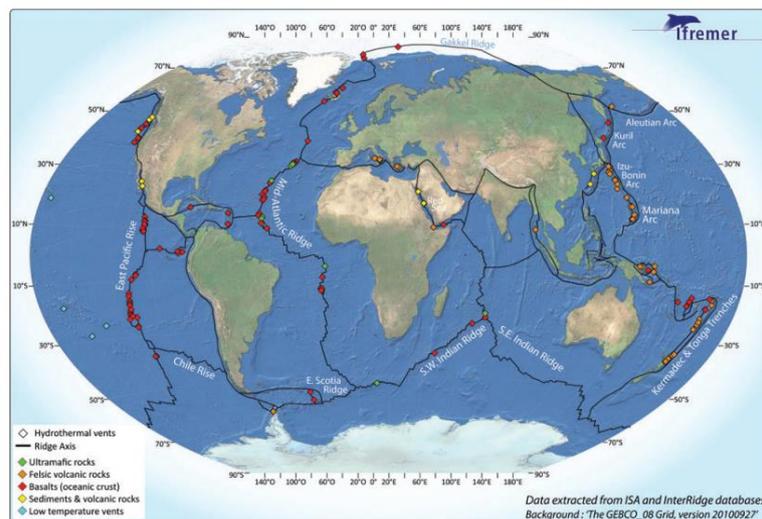


Figure 51 - Localisation des sites connus sur la dorsale médio-Atlantique la couleur des points indique le substratum (Konn et al., 2015)

Les limitations des conditions d'observations et d'échantillonnage, par sous-marin et ROV, liées aux grandes profondeurs jouent évidemment un rôle dans la vision partielle que nous avons de cette ride et de fait, la connaissance progresse dès qu'il y a de nouvelles plongées ou des carottages. Pour les mêmes raisons, le suivi dans le temps est limité malgré quelques stations permanentes. Ainsi, La comparaison entre une base de données de gaz sur un champ géothermal onshore où le gaz est suivi

quotidiennement induit des biais. Evidemment la profondeur des puits géothermaux à terre est aussi souvent très supérieure à celles des puits scientifiques de type IODP, le JOIDES resolution, sans riser (tube permettant de faire remonter le gaz et gérer la pression), n'est pas équipé pour des forages en présence de gaz. Concernant les rides, l'évolution verticale et latérale de l'altération est peu décrite et surtout focalisée sur les failles. L'expédition IODP 395 « Reykjanes Mantle Convection and Climate » (Parnell-Turner et al., 2022) avec 6 forages initialement prévus perpendiculairement à la ride permet un début de vision 3D. L'analyse des carottes dans laquelle je vais être impliqué démarre juste, nous allons néanmoins essayer de comparer les zones précipitées onshore et offshore.

Les altérations pervasives dans les basaltes donnent des argiles avec un faible pouvoir rémanent en H₂ car composé d'argiles stables riches en Fe²⁺. L'Islande et le Kenya, au même titre que les autres prospects de Djibouti ou d'Ethiopie, sont également composés de basaltes avec des niveaux plus acides de trachytes. L'atout de ces zones est le volcanisme actif impliquant un dégazage constant et une géothermie haute température permettant la mise en place d'un système hydrothermal avec réservoir et couverture. L'hydrothermalisme induit une libération d'éléments chimiques, dont le fer et donc une production d'H₂. Une valorisation de l'H₂ lors des productions géothermales permettrait de développer cette énergie dont la rentabilité n'est pas toujours acquise. Dans un premier temps, l'estimation systématique du potentiel en H₂ lors des phases d'exploration permettrait de mieux estimer le potentiel H₂. Les concentrations en H₂ mesurées en surface dans les différentes zones citées sont souvent proches, entre 0,5 % et 4 % dans les fumerolles, elles augmentent fortement lors d'évènements magmatiques ponctuels. La grande différence vient de l'apport en eau (météorique, glacier, eau de mer, etc), donc de la salinité du fluide et du rapport eau/roche régissant les réactions. Les points chauds plus classiques comme Hawaï également composés de basaltes montrent un potentiel en H₂ avec des compositions entre 0,5 % et 1 % (Gerlach and Graeber, 1985) essentiellement provenant du dégazage de la chambre volcanique. Ainsi, comme pour les sites précédents, l'H₂ est limité mais le flux intense et continu n'est pas négligeable. La province géothermale de Larderello en Italie, est un très bon prospect pour l'H₂, elle cumule deux roches mères potentielles (nappes ophiolitiques et intrusions granitiques) et de l'H₂ a été mesuré dans les fuites de surface à hauteur de 4 % (voir Annexe 1).

Après un aperçu des richesses en H₂ observées en surface et les différentes concentrations selon les contextes plus ou moins favorables, l'objectif sera de définir le système H₂ en profondeur à savoir la roche mère, les réservoirs, les roches couvertures et les chemins de migrations.

Ressource en H₂ et géothermie haute température

Introduction

Les études autour de l'hydrogène naturel mondial et de la place qu'occupe chacune des sources se multiplient dans tous les contextes géologiques (Truche et al., 2020; Worman et al., 2020; Zgonnik, 2020).

- La cristallisation du magma associée à la réduction de l'eau qu'il contient. Un magma contient entre 1 et 7 wt% d'H₂O selon sa nature et sa profondeur (Maaloe and Wyllie, 1975; Clemens, 1984; Baker, 1987).

- Le dégazage magmatique, produit lors de la remontée du magma par décompression, refroidissement et coalescence des bulles de gaz dissoutes, au niveau des dorsales ou des zones volcaniques (Sparks, 2003).

- L'altération des basaltes de la croûte océanique qui regroupe un ensemble de réactions d'oxydation du fer ferreux et réduction de l'eau lors de différents événements : son altération haute température lors de sa mise en place sur le fond océanique ou en profondeur par géothermalisme et hydrothermalisme, son altération basse température sur les flancs des rides au niveau des grandes failles normales sur les premiers 500 mètres. Ces réactions impliquent des minéraux argileux comme les smectites, chlorites et des oxy-hydroxydes de fer (voir chapitre 4.2.).

- Réaction proche de la précédente, mais avec un protolithe et des minéraux secondaires différents : la serpentinisation, réaction largement étudiée, elle implique l'oxydation du fer ferreux des olivines ou pyroxènes et réduction de l'eau dans des roches ultra-basiques pour former de la serpentine, magnétite et brucite (Cannat et al., 2010).

- A cela, toujours en impliquant l'oxydation du fer et réduction de l'eau, les réactions redox dans les BIFs Archéen ou Néoprotérozoïque comme mis en évidence en Australie et en Namibie (Annexe 2) (Geymond et al., 2022; Moretti et al., 2022).

- La formation de pyrite par oxydation du soufre et réduction du fer (Arrouvel and Prinzhofer, 2021).

- La radiolyse induite par la décomposition d'éléments radioactifs de la croûte en présence d'eau (Lin et al., 2005).

- La maturation tardive des roches mères, riche en matière organique comme les charbons peut être décrite à l'heure actuelle, mais qui montre un potentiel intéressant (Horsfield et al., 2022; Mahlstedt et al., 2022).

- La fracturation des roches siliceuses et mécanisme mécano-radicalaire (Sato et al., 1986).

En combinant ces différents processus, on peut déterminer les zones favorables à la production d' H_2 . On trouve ainsi, les complexes ophiolitiques siègent d'une serpentinisation intense où le manteau péridotitique affleure à la faveur des mouvements tectoniques, en mer sur les failles de détachement des dorsales lentes ou à terre dans les zones de sutures océaniques (Neal and Stanger, 1983; Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002; Vacquand et al., 2018). Puis, les bassins intracratoniques en domaine continental, d'âge archéen ou néo-protérozoïque, composés de roche riche en minéraux ferreux comme les BIFs ou les roches de ceintures vertes, et souvent associés à l'exploitation de l'uranium, de l'or ou du fer (Prinzhofer et al., 2018; Boreham et al., 2021a; Frery et al., 2021; Moretti et al., 2022; Malvoisin and Brunet, 2023). Les champs géothermaux hautes températures, où un gradient de chaleur élevé (dû à un amincissement crustal et/ou à un point chaud) entraîne des circulations de fluides qui altèrent l'encaissant. Les argiles hydrothermales qui en résultent sont enrichies en fer disponible pour être par la suite oxydées (Leila et al., 2021; Pasquet et al., 2021). Enfin, les zones d'accrétion océanique, donc les dorsales, qui regroupent à la fois de la serpentinisation comme évoqué précédemment, du volcanisme donc du dégazage, de l'altération des basaltes par hydrothermalisme et de la formation de pyrite comme sur les fumeurs noirs (Charlou et al., 2002; Arrouvel and Prinzhofer, 2021; Pasquet et al., 2021; Combaudon et al., 2022).

La diversité des contextes de formations et la répartition sur Terre donnent ainsi l'opportunité à de nombreux pays d'explorer cette nouvelle ressource et d'adapter la production dans le cadre de la transition énergétique. Ainsi, outre l'exploration de l' H_2 dans le rift est-africain, d'autres missions ont été effectuées durant cette thèse afin d'observer cette grande diversité. Celles-ci seront développées dans les parties suivantes, les avantages et les inconvénients de ces différents contextes seront également discutés. La zone d'étude de Larderello a fait l'objet d'une campagne de terrain à laquelle j'ai participé en juillet 2020.

1. Ride médio-Atlantique

La dorsale médio-Atlantique (MAR) s'étend du Nord au Sud sur plus de 16 000 km par des segments de plusieurs centaines de kilomètres liés entre eux par des failles transformantes. C'est une dorsale lente en ouverture d'environ 25 mm/an et formée d'une vallée axiale d'environ 30 à 45 km de large (Smith and Cann, 1993). L'activité volcanique étant limitée, sa structure est une vallée axiale effondrée de 1 à 2 km de profondeur (contrairement à une dorsale rapide où la vallée axiale est surélevée), jonchée de volcans axiaux et bordée par des failles normales. D'un point de vue géologique, sa structure est celle d'une dorsale lente avec une croûte hybride composée de sédiments superficiels, puis un niveau de coulées de basaltes tholéitiques en coussins et d'un complexe filonien doléritique limité aux événements magmatiques sur 1 km d'épaisseur (Cannat, 1993). Les niveaux inférieurs moins structurés sont un ensemble de corps gabbroïques dans des péridotites serpentinisées et finalement les péridotites mantelliques (Cannat et al., 1995; Gillard et al., 2017; Liu et al., 2023) avec un moho autour de 5 km de profondeur (Cannat, 1993). Le faible apport volcanique entraîne l'exhumation du manteau dans certaines zones à la faveur de failles de détachement formant ainsi des corps complexes.

D'un point de vue de la production d'hydrogène, ces lieux d'exhumation du manteau sont à privilégier du fait d'une serpentinitisation active. Egalement, les vents hydrothermaux sont des zones locales reconnues pour émettre de l'hydrogène (Charlou et al., 2002; Kelley et al., 2002). Ces fumeurs se forment à l'aplomb de chambre magmatique. L'eau océanique s'infiltré via les grandes failles normales bordant la dorsale et se réchauffent à proximité de la chambre magmatique, par changement de pression et température, le fluide chaud remonte en altérant l'encaissant et se chargeant en gaz dissous et en éléments chimiques métalliques comme le fer ou le manganèse. Au contact de l'eau de mer, le fluide précipite et dégaze, formant de grandes cheminées riches en sulfures (fumeurs noirs) ou carbonates (fumeurs blancs) et rejetant de nombreux gaz comme du CH₄, de l'H₂S et du H₂ (Charlou et al., 2000; Douville et al., 2002; Früh-Green, 2003; Kelley, 2005; German et al., 2010). Les substrats sur lesquels reposent ces fumeurs sont primordiaux et conditionnent en partie le contenu en H₂ mesuré. En effet, sur substrat péridotitique, le contenu en H₂ est plus élevé que sur substrat basaltique (Kelley et al., 2001; Combaudon et al., 2022). L'olivine possède une cinétique de dissolution plus rapide et plus productrice d'H₂ que les autres minéraux constituant les roches océaniques (Reed and Palandri, 2008; Kularatne et al., 2018).

Ces zones d'émissions d'H₂ restent très localisées et sont idéales si l'on résonne en termes de futures zones de production malgré les défis économiques et technologiques rencontrés. L'eau de mer

s'infiltrer dans les premières centaines de mètres de ces basaltes au niveau des failles normales et d'autres petites fractures recoupant les laves en coussins et le manteau exhumé (Alt and Honnorez, 1984). Ces zones montrent les plus fortes altérations et forment des halos au contact. La zone de contact entre basaltes et eau de mer est aussi une zone préférentielle de circulation des fluides où les vésicules s'accumulent préférentiellement et offrent une meilleure perméabilité. Cette eau froide des fonds océaniques (environ 4°C) entraîne une altération à basse température de la croûte. On observe selon la température différents minéraux secondaires, la saponite, smectites, des zéolites, de la céladonite, des argiles gonflantes, de la chlorite, des oxy-hydroxydes de fer, du quartz, de la calcite, de l'épidote et de l'actinolite (Andrews, 1980; Stakes and O'Neil, 1982; Alt and Honnorez, 1984; Giorgetti et al., 2001).

Différents stades d'altérations opèrent dans la croûte océanique supérieure selon l'état d'évolution du système, donc de la température de celui-ci et du niveau d'oxydation du fluide (Stakes and O'Neil, 1982; Alt and Honnorez, 1984). Altération précoce à haute température lors de la mise en place du basalte et un remplacement des minéraux grossiers par de la saponite et de la chlorite. Ensuite, les fluides hydrothermaux remplissent les vésicules et les surfaces exposées types fractures (formant des halos) par un assemblage celadonite-nontronite et hydroxyde de fer. La circulation continue de se mettre en place et après les olivines, ce sont le verre, les pyroxènes et les plagioclases qui sont remplacés par de la beidellite, de la saponite, des feldspaths potassiques des hydroxydes de fer et des sulfures (Alt and Honnorez, 1984). Simultanément, plus éloignés des surfaces exposées, où le rapport eau-roche est plus faible, l'altération est limitée à la pyrite et saponite. Enfin les derniers stades, avec des fluides restreints dérivés de l'eau de mer, des zéolites et de la calcite est formée. Mis à part le stade initial, l'altération est de basse température (environ 50°C) et limitée aux surfaces d'expositions et les vésicules. Malgré la présence de pyrite et d'hydroxydes de fer, le potentiel de production en H₂ paraît très limité notamment dû à la présence d'argiles stables riches en Fe²⁺ et l'absence de chlorite (Stakes and O'Neil, 1982).

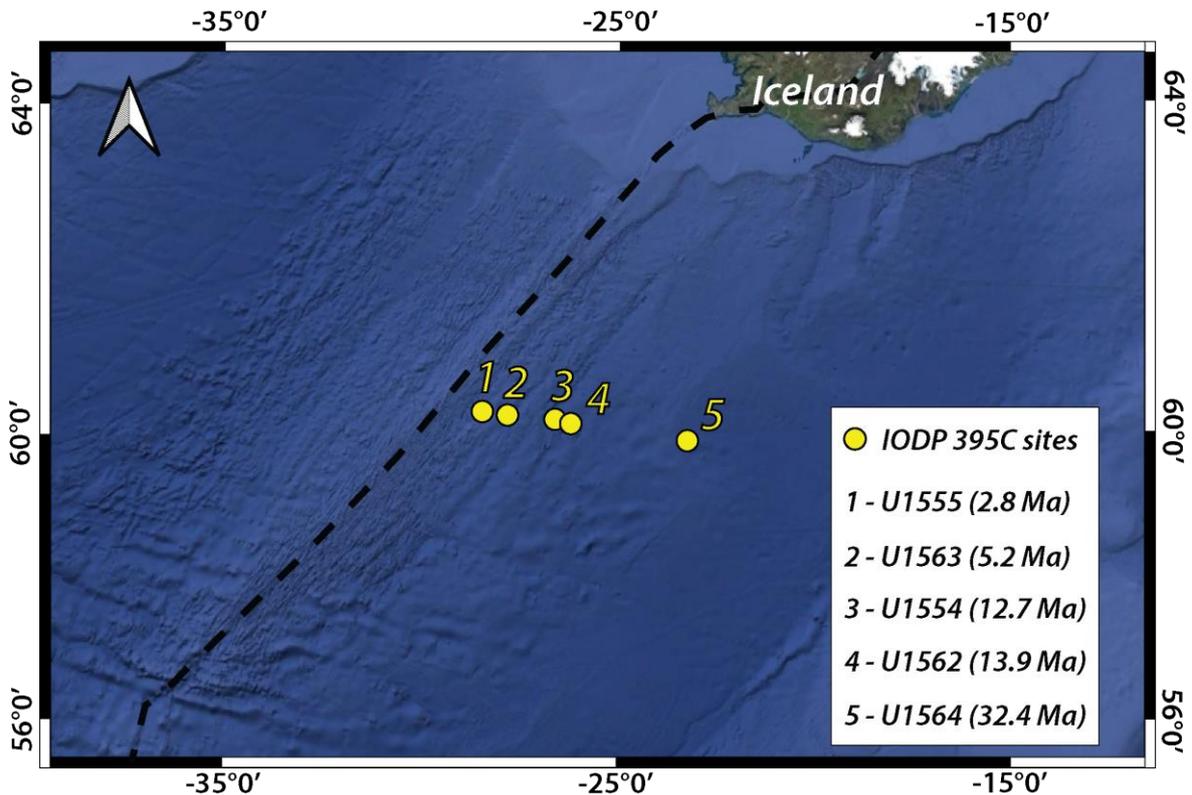


Figure 52 - Carte satellite des sites forés lors de l'expédition IODP 395C sur la rive médio-Atlantique nord, ainsi que l'âge des basaltes rencontrés

Suite à l'expédition IODP 395C «Reykjanes Mantle Convection and Climate: Crustal Objectives » (Figure 52) (Parnell-Turner et al., 2022), des basaltes âgés de 2,8 à 13,9 Ma ont été observés dans la prolongation sud de la rive de Reykjanes. L'étude de l'altération des basaltes a été effectuée par David McNamara (Université de Liverpool) et moi-même en Mai 2022 lors de la *Description Party* de l'expédition 395C. Les premières remarques sont en effet la présence de nombreux halos d'oxydation autour des surfaces exposées (Figure 55) mais aussi l'omniprésence des chlorites dans le protolithe et ponctuellement d'épidotes dans certaines veines. Ces observations laissent penser à des circulations de fluides hydrothermaux hautes températures, entre 150 et 250°C, ou plus pour l'épidote. Sur le sommet des coulées de laves en coussins, on observe un assemblage verre basaltique-ferrocéladonite-phillipsite (Figure 53). Une autre observation notable, toujours dans un raisonnement génération d'hydrogène, est le remplissage des vésicules par la céladonite et ponctuellement par de la pyrite et pyrrhotite. Un gradient de couleur apparaît au sein des vésicules (Figure 67) et selon l'éloignement à une surface exposée. Ces changements de couleur impliquent des changements redox au sein de la phase minérale et une désoxygénation progressive du fluide marquée par le passage d'une céladonite riche en Fe^{3+} sur les bordures à une céladonite riche en Fe^{2+} au centre.

Les futures analyses permettront de mieux contraindre l'évolution de ces altérations en fonction de la distance à la ride, de la profondeur ainsi que ces changements redox.

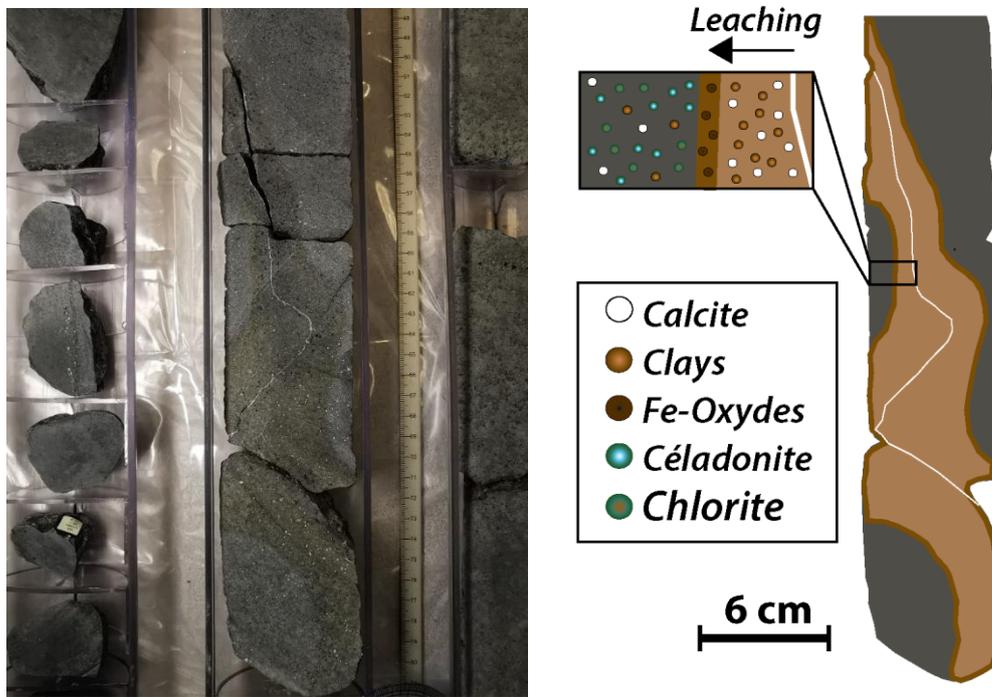


Figure 55 - Photo d'un basalte présentant un halo d'altération autour d'une veine du puits U1555 de l'expédition IODP 395C. Le halo d'altération est essentiellement de l'argile type saponite. Les bordures du halo sont riches en oxydes de fer. De plus, on observe un passage progressif de vésicules riches en argiles et oxydes de fer dans le halo à des vésicules riches en chlorite et céladonite à l'extérieur.

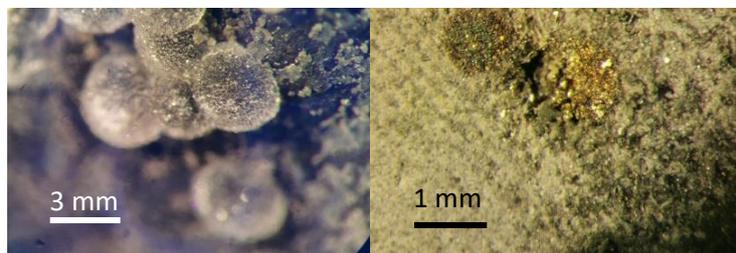


Figure 53 - Gauche : Photos de globules de phillipsite (zéolite) sur un plaquage de ferrocéladonite. Droite : vésicule remplie de pyrite

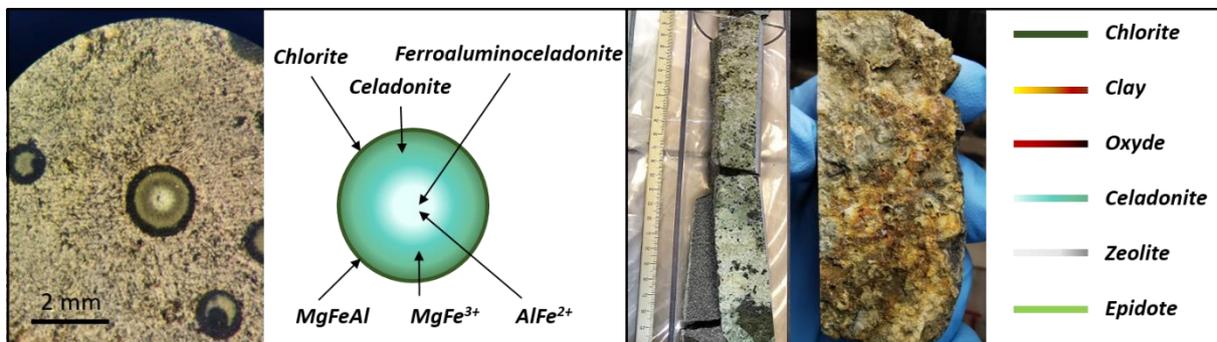


Figure 54 - Schéma des changements redox dans une vésicule de céladonite. Droite : critère couleur de description des altérations du basalte

2. Islande

L'Islande, partie émergée de la ride médio-Atlantique à la faveur d'un panache mantellique sous la ride de Reykjanes (White et al., 1995; White, 1997), est une zone volcanique et géothermale active. L'île est formée majoritairement dans ces axes d'ouverture, de basaltes tholeiitiques et alcalins (Jakobsson, 1972). Trois axes d'ouverture se distinguent, la péninsule de Snæfellsnes à l'ouest, la west volcanic zone (WVZ) dans la continuité de la ride de Reykjanes et enfin les axes volcaniques est (EVZ) et nord (NVZ ; connecté à la ride de Kolbeinsey) le plus à l'est sous le glacier du Vatnajökull et les sites volcaniques et géothermaux de Namafjall et Krafla (Figure 56) (Combaudon et al., 2022).

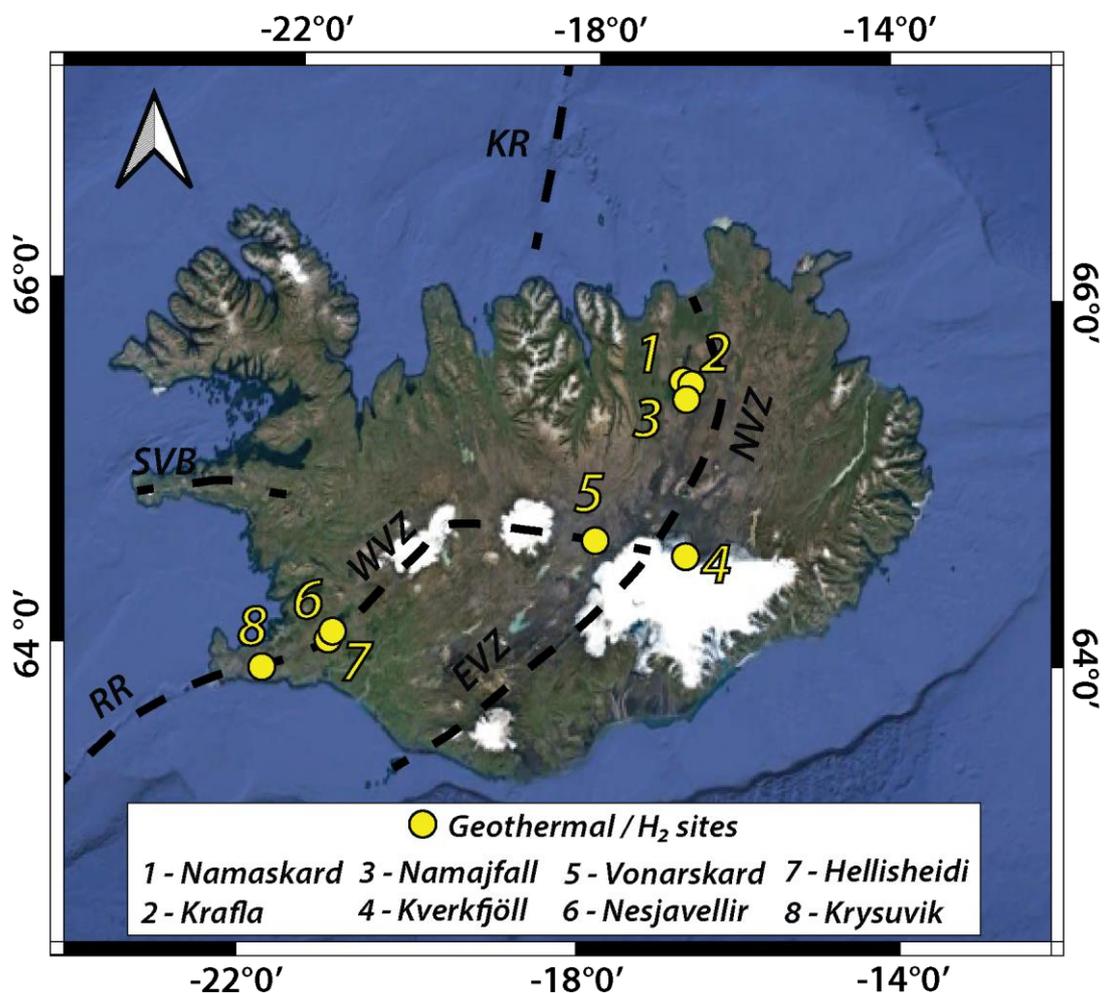


Figure 56 - Carte satellite de l'Islande représentant les différents sites combinant géothermie et émissions d'H₂. RR : Reykjanes ridge ; SVB : Snæfellsness volcanic belt ; WVZ : West volcanic zone ; EVZ : East volcanic zone ; NVZ : North volcanic zone ; KR : Kolbeinsey ridge

Avec son activité volcanique intense, un monitoring approfondi de l'évolution des gaz dans les fumerolles et puits géothermaux (Pasquet et al., 2022) a été réalisé. Les concentrations en H₂ oscillent entre 0,04 % et 4 % dans les fumerolles et bullages de la région (Sano et al., 1985; Fridriksson et al., 2016). Bien que la part d'air atmosphérique dans les fumerolles soit conséquente comme c'est le cas sur le rift Est-africain, le gaz volcanique majeur est le CO₂. Sur le site de Namafjall au sud du site de Krafla, une valeur en H₂ a atteint 57 % en 1982 dans un puits et 30 % dans une fumerolle (Arnórsson, 1986), pour 16% d'H₂S (Sano et al., 1985). De même dans un des puits du site de Namaskard, en 1964, la concentration relevée en H₂ au fond du puits était de 64 % et 16,6 % dans la fumerolle de Kverkfjöll (Sigvaldason, 1966). De telles différences entre les puits et les fumerolles peuvent être expliquées par le fait que le gaz soit mesuré dans le fluide géothermal profond. Le gaz est alors dissous et par les jeux de pression et température le contenu est plus élevé, d'autant plus qu'il n'est pas mélangé avec des sources extérieures comme les gaz atmosphériques. Des événements volcaniques ponctuels sont avancés par différents auteurs pour expliquer ces fortes concentrations soudaines en H₂ que ce soit dans les puits ou dans les fumerolles (Sigvaldason, 1966; Oskarsson, 1984). Mais l'apport conséquent en fluide dans ces systèmes peut également expliquer ces fortes concentrations en H₂ avec un système hydrothermal plus mature et un rapport eau/roche élevé. L'Islande est donc un site d'intérêt majeur dans la recherche sur l'hydrogène naturel. Les chambres magmatiques sont proches de la surface avec 3 à 7 km pour le site de Krafla et permettent une alimentation constante du système hydrothermal. Lors d'épisodes éruptifs, de nombreuses intrusions se mettent en place proche de la surface et le contenu en gaz dans les fluides géothermaux augmente (Arnórsson, 1986).

Contrairement à ce qui est observé dans les fonds océaniques sur la ride médio-Atlantique, le fort géothermalisme de la zone induit un autre type d'altération. Les minéralogies sont proches, mais la structure est différente de celle de la ride, l'altération n'est pas limitée aux surfaces d'expositions. On observe une zonation des argiles dans l'ensemble du système géothermal formant un réservoir dans la zone propylitique formée de chlorite-épidote (> 240°C) ; la zone à phyllite formée d'illite et de chlorite (> 200°C) ; la zone à smectite (> 75°C). On retrouve ainsi les argiles et minéraux hydrothermaux classique d'un réservoir géothermal haute température, à savoir par ordre croissant de température de formation, les smectites, illite, chlorite, épidote et actinolite. Ces horizons d'argiles hydrothermales en profondeur peuvent former des roches couvertures aussi bien pour le réservoir géothermique que pour un réservoir en H₂ comme ça a été discuté dans le chapitre 4.2. de ce manuscrit. Les fumerolles diffuses dans la zone axiale et les fortes concentrations en H₂ en profondeur renforcent cette hypothèse de roche couverture.

Le gaz migre à la faveur des failles normales actives, comme c'est le cas sur l'EARS. La proximité de la faille à la chambre magmatique accroît la concentration en gaz mesuré en surface dans les fumerolles

(Ármansson et al., 1989; Árnason, 2020) et plus on s'en éloigne plus le contenu en gaz est faible (Combaudon and Moretti, 2021).

3. Kenya

Dans la continuité sud de la Dépression Afar et du rift éthiopien principal, se trouve la vallée des rifts du Kenya. Cet ensemble peut être divisé en 3 différents rifts de nature continentale. Selon un axe N-S, le rift de Turkana au nord à la frontière éthiopienne et le rift Gregory au sud rencontrant le craton Tanzanien. Selon un axe WSW-ESE, le rift de Nyanza plongeant dans le lac Victoria (Darling, 1996). La zone du lac Turkana est une dépression de la branche Est de l'EARS faisant la jonction entre le rift éthiopien (MER) et le rift kenyan. Dans cette dépression, à 300 m au-dessus du niveau de la mer, la vallée axiale du rift et les flancs sont peu marqués (Dunkelman et al., 1988). Le KRV est composé : de basaltes Oligocène et de phonolites Miocène sur les épaules ; de basaltes, trachytes, ignimbrites et comendites Quaternaire dans la vallée axiale (Baker and Wohlenberg, 1971; Mathu and Davies, 1996). Les centres volcaniques Quaternaire sont largement développés et favorisent la formation de sites géothermaux. Les premiers puits géothermaux profonds dans le KRV ont été les sites d'Olkaria en 1973 et Eburru en 1989. Les différents prospectifs géothermaux hautes températures sont Barrier, Paka, Korosi, Menengai, Eburru, Longonot, Olkaria et Suswa (Figure 57) (Darling et al., 1995). Les concentrations en H₂ sur ces sites varient entre 0,001 % et 4,1 % à Paka dans les fumerolles et atteignent 9,4 % dans un des puits géothermaux du site d'Olkaria. Les concentrations en H₂S sont du même ordre de grandeur alors que le CO₂ est le gaz majeur (> 70 %) (Darling, 1996). Les données isotopiques du carbone donnent une signature magmatique classique des gaz carbonés avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰ PDB) compris entre -2,3 ‰ et -6,2 ‰, un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ compris entre -18,3 ‰ et -31,8 ‰, et pour l'hydrogène un $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}}$ autour de -500‰ (Darling, 1996).

Paka est un volcan central bouclier du KRV composé de basaltes évoluant vers des hawaïtes et mugéarites puis des trachytes, formé au Quaternaire sur environ 136 km² (Mibei et al., 2022). Ce site possède toutes les caractéristiques en surface d'un site géothermique haute température avec des fumerolles (70°C < T < 95°C pour une concentration < 4% en H₂ (Darling et al., 1995), des sources chaudes, des dépôts de sulfures et des sols hydrothermalisés. Des puits d'exploration géothermaux ont été forés entre 2018 et 2020 par KenGen et GDC. Une chambre magmatique a été localisée entre 3,7 et 5 km de profondeur (Mibei et al., 2021). Le schéma classique est observé avec une zone à smectite sur les 700 premiers mètres, puis une zone chlorite-illite sur les 700m suivants et enfin la zone propylitique

chlorite-épidote-actinolite en dessous. De la pyrite est observée dans la zone à chlorite (Mibei et al., 2022). La température du réservoir géothermique est estimée entre 240 et 270°C.

Le site géothermique haute température d'Olkaria, plus au sud sur les rives du lac Navaisha, est très développé sur 100 km² (Omenda, 1998). De nombreux puits profonds permettent d'alimenter une centrale géothermique. Dans ces puits, jusqu'à 9% d'H₂ a été mesuré (Darling et al., 1995), dans un réservoir géothermique à 230-245°C (Otieno and Kubai, 2013). Ce site est un complexe volcanique Quaternaire de nature basaltique, trachytique et rhyolitique dans les stades tardifs. La chambre magmatique qui alimente le système se trouve à 6 km de profondeur pour un diamètre d'environ 10 km (Omenda, 1998). De même que pour Paka, on retrouve les assemblages d'argiles secondaires successifs suivants : Zéolite-illite-chlorite zone (< 600 m), chlorite-illite zone (< 1100 m), la zone propylitique réservoir épidote-chlorite (< 1500 m) et enfin la zone actinolite-épidote.

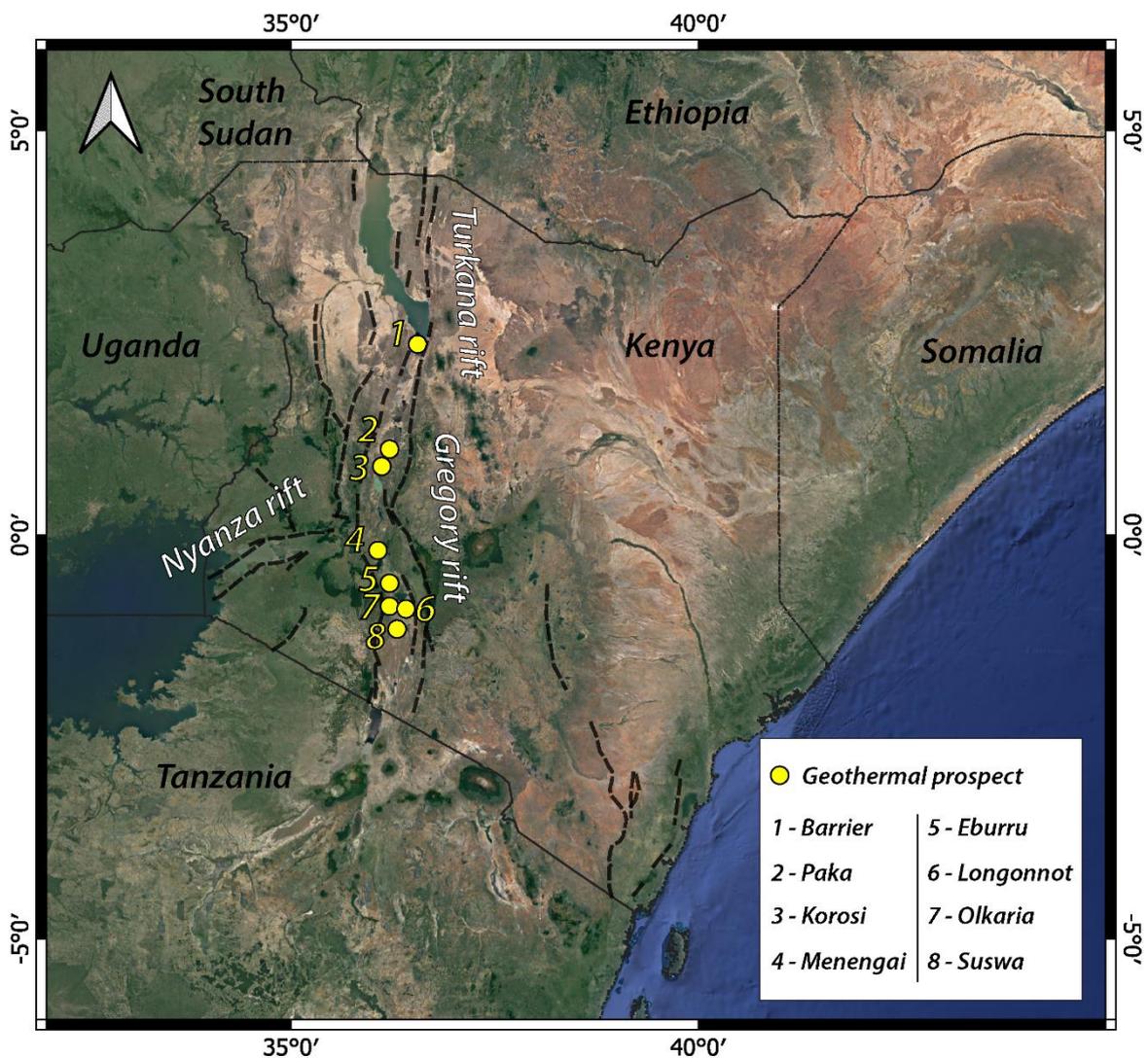


Figure 57 - Carte satellite du Kenya représentant les différents prospectus géothermiques avec les plus fortes concentrations en H₂ mesurées par Darling (1996)

4. Larderello

Bien que de géothermie haute température comme les précédents, le site de Larderello en Toscane (Italie) est une zone d'extension arrière-arc et non un rift ou une dorsale. Ce site a fait l'objet d'une mission de terrain en juillet 2020 (Figure 58), la publication associée est disponible en annexe de ce manuscrit de thèse. Ainsi, suite à la compression Apennines Crétacé Miocène, un magmatisme et une extension d'arrière arc se sont mis en place dans la région à partir du Miocène tardif (Boccaletti and Guazzone, 1974). D'un point de vue géologique, on retrouve en profondeur, les unités métamorphiques Paléozoïque, ensuite la nappe Toscane sédimentaire (carbonate et clastique) datée du Trias à l'Oligocène, puis la nappe ophiolitique Ligure allochtone âgée du Jurassique à l'Eocène et enfin les sédiments post orogénique post-Miocène et intrusions magmatiques Plio-Quaternaire (Minissale, 1991). Dans ce système géothermique, les intrusions magmatiques granitiques sont la source actuelle principale de chaleur, les carbonates de la nappe Toscane le réservoir et l'ophiolite Ligure ainsi que les sédiments post-orogéniques sont les roches couvertures. On a dans ce cas un système géothermique de très haute température avec des assemblages minéraux hydrothermaux différents de ceux observés dans les environnements basaltiques. Le réservoir est carbonaté et non volcanique. Le flux de chaleur au-dessus de l'intrusion granitique la plus récente atteint 800 mW/m^2 quand le background régional, déjà très élevé est de 150 mW/m^2 . Le fluide dans certaines parties est en condition supercritique.

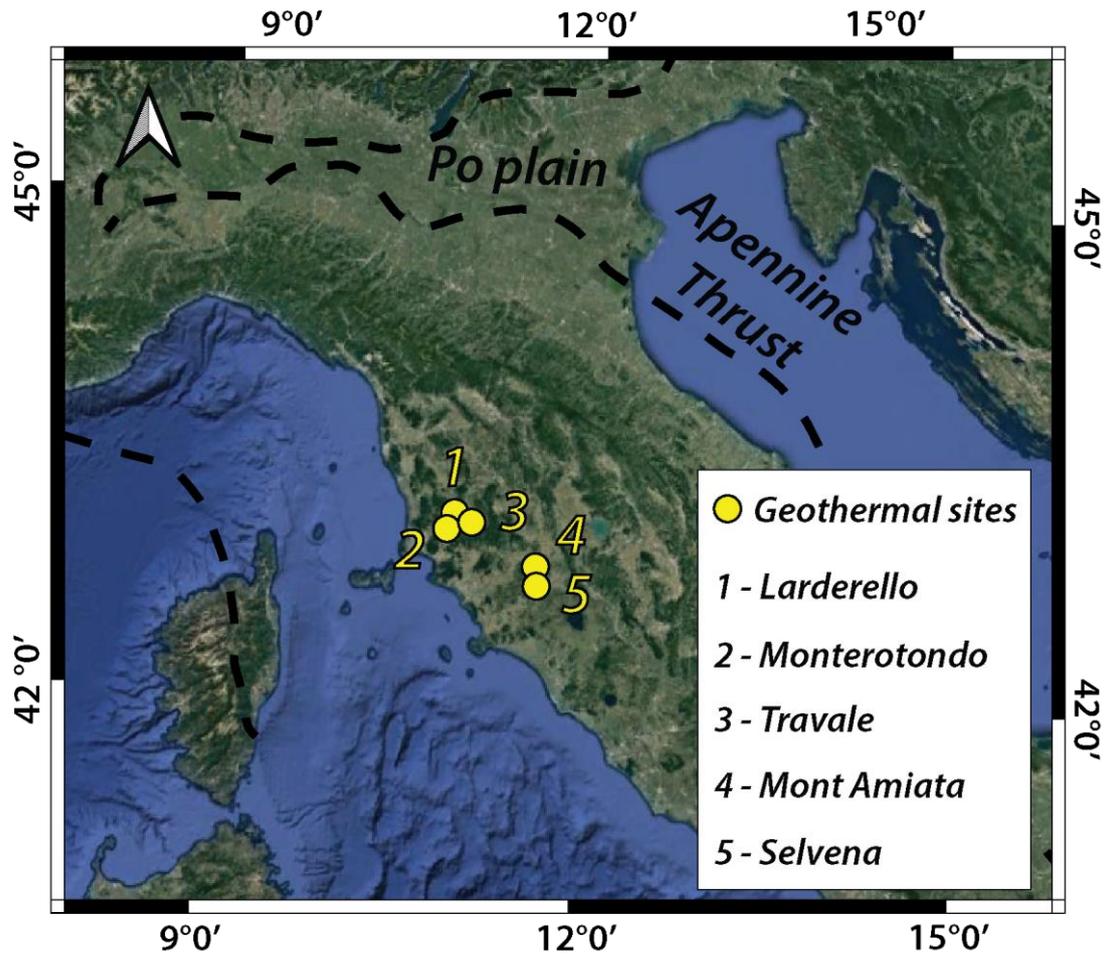


Figure 58 - Carte satellite de l'Italie, centrée sur la Toscane et représentant les sites géothermiques haute température échantillonnés lors de la mission en juillet 2020

L'analyse des émanations de surface indique des concentrations en H_2 des fumerolles ($> 100^\circ C$) jusqu'à 4 % (Leila et al., 2021). Différentes hypothèses sont émises sur la ou les sources de cet H_2 . Il y a le dégazage des intrusions magmatiques, la radiolyse de l'eau à partir de ces granites ou bien la serpentinisation des péridotites de l'ophiolite observée dans des échantillons. Les valeurs isotopiques favorisent la serpentinisation comme source d'hydrogène par interaction avec des eaux météoriques. En effet, les températures d'équilibre avec les espèces hydrogénées donnent $200^\circ C$ soit l'équivalent du réservoir géothermique (Leila et al., 2021). L'équilibre isotopique entre CO_2 et CH_4 donne des températures entre 275 et $540^\circ C$. Ces températures sont en adéquation avec le pluton granitique. Ainsi, en plus de la serpentinisation, nous avons proposé un second niveau de formation d' H_2 , celui profond produit par l'intrusion se recombinaut avec du CO_2 pour former du CH_4 abiotique mesuré en surface (Leila et al., 2021).

Conclusion

La ride médio-Atlantique possède un fort potentiel en H₂ en témoigne les nombreuses données sur les fumeurs. Cependant, ce sont des points très localisés. Peu de données sont disponibles sur l'évolution latérale et verticale de l'altération de fond dans les basaltes de cette dorsale lente. Le rapport eau-roche est élevé, plus ce paramètre est élevé plus la génération en H₂ le sera (Klein et al., 2009; Wetzel and Shock, 2000). L'infiltration d'eau de mer hors fractures est limitée. De même que la source de chaleur pour un hydrothermalisme optimal est limitée. Les émissions d'H₂ seraient alors diffuses.

En Islande, prolongement émergé de la ride médio-Atlantique et associé à un plume mantellique produisant une ressource géothermale haute température, le potentiel en H₂ est important. Avec la géothermie, les gaz font l'objet d'un monitoring constant. Egalement composée en majorité de basalte cette dualité volcanisme géothermie haute température éloigne l'Islande d'un profil similaire à la ride médio-Atlantique. Le dégazage constant et l'apport d'eau météorique, des glaciers ou de mer, augmentent le rapport eau-roche et donc les réactions d'oxydo-réduction produisant de l'H₂ contrairement à Djibouti. Les concentrations en H₂ sont pourtant proches que ce soit en Islande ou sur l'EARS, entre 0,5 et 4 %. Des fortes concentrations en H₂ sont parfois relevées dans certains puits et fumerolles d'Islande. Elles peuvent être expliquées par des événements volcaniques dans la zone de mesure où des intrusions magmatiques arrivent en subsurface à proximité d'aquifères (Oskarsson, 1984; Sigvaldason, 1966) ; ou encore par un système hydrothermal plus évolué avec une chambre magmatique plus proximale et un rapport eau/roche bien supérieur à ce qui est observé dans l'EARS et son climat aride.

Au Kenya, dans la continuité sud du rift éthiopien, le volcanisme est intense et ainsi la géothermie haute température est bien développée. Malgré le caractère croûte continentale des basaltes, le cas est proche de ce qui est décrit en Islande mis à part la composition du fluide essentiellement météorique. Les concentrations en H₂ vont de 0,1 % à 4 % dans les fumerolles et jusqu'à 9 % dans les puits géothermaux. Les chambres magmatiques sont relativement proximales, environ 5 km de profondeur et les altérations hydrothermales classiques sont observées.

A Larderello, autre champ géothermique haute température, les fumerolles mesurées montrent des concentrations en H₂ allant jusqu'à 4 %. Contrairement aux sites précédents où le dégazage volcanique semble être le paramètre dominant sur la concentration en gaz, ici c'est bien l'hydrothermalisme de l'ophiolite superficielle et donc la serpentinisation le moteur principal de la source en H₂. L'intrusion granitique est la source de la chaleur et l'H₂ potentiellement produit par ce corps plutonique a réagit avec le CO₂ pour former du CH₄ abiotique. Le CO₂ dans toute la zone et jusqu'au sud de Rome est dû à la diagenèse des carbonates des plateforme carbonatées thétysiennes prises dans la compression.

Il apparaît alors que bien que les sources et contextes géologiques et géodynamiques soit différents, dans les systèmes géothermaux hautes températures volcaniques ou non, la concentration en H₂ est limitée en surface. En revanche, en profondeur dans les puits géothermaux, cette concentration peut augmenter. Le rapport eau/roche dans le système hydrothermal apparaît essentiel, plus il sera élevé, plus la capacité en H₂ sera haute. Ces systèmes géothermaux hautes températures réunissent et partagent déjà une grande partie des paramètres pour un potentiel système H₂. Avec comme source le dégazage magmatique et les chlorites hydrothermaux ; comme réservoir la zone d'altération propylitique ; comme couverture les zones hydrothermales à smectite ou illite et enfin les failles actives comme chemin de migration.

Les sources sont variées ce qui permet des recherches et d'envisager des productions futures potentielles dans de nombreux pays. Malgré les faibles concentrations dans ces milieux basaltiques, l'importance du flux et surtout la coproduction avec les fluides géothermaux s'avèrent intéressants.

CONCLUSIONS

H₂ dans la branche Est du rift Est-africain

Les campagnes de terrains ont permis de mettre en évidence différents sites, au sein de l'EARS, présentant en surface des concentrations élevées en H₂. Ces sites sont dans la majorité des cas proximaux de systèmes volcaniques et sur des failles actives. Les sites ayant été visités sont décrits Chapitre 3.1 et 3.2 et ceux présentant les meilleurs potentiels H₂, sont : le rift d'Asal-Ghoubbet ; le graben Tendaho-Goba'ad se joignant au niveau du lac Abhe et formant la discontinuité, point de rencontre entre les 3 grands systèmes en extension ; Dallol dans la prolongation à terre de l'axe Mer Rouge ; Tulu Moye dans le rift éthiopien principal. Nos observations dans le rift Asal-Ghoubbet ont été décrites dans les chapitres 4.1 et 4.2. Plus globalement, le point commun entre les sites avec de l'hydrogène est qu'ils sont tous dans des zones de géothermie haute température volcanique. Ils sont en cours d'étude de préfaisabilité ou d'exploration pour ce type d'énergie (Battistelli et al., 2002; D'Amore et al., 1997; Franzson et al., 2015; Varet and Birba, 2018; Zan et al., 1990). La différence majeure revient à leur structure géologique.

Le rift d'Asal est une zone d'accrétion de croûte magmatique, il est formé de basalte tholéiitiques de la série d'Asal (1 Ma à l'actuel) et s'ouvre d'environ 2 cm/an selon une direction NE-SW. Cette zone présente un hydrothermalisme actif avec de nombreuses fumerolles reconnues dans le cœur du rift ou sur les marges, mais aussi des sources d'eau chaudes sur le pourtour du lac Asal, alimentées par des eaux marines circulant à travers le rift depuis la baie de Ghoubbet et les eaux météoriques s'écoulant des extrémités surélevées du graben. La source de chaleur du système est une chambre magmatique proximale, 4 à 5 km, sous la caldeira de Fiale dans l'axe du rift. De nombreux événements d'injections magmatiques ont été relevés ces dernières années, permettant d'alimenter le système (Varet, 2014). Jusqu'à 0,25 % d'H₂ a été mesuré dans des puits géothermaux des marges externes du rift et entre 0,57 % et 0,89 % d'H₂ (% relatif dans la phase gaz volcanique sec) dans des fumerolles de la zone axiale (D'Amore et al., 1997; Pasquet et al., 2021). Dans les puits, le gaz majoritaire est le CO₂ à parfois plus de 95 %.

Le graben Tendaho-Goba'ad, à la frontière entre la République de Djibouti et l'Éthiopie, est formé dans les basaltes de la série Stratoïde de l'Afar (4 à 1 Ma) avec un remplissage sédimentaire lacustre Quaternaire. Au centre, le volcan bouclier Dama Ale présente une série de différenciation complète du magma allant d'un basalte tholéiitique vers des rhyolites subalcalines. La rivière Awash, qui traverse la vallée axiale nord du rift éthiopien vient buter et terminer sa course au pied du volcan bouclier. Cet afflux de chaleur apporté par le volcan et la ressource en eau de l'Awash permettent d'alimenter le lac Abhe sur la rive est (Houssein et al., 2014). Ce lac est formé de grandes cheminées de travertins dont l'origine sous-lacustres via des fluides chauds riches en CO₂ peut être discutée comme proxy à une éventuelle production d'H₂. A leurs pieds de nombreuses sources chaudes où des bullages sont visibles,

de plus quelques fumerolles émanent de certaines cheminées. Côté ouest, l'activité géothermale est également intense, avec les sites hydrothermaux d'Allalobad ainsi que les puits géothermaux de Dubti. Le matériel au moment de la mission ne nous a pas permis de mesurer l' H_2 dans les bullages du lac Abhé, mais les mesures sur les sites d'Allalobad et Dubti indiquent respectivement des valeurs autour de 0,05 % et 0,18 % (gaz volcanique après correction). Les données des puits de Dubti présenté par Aquater (1995) atteignent les 2,42 % d' H_2 . Le CO_2 est également majoritaire dans ces puits, à plus de 80 %.

Le site de Dallol, un complexe volcanique situé sous une plaine de sel. Il est situé entre le horst Danakil au nord-est et les trapps éthiopiens au sud-ouest. Longtemps exploité pour ses ressources en potasse, ce site présente des conditions poly-extrêmes et fait l'objet de nombreuses études afin de déceler toute forme de vie (Kotopoulou et al., 2019). En effet, étant sous le niveau de la mer, -120 mètres, les sources chaudes dépassent les 110°C à l'état liquide et la combinaison entre évaporites superficielles et volcan sous-jacent résulte en un mélange de saumure riche en sels, fer et sulfates, les pH peuvent être négatifs. Aucun basalte n'affleure directement dans le dôme. Les mesures de gaz se font dans les fumerolles ou bien les bullages. Nos mesures de surfaces donnent jusqu'à 0,2 % d' H_2 (gaz volcanique sec). Le gaz dominant est le CO_2 avec plus de 95 %.

Le site de Tulu Moye, une grande caldeira de 500 ka à 1 Ma, situé au sud du lac Koka et recoupée par les failles de Wonji. La caldeira de Gedemsa (300 ka) se superpose au Nord. Elle est formée de basaltes à plagioclases, de rhyolites hyperalcalines et d'obsidiennes. Ce site est pleinement de croûte continentale. Il fait l'objet d'étude géothermique et un grand forage est en cours (Darge et al., 2019; Gudbrandsson et al., 2020; Varet and Birba, 2018). Des émanations de surfaces sont visibles avec des fumerolles sur faille active. Nos mesures en H_2 sont supérieures à 1000 ppm. Aucun H_2S n'a été mesuré et le CO_2 dépasse les 95 %.

Cette étude d'ensemble a mis en évidence la décroissance des concentrations en H_2 en s'éloignant des axes d'ouverture et des centres volcaniques. Les origines de l' H_2 sur les différents sites sont encore discutables du fait de l'absence d'analyses isotopiques complètes, mais les hypothèses tendent vers une mixité dans les origines. Une part majoritaire semble liée au dégazage magmatique, puis de façon mineure aux processus d'altération sur des basaltes à hautes températures entraînant la formation d'une chlorite riche en Fe^{3+} , puis à une pyritisation et oxydation des gaz soufrés. La pyritisation bien que majeure dans certains contextes n'a pu être réellement observée par manque de données en profondeur. La recharge en eau joue également un rôle majeur. Cette eau est essentiellement marine dans le rift d'Asal et météorique dans le rift éthiopien.

Il apparaît également que malgré le stade d'avancement du rift, précoce dans le MER et plus évolué à Asal, ainsi que la différence entre croûte continentale (MER) et magmatique (Asal, Dallol) voir

océanique, aucune différence majeure dans le contenu en gaz et surtout dans le contenu en H₂ ne semble ressortir de cette étude à grande échelle.

Autre paramètre à observer est la profondeur du Moho. Dans cette étude, il n'apparaît pas comme un paramètre dominant. Celui-ci varie fortement entre le rift d'Asal et Tulu Moye, passant respectivement de 10-15 km à 30-40 km de profondeur (Ahmed et al., 2013; Armitage et al., 2015; Corti et al., 2018; Rychert et al., 2012) et comme nous venons de la synthétiser la différence en contenu en H₂ des gaz en surface est ténue.

Le rift Asal-Ghoubbet

L'étude plus approfondie du rift d'Asal-Ghoubbet, rendue possible grâce à des relevés réguliers en surface et l'analyse d'une partie des cuttings des puits géothermaux Fiale 1 (zone axiale, caldeira de Fiale) et Gale le Koma 1 (marge externes sud-ouest, à proximité des puits A6 et A3 où l'H₂ a été mesuré) a permis de mieux contraindre cet environnement de production d'H₂. Le caractère continu du flux en H₂ et le contenu en CO₂ des fumerolles de surfaces ainsi que leurs compositions isotopiques indiquent le dégazage magmatique comme la source dominante des gaz carbonés. Aucun H₂ n'a été mesuré en surface sur les marges, il est pourtant mesuré dans les puits en profondeur. Grâce aux analyses de spectroscopie Mössbauer, la répartition du fer a pu être analysée. En considérant un optimum réactionnel où le Fe²⁺ s'oxyde conjointement à une réduction d'eau ainsi qu'une réduction du Fe³⁺ présent et une oxydation de l'H₂S, l'oxydation de la chlorite des basaltes Stratoïdes possède le meilleur potentiel rémanent pour une production d'H₂ avec en moyenne 1192 mmol d'H₂/kg_{roche} dans l'axe du rift et 304 mmol d'H₂/kg_{roche} sur les marges. Malgré ce potentiel dans l'axe, aucune couverture pour permettre une accumulation n'a pu être clairement identifiée contrairement aux marges. L'absence d'H₂ en surface hors fumerolles suggère néanmoins une zone peu perméable et montrant des points de fuite au niveau de failles hydrothermales actives. Dans une optique production d'H₂, les marges externes semblent avoir un meilleur potentiel en termes de réservoirs et de couvertures. Même si beaucoup des forages ont été faits dans la zone centrale, il nous semble que les marges qui évitent la zone d'inversion thermique due à la circulation de l'eau de mer entre le Ghoubbet et le lac Asal possède aussi un potentiel géothermique. Elles seraient à privilégier pour explorer la cogénération H₂/électricité géothermale. La République de Djibouti importait jusque très récemment toute son énergie. Elle cherche à améliorer son indépendance avec une production d'électricité sur le sol national en profitant de nouvelles possibilités : un grand barrage, mais l'eau est rare, une première ferme éolienne, à proximité de Fiale, et donc la géothermie. Une production d'H₂, même modeste,

correspondrait ainsi à une première production nationale de carburant. L'ODDEG a prévu de tester ce potentiel dans les nouveaux puits qui vont être forés.

H₂ et géothermie haute température

Les caractéristiques décrites sur l'EAR se retrouvent dans d'autres zones, en particulier, en Islande par exemple, la diminution rapide du potentiel en hydrogène dès que l'on s'éloigne de la zone volcanique active. Par ailleurs, comme présenté dans les Chapitre 5.1 et 5.2, les systèmes géothermaux haute température volcanique et le système H₂ sont proches et rechercher une coproduction semble naturelle. Elle permettrait de produire d'un côté de l'électricité de l'autre côté un carburant propre. Bien que nos travaux n'aient qu'effleuré le sujet, il apparaît que la zone propylitique (chlorite-épidote) correspondant au réservoir géothermique soit également une des meilleures sources potentielles d'H₂. Le système pourrait être complet grâce aux zones à phyllites et smectites qui servent de couverture aux réservoirs géothermaux et pourraient également permettre d'accumuler de l'H₂ en profondeur.

Une différence systématique est observée entre gaz contenu dans les fluides profonds (puits géothermaux ou fumeurs des dorsales) et dans les gaz libres. Le contenu en H₂ des fluides profonds est supérieur à celui des fumerolles. Dans le système volcanique l'H₂ est conditionné par les équilibres H₂S-SO₂ et H₂-H₂O. La pression impacte le contenu relatif en gaz, elle impacte aussi la solubilité de l'H₂ dans l'eau qu'elle soit liquide ou gazeuse.

Malgré les basses concentrations en H₂, en comparaison avec les concentrations mesurées dans les massifs ophiolitiques ou les cratons Protérozoïque, la forte activité tectono-volcanique de ces systèmes permet la formation de flux de gaz continu. Ainsi, si le flux est important alors la quantité en H₂ sera importante même si les pourcentages de concentrations sont faibles.

Il ressort de nos travaux, en tenant compte des données préexistantes, que dans l'EARS, et ce, malgré une océanisation de la croûte ou un hydrothermalisme intense, le dégazage volcanique est le paramètre majeur qui contrôle la production en H₂. En effet, le caractère continu de l'émission ainsi que le contenu isotopique en carbone et hydrogène de la majorité des sites de l'EARS (Darling, 1996) montrent une signature magmatique. Cette observation peut être nuancée par l'échantillonnage des gaz en surface, les fumerolles sont sur des failles actives qui s'enracinent à proximité de la chambre magmatique, elles offrent un chemin préférentiel de ces gaz profonds vers la surface. Il n'est pas évident qu'une accumulation de gaz aurait exactement la même signature. Dans l'EAR, la composition en olivine des basaltes et la proportion d'eau dans le système ne sont pas suffisantes pour permettre un hydrothermalisme générant des grandes quantités d'H₂ comme c'est le cas dans certains fumeurs

des dorsales sur substrat péridotitiques ou en Islande. Néanmoins, le gaz produit par hydrothermalisme (oxydo-réduction entre le fer, l'eau et les espèces soufrées) peut être dilué dans ce gaz volcanique majoritaire ; suivre le fluide ; s'échapper à la surface de manière diffuse à la façon des émissions type rond de sorcière ; ou encore être accumulé en profondeur sous les argiles hydrothermales produit de cette géothermie haute température. Le caractère actif du système bruite les autres réactions potentielles. Lorsque le système évolue et si l'apport en eau est constant et suffisant, les boucles de convection peuvent alors se mettre en place et produire un H₂ hydrothermal, comme c'est potentiellement le cas en Islande. Ce gaz se trouverait excentré à la chambre magmatique, profitant de sa chaleur pour la convection du fluide, mais se soustrayant à son dégazage.

Hors contexte volcanique actif, le substrat joue un rôle dominant. Pour les roches basiques et ultra-basiques, les peridotites, riches en olivine se déstabilisent plus facilement en surface en présence de fluide que du basalte pauvre en olivine. La concentration en plagioclase et en aluminium des basaltes inhibe la réaction de production d'H₂ par formation de smectite et de chlorite. Bien que le potentiel d'oxydo-réduction du fer de ces argiles est important, il reste inférieur à la serpentine.

In-fine, le contenu en H₂ des volcans et sites géothermaux islandais et de l'EARS, des fumeurs de dorsale sur substrat basaltique et des volcans de point chaud hawaiiens par exemple, sont relativement proche, entre 0,2 % et 4 %. Les différences interviennent sur la représentativité, le suivi des mesures et également la composition et la quantité du fluide oxydant.

H₂ et micro-organismes

Les micro-organismes ont un rôle important dans le contenu en H₂ des sols et entraînent des variations par rapport au signal profond – présence et/ou fuite d'H₂ (Myagkiy et al., 2020). De façon assez inattendue, vu qu'ils sont dans un sol riche en H₂ de façon continue sans doute depuis longtemps, les micro-organismes observés sur le site d'Asal ne sont pas hydrogétrophes ou méthanogènes, ainsi ils n'impactent pas directement le contenu en H₂ observé. Cependant, ils sont thermophiles autotrophes et oxydent le NH₃ pour leur métabolisme. Le NH₃ est mesuré en faible quantité dans les volcans. Une fois oxydé ce gaz devient NO₂ et les ions hydrogène eux deviennent H₂O. Nos mesures in situ ne permettent pas la détection des gaz azotés, des hypothèses peuvent être formulées sur le contenu de la Balance%. Les gaz azotés devront faire l'objet de plus de recherches lors des explorations en H₂. La réaction d'oxydo-réduction entre le Fe³⁺ (observé en grande quantité en surface) et le NH₄⁺ implique la formation de N₂ (largement présent dans le système), de Fe²⁺ (cycle du fer), et d'H₂. La présence de ces archées thermophiles peut alors expliquer le contenu en gaz observé dans certaines fumerolles.

Cette étude microbienne doit être répétée dans les autres zones de l'EARS afin d'observer les différents milieux de vie et si ces micro-organismes sont similaires et évaluer leur impact sur le contenu en gaz.

Perspectives

Cette étude a permis de mettre sur la carte mondiale de l'H₂ la République de Djibouti ainsi que l'Éthiopie. Comme déjà indiqué, malgré le faible contenu en H₂ observé, son flux continu ainsi que l'exploitation géothermique font de ce gaz un potentiel bon coproduit à la géothermie haute température comme ce serait le cas sur les sites islandais, kenyans et le champ de Larderello (Chapitre 5.1 et 5.2 et annexe 1). Le volcanisme apparaît dominant dans le contenu en gaz plus qu'un hydrothermalisme avancé comme sur les fumeurs. Ici, le fait d'être sur une dorsale lente impacte seulement le matériel basaltique. Contrairement à la ride médio-Atlantique et l'exhumation de manteau à la faveur de failles de détachement, aucun manteau n'affleure dans l'axe de la ride.

Le caractère basaltique de la croûte, ses faibles concentrations en olivine ainsi que le faible rapport eau/roche ne permettent pas une réaction optimale d'oxydo-réduction entre fer et eau. Les concentrations mesurées sont finalement proches de celles mesurées dans les fumeurs sur substrat basaltique de la ride médio-Atlantique (Charlou et al., 2010). Afin de comparer nos données avec celles de l'Islande, où de fortes concentrations en H₂ ont été mesurées dans les fumeroles et les puits géothermaux, un monitoring régulier des gaz doit être mis en place sur des sites de l'EARS comme le rift d'Asal ou le site de Tulu Moye. Certaines études expliquent les hautes valeurs en Islande par des pulses magmatiques (Oskarsson, 1984) ; à ce stade, nos analyses ponctuelles ne permettent pas de le vérifier.

Au su des mesures des gaz in-situ, la spectroscopie Mössbauer couplée à la DRX apparaissent comme des analyses essentielles dans un objectif de visualisation du potentiel futur en H₂ de la zone. A cela, d'une manière plus poussée, les analyses des roches profondes en autoclave permettrait d'affirmer ou non les hypothèses avancées sur une production en H₂. Après compréhension des différents problèmes rencontrés lors de l'échantillonnage dans ces milieux volcaniques, les futures campagnes de terrains devront mettre l'accent sur les prélèvements de surface afin d'analyser le contenu en laboratoire ainsi que l'isotopie C et H.

Afin de poursuivre cette étude, les cuttings plus profonds du puits F1 devraient être analysés selon les mêmes méthodes. L'observation des pyrites et des amphiboles dans la zone optimale de formation de l'H₂ (250°C – 300°C) seront intéressantes et renseigneront sur l'importance des autres processus d'oxydo-

réduction et des cycles du fer et du soufre sur le contenu en H₂. Enfin, l'impact du volcanisme actif pourra être vérifié, des études sur la branche ouest de l'EARS devront être menées à bien.

La suite des études, dans le cadre de la mission IODP 395C (2021) et 395 (2023) permettront d'observer les basaltes de la ride médio-Atlantique et de mieux jauger les différences entre un système plus mature (MAR) et plus précoce (EARS). A l'heure actuelle, les études d'altérations dans les basaltes des dorsales océaniques se sont essentiellement concentrées sur les sites hydrothermaux. Peu de données existent sur l'altération d'ensemble de la croûte océanique supérieure à l'aplomb et en s'éloignant des dorsales. Une partie des puits ont déjà été forés à l'été 2021, nous ayant permis d'observer le matériel crustal de la ride et de prévoir les futures analyses. Néanmoins, les mesures directes en sortie de carotte, notamment les prélèvements de gaz, n'ont pu être effectués. La seconde partie de l'expédition 395, à l'été 2023, permettra de faire ces mesures et de réaliser les puits manquants. Après l'étude de l'hydrothermalisme, des fluides et gaz, la finalité sera de décrire l'évolution verticale et latérale de la circulation des fluides dans la croûte océanique basaltique et sa couverture sédimentaire, en fonction de l'âge à la ride.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdillahi, M.M., 2014. PREDICTING OUTPUT CURVES FOR DEEP WELLS IN THE ASAL RIFT, DJIBOUTI. UNU-GTP 22.
- Abiye, T.A., Haile, T., 2008. Geophysical exploration of the Boku geothermal area, Central Ethiopian Rift. *Geothermics* 37, 586–596. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2008.06.004>
- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R.J., Stevens, C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: Deep or shallow origin? *Chemical Geology* 71, 211–222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7)
- Agostini, A., Bonini, M., Corti, G., Sani, F., Mazzarini, F., 2011. Fault architecture in the Main Ethiopian Rift and comparison with experimental models: Implications for rift evolution and Nubia–Somalia kinematics. *Earth and Planetary Science Letters* 301, 479–492. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.024>
- Ahmed, A., Tiberi, C., Leroy, S., Stuart, G.W., Keir, D., Sholan, J., Khanbari, K., Al-Ganad, I., Basuyau, C., 2013. Crustal structure of the rifted volcanic margins and uplifted plateau of Western Yemen from receiver function analysis. *Geophysical Journal International* 193, 1673–1690. <https://doi.org/10.1093/gji/ggt072>
- Ahmed, M.M., 2018. WELL DESIGN FOR THE ASAL GEOTHERMAL FIELD: A CASE STUDY FOR WELL GLC-2. UNU-GTP 20.
- Akech, N.O., Omuombo, C.A., Masibo, M., 2013. General Geology of Kenya, in: *Developments in Earth Surface Processes*. Elsevier, pp. 3–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59559-1.00001-3>
- Allard, P., Tazieff, H., Dajlevic, D., 1979. Observations of seafloor spreading in Afar during the November 1978 fissure eruption. *Nature* 279, 30–33. <https://doi.org/10.1038/279030a0>
- AlSaade, K., Ashy, R., Al-Fassi, F., AlJudaibi, A., 2022. Microbial diversity and abundance in the hot springs on the west coast of Saudi Arabia as a potential source of novel industrial products. *MBJ* 7, 8–17. <https://doi.org/10.21608/mb.2022.134787.1055>
- Alt, J.C., Honnorez, J., 1984. Alteration of the upper oceanic crust, DSDP site 417: mineralogy and chemistry. *Contrib Mineral Petrol* 87, 149–169. <https://doi.org/10.1007/BF00376221>
- Andrews, A.J., 1980. Saponite and celadonite in layer 2 basalts, DSDP Leg 37. *Contr. Mineral. and Petrol.* 73, 323–340. <https://doi.org/10.1007/BF00376627>
- Ansary, M.M.S., Ahmadimoghadam, A., Mirtadzadini, S.M., 2017. Distribution of cyanobacteria in two sirch hot springs with regards to the physicochemical traits of water. *Banat's Journal of Biotechnology* 8, 83–89. [https://doi.org/10.7904/2068-4738-VIII\(15\)-83](https://doi.org/10.7904/2068-4738-VIII(15)-83)
- Arif, S., Willenberg, C., Dreyer, A., Nacke, H., Hoppert, M., 2021. Sasso Pisano Geothermal Field Environment Harbours Diverse Ktedonobacteria Representatives and Illustrates Habitat-Specific Adaptations. *Microorganisms* 9, 1402. <https://doi.org/10.3390/microorganisms9071402>
- Ármannsson, H., Benjamínsson, J., Jeffrey, A.W.A., 1989. Gas changes in the Krafla geothermal system, Iceland. *Chemical Geology* 76, 175–196. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90089-2)
- Armitage, J.J., Ferguson, D.J., Goes, S., Hammond, J.O.S., Calais, E., Rychert, C.A., Harmon, N., 2015. Upper mantle temperature and the onset of extension and break-up in Afar, Africa. *Earth and Planetary Science Letters* 418, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.039>
- Árnason, K., 2020. New Conceptual Model for the Magma-Hydrothermal-Tectonic System of Krafla, NE Iceland. *Geosciences* 10, 34. <https://doi.org/10.3390/geosciences10010034>
- Arnórsson, S., 1986. Chemistry of gases associated with geothermal activity and volcanism in Iceland: A review. *J. Geophys. Res.* 91, 12261–12268. <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12261>

- Arnórsson, S., 1985. Gas pressures in geothermal systems. *Chemical Geology* 49, 319–328. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(85\)90164-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90164-0)
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., 1985. New gas geothermometers for geothermal exploration— calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1307–1325. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90283-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90283-2)
- Arrouvel, C., Prinzhofer, A., 2021. Genesis of natural hydrogen: New insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 18780–18794. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.057>
- Awaleh, M.O., Hoch, F.B., Boschetti, T., Soubaneh, Y.D., Egueh, N.M., Elmi, S.A., Mohamed, J., Khaireh, M.A., 2015a. The geothermal resources of the Republic of Djibouti — II: Geochemical study of the Lake Abhe geothermal field. *Journal of Geochemical Exploration* 159, 129–147. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.08.011>
- Awaleh, M.O., Hoch, F.B., Kadieh, I.H., Soubaneh, Y.D., Egueh, N.M., Jalludin, M., Boschetti, T., 2015b. The geothermal resources of the Republic of Djibouti — I: Hydrogeochemistry of the Obock coastal hot springs. *Journal of Geochemical Exploration* 152, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.02.001>
- Baker, B.H., Wohlenberg, J., 1971. Structure and Evolution of the Kenya Rift Valley. *Nature* 229, 538–542. <https://doi.org/10.1038/229538a0>
- Baker, D.R., 1987. Depths and water content of magma chambers in the Aleutian and Mariana island arcs 4.
- Barberi, F., Borsi, S., Ferrara, G., Marinelli, G., Santacroce, R., Tazieff, H., Varet, J., 1972a. Evolution of the Danakil Depression (Afar, Ethiopia) in Light of Radiometric Age Determinations. *The Journal of Geology* 80, 720–729. <https://doi.org/10.1086/627797>
- Barberi, F., Cheminee, J.-L., 1973. LONG-LIVED LAVA LAKES OF ERTA ALE VOLCANO 6.
- Barberi, F., Ferrara, G., Santacroce, R., Treuil, M., Varet, J., 1975a. A Transitional Basalt-Pantellerite Sequence of Fractional Crystallization, the Boina Centre (Afar Rift, Ethiopia). *Journal of Petrology* 16, 22–56. <https://doi.org/10.1093/petrology/16.1.22>
- Barberi, F., Ferrara, G., Santacroce, R., Varet, J., 1975b. Structural evolution of the Afar triple junction 1, 38–54. <https://doi.org/10.1086/627797>
- Barberi, F., Giglia, G., Marinelli, G., Santacroce, R., Tazieff, H., Varet, J., Bonatti, E., Borsi, S., Cheminee, J.-L., Faure, H., Ferrara, G., Martini, M., Chèdeville, E., 1975c. Carte géologique de la Depression des Danakil.
- Barberi, F., Tazieff, H., Varet, J., 1972b. Volcanism in the afar depression - its tectonic and magmatic significance. *Tectonophysics* 11.
- Barberi, F., Varet, J., 1977. Volcanism of Afar: Small-scale plate tectonics implications. *GSA Bulletin* 88, 1251–1266. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1977\)88<1251:VOASPT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1977)88<1251:VOASPT>2.0.CO;2)
- Barberi, F., Varet, J., 1970. The Erta Ale volcanic range (Danakil depression, northern afar, ethiopia). *Bull Volcanol* 34, 848–917. <https://doi.org/10.1007/BF02596805>
- Baross, J.A., Hoffman, S.E., 1985. Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Origins Life Evol Biosphere* 15, 327–345. <https://doi.org/10.1007/BF01808177>
- Battistelli, A., Yiheyis, A., Calore, C., Ferragina, C., Abatneh, W., 2002. Reservoir engineering assessment of Dubti geothermal field, Northern Tendaho Rift, Ethiopia. *Geothermics* 31, 381–406. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(01\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(01)00039-6)
- Beyene, A., Abdelsalam, M.G., 2005. Tectonics of the Afar Depression: A review and synthesis. *Journal of African Earth Sciences* 41, 41–59. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2005.03.003>
- Bjarnason, I.T., 2008. An Iceland hotspot saga. *Jökull* 16.
- Boccaletti, M., Guazzone, G., 1974. Remnant arcs and marginal basins in the Cainozoic development of the Mediterranean. *Nature* 252, 18–21. <https://doi.org/10.1038/252018a0>

- Boreham, C.J., Edwards, D.S., Czado, K., Rollet, N., Wang, L., van der Wielen, S., Champion, D., Blewett, R., Feitz, A., Henson, P.A., 2021a. Hydrogen in Australian natural gas: occurrences, sources and resources. *The APPEA Journal* 61, 163. <https://doi.org/10.1071/AJ20044>
- Boreham, C.J., Sohn, J.H., Cox, N., Williams, J., Hong, Z., Kendrick, M.A., 2021b. Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic Frog's Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia. *Chemical Geology* 575, 120098. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120098>
- Bosworth, W., Huchon, P., McClay, K., 2005. The Red Sea and Gulf of Aden Basins. *Journal of African Earth Sciences* 43, 334–378. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2005.07.020>
- Brindley, G.W., Youell, R.F., 1953. Ferrous chamosite and ferric chamosite. *Mineral. mag. j. Mineral. Soc.* 30, 57–70. <https://doi.org/10.1180/minmag.1953.030.220.07>
- Cannat, M., 1993. Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges. *J. Geophys. Res.* 98, 4163–4172. <https://doi.org/10.1029/92JB02221>
- Cannat, M., Fontaine, F., Escartín, J., 2010. Serpentinization and associated hydrogen and methane fluxes at slow spreading ridges, in: Rona, P.A., Devey, C.W., Dymant, J., Murton, B.J. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 241–264. <https://doi.org/10.1029/2008GM000760>
- Cannat, M., Maia, M., Deplus, C., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., Reynolds, J., 1995. Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°–24°N) 4.
- Cavalazzi, B., Barbieri, R., Gómez, F., Capaccioni, B., Olsson-Francis, K., Pondrelli, M., Rossi, A.P., Hickman-Lewis, K., Agangi, A., Gasparotto, G., Glamoclija, M., Ori, G.G., Rodriguez, N., Hagos, M., 2019. The Dallol Geothermal Area, Northern Afar (Ethiopia)—An Exceptional Planetary Field Analog on Earth. *Astrobiology* 19, 553–578. <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1926>
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Douville, E., Jean-Baptiste, P., Radford-Knoery, J., Fouquet, Y., Dapoigny, A., Stievenard, M., 2000. Compared geochemical signatures and the evolution of Menez Gwen (37°50'N) and Lucky Strike (37°17'N) hydrothermal fluids, south of the Azores Triple Junction on the Mid-Atlantic Ridge. *Chemical Geology* 171, 49–75. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00244-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00244-8)
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* 15.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Konn, C., Ondréas, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., 2010. High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge, in: Rona, P.A., Devey, C.W., Dymant, J., Murton, B.J. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 265–296. <https://doi.org/10.1029/2008GM000752>
- Charlou, J.L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J.P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Appriou, P., Rona, P.A., 1998. Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2323–2333. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00138-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00138-0)
- Chorowicz, J., 2005. The East African rift system. *Journal of African Earth Sciences* 43, 379–410. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2005.07.019>
- Chorowicz, J., Fournier, J.L., Vidal, G., 1987. A model for rift development in Eastern Africa. *Geol. J.* 22, 495–513. <https://doi.org/10.1002/gj.3350220630>
- Clemens, J.D., 1984. Water contents of silicic to intermediate magmas. *Lithos* 17, 273–287. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(84\)90025-2](https://doi.org/10.1016/0024-4937(84)90025-2)
- Coleman, R.G., 1981. Tectonic setting for ophiolite obduction in Oman. *J. Geophys. Res.* 86, 2497–2508. <https://doi.org/10.1029/JB086iB04p02497>

- Combaudon, V., Moretti, I., 2021. Generation of Hydrogen along the Mid-Atlantic Ridge: Onshore and Offshore. *Geol Earth Mar Sci* 3. <https://doi.org/10.31038/GEMS.2021343>
- Combaudon, V., Moretti, I., Kleine, B.I., Stefánsson, A., 2022. Hydrogen emissions from hydrothermal fields in Iceland and comparison with the Mid-Atlantic Ridge. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 10217–10227. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.101>
- Corti, G., 2009. Continental rift evolution: From rift initiation to incipient break-up in the Main Ethiopian Rift, East Africa. *Earth-Science Reviews* 96, 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.06.005>
- Corti, G., Molin, P., Sembroni, A., Bastow, I.D., Keir, D., 2018. Control of Pre-rift Lithospheric Structure on the Architecture and Evolution of Continental Rifts: Insights From the Main Ethiopian Rift, East Africa. *Tectonics* 37, 477–496. <https://doi.org/10.1002/2017TC004799>
- Craig, T.J., Jackson, J.A., Priestley, K., McKenzie, D., 2011. Earthquake distribution patterns in Africa: their relationship to variations in lithospheric and geological structure, and their rheological implications: Earthquake distribution patterns in Africa. *Geophysical Journal International* 185, 403–434. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2011.04950.x>
- D'Amore, F., Giusti, D., Abdallah, A., 1997. Geochemistry of the high-salinity geothermal field of Asal, Republic of Djibouti, Africa. *Geothermics* 27, 197–210. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(97\)10009-8](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(97)10009-8)
- Darge, Y.M., Hailu, B.T., Muluneh, A.A., Kidane, T., 2019. Detection of geothermal anomalies using Landsat 8 TIRS data in Tulu Moye geothermal prospect, Main Ethiopian Rift. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 74, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.08.027>
- Darling, W.G., 1996. The geochemistry of fluid processes in the eastern branch of the East African Rift System. <https://doi.org/10.21954/OU.RO.0000E119>
- Darling, William Georges, 1996. The geochemistry of fluid processes in the eastern branch of the East African Rift System. PhD thesis - The Open University 330. <https://doi.org/10.21954/OU.RO.0000E119>
- Darling, W.G., Griesshaber, E., Andrews, J.N., Armannsson, H., O'Nions, R.K., 1995. The origin of hydrothermal and other gases in the Kenya Rift Valley. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2501–2512. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00145-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00145-X)
- Darling, W.G., Talbot, J.C., 1991. Evaluation and development of gas geothermometry for geothermal exploration in the East African Rift System. *British Geological Survey* 59.
- Darrah, T.H., Tedesco, D., Tassi, F., Vaselli, O., Cuoco, E., Poreda, R.J., 2013. Gas chemistry of the Dallol region of the Danakil Depression in the Afar region of the northern-most East African Rift. *Chemical Geology* 339, 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.036>
- Dekov, V.M., Egueh, N.M., Kamenov, G.D., Bayon, G., Lalonde, S.V., Schmidt, M., Liebetrau, V., Munnik, F., Fouquet, Y., Tanimizu, M., Awaleh, M.O., Guirreh, I., Le Gall, B., 2014. Hydrothermal carbonate chimneys from a continental rift (Afar Rift): Mineralogy, geochemistry, and mode of formation. *Chemical Geology* 387, 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.08.019>
- Delibrias, G., Marinelli, G., Stieltjes, L., 1975. Spreading rate of the Asal Rift: a geological approach, Schweizerbart, Stuttgart. ed.
- Demange, J., Stieltjes, L., Varet, J., 1980. L'Eruption d'Asal de novembre 1978. *Bulletin de la Société Géologique de France* S7-XXII, 837–843. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XXII.6.837>
- Deville, E., Prinzhofer, A., 2016. The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: A major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chemical Geology* 440, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011>
- Di Paola, G.M., 1972. The Ethiopian Rift Valley (Between 7° Off and 8° 40' lat. North) 44.
- Di Paola, G.M., 1971. Geology of the Corbetti Caldera area (Main Ethiopian Rift Valley). *Bull Volcanol* 35, 497–506. <https://doi.org/10.1007/BF02596970>

- Didana, Y.L., Thiel, S., Heinson, G., 2015. Three dimensional conductivity model of the Tendaho High Enthalpy Geothermal Field, NE Ethiopia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 290, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2014.11.013>
- Dilek, Y., 2003. Ophiolite concept and its evolution, in: *Ophiolite Concept and the Evolution of Geological Thought*. Geological Society of America. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2373-6.1>
- Dodsworth, J.A., Gevorkian, J., Despujos, F., Cole, J.K., Murugapiran, S.K., Ming, H., Li, W.-J., Zhang, G., Dohnalkova, A., Hedlund, B.P., 2014. *Thermoflexus hugenholtzii* gen. nov., sp. nov., a thermophilic, microaerophilic, filamentous bacterium representing a novel class in the Chloroflexi, *Thermoflexia* classis nov., and description of *Thermoflexaceae* fam. nov. and *Thermoflexales* ord. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 64, 2119–2127. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.055855-0>
- Dobre, C., Déprez, A., Masson, F., Socquet, A., Lewi, E., Grandin, R., Nercessian, A., Ulrich, P., De Chabalière, J.-B., Saad, I., Abayazid, A., Peltzer, G., Delorme, A., Calais, E., Wright, T., 2017. Current deformation in Central Afar and triple junction kinematics deduced from GPS and InSAR measurements. *Geophys. J. Int.* 208, 936–953. <https://doi.org/10.1093/gji/ggw434>
- Dobre, C., Manighetti, I., Dorbath, C., Dorbath, L., Jacques, E., Delmond, J.C., 2007. Crustal structure and magmato-tectonic processes in an active rift (Asal-Ghoubbet, Afar, East Africa): 1. Insights from a 5-month seismological experiment. *J. Geophys. Res.* 112, B05405. <https://doi.org/10.1029/2005JB003940>
- Dobre, C., Peltzer, G., 2007. Fluid-controlled faulting process in the Asal Rift, Djibouti, from 8 yr of radar interferometry observations. *Geol* 35, 69. <https://doi.org/10.1130/G23022A.1>
- Douville, E., Charlou, J.L., Oelkers, E.H., Bienvenu, P., Colon, C.F.J., Donval, J.P., Fouquet, Y., Prieur, D., Appriou, P., 2002. The rainbow vent fluids (36°14VN, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 12.
- Dunkelman, T.J., Karson, J.A., Rosendahl, B.R., 1988. Structural style of the Turkana Rift, Kenya. *Geol* 16, 258. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1988\)016<0258:SSOTTR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1988)016<0258:SSOTTR>2.3.CO;2)
- Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., Rona, P., 1995. Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. Geological Society, London, Special Publications 87, 77–86. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1995.087.01.07>
- Elmi, D., 2005. Analysis of geothermal well test data from the Asal rift area, Republic of Djibouti. *Geothermal training programme Reports* 2005, 21.
- Fournier, M., Gasse, F., Lépine, J.-C., ORSTOM (France), Institut supérieur d'études et de recherches scientifiques et techniques (Djibouti), 1984. Carte géologique de la République de Djibouti. [NC-38-XIX-4], [NC-38-XIX-4],.
- Franzson, H., Helgadóttir, H.M., Óskarsson, F., 2015. Surface Exploration and First Conceptual Model of the Dallol Geothermal Area, Northern Afar, Ethiopia 11.
- Franzson, H., Zierenberg, R., Schiffman, P., 2008. Chemical transport in geothermal systems in Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 173, 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.01.027>
- Frery, E., Langhi, L., Maison, M., Moretti, I., 2021. Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 31158–31173. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.023>
- Fridriksson, T., Padrón, E., Óskarsson, F., Pérez, N.M., 2016. Application of diffuse gas flux measurements and soil gas analysis to geothermal exploration and environmental monitoring: Example from the Reykjanes geothermal field, SW Iceland. *Renewable Energy* 86, 1295–1307. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.034>
- Früh-Green, G.L., 2003. 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science* 301, 495–498. <https://doi.org/10.1126/science.1085582>

- Gasse, F. (coord), Fournier, M., Richard, O., Ruegg, J.C., 1983. Notice explicative : carte géologique de la République de Djibouti à 1/100 000 : Djibouti 78.
- Gaucher, E.C., 2020. New Perspectives in the Industrial Exploration for Native Hydrogen. *Elements* 16, 8–9. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.8>
- Gebregzabher, Z., 1986. Hydrothermal alteration minerals in Aluto Langano geothermal wells, Ethiopia. *Geothermics* 15, 735–740. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(86\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0375-6505(86)90086-6)
- Gerlach, T.M., Graeber, E.J., 1985. Volatile budget of Kilauea volcano. *Nature* 313, 273–277. <https://doi.org/10.1038/313273a0>
- German, C.R., Thurnherr, A.M., Knoery, J., Charlou, J.-L., Jean-Baptiste, P., Edmonds, H.N., 2010. Heat, volume and chemical fluxes from submarine venting: A synthesis of results from the Rainbow hydrothermal field, 36°N MAR. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 57, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2009.12.011>
- Geymond, U., Ramanaidou, E., Lévy, D., Ouaya, A., Moretti, I., 2022. Can Weathering of Banded Iron Formations Generate Natural Hydrogen? Evidence from Australia, Brazil and South Africa. *Minerals* 12, 163. <https://doi.org/10.3390/min12020163>
- Giggenbach, W.F., 1975. A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bull Volcanol* 39, 132–145. <https://doi.org/10.1007/BF02596953>
- Giggenbach, W.F., Guern, F.L., 1976. The chemistry of magmatic gases from Erta’Ale, Ethiopia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 25–30. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90190-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90190-3)
- Gillard, M., Manatschal, G., Autin, J., 2016. How can asymmetric detachment faults generate symmetric Ocean Continent Transitions? *Terra Nova* 28, 27–34. <https://doi.org/10.1111/ter.12183>
- Gillard, M., Sauter, D., Tugend, J., Tomasi, S., Epin, M.-E., Manatschal, G., 2017. Birth of an oceanic spreading center at a magma-poor rift system. *Sci Rep* 7, 15072. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15522-2>
- Giorgetti, G., Marescotti, P., Cabella, R., Lucchetti, G., 2001. Clay mineral mixtures as alteration products in pillow basalts from the eastern flank of Juan de Fuca Ridge: a TEM-AEM study. *Clay miner.* 36, 75–91. <https://doi.org/10.1180/000985501547367>
- Godard, M., Jousset, D., Bodinier, J.-L., 2000. Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: a study of the mantle section in the Oman ophiolite. *Earth and Planetary Science Letters* 180, 133–148. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00149-7)
- Greenfield, T., Keir, D., Kendall, J.-M., Ayele, A., 2019. Low-frequency earthquakes beneath Tullu Moyo volcano, Ethiopia, reveal fluid pulses from shallow magma chamber. *Earth and Planetary Science Letters* 526, 115782. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115782>
- Guajardo-Leiva, S., Santos, F., Salgado, O., Regeard, C., Quillet, L., Díez, B., 2021. Unveiling Ecological and Genetic Novelty within Lytic and Lysogenic Viral Communities of Hot Spring Phototrophic Microbial Mats. *Microbiol Spectr* 9, e00694-21. <https://doi.org/10.1128/Spectrum.00694-21>
- Gudbrandsson, S., Eysteinnsson, H., Mamo, T., Cervantes, C., Gislason, G., 2020. Geology and Conceptual Model of the Tulu Moyo Geothermal Project, Oromia Ethiopia 7.
- Haddad, P.G., Ranchou-Peyruse, M., Guignard, M., Mura, J., Casteran, F., Ronjon-Magand, L., Senechal, P., Isaure, M.-P., Moonen, P., Hoareau, G., Dequidt, D., Chiquet, P., Caumette, G., Cezac, P., Ranchou-Peyruse, A., 2022. Geological storage of hydrogen in deep aquifers – an experimental multidisciplinary study. *Energy Environ. Sci.* 15, 3400–3415. <https://doi.org/10.1039/D2EE00765G>
- Hagos, M., Konka, B., Ahmed, J., 2016. A preliminary Geological and Generalized Stratigraphy of Western Margin of Northern Afar Depression, Dallol Area, Northern Ethiopia. *mejs* 8, 1. <https://doi.org/10.4314/mejs.v8i1.1>
- Haile, T., Alemayehu, T., Fisseha, S., 2002. INTEGRATED GEOPHYSICAL INVESTIGATIONS TO STUDY THERMAL ZONES AT BOKU VOLCANIC CENTER, MAIN ETHIOPIAN RIFT 10.

- Hatzenpichler, R., Lebedeva, E.V., Spieck, E., Stoecker, K., Richter, A., Daims, H., Wagner, M., 2008. A moderately thermophilic ammonia-oxidizing crenarchaeote from a hot spring. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105, 2134–2139. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708857105>
- Havig, J.R., Hamilton, T.L., 2019. Productivity and Community Composition of Low Biomass/High Silica Precipitation Hot Springs: A Possible Window to Earth's Early Biosphere? *Life* 9, 64. <https://doi.org/10.3390/life9030064>
- Hochstein, M.P., Oluma, B., Hole, H., 2017. Early exploration of the Aluto geothermal field, Ethiopia (History of discovery well LA-3). *Geothermics* 66, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2016.11.010>
- Honnorez, J.J., Alt, J.C., Humphris, S.E. (Eds.), 1998. Vivisection and autopsy of active and fossil hydrothermal alterations of basalt beneath and within the TAG hydrothermal mound, *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Ocean Drilling Program.* <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.158.1998>
- Horsfield, B., Mahlstedt, N., Weniger, P., Misch, D., Vranjes-Wessely, S., Han, S., Wang, C., 2022. Molecular hydrogen from organic sources in the deep Songliao Basin, P.R. China. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 16750–16774. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.208>
- Houmed, A.M., Haga, A.O., Varet, J., 2012. A Revised Approach to the Hanlé - Gaggadé (Djibouti Republic): The Garabbayis Geothermal Site 8.
- Houssein, B., Chandrasekharam, D., Chandrasekhar, V., Jalludin, M., 2014. Geochemistry of thermal springs around Lake Abhe, Western Djibouti. *International Journal of Sustainable Energy* 33, 1090–1102. <https://doi.org/10.1080/14786451.2013.813027>
- Houssein, D.E., Axelsson, G., 2010. Geothermal resources in the Asal Region, Republic of Djibouti: An update with emphasis on reservoir engineering studies. *Geothermics* 39, 220–227. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2010.06.006>
- Inan, K., Ozer, A., Ibrahim Guler, H., Osman Belduz, A., Canakci, S., 2016. *Brevibacillus gelatini* sp. nov., isolated from a hot spring. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 66, 712–718. <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.000780>
- Jakobsson, S.P., 1972. Chemistry and distribution pattern of recent basaltic rocks in Iceland. *Lithos* 5, 365–386. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(72\)90090-4](https://doi.org/10.1016/0024-4937(72)90090-4)
- Kelemen, P.B., Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, 17295–17300. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105>
- Kelley, D.S., 2005. A Serpentinite-Hosted Ecosystem: The Lost City Hydrothermal Field. *Science* 307, 1428–1434. <https://doi.org/10.1126/science.1102556>
- Kelley, D.S., Baross, J.A., Delaney, J.R., 2002. Volcanoes, Fluids, and Life at Mid-Ocean Ridge Spreading Centers. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 30, 385–491. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.30.091201.141331>
- Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 308 N 412, 5.
- Klein, F., Bach, W., Jöns, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquó, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868–6893. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.08.021>
- Klein, F., Tarnas, J.D., Bach, W., 2020. Abiotic Sources of Molecular Hydrogen on Earth. *Elements* 16, 19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>
- Konn, C., Charlou, J.L., Holm, N.G., Mousis, O., 2015. The Production of Methane, Hydrogen, and Organic Compounds in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Astrobiology* 15, 381–399. <https://doi.org/10.1089/ast.2014.1198>
- Kotopoulou, E., Delgado Huertas, A., Garcia-Ruiz, J.M., Dominguez-Vera, J.M., Lopez-Garcia, J.M., Guerra-Tschuschke, I., Rull, F., 2019. A Polyextreme Hydrothermal System Controlled by Iron:

- The Case of Dallol at the Afar Triangle. *ACS Earth Space Chem.* 3, 90–99. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00141>
- Kularatne, K., Sissmann, O., Kohler, E., Chardin, M., Noirez, S., Martinez, I., 2018. Simultaneous ex-situ CO₂ mineral sequestration and hydrogen production from olivine-bearing mine tailings. *Applied Geochemistry* 95, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.020>
- Lapi, T., Chatzimpiros, P., Raineau, L., Prinzhofer, A., 2022. System approach to natural versus manufactured hydrogen: An interdisciplinary perspective on a new primary energy source. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 21701–21712. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.039>
- Larin, N., Zgonnik, V., Rodina, S., Deville, E., Prinzhofer, A., Larin, V.N., 2015. Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. *Nat Resour Res* 24, 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>
- Lavayssière, A., Greenfield, T., Keir, D., Ayele, A., Kendall, J.-M., 2019. Local seismicity near the actively deforming Corbetti volcano in the Main Ethiopian Rift. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 381, 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.06.008>
- Le Dain, A.Y., Robineau, B., Tapponier, P., 1978. Les effets tectoniques de l'événement sismique et volcanique de novembre 1978 dans le rift d'Asal-Ghoubbet. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 24, 279–325. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(78\)90011-1](https://doi.org/10.1016/0031-0182(78)90011-1)
- Leila, M., Lévy, D., Battani, A., Piccardi, L., Šegvić, B., Badurina, L., Pasquet, G., Combaudon, V., Moretti, I., 2021. Origin of continuous hydrogen flux in gas manifestations at the Larderello geothermal field, Central Italy. *Chemical Geology* 585, 120564. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120564>
- Leroy, S., d'Acremont, E., Tiberi, C., Basuyau, C., Autin, J., Lucazeau, F., Sloan, H., 2010. Recent off-axis volcanism in the eastern Gulf of Aden: Implications for plume–ridge interaction. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 140–153. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.036>
- Lin, L.-H., Slater, G.F., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Onstott, T.C., 2005. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 893–903. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>
- Liu, Z., Perez-Gussinye, M., García-Pintado, J., Mezri, L., Bach, W., 2023. Mantle serpentinization and associated hydrogen flux at North Atlantic magma-poor rifted margins. *Geology*. <https://doi.org/10.1130/G50722.1>
- López-García, J.M., Moreira, D., Benzerara, K., Grunewald, O., López-García, P., 2020. Origin and Evolution of the Halo-Volcanic Complex of Dallol: Proto-Volcanism in Northern Afar (Ethiopia). *Front. Earth Sci.* 7, 351. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00351>
- López-López, O., Cerdán, M., González-Siso, M., 2013. Hot Spring Metagenomics. *Life* 3, 308–320. <https://doi.org/10.3390/life3020308>
- Maaloe, S., Wyllie, P.J., 1975. Water content of a granite magma deduced from the sequence of crystallization determined experimentally with water-undersaturated conditions. *Contr. Mineral. and Petrol.* 52, 175–191. <https://doi.org/10.1007/BF00457293>
- Mahlstedt, N., Horsfield, B., Weniger, P., Misch, D., Shi, X., Noah, M., Boreham, C., 2022. Molecular hydrogen from organic sources in geological systems. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 105, 104704. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104704>
- Makris, J., Ginzburg, A., 1987. The Afar Depression: transition between continental rifting and sea-floor spreading. *Tectonophysics* 141, 199–214. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(87\)90186-7](https://doi.org/10.1016/0040-1951(87)90186-7)
- Malvoisin, B., Brunet, F., 2023. Barren ground depressions, natural H₂ and orogenic gold deposits: Spatial link and geochemical model. *Science of The Total Environment* 856, 158969. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158969>

- Manatschal, G., Sauter, D., Karpoff, A.M., Masini, E., Mohn, G., Lagabriele, Y., 2011. The Chenaillet Ophiolite in the French/Italian Alps: An ancient analogue for an Oceanic Core Complex? *Lithos* 124, 169–184. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.10.017>
- Marín-Paredes, R., Tapia-Torres, Y., Martínez-Romero, E., Quesada, M., Servín-Garcidueñas, L.E., 2021. Metagenome Assembly and Metagenome-Assembled Genome of “*Candidatus Aramenus sulfurataquae*” from Thermal Sediments from the Los Azufres Volcanic Complex. *Microbiol Resour Announc* 10, e00379-21. <https://doi.org/10.1128/MRA.00379-21>
- Marks, N., Schiffman, P., Zierenberg, R.A., 2011. High-grade contact metamorphism in the Reykjanes geothermal system: Implications for fluid-rock interactions at mid-oceanic ridge spreading centers: REYKJANES CONTACT METAMORPHISM. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 12, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011GC003569>
- Marty, B., Pik, R., Gezahegn, Y., 1996. Helium isotopic variations in Ethiopian plume lavas: nature of magmatic sources and limit on lower mantle contribution. *Earth and Planetary Science Letters* 144, 223–237. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00158-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00158-6)
- Mathu, E.M., Davies, T.C., 1996. Geology and the environment in Kenya. *Journal of African Earth Sciences* 23, 511–539. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(97\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(97)00016-X)
- McClusky, S., Reilinger, R., Ogubazghi, G., Amleson, A., Healeb, B., Vernant, P., Sholan, J., Fisseha, S., Asfaw, L., Bendick, R., Kogan, L., 2010. Kinematics of the southern Red Sea-Afar Triple Junction and implications for plate dynamics. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GL041127>
- McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 856–875. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>
- Ménez, B., 2020. Abiotic Hydrogen and Methane: Fuels for Life. *Elements* 16, 39–46. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.39>
- Mengesha, T., Tadiwos, C., Workineh, H., Kebede, W., Nigussie, T., 1996. Geological Map of Ethiopia.
- Mével, C., 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geoscience* 335, 825–852. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>
- Mibei, G., Bali, E., Geirsson, H., Guðfinnsson, G.H., Harðarson, B.S., Franzson, H., 2021. Partial melt generation and evolution of magma reservoir conditions at the Paka volcanic complex in Kenya: Constraints from geochemistry, petrology and geophysics. *Lithos* 400–401, 106385. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106385>
- Mibei, G., Harðarson, B.S., Franzson, H., Bali, E., Geirsson, H., Guðfinnsson, G.H., Lichoro, C., Lagat, J., 2022. Reservoir characterization of the Paka geothermal system in Kenya: Insights from borehole PK-01. *Geothermics* 98, 102293. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102293>
- Milkov, A.V., 2022. Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration. *Earth-Science Reviews* 230, 104063. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104063>
- Miller, H.M., Mayhew, L.E., Ellison, E.T., Kelemen, P., Kubo, M., Templeton, A.S., 2017. Low temperature hydrogen production during experimental hydration of partially-serpentinized dunite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 209, 161–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.022>
- Minissale, A., 1991. The Larderello geothermal field: a review. *Earth-Science Reviews* 31, 133–151. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(91\)90018-B](https://doi.org/10.1016/0012-8252(91)90018-B)
- Minissale, A., Corti, G., Tassi, F., Darrah, T.H., Vaselli, O., Montanari, D., Montegrossi, G., Yirgu, G., Selmo, E., Teclu, A., 2017. Geothermal potential and origin of natural thermal fluids in the northern Lake Abaya area, Main Ethiopian Rift, East Africa. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 336, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.01.012>

- Mlynarski, M., Zlotnicki, J., 2001. Fluid circulation in the active emerged Asal rift (east Africa, Djibouti) inferred from self-potential and Telluric–Telluric prospecting. *Tectonophysics* 339, 455–472. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00127-5](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00127-5)
- Mohr, P., 1992. Nature of the crust beneath magmatically active continental rifts 16.
- Mohr, P., 1983. Ethiopian flood basalt province. *Nature* 303, 577–584. <https://doi.org/10.1038/303577a0>
- Mohr, P.A., 1970. The Afar Triple Junction and sea-floor spreading. *J. Geophys. Res.* 75, 7340–7352. <https://doi.org/10.1029/JB075i035p07340>
- Mohr, P.A., 1967. Major Volcano–Tectonic Lineament in the Ethiopian Rift System. *Nature* 213, 664–665. <https://doi.org/10.1038/213664a0>
- Moore, E.M., 1982. origin and emplacement of ophiolites. *Rev. Geophys.* 20, 735. <https://doi.org/10.1029/RG020i004p00735>
- Moretti, I., 2019. H₂: energy vector or source? 3.
- Moretti, I., Brouilly, E., Loiseau, K., Prinzhofer, A., Deville, E., 2021a. Hydrogen Emanations in Intracratonic Areas: New Guide Lines for Early Exploration Basin Screening. *Geosciences* 11, 145. <https://doi.org/10.3390/geosciences11030145>
- Moretti, I., Colletta, B., 1987. Spatial and temporal evolution of the Suez rift subsidence. *Journal of Geodynamics* 7, 151–168. [https://doi.org/10.1016/0264-3707\(87\)90069-X](https://doi.org/10.1016/0264-3707(87)90069-X)
- Moretti, I., Geymond, U., Pasquet, G., Aymar, L., Rabaute, A., 2022. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 35588–35607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>
- Moretti, I., Prinzhofer, A., Françolin, J., Pacheco, C., Rosanne, M., Rupin, F., Mertens, J., 2021b. Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 3615–3628. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>
- Moretti, I., Webber, M.E., 2021. Natural hydrogen: a geological curiosity or the primary energy source for a low-carbon future? 6.
- Myagkiy, A., Brunet, F., Popov, C., Krüger, R., Guimarães, H., Sousa, R.S., Charlet, L., Moretti, I., 2020. H₂ dynamics in the soil of a H₂-emitting zone (São Francisco Basin, Brazil): Microbial uptake quantification and reactive transport modelling. *Applied Geochemistry* 112, 104474. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104474>
- Neal, C., Stanger, G., 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth and Planetary Science Letters* 66, 315–320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9)
- Ningsih, F., Yokota, A., Sakai, Y., Nanatani, K., Yabe, S., Oetari, A., Sjamsuridzal, W., 2019. Gandjariella thermophila gen. nov., sp. nov., a new member of the family Pseudonocardiaceae, isolated from forest soil in a geothermal area. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 69, 3080–3086. <https://doi.org/10.1099/ijsem.0.003594>
- Noël, J., Godard, M., Olliot, E., Martinez, I., Williams, M., Boudier, F., Rodriguez, O., Chaduteau, C., Escario, S., Gouze, P., 2018. Evidence of polygenetic carbon trapping in the Oman Ophiolite: Petro-structural, geochemical, and carbon and oxygen isotope study of the Wadi Dima harzburgite-hosted carbonates (Wadi Tayin massif, Sultanate of Oman). *Lithos* 323, 218–237. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.08.020>
- Nonn, C., Leroy, S., Khanbari, K., Ahmed, A., 2017. Tectono-sedimentary evolution of the eastern Gulf of Aden conjugate passive margins: Narrowness and asymmetry in oblique rifting context. *Tectonophysics* 721, 322–348. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2017.09.024>
- Nonn, C., Leroy, S., Lescanne, M., Castilla, R., 2019. Central Gulf of Aden conjugate margins (Yemen–Somalia): Tectono-sedimentary and magmatism evolution in hybrid-type margins. *Marine and Petroleum Geology* 105, 100–123. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.053>
- Omenda, P.A., 2009. THE GEOTHERMAL ACTIVITY OF THE EAST AFRICAN RIFT. UNU-GTP 12.

- Omenda, P.A., 1998. The geology and structural controls of the Olkaria geothermal system, Kenya. *Geothermics* 27, 55–74. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(97\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(97)00028-X)
- Oskarsson, N., 1984. Monitoring of fumarole discharge during the 1975–1982 rifting in Krafla volcanic center, north Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 22, 97–121. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(84\)90036-2](https://doi.org/10.1016/0377-0273(84)90036-2)
- Otieno, V., Kubai, R., 2013. BOREHOLE GEOLOGY AND HYDROTHERMAL MINERALISATION OF WELL OW-37A, OLKARIA EAST GEOTHERMAL FIELD, KENYA. UNU-GTP 49.
- Pan, M., Sjöberg, L.E., Asfaw, L.M., Asenjo, E., Alemu, A., Hunegnaw, A., 2002. An analysis of the Ethiopian Rift Valley GPS campaigns in 1994 and 1999. *Journal of Geodynamics* 33, 333–343. [https://doi.org/10.1016/S0264-3707\(01\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0264-3707(01)00076-X)
- Panosyan, H., Margaryan, A., Birkeland, N.-K., 2020. Geothermal springs in Armenia and Nagorno-Karabakh: potential sources of hydrolase-producing thermophilic bacilli. *Extremophiles* 24, 519–536. <https://doi.org/10.1007/s00792-020-01173-1>
- Parnell-Turner, R., Briais, A., LeVay, L.J., 395C scientists, 2022. Expedition 395C Preliminary Report: Reykjanes Mantle Convection and Climate: Crustal Objectives, International Ocean Discovery Program Preliminary Report. International Ocean Discovery Program. <https://doi.org/10.14379/iodp.pr.395C.2022>
- Pasquet, G., Combaudon, V., Moretti, I., 2022. Génération d'hydrogène par les jeunes croûtes océaniques : les cas de l'Islande et de la zone de l'Afar. *Hydrogène et gaz rares Géologues*, 74–78.
- Pasquet, G., Houssein Hassan, R., Sissmann, O., Varet, J., Moretti, I., 2021. An Attempt to Study Natural H₂ Resources across an Oceanic Ridge Penetrating a Continent: The Asal–Ghoubbet Rift (Republic of Djibouti). *Geosciences* 12, 16. <https://doi.org/10.3390/geosciences12010016>
- Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J., Rupin, F., 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 5676–5685. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>
- Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C.S., Diallo, A.B., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 19315–19326. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>
- Purcell, P.G., 2018. Re-imagining and re-imaging the development of the East African Rift. *Petroleum Geoscience* 24, 21–40. <https://doi.org/10.1144/petgeo2017-036>
- Pürschel, M., Gloaguen, R., Stadler, S., 2013. Geothermal activities in the Main Ethiopian Rift: Hydrogeochemical characterization of geothermal waters and geothermometry applications (Dofan-Fantale, Gergede-Sodere, Aluto-Langano). *Geothermics* 47, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.01.001>
- Reed, M.H., Palandri, J., 2008. Hydrogen Produced by Reduction of H₂O in Rock Reaction: Peridotite vs Basalt, in: AIP Conference Proceedings. Presented at the 2007, AIP, Sendai (Japan), pp. 100–104. <https://doi.org/10.1063/1.2896951>
- Rychert, C.A., Hammond, J.O.S., Harmon, N., Michael Kendall, J., Keir, D., Ebinger, C., Bastow, I.D., Ayele, A., Belachew, M., Stuart, G., 2012. Volcanism in the Afar Rift sustained by decompression melting with minimal plume influence. *Nature Geosci* 5, 406–409. <https://doi.org/10.1038/ngeo1455>
- Saemundsson, K., 1979. Outline of the geology of Iceland. *Jökull* 29, 7–28.
- Sanjuan, B., Michard, G., Michard, A., 1990. Origine des substances dissoutes dans les eaux des sources thermales et des forages de la région Asal-Ghoubbet (République de Djibouti). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 43, 333–352. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(90\)90060-S](https://doi.org/10.1016/0377-0273(90)90060-S)
- Sano, Y., Urabe, A., Wakita, H., Chiba, H., Sakai, H., 1985. Chemical and isotopic compositions of gases in geothermal fluids in Iceland. *Geochemical Journal* 19, 14.

- Sano, Y., Urabe, A., Wakita, H., Wushiki, H., 1993. Origin of hydrogen-nitrogen gas seeps, Oman. *Applied Geochemistry* 8, 1–8. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(93\)90053-J](https://doi.org/10.1016/0883-2927(93)90053-J)
- Saria, E., Calais, E., Altamimi, Z., Willis, P., Farah, H., 2013. A new velocity field for Africa from combined GPS and DORIS space geodetic Solutions: Contribution to the definition of the African reference frame (AFREF): AN AFRICAN GEODETIC REFERENCE FRAME. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 118, 1677–1697. <https://doi.org/10.1002/jgrb.50137>
- 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. *J. Geophys. Res.* 91, 12315–12326. <https://doi.org/10.1029/JB091iB12p12315>
- Schumacher, D., 1996. Hydrocarbon-Induced Alteration of Soils and Sediments, in: Schumacher, D., Abrams, M.A. (Eds.), *Hydrocarbon Migration and Its Near-Surface Expression*. American Association of Petroleum Geologists, p. 0. <https://doi.org/10.1306/M66606C6>
- Seewald, J.S., Seyfried, W.E., 1990. The effect of temperature on metal mobility in seafloor hydrothermal systems: constraints from basalt alteration experiments. *Earth and Planetary Science Letters* 101, 388–403. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90168-W](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90168-W)
- Seyfried, W.E., Bischoff, J.L., 1981. Experimental seawater-basalt interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 135–147. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90157-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90157-5)
- Seyfried, W.E., Ding, K., 2013. Phase Equilibria in Seafloor Hydrothermal Systems: a Review of the Role of Redox, Temperature, Ph and Dissolved Cl on the Chemistry of Hot Spring Fluids at Mid-Ocean Ridges, in: Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), *Geophysical Monograph Series*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 248–272. <https://doi.org/10.1029/GM091p0248>
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Fu, Q., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200°C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872–3886. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.05.015>
- Sherwood Lollar, B., Frape, S.K., Weise, S.M., Fritz, P., Macko, S.A., Welhan, J.A., 1993. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 5087–5097. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90610-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90610-9)
- Sigvaldason, G.E., 1966. Chemistry of thermal waters and gases in Iceland. *Bull Volcanol* 29, 589–604. <https://doi.org/10.1007/BF02597180>
- Sissmann, O., Brunet, F., Martinez, I., Guyot, F., Verlaquet, A., Pinquier, Y., Daval, D., 2014. Enhanced Olivine Carbonation within a Basalt as Compared to Single-Phase Experiments: Reevaluating the Potential of CO₂ Mineral Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 48, 5512–5519. <https://doi.org/10.1021/es405508a>
- Smith, D.K., Cann, J.R., 1993. Building the crust at the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 365, 707–715. <https://doi.org/10.1038/365707a0>
- Smith, N.J.P., Shepherd, T.J., Styles, M.T., Williams, G.M., 2005. Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. *Petroleum Geology Conference series* 6, 349–358. <https://doi.org/10.1144/0060349>
- Smrhova, T., Jani, K., Pajer, P., Kapinusova, G., Vylita, T., Suman, J., Strejcek, M., Uhlik, O., 2022. Prokaryotes of renowned Karlovy Vary (Carlsbad) thermal springs: phylogenetic and cultivation analysis. *Environmental Microbiome* 17, 48. <https://doi.org/10.1186/s40793-022-00440-2>
- Sparks, R.S.J., 2003. Dynamics of magma degassing. *SP* 213, 5–22. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.213.01.02>
- Stab, M., Bellahsen, N., Pik, R., Quidelleur, X., Ayalew, D., Leroy, S., 2016. Modes of rifting in magma-rich settings: Tectono-magmatic evolution of Central Afar: Modes of Rifting in Magma-Rich Settings. *Tectonics* 35, 2–38. <https://doi.org/10.1002/2015TC003893>

- Stakes, D.S., O'Neil, J.R., 1982. Mineralogy and stable isotope geochemistry of hydrothermally altered oceanic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 57, 285–304.
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(82\)90151-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(82)90151-0)
- Stamps, D.S., Calais, E., Saria, E., Hartnady, C., Nocquet, J.-M., Ebinger, C.J., Fernandes, R.M., 2008. A kinematic model for the East African Rift. *Geophys. Res. Lett.* 35, L05304.
<https://doi.org/10.1029/2007GL032781>
- Stefánsson, A., 2017. Gas chemistry of Icelandic thermal fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 346, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.04.002>
- Steudel, A., Kleeberg, R., Koch, C.B., Friedrich, F., Emmerich, K., 2016. Thermal behavior of chlorites of the clinocllore-chamosite solid solution series: Oxidation of structural iron, hydrogen release and dehydroxylation. *Applied Clay Science* 132–133, 626–634.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.013>
- Stevens, T.O., McKinley, J.P., 2000. Abiotic Controls on H₂ Production from Basalt–Water Reactions and Implications for Aquifer Biogeochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 34, 826–831.
<https://doi.org/10.1021/es990583g>
- Stevens, T.O., McKinley, J.P., 1995. Lithoautotrophic Microbia, Ecosystems in Deep Basalt Aquifers. *Science* 270, 6.
- Stieltjes, L., Joron, J.L., Treuil, M., Varet, J., 1976. Le rift d'Asal, segment de dorsale émerge; discussion pétrologique et géochimique. *Bulletin de la Société Géologique de France* S7-XVIII, 851–862. <https://doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XVIII.4.851>
- Sugisaki, R., Ido, M., Takeda, H., Isobe, Y., Hayashi, Y., Nakamura, N., Satake, H., Mizutani, Y., 1983. Origin of Hydrogen and Carbon Dioxide in Fault Gases and Its Relation to Fault Activity. *The Journal of Geology* 91, 239–258. <https://doi.org/10.1086/628769>
- Sun, H., Nelson, M., Chen, F., Husch, J., 2009. Soil mineral structural water loss during loss on ignition analyses. *Can. J. Soil. Sci.* 89, 603–610. <https://doi.org/10.4141/CJSS09007>
- Survey of Kenya, 1962. Kenya Geological Map.
- Tadesse, A.Z., Ayalew, D., Pik, R., Yirgu, G., Fontijn, K., 2019. Magmatic evolution of the Boku Volcanic Complex, Main Ethiopian Rift. *Journal of African Earth Sciences* 149, 109–130.
<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.08.003>
- Tapponier, P., Varet, J., 1974. La zone de Mak'arrasou en Afar : un équivalent émergé des "failles transformantes" océaniques. *C.R. Acad. Sci.* 317–329.
- Tazieff, H., Varet, J., Barberi, F., Giglia, G., 1972. Tectonic Significance of the Afar (or Danakil) Depression. *Nature* 235, 144–147. <https://doi.org/10.1038/235144a0>
- Teklemariam, M., 2006. GEOTHERMAL EXPLORATION AND DEVELOPMENT IN ETHIOPIA 48.
- Tivey, M.K., Humphris, S.E., Thompson, G., Hannington, M.D., Rona, P.A., 1995. Deducing patterns of fluid flow and mixing within the TAG active hydrothermal mound using mineralogical and geochemical data. *J. Geophys. Res.* 100, 12527–12555. <https://doi.org/10.1029/95JB00610>
- Truche, L., McCollom, T.M., Martinez, I., 2020. Hydrogen and Abiotic Hydrocarbons: Molecules that Change the World. *Elements* 16, 13–18. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.13>
- Turk, J., Haizlip, J., Mohamed, J., Mann, M., Letvin, A., 2019. A Comparison of Alteration Mineralogy and Measured Temperatures from Three Exploration Wells in The Fiale Caldera, Djibouti. *GRC Transactions* 43, 11.
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., Prinzhofer, A., 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 223, 437–461.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.12.018>
- Varet, J., 2018. *Geology of Afar (East Africa)*, Regional Geology Reviews. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60865-5>
- Varet, J., 2014. Asal-Fialé geothermal field (Djibouti republic): A new interpretation for a geothermal reservoir in an actively spreading rift segment 9.

- Varet, J., 1978. Carte géologique de l'Afar central et méridional (Éthiopie et T.F.A.I.) =: Geological map of central and southern Afar (Ethiopia and F.T.A.I.).
- Varet, J., Birba, E., 2018. Tulu Moye Geothermal Project (Oromia, Ethiopia) 15.
- Von Damm, K.L., Lilley, M.D., Iii, W.C.S., Brockington, M., Bray, A.M., O'Grady, K.M., Olson, E., Graham, A., Proskurowski, G., 2003. Extraordinary phase separation and segregation in vent fluids from the southern East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters* 14.
- Wang, Jiajun, Wang, Jianan, Feng, L., Lin, T., 2015. Fluid mixing in droplet-based microfluidics with a serpentine microchannel. *RSC Adv.* 5, 104138–104144. <https://doi.org/10.1039/C5RA21181F>
- Wetzel, L.R., Shock, E.L., 2000. Distinguishing ultramafic-from basalt-hosted submarine hydrothermal systems by comparing calculated vent fluid compositions. *J. Geophys. Res.* 105, 8319–8340. <https://doi.org/10.1029/1999JB900382>
- White, R.S., 1997. Rift–plume interaction in the North Atlantic. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 355, 319–339. <https://doi.org/10.1098/rsta.1997.0011>
- White, R.S., Bown, J.W., Smallwood, J.R., 1995. The temperature of the Iceland plume and origin of outward-propagating V-shaped ridges. *JGS* 152, 1039–1045. <https://doi.org/10.1144/GSL.JGS.1995.152.01.26>
- Worman, S.L., Pratson, L.F., Karson, J.A., Schlesinger, W.H., 2020. Abiotic hydrogen (H₂) sources and sinks near the Mid-Ocean Ridge (MOR) with implications for the seafloor biosphere. *Proc Natl Acad Sci USA* 117, 13283–13293. <https://doi.org/10.1073/pnas.2002619117>
- Zan, L., Gianelli, G., Troisi, C., Haga, A.O., 1990. Geothermal exploration in the Republic of Djibouti: Thermal and geological data of the Hanle and Asal areas. *Geothermics* 561–582.
- Zgonnik, V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* 203, 103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>
- Zgonnik, 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). *Prog. in Earth and Planet. Sci.* 2, 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>

ANNEXES

Annexe 1 – Champ géothermal de Larderello

Leila, M., Lévy, D., Battani, A., Piccardi, L., Šegvić, B., Badurina, L., Pasquet, G., Combaudon, V., Moretti, I., 2021. Origin of continuous hydrogen flux in gas manifestations at the Larderello geothermal field, Central Italy. *Chemical Geology* 585, 120564. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120564>



Origin of continuous hydrogen flux in gas manifestations at the Larderello geothermal field, Central Italy

Mahmoud Leila^{a,b,*}, Dan Lévy^a, Anne Battani^a, Luigi Piccardi^c, Branimir Šegvić^d,
Luka Badurina^d, Gabriel Pasquet^a, Valentine Combaudon^a, Isabelle Moretti^a

^a Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, Université de Pau et des pays de l'Adour, France

^b Geology Department, Faculty of Science, Mansoura University, Egypt

^c Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Firenze, Italy

^d Texas Tech University, Department of Geosciences, USA

ARTICLE INFO

Editor: Dr Christian France-Lanord

Keywords:

Natural hydrogen
Abiotic methane
Larderello geothermal field
Ligurian ophiolite
Isotope geothermometers
Serpentinization

ABSTRACT

The back arc extensional area of Tuscany is characterized by anomalously high heat flow as a result of lithospheric thinning facilitated by locally intruded granite, which ultimately led to the occurrence of numerous fumaroles and other manifestations of geothermal activity. The present study builds up on molecular and isotopic geochemical analyses of fumarolic gases discharging near Larderello geothermal field in order to report on their origin and generation mechanisms. The fumarole gases are rich in CO₂ (15.65–92.5 vol%), poor in CH₄ (0.08–3.70 vol%) and highly-depleted in C₂₊ (< 0.1 vol%) whereas H₂ content is rather constant (~4.5 vol%). The δ¹³C_{CH4} (from −16.7 to −29.5‰VPDB) and δD_{CH4} (from −155 to −185.6‰SMOW) suggest an abiotic origin of methane. The heavy δ¹³C_{CO2} values (>−4.2‰VPDB) reflect thermo-metamorphic of CO₂, however magmatic-volcanic contribution cannot be ruled out.

This work tests various hypotheses of the origin of H₂: the intruded granite, the ophiolite and/or a deeper source. Petrographic and electron microbeam investigations performed on the Ligurian ophiolite and plutonic granite, which outcrops in the vicinity of the study area, revealed serpentinization of ophiolite (in contact with geothermal fluids at 200 °C) as the most probable source of the measured H₂. Hydrogen that forms deeper, potentially near or within the granitic intrusion, at higher temperatures, is likely consumed to form abiotic methane.

1. Introduction

Generation of natural hydrogen has been in focus of multiple studies due to its implications in understanding the deep subsurface ecosystems (Lin et al., 2005; Klein et al., 2015, 2019) and synthesis of abiotic hydrocarbons (McCullom et al., 2016; Etiope, 2017; Klein et al., 2019). Further on, natural hydrogen presents a promising CO₂-free fuel and recent studies have proven a renewability of abiogenic hydrogen (McCullom and Bach, 2009; Bachaud et al., 2021; Arrouvel and Prinzhofer, 2021). Geological processes controlling genesis and preservation of hydrogen in natural systems have heretofore been poorly constrained with most of proven accumulations (e.g. Mali, USA, Australia) being discovered by pure accident (Coveney et al., 1987; Prinzhofer et al., 2018). Hydrogen generation is commonly coupled by a rapid (microorganism) consumption (Myagkiy et al., 2020) thus making

the elevated concentrations of natural hydrogen relatively rare (Hoehler et al., 1998).

Redox water-rock and H₂S-rock reactions as well as water radiolysis in crustal rocks enriched in radioelements are the most common mechanisms for geologic H₂ generation (McCullom and Bach, 2009; Warr et al., 2019; Arrouvel and Prinzhofer, 2021; Moretti et al., 2021a, 2021b and reference therein); however, its primordial occurrence in the Earth core and mantle was also proposed (Larin, 1993; Zgonnik, 2020). In the redox reactions, H₂O and H₂S often interacts with ferrous iron to form oxidized mineral phases (e.g. magnetite, hematite and pyrite) coupled with liberation of molecular hydrogen (Arrouvel and Prinzhofer, 2021). These processes generate natural hydrogen in a wide variety of geologic environments such as mid oceanic ridge (Welhan and Craig, 1979; Holloway and O'Day, 2000; Charlou et al., 2002; Stefánsson and Arnórsson, 2002), onshore ophiolite (McCullom and Bach, 2009;

* Corresponding author at: Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs, Université de Pau et des pays de l'Adour, France.
E-mail address: mahmoud_lotfy@mans.edu.eg (M. Leila).

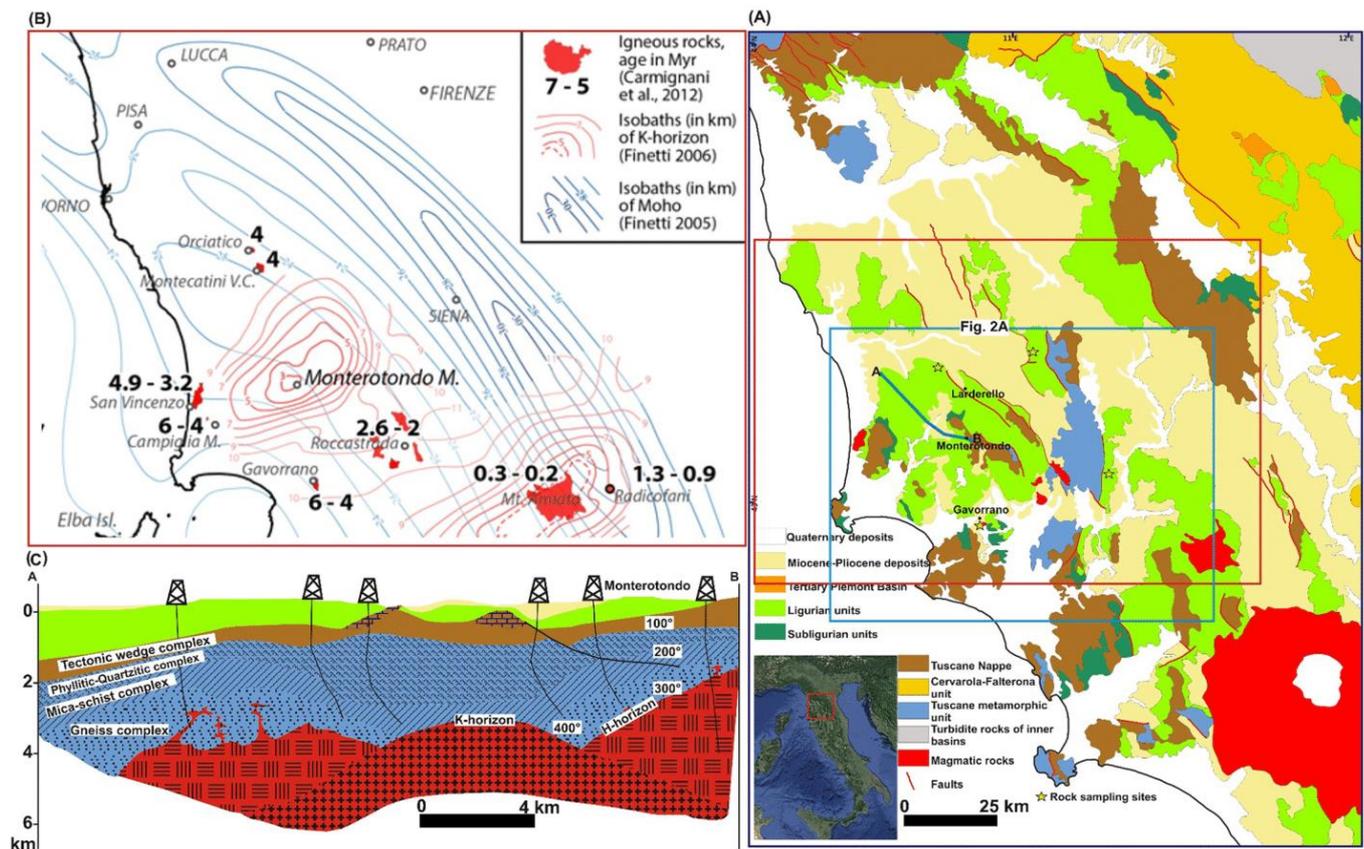


Fig. 1. A) Schematic geologic map of the northern central Italy illustrating the location of the sampling sites; B) Contour map shows the isobaths of K-horizon and Moho discontinuity in the Tuscany region (Finetti, 2005, 2006; Carmignani et al., 2012); C) Geological profile (see A-B trace in Fig. 1A for the location) illustrating the structural-stratigraphic framework as well as the thermal gradient of the Larderello geothermal field (Bertini et al., 2006).

Vacquand et al., 2018) and intracratonic sedimentary basins developed on top of Precambrian crust (Guélard et al., 2019; Prinzhofner et al., 2019; Moretti et al., 2021a, 2021b). However, uncertainties still exist when it comes to factors controlling reaction paths and, hence the type and quantity of produced gaseous phases (e.g. McCollom and Bach, 2009; Klein et al., 2013).

H₂-rich fluids (>10 vol%) are commonly found in fumarolic gases discharging in high-temperature volcanic-hydrothermal systems (>150 °C) (e.g. Arnason and Sigurgeirsson, 1968; Kiyosu, 1983; Taran et al., 2010). In central Italy, the peri-Tyrrhenian region comprises medium-to-high enthalpy volcanic-hydrothermal systems with minimal reservoir temperatures of 150 °C (Bertrami et al., 1984; Duchi et al., 1986; Minissale et al., 1997). Except in Larderello where steam contains significant concentration of H₂ (>2 vol%), gas discharges in other areas of the peri-Tyrrhenian volcanic-geothermal region are normally depleted in H₂ relative to CO₂ and CH₄ (e.g. D'Amore and Truesdell, 1984; Duchi et al., 1992; Minissale et al., 2000; Chiodini et al., 2007; Tassi et al., 2012). The Larderello geothermal field hosts a peculiar heat-flow anomaly related to Plio-Quaternary volcanism and granitic intrusion, and is therefore an exceptional geothermal area with supercritical fluids generating electricity for almost one century (Peccerillo and Manetti, 1985; Royden et al., 1987; Boccaletti and Sani, 1998; Batini et al., 2003; Romagnoli et al., 2010; Bellani et al., 2005).

Various mechanisms can contribute to H₂ generation in study area: (1) redox reactions within ophiolitic and granitic rocks (2) water radiolysis in association with the intruded granite (3) occurrences of mantle derived fluids, (4) a combination of all these processes. The present study aims to determine major generation mechanism(s) of hydrogen and hence to understand factors controlling reaction paths and extent of gas production. Fumaroles and gas manifestations in the vicinity of

Larderello geothermal field were closely monitored especially those sites containing H₂ in their seeps. The gas emanated from these sites was monitored throughout a day and its isotopic compositions were investigated to infer on the origin of associated H₂. We furthermore sampled granite and ophiolitic outcrops in the vicinity of gas seeps to assess their capability for H₂ generation.

2. Geologic setting

The Larderello geothermal field lies in the orogenic belt of the northern Apennines (Fig. 1A) where compressional deformations resulting from the Cretaceous-Miocene collision were overprinted by Late Miocene-Quaternary post-collisional magmatism and back-arc extension (Boccaletti and Guazzone, 1974; Peccerillo and Manetti, 1985; Royden et al., 1987). In turn, Miocene NW-SE tectonic basins developed in association with crustal thinning (from 30 km to 20 west of the Elba Island) and emplacement of shallow-level magmatic intrusions producing thermal anomalies in the Apennine crust (geothermal gradient from 100 to 300 °C/km) (Fig. 1B, C; Serri, 1990; Baldi et al., 1995; Boccaletti and Sani, 1998; Minissale et al., 2000; Bellani et al., 2005). The extensional tectonics with uprising of the asthenosphere results in a relatively shallow depth of Mohorovičić discontinuity (22–25 km) below the study area (Fig. 1B; Finetti, 2005; Gianelli, 2008). The polyphase tectonic evolution of northern Apennines not only controlled its geographic landscape (Fig. 1A), but also the subsurface stratigraphy (Fig. 1C). Seismic data have illustrated several tectono-stratigraphic units in the subsurface of Tuscany: 1) post-orogenic, neo-autochthonous Miocene-Quaternary complex; 2) syn-orogenic, allochthonous Ligurian complex which consists Jurassic ophiolite, Jurassic-Cretaceous sedimentary cover and Cretaceous-Oligocene



Fig. 2. A) Location map of the gas sampling sites in the vicinity of the Larderello geothermal field (see location in Fig. 1A); B) A map illustrating the location of the fumaroles in Monterotondo area associated with significant H₂ concentrations; C, D, E) Field photographs of Monterotondo fumaroles.

Table 1

Outlet temperature and molecular composition (air corrected vol%) of the Monterotondo gas seeps.

Site	T (°C)	C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	NC ₅	C ₆₊	N ₂	CO ₂	H ₂	Ar
Site 2	97	2.34	0.006	0	0	0	0	0.006	4.16	88.62	4.55	0.039
Site 4	92	2.23	0.008	0	0	0	0	0.015	2.53	92.51	2.54	0.151
Site 5	98	3.70	0	0	0	0	0	0	17.75	78.68	0.21	0.34
Site 6	99	0.51	0	0	0	0	0	0	83.73	15.65	1.65	1.53
Site 7	97.4	0.18	0	0	0	0	0	0	49.50	51.09	0.54	1.32
Site 8	98	0.08	0	0	0	0	0	0	59.98	41.47	0.84	2.37

turbidites (sub-Ligurian complex); 3) the Tuscan Nappe comprising the carbonate-evaporite succession of the Triassic-Neogene as well as the Paleozoic-Triassic tectonic wedge complex (Paleozoic metamorphic rocks and Triassic metasiliciclastics and carbonates); 4) crystalline basement represented by Precambrian and Paleozoic metamorphic complexes (gneiss, mica-schist and phyllite) as well as Plio-Quaternary intrusive magmatic bodies. Emplacement of Plio-Quaternary magma within metamorphic units of the Tuscan Nappe (Fig. 1C) developed HT-LP contact aureoles associated with the circulating hydrothermal fluids (Carella et al., 2000; Gianelli and Ruggieri, 2002). Seismic reflection profiles highlight two prominent seismic reflectors (K-horizon and H-horizon) coinciding with the upper boundary of Pliocene and

Quaternary intrusive magmatic bodies (Fig. 1C). These horizons include high-reflectivity bright spots likely correlating with the trapped supercritical fluids at isotherms between 450 °C and 500 °C (Liotta and Ranalli, 1999; Gianelli and Ruggieri, 2002; Batini et al., 2003; Romagnoli et al., 2010).

In the Larderello geothermal area, two extensive geothermal systems exist. The shallow system (~0.7–1.0 km depth) is hosted in the Mesozoic evaporite-carbonate rocks with temperatures ranging from 150 °C to 260 °C. The deep geothermal system (~2.5–4.0 km depth) is associated with the Paleozoic metamorphic succession and Neogene granitoids with temperatures exceeding 300 °C (Minissale et al., 1997, 2000; Batini et al., 2003; Romagnoli et al., 2010). The evolution of the Larderello

Table 2

Monitoring the compositional gas variation in the two selected sites (site 1 and 3) throughout the day.

Site	Time	C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	NC ₅	C ₆₊	N ₂	CO ₂	H ₂	Ar
Site 1	9:15 h	2.00	0.006	0	0	0	0	0.006	6.88	87.52	3.29	0.04
	10:00 h	1.98	0.006	0.002	0	0	0.001	0.005	2.25	91.74	3.86	0.01
	14:00 h	2.16	0.006	0.002	0	0	0.004	0.038	5.6	87.92	4.01	0.07
	15:00 h	2.01	0.006	0.002	0	0	0	0.007	4.79	89.35	3.69	0.11
	16:15 h	2.03	0.006	0.002	0	0.001	0	0.004	1.75	92.11	3.90	0.03
	Average	2.03	0.006	0.002	0	0	0.001	0.012	4.25	89.72	3.75	0.05
Site 3	11:30 h	1.71	0.005	0.001	0	0	0.002	0.020	1.70	93.30	3.19	0.05
	12:30 h	2.27	0.005	0	0	0	0.020	0.178	6.88	87.48	3.17	0.11
	14:15 h	1.73	0.006	0.001	0	0.001	0	0.007	3.88	90.99	3.29	0.07
	15:00 h	1.78	0.006	0.001	0	0	0	0.006	0.99	93.76	3.37	0.06
	16:15 h	1.74	0.005	0.001	0	0	0	0.005	1.29	93.38	3.49	0.07
	Average	1.84	0.005	0.0008	0	0	0.003	0.043	2.94	91.78	3.30	0.07

Table 3Isotope values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ (both reported in ‰VPDB) and $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ (reported in ‰SMOW) in the studied gas manifestations.

Site	$\delta^{13}\text{C}_1$	δDC_1	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	δDH_2	$\delta^{15}\text{N}_2$
Site 1	-22.0	-158.0	-3.1	-527	0.1
Site 2	-21.5	-157.0	-2.4	-529	-0.2
Site 3	-16.7	-155.0	-3.7	-535	-0.1
Site 4	-21.7	-158.0	-3.9	-569	0.1
Site 5	-23.3	-176.1	-3.6	-558	NA
Site 6	-29.56	-185.6	-4.2	-517	NA
Site 7	-27.2	NA	-2.3	NA	NA
Site 8	NA	NA	-3.5	-725.6	NA

Table 4Results of isotope geothermometer based on the isotope equilibrium between $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, $\text{CH}_4\text{-H}_2$ and $\text{H}_2\text{O-H}_2$. The $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ values for Larderello steam (Panichi et al., 1974; Minissale et al., 2000) were utilized in this study.

Site	T _{CO₂-CH₄} (C°)		T _{CH₄-H₂} (C°)		T _{H₂O-H₂} (C°)	
	Bottinga (1969)	Horita (2001)	Bottinga (1969)	Horibe and Craig (1995)	Bottinga (1969)	Horibe and Craig (1995)
Site 1	387	399	224	183	187	194
Site 2	383	395	217	181	185	190
Site 3	540	556	213	174	178	183
Site 4	408	425	175	144	155	164
Site 5	369	382	200	163	160	167
Site 6	275	294	241	209	199	204
Site 7	284	300	NA	NA	NA	NA
Site 8	NA	NA	NA	NA	NA	NA

hydrothermal system was twofold: phase 1 was coeval with the Plio-Quaternary granitic intrusion marked by the circulation of supercritical magmatic and metamorphic fluids and phase 2 which accounts for recent developments defined by percolations of meteoric fluids in the shallow evaporite-carbonate reservoir. This gave rise to mineralized surfaces associated with various discharges of secondary fluids (Minissale et al., 2000; Tassi et al., 2012). The type and composition of discharged fluids vary greatly along the peri-Tyrrhenian region; for example, while H₂ content decreases the content of CO₂ increases as one moves away from Larderello (Minissale et al., 1997, 2000; Tassi et al., 2012). Moreover, discharges associated with ³He-rich fluids are often

correlated with the depth of K-horizon and H-horizon revealing their possible association with mantle-derived fluids (Brogi et al., 2005; Bellani et al., 2004).

3. Sampling and analytical procedures

3.1. Gas sampling

Gas emanations were collected from 16 gas seep sites in the vicinity of Larderello geothermal field during two field trips in July 2020 and January 2021 (Fig. 2A). Occurrence of hydrogen in the gas seeps was monitored in the field using Geotech BiOGAS 5000 which permits in-situ measurements of gas composition. Water vapor and H₂S gas filters were utilized during the measurements. Anomalous hydrogen concentrations were only observed in Monterotondo area where eight gas samples were collected (Fig. 2B). Monterotondo gas seeps discharge along the NE-striking faults which are the regional master structures in the study area and their activity took place during the Pliocene and Quaternary (Bellani et al., 2004; Liotta and Borgi, 2020). The gases were collected in pre-evacuated 20 (milliliter, ml) glass tubes using a silicon funnel attached to a silicon hose (Fig. 2C). In order to monitor the variations in gas flux, gases from two sites (site 1 and site 3) were sampled at various times hourly throughout a day (Fig. 2D, E).

3.2. Gas molecular analysis

The composition of collected gases was obtained using gas chromatographic (GC) measurements carried out in the ISOLAB b.v. laboratories, The Netherlands. The H₂, O₂, Ar, N₂ and methane were measured using an Agilent 6890 N/7890A/7890B GC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipped with a 12 m and 0.32 mm molsieve column (Agilent), a heated injection valve and a thermal conductivity detector (TCD). The hydrocarbon gases and CO₂ measurements were carried out using an Agilent 6890 N/7890A/7890B GC equipped with a 50 m and 0.32 mm Porabond-Q column (Agilent), a heated injection valve, a heated backflush valve (for C₆₊), a TCD detector (for CO₂) and flame ionized detector (FID). Detector responses were calibrated several times a day using a synthetic gas (C₁ - C₆ + CO₂) standard manufactured by the "Scott Specialty Gases Netherlands BV, Breda, The Netherlands" and air was used for the calibration of O₂, N₂ and Ar gases. The detection limits are 1 ppm for hydrocarbons, 400 ppm for H₂ and 100 ppm for CO₂, O₂ and N₂. The results of compositional analyses of Monterotondo gas seeps have been corrected against air contaminations by applying the (N₂/O₂)_{air}, (Ar/O₂)_{air} values of 3.7, 0.048, respectively and the values prior to correction are presented in appendix 1 supplementary materials whereas the air corrected values are shown in Tables 1–2. Moreover, the compositional results of those from the other sites (air corrected values) are listed in Appendix 2.

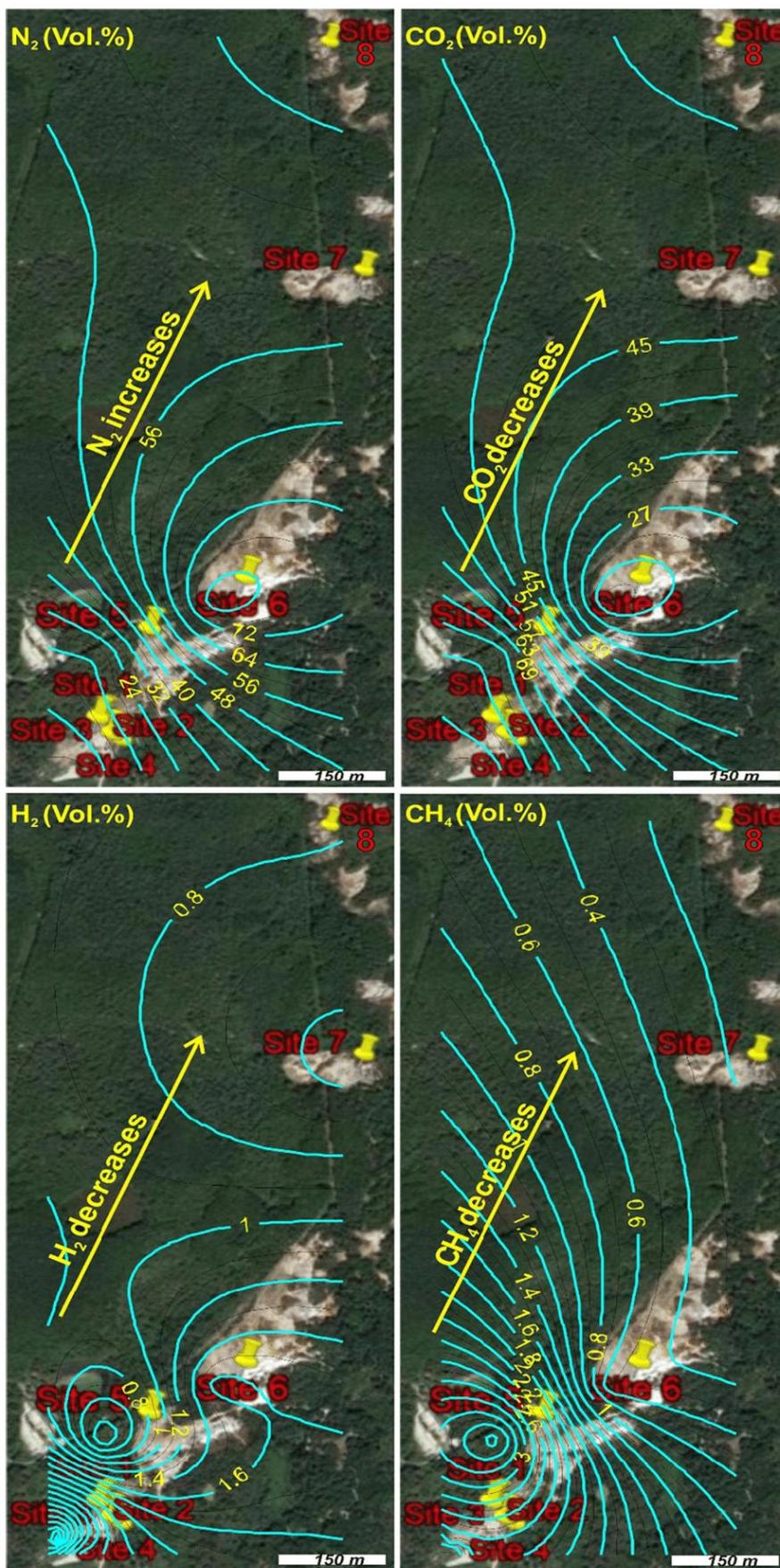


Fig. 3. N₂, CO₂, H₂ and CH₄ (vol%) distribution maps in the studied sites of gas manifestations. Except N₂, the contents of the other gases increase southward.

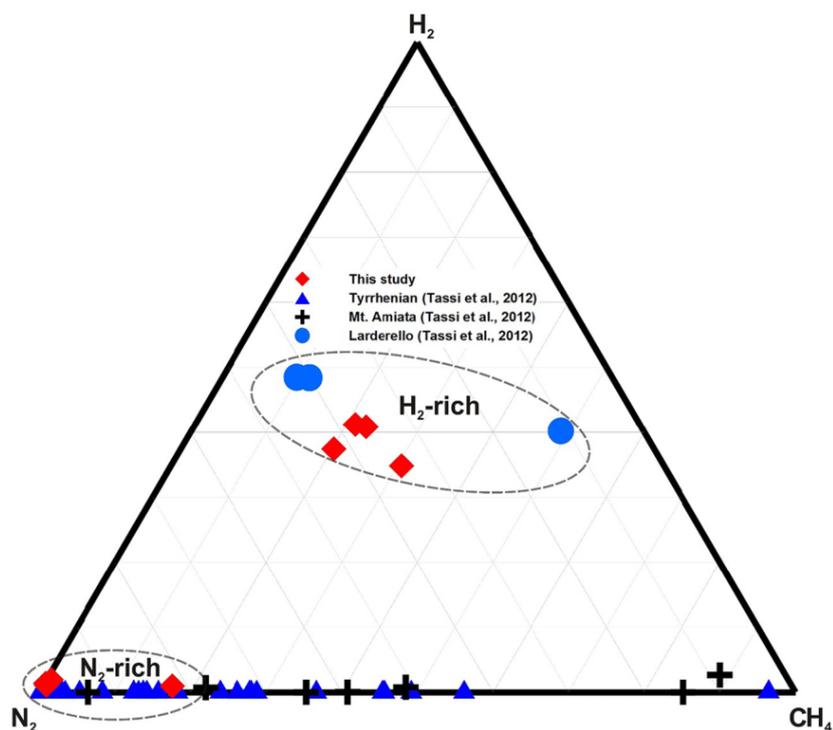


Fig. 4. N₂-H₂-CH₄ ternary diagram illustrating two different gas types (N₂-rich and H₂-rich) discharging in the studied sites.

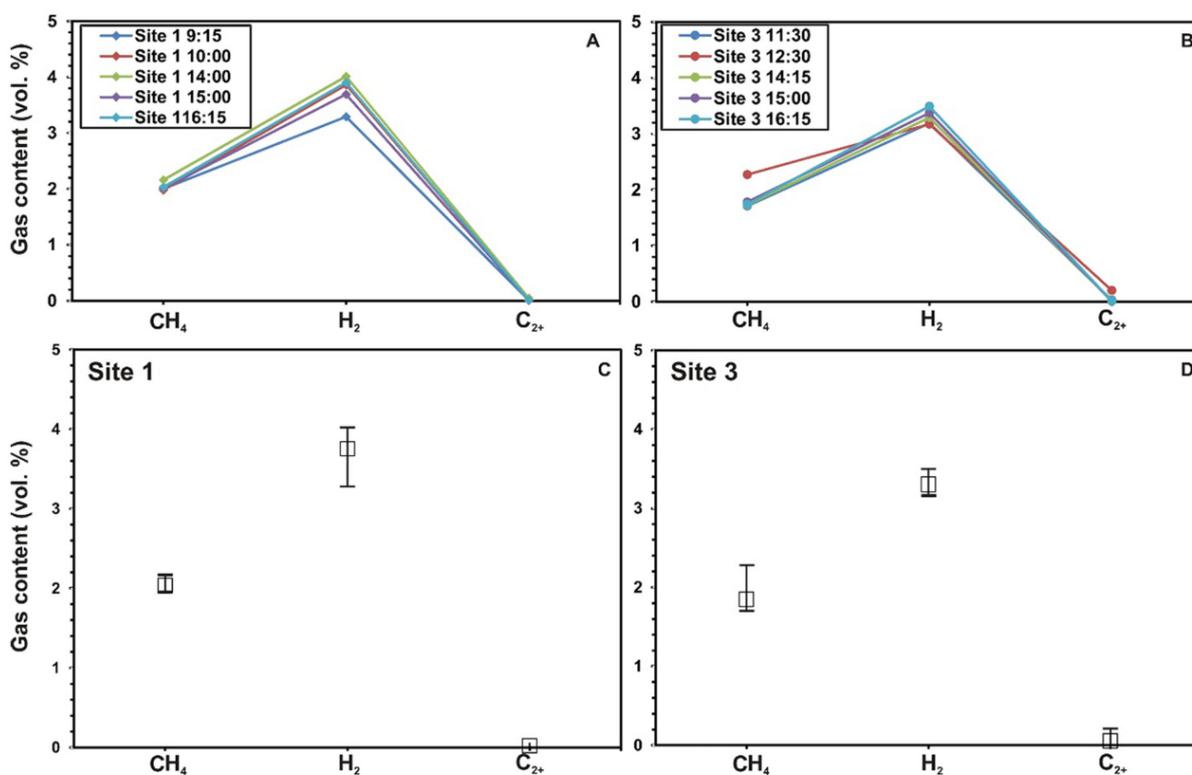


Fig. 5. A, B) Scatter plot show the variation in H₂, CH₄ and C₂₊ contents throughout the day in site 1 and site 3, respectively; C, D) Box plots illustrate the minimum, maximum and average contents of H₂, CH₄ and C₂₊ gases measured throughout the day site 1 and site 3, respectively. The boxes refer to the average and the lines represent the maximum and minimum values. Complete results of gas analyses in these sites are presented in Table 2.

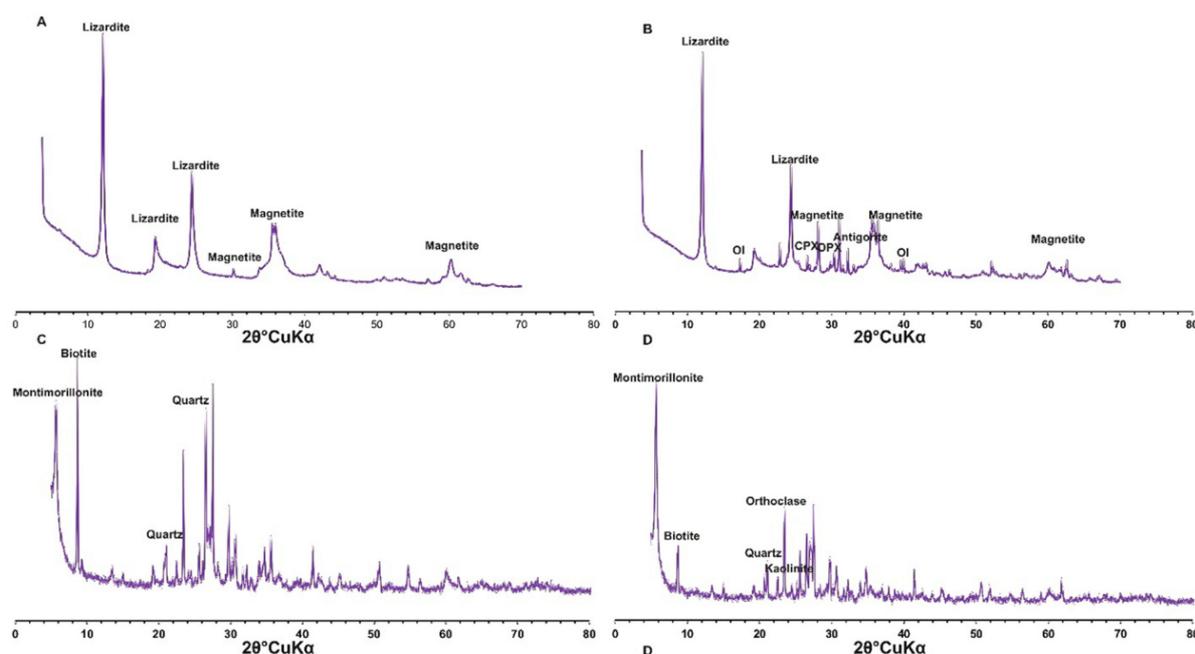


Fig. 6. A, B) Whole-rock X-ray diffraction patterns of the ophiolite and granite samples (C, D) illustrating their mineralogical compositions and the abundant mineral phases.

3.3. Gas isotope analysis

Carbon $\delta^{13}\text{C}$, deuterium δD and nitrogen $\delta^{15}\text{N}$ isotopic analyses were measured for methane, hydrogen, carbon dioxide and nitrogen gas components in the ISOLAB b.v. laboratories, The Netherlands (Table 3). Each sample was measured at least three times and the average value was then calculated. For methane, the carbon isotope values were measured with an Agilent 6890 N GC interfaced to a Finigan Delta S IRMS using a Finigan GC-C II interface. For carbon dioxide, an Agilent 7890A GC interfaced to a MAT 253 IRMS using a GC-Isolink or a Finigan GC-C III interface was utilized for the determination of carbon isotope values. The measurements were calibrated regularly using a standard reference material NGS-1/RM 8559 with known isotopic values ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -9.2\text{‰VPDB}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -29.11\text{‰VPDB}$). The NGS-1/RM 8559 consists of a 50 mL stainless steel cylinder sealed with an all-metal seat in a bellows valve containing ~ 10 mmol (~ 2 g) of compressed gas at ~ 5 MPa (800 psia). The $\delta^{13}\text{C}$ values for both methane and carbon dioxide were reported relative to ‰VPDB with a maximum experimental error (1σ) of $\pm 0.2\text{‰}$.

The deuterium values were obtained for methane and hydrogen using an Agilent 7890A GC interfaced to a MAT 253 IRMS. The results were regularly calibrated against NGS-2 standard ($\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = -175.2\text{‰SMOW}$) and an external laboratory H_2 gas standard ($\delta\text{D}_{\text{H}_2} = -470\text{‰SMOW}$) and the values were reported relative ‰VSMOW with a maximum experimental error (1σ) of $\pm 5\%$. For nitrogen isotope $\delta^{15}\text{N}$, an Agilent 7890A GC (interfaced to a Finigan MAT 252 IRMS using a GC-C II interface from Finigan) was utilized to obtain the nitrogen isotope values. The nitrogen isotope measurements were calibrated regularly with nitrogen from ambient air outside the laboratory and the $\delta^{15}\text{N}$ results were reported relative to air N_2 with a maximum experimental error (1σ) of $\pm 0.2\text{‰}$. The measured isotope values $\delta^{13}\text{C}$, δD for H_2 , CH_4 and CO_2 were interpreted to identify the equilibrium fractionation factor Δ using the following equation:

$$\Delta_{A-B} = 1000 \ln \alpha_{A-B}, \text{ where } \alpha_{A-B} = R_A/R_B \text{ and } R \text{ refers to any isotope ratio (e.g., } \text{C}^{12}/\text{C}^{13}, \text{D/H, etc.).}$$

In this study, the isotope equilibration temperatures were calculated from the isotope fractionation factors following the theoretical and

experimental data presented by Bottinga (1969) and Horibe and Craig (1995). The calculated equilibrium temperatures are presented in Table 4.

3.4. Rock sampling, mineralogy, petrography and geochemistry

Rock samples from the Ligurian units outcropping near the study area as well as the magmatic granite pluton exposed near Gavorrano (Fig. 1A) were sampled for petrographic and mineralogical analyses. Twenty polished thin sections were prepared and examined using a polarized light microscope to identify different rock types as well as their mineralogical composition and to adumbrate plausible alteration processes. Whole rock X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on powdered rock samples using a Bruker D8 Advance diffractometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) installed at the Department of Geosciences of Texas Tech University (Lubbock, TX, USA). This instrument features a horizontal goniometer axis and synchronized rotation of both the X-ray source and detector arms. Measurement consisted of a step scan in the Bragg-Brentano geometry with $\text{CuK}\alpha$ radiation (40 kV and 40 mA). Sample mounts were scanned for 1.8 s per 0.02° from 3 to $70^\circ 2\theta$. XRD spectrum interpretation was carried on using Bruker EVA software and comparison against the PDF4 database issued by the International Centre for Diffraction Data.

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were carried out using a Zeiss Crossbeam 540 apparatus equipped with the energy dispersive spectrometer (EDS) installed at the Microscopy Center of the College of Arts and Sciences of Texas Tech University (Lubbock, TX, USA). A 40 nm carbon-coating was applied on the analyzed thin sections. The measurements were performed at high vacuum, 15 kV and ~ 1 nA, with two Silicon Drift Energy Dispersive X-ray Detectors (SDD) from Oxford instruments. Back-scattered electron images were acquired using a 4-quadrant-backscatter detector at 15 kV. The spectra acquisition time was 20 s. The Zeiss AZtec software was used for quantification of EDS spectra in a standardless mode. Chemical data was used as atomic percentages and was normalized to 100%.

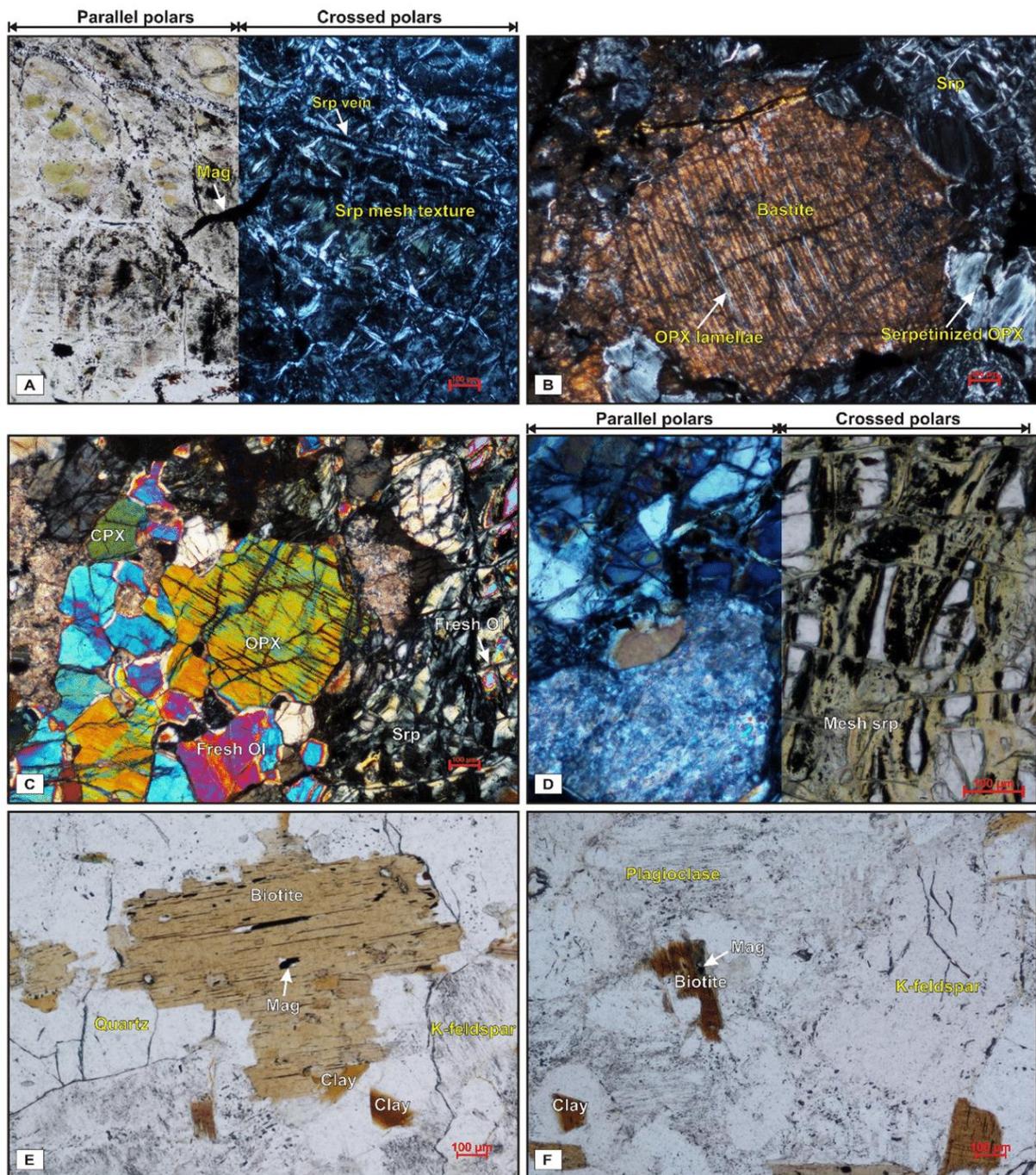


Fig. 7. Thin section microphotographs illustrating the textural and mineralogical composition of the sampled ophiolite and granite outcrops: A) serpentinized dunite in PPL and XPL illustrating the near complete serpentinization of the primary olivine; B) serpentinized dunite in XPL showing the alteration of pyroxene into bastite surrounded by mesh serpentine; C) serpentinized harzburgite in XPL with well-preserved primary mineralogy; D) serpentinized harzburgite in PPL and XPL typifying partial serpentinization coupled with formation of mesh- and vein-textured serpentines; E, F) granite samples in PPL illustrating their biotite-rich composition; the biotite is well-preserved and locally altered into clays with trace occurrence of magnetite. Mineral symbols: magnetite (Mag), serpentine (Srp), orthopyroxene (OPX), clinopyroxene (CPX), and olivine (Ol).

4. Results

4.1. Gas chemistry

Gaseous CO_2 , N_2 , H_2 , Ar, and CH_4 are the main components (~99 vol %) of the analyzed Monterotondo gas seeps (Table 1). Except N_2 which displays a northward increasing trend, the content of other components increases southwards (Fig. 3). Two types of gaseous emanations were

identified at Monterotondo: (1) H_2 -rich and (2) N_2 -rich gases (Fig. 4). The former discharges at the southern part of the study area and their composition is comparable to similar measured gas seeps in the area (Fig. 4). H_2 -rich gases contain elevated concentrations of $\text{CO}_2 > 88$ vol %, low $\text{N}_2 < 4$ vol%, high $\text{CH}_4 > 1.8$ vol% and H_2 contents (2.54–4.55 vol%) thus displaying uniform H_2/CH_4 values (1.13–1.94). H_2 -rich seeps are characterized by almost constant H_2 , CH_4 and C_{+2} fluxes throughout a day (Table 2, Fig. 5A, B) with maximum and minimum values varying

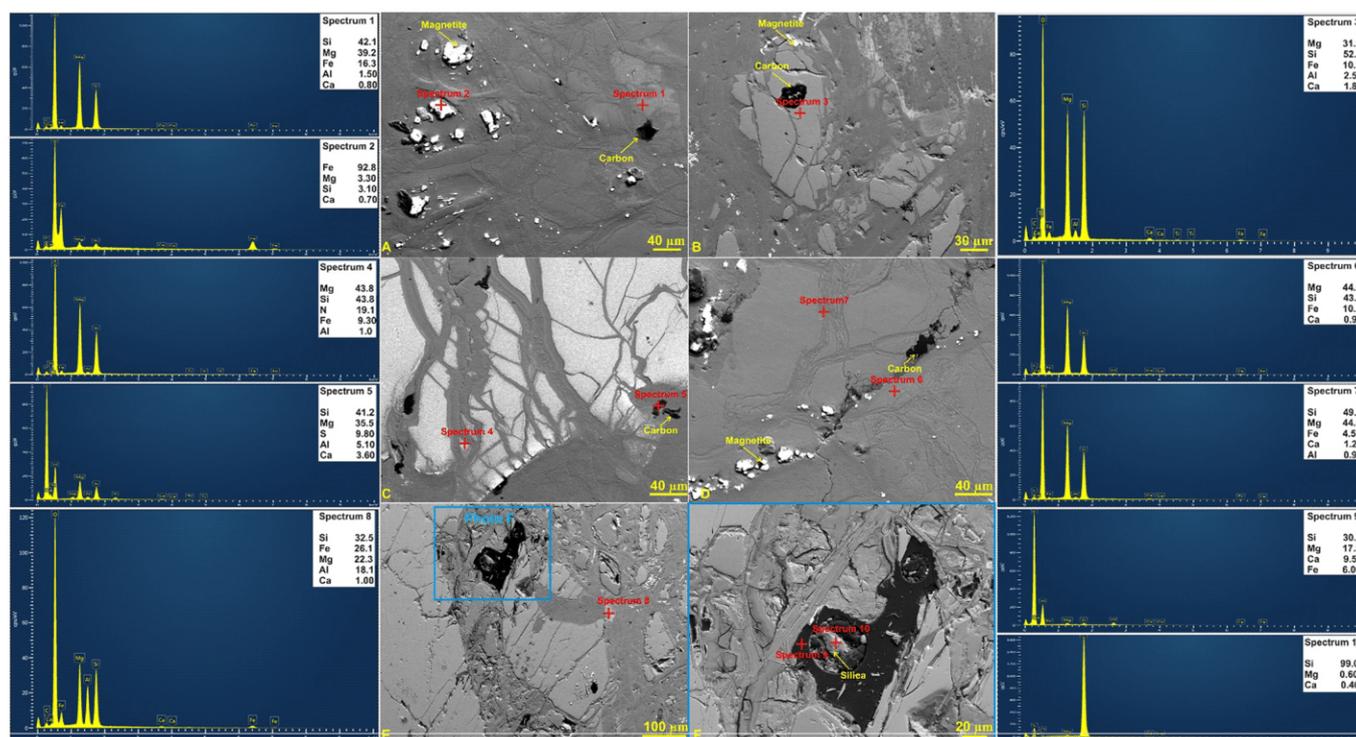


Fig. 8. SEM photographs and EDX of mark sites showing the chemical composition of the different mineral phases in the studied ophiolite samples: A) serpentinized dunite with trace of primary Mg-rich olivine and abundant magnetite; B) serpentinized harzburgite contains abundant fresh orthopyroxene and traces of magnetite; C) serpentinized harzburgite with Fe-rich mesh-textured serpentine; D) serpentinized dunite shows higher Fe content in mesh- than vein-textured serpentine; E) Fe-rich clay minerals in serpentinized harzburgite with emerging elemental carbon associated the serpentine and clay phases; F) enlarged SEM photograph (see location in photo E) illustrating the composition of the elemental carbon associated with released silica.

in the range of less than 1 vol% (Fig. 5C, D). N_2 -rich gases are associated with variable contents of CO_2 (15.65–78.68 vol%), CH_4 (0.08–3.70 vol %) and low concentrations of H_2 < 1.65 vol% with highly variable H_2/CH_4 (0.05–10.5). It is noted that C_{2+} hydrocarbons are minor components <0.01% within all the studied samples.

The $\delta^{13}C_{CO_2}$ values vary in a narrow range in both the H_2 -rich (from –2.4 to –3.9‰) and N_2 -rich gases (from –2.3 to –4.2‰). On the other hand, the N_2 -rich gases are more depleted in $\delta^{13}C_{CH_4}$ (from –23.3 to –29.5‰), whereas the H_2 -rich gases have comparatively heavier $\delta^{13}C_{CH_4}$ values (from –16.7 to –22‰) (Table 3). The δD_{CH_4} values are almost constant (–155 to –158‰) in the H_2 -rich gases, while the N_2 -rich are comparatively depleted in δD_{CH_4} with a maximum value of –185.6‰. Similarly, δD_{H_2} values are comparatively less depleted in H_2 -rich gases (from –527 to –569‰) than in N_2 -rich gases with maximum depleted value of –725.6‰ (Table 3). The H_2 -rich gases have low $\delta^{15}N$ values (from –0.2 to 0.1‰) close to the atmospheric value ($\delta^{15}N = 0$).

4.2. Mineralogy and geochemistry of studied rocks

4.2.1. XRD mineralogy and optical petrography

The whole rock XRD analysis reveals lizardite as the main serpentine phase with diagnostic peaks at $\sim 7.29 \text{ \AA}$ and 5.33 \AA (Fig. 6A), whereas other 7 Å phases such as chrysotile and antigorite occur in relatively minor quantities (Fig. 6B). Clinopyroxene is commonly detected and belongs to diopside and augite, whilst orthopyroxene is represented by enstatite. Quartz, K-feldspars and biotite are main mineral constituents in analyzed granite (Fig. 6 C, D). The common secondary minerals in granite are smectite and kaolinite.

Petrographic analyses reveal two rock types in the studied Ligurian ophiolite: serpentinized dunite and serpentinized harzburgite. The former is highly-serpentinized (>95%, Fig. 7A) with traces of primary olivine, relicts and exsolutions of pyroxene (Fig. 7B). The latter is

partially serpentinized (<40%) and contains fresh orthopyroxene (>15%, Fig. 7C), clinopyroxene ($\sim 10\%$), and relicts of primary olivine ($\sim 3\%$). Pyroxene was partially altered forming bastite (Fig. 7B). In serpentinized harzburgite where primary mineralogy is still partially preserved (Fig. 7C), serpentine minerals occur along the microfractures and cleavage planes forming mm-thick crosscutting veins. Compared to serpentinized dunite, harzburgite is featured by reduced amount of magnetite, while the vein- and mesh-textured serpentine is common in both rock types (Fig. 7D).

Analyzed granite is mica -rich. Mica is largely represented by biotite (Fig. 7E, F) and sporadically muscovite. Considering granite mineralogy made of biotite, K-feldspars, plagioclase and quartz it has been subdivided as monzogranite. Feldspars and biotite range from fresh to partly altered into clay minerals. Magnetite is present in trace amounts and is mostly associated to fresh biotite (Fig. 7E, F).

4.2.2. SEM and EDS geochemistry

SEM-EDS analysis corroborates a near complete and partial serpentinization of dunite and harzburgite, respectively. Preserved olivine relicts are Mg-rich with elevated Mg/Fe ratios between 2.6 and 4.3 (Fig. 8A). Diopside and enstatite are Fe-rich phases ($\sim 10\%$) marked by traces of Ti, Cr and Al (Fig. 8B). The serpentine has Si/Mg ratio ~ 1 while its Fe content is rather volatile attaining up to 10% (Fig. 8C). The mesh-textured serpentine is Fe-rich ($\sim 10\%$), while the vein-textured serpentine is rather impoverished in Fe (< 5%) (Fig. 8D). Both phases however contain much less Fe compared to the primary olivine with Fe contents exceeding 15% (Fig. 8A). Released iron was mostly sequestered as a newly formed magnetite (Fig. 8A, D), which may contain trace amounts of Si and Mg $\sim 3\%$ (Fig. 8A). Furthermore, excess silica in the form of quartz has also been observed in vein serpentine (Fig. 8F). Serpentine is commonly associated with Fe-rich clay minerals such as chlorite and chlorite-smectite ($FeO > 25\%$ and $Fe/Mg > 1$; Fig. 8E).

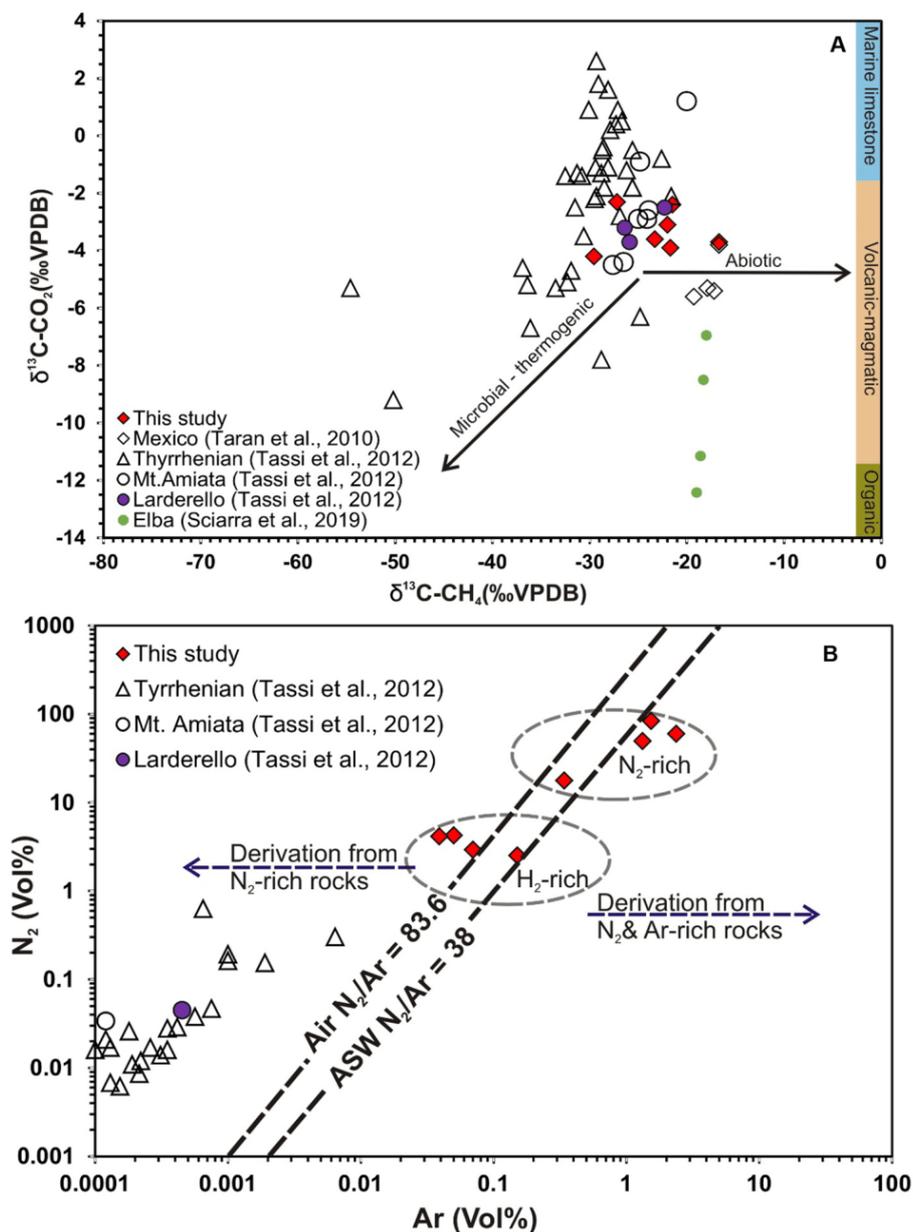


Fig. 9. (A) $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ cross-plot typifying the dominant abiotic origin of CO_2 and CH_4 gases; the samples from the study area were compared with gases from Italy and from other volcanic settings outside (e.g. Mexico); (B) N_2 –Ar diagram of the investigated gas samples illustrating the origin of Nitrogen gas and the N_2 -rich gases display more mixing with atmospheric N_2 .

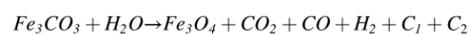
Peculiar agglomerations of practically native carbon were documented in samples with highest rates of serpentinization. Carbon occurs in association with both mesh-textured and vein serpentine (Fig. 8F).

5. Discussion

5.1. Origin CO_2 and N_2

The measured $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values (Table 3; Fig. 9A) correlate with those of gaseous CO_2 derived from mixed magmatic ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ –8 to –4‰; Kyser, 1986) and thermo-metamorphic sources ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ –2 to 2‰; Craig, 1963). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values in Monterotondo gas seeps and Larderello geothermal water and condensates are quite analogue (Marini and Chiodini, 1994; Minissale et al., 1997). The heavy, uniform $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ values in studied gases may rule out any significant contribution from organic sources that often yield CO_2 with comparatively depleted $\delta^{13}\text{C}$

(e.g. Schoell, 1983; Milkov and Etiope, 2018). We therefore favor a crustal thermo-metamorphic origin of CO_2 in the studied gas seeps. However, mixing with magmatic CO_2 cannot be ruled out. As reported by Orlando et al. (2010), CO_2 -rich gases that contain variable amounts of CH_4 and C_{2+} hydrocarbons were produced experimentally through interaction between phyllite from 1115 m below ground level, as a representative of the deep geothermal reservoir, and fluids at 300 °C and at pressures of up to 35 MPa. Analyses of the reaction solid residues typified that the CO_2 production is controlled by an extent of thermal decomposition of siderite in phyllite. Indeed, the occurrence of the phyllitic-quartzitic complex coincides with the top of the deep geothermal system in the study area (Fig. 1C) in contact with circulating superheated (> 300 °C) fluids and therefore thermo-metamorphic production of CO_2 via fluid-phyllite interaction is very likely as follows:



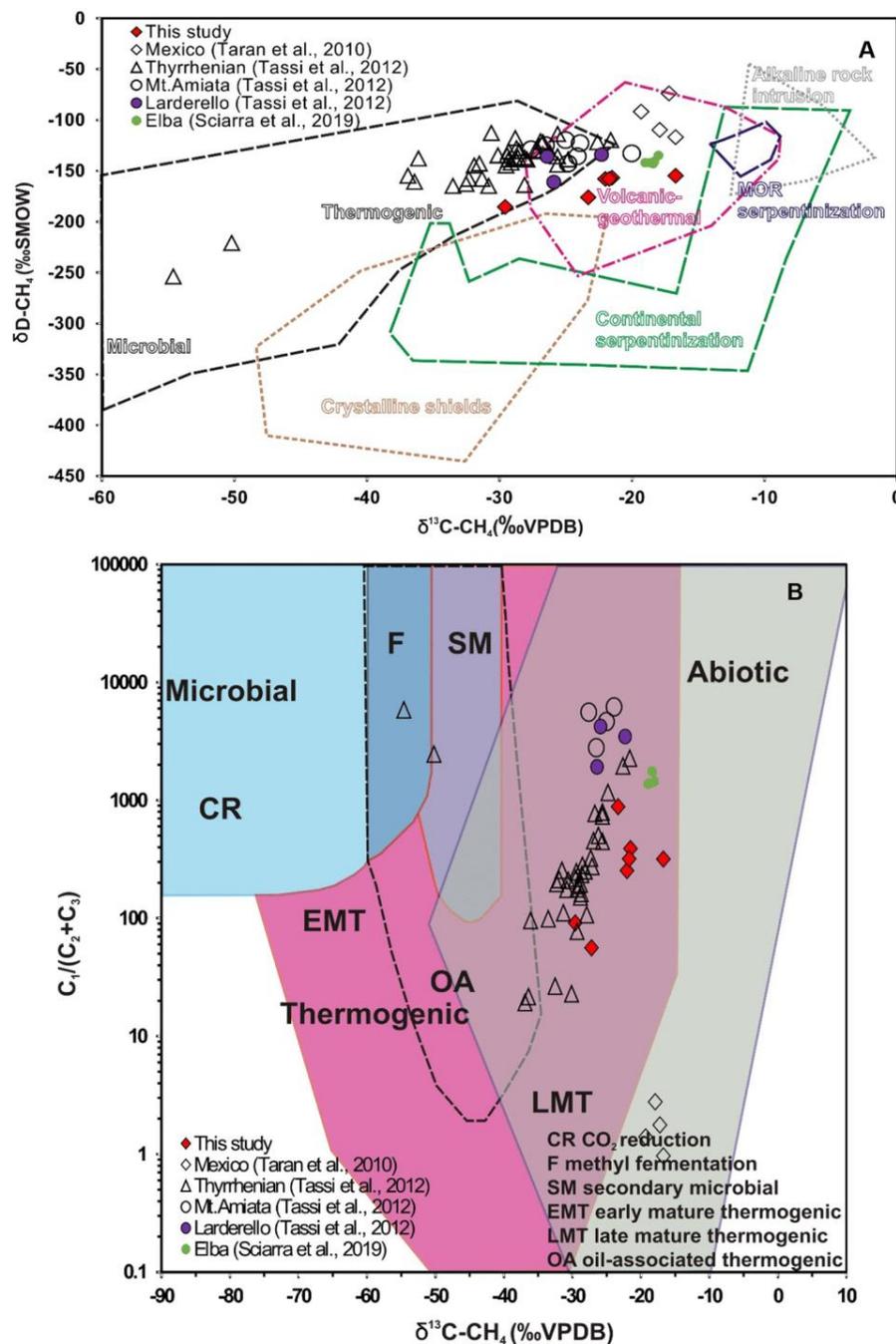
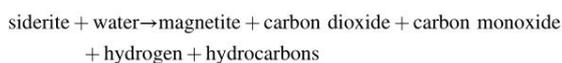


Fig. 10. δD_{CH_4} versus $\delta^{13}C_{CH_4}$ cross-plot (Etiopie, 2017; Etiopie et al., 2017) illustrating the origin of CH_4 in the investigated sites. The studied samples have similar isotopic values comparable to those in the volcanic-geothermal settings such as Mt. Amiata, Larderello and Socorro Island in Mexico; (B) Genetic diagram of $\delta^{13}C_{CH_4}$ versus $C_1/(C_2 + C_3)$ (Milkov and Etiopie, 2018) confirms the dominant abiotic origin of CH_4 in the studied gases.



This is consistent with elevated, wide range of CO_2 - CH_4 isotopic equilibrium temperatures (275–540 °C, Table 4) typifying a deep, high-temperature origin for CO_2 in the study region. The $\delta^{13}C_{CO_2}$ values of the studied gas seeps are slightly heavier than those measured for the CO_2 experimentally produced during thermal decomposition of siderite (–6.5 to –5.5‰) probably due to the mixing with either magmatic-driven or meteoric CO_2 . However, the latter could be unlikely given an elevated CO_2 - CH_4 isotopic equilibrium temperature values. Similar

interpretation was proposed by Tassi et al. (2012) for the CO_2 gas-rich emissions in other Italian volcanic-geothermal regions such as Mt. Amiata, Vesuvio and Solfatara.

On the N_2 –Ar cross-plot, most of analyzed gases deviate from air and air-saturated water (ASW) lines thus typifying a dominance of non-atmospheric nitrogen analogue to those seeps of the Larderello and Tyrrhenian domains (Fig. 9B). Such deviation and clustering of analyzed samples on the right and left sides of the plot reflect enrichment of non-atmospheric nitrogen and argon. Studied gases have excess nitrogen and often display N_2/Ar values lower than the atmospheric value (~ 83) therefore reflecting a crustal origin of N_2 likely derived from NH_4 -

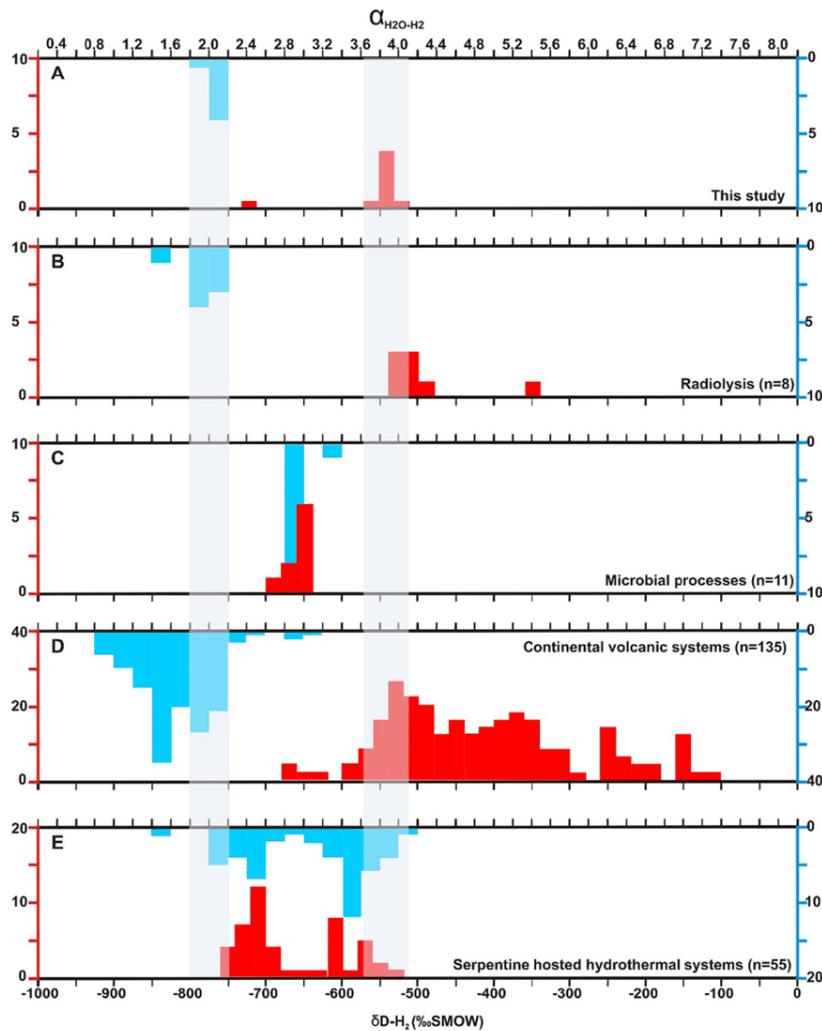


Fig. 11. δD_{H_2} and $\alpha_{H_2O-H_2}$ values for the studied gas samples (A) compared with gases from variable hydrogen generation systems in different geologic settings. Our measured values overlap with the majority of samples from continental volcanic settings and serpentine-hosted hydrothermal systems and differ greatly from those associated with microbial processes. Data for H_2 generated by radiolysis (B) and microbial processes (C) are from (Krichevsky et al., 1961; Lin et al., 2005; Proskurowski et al., 2006); continental volcanic settings (D) are after (Arnason and Sigurgeirsson, 1968; Gunter and Musgrave, 1971; Arnason, 1977; Mizutani, 1983; Neal and Stanger, 1983; Kiyosu, 1983; Lyon and Hulston, 1984; Taran et al., 1992); those for serpentine-hosted hydrothermal systems (E) are from (Neal and Stanger, 1983; Coveney et al., 1987; Abrajano et al., 1988; Proskurowski et al., 2006; Taran et al., 2010; Suda et al., 2014; Vacquand et al., 2018).

feldspars present in Paleozoic metamorphic rocks of the Tuscan nappe (e.g. Jenden et al., 1988; Minissale et al., 1997; Tassi et al., 2012). Additionally, elevated content of Ar in the N_2 -rich gases supports their derivation from N_2 -bearing feldspars; however, the uniform narrow range of $\delta^{15}N$ values (from -0.2‰ to 0.1‰) may reflect some mixing with atmospheric N_2 (Minissale et al., 1997) which likely increased northwards where N_2 -rich gases display relatively elevated N_2/Ar values.

5.2. Origin of methane

Methane in Monterotondo gas seeps is characterized by heavy $\delta^{13}C$ values (Table 3) relative to $\delta^{13}C$ from biogenic and thermogenic sources (e.g. Bernard et al., 1978; Schoell, 1980, 1983; Chung et al., 1988; Whiticar, 1999 and references therein). Measured $\delta^{13}C$ and δD values of CH_4 are clearly different from those generated by biotic (biogenic and thermogenic) processes and are mostly in the range of abiotic gases which are commonly associated with ophiolite massifs (Etiopie, 2017; Milkov and Etiopie, 2018; Sciarra et al., 2019). However, abiotic gases may display a wide range of $\delta^{13}C$ and δD values resulting from a variety of processes such as the isotopic composition of the reactants (carbon and hydrogen), their isotopic fractionations with H_2O , the temperature and extent of the reaction itself (Fritz et al., 1992; Etiopie and Schoell, 2014; Etiopie and Ionescu, 2015). Indeed, the $\delta^{13}C_{CH_4}$ and δD_{CH_4} values are comparable with other abiotic methane seeps in geothermal-

volcanic settings (Fig. 10A) and they bear isotopic values similar to those of CH_4 -rich seeps originated through serpentinization (e.g. McCollom and Seewald, 2007; Vacquand et al., 2018; Sciarra et al., 2019). This concurs with a high depletion in C_{2+} hydrocarbons ($C_1/C_2 + C_3 \sim 1000$) (Fig. 10B) thus ruling out any significant thermogenic input which is in line with the abiotic origin proposed for all hydrocarbon gas phases (e.g. Etiopie and Sherwood Lollar, 2013; Milkov and Etiopie, 2018).

According to Tassi et al. (2012) and Gherardi et al. (2005), CH_4 in Larderello geothermal field is abiotic with no evidence of either microbial or thermogenic contribution as suggested by the elevated CO_2-CH_4 isotopic equilibration temperatures $\sim 400^\circ C$. These temperatures are consistent with data from the present study (Table 4) confirming a high-temperature, dominantly-abiotic origin of CH_4 . However, the mechanism of the abiotic CH_4 generation in Larderello region is still unclear. Additionally, the Larderello gas seeps are relatively poor in CH_4 if compared with CH_4 values reported for other volcanic-geothermal regions with ophiolitic massifs in their subsurface (e.g. Boschetti et al., 2013; Sciarra et al., 2019). According to the $CH_4-H_2-H_2O$ hydrogen isotope systematics, the relatively elevated $\epsilon_{(CH_4-H_2O)}$ values (-126‰ to -163‰) may point to a plausible CH_4 production from isotopically-heavy H_2 that suffered minimal degree of isotopic fractionation. Analogous high $\epsilon_{(CH_4-H_2O)}$ values were previously reported for CH_4 generated via Fischer-Tropsch type (FTT) reactions (e.g. Fu et al., 2007; Taran et al., 2010). However, the produced $CH_4-H_2-H_2O$ systematics via

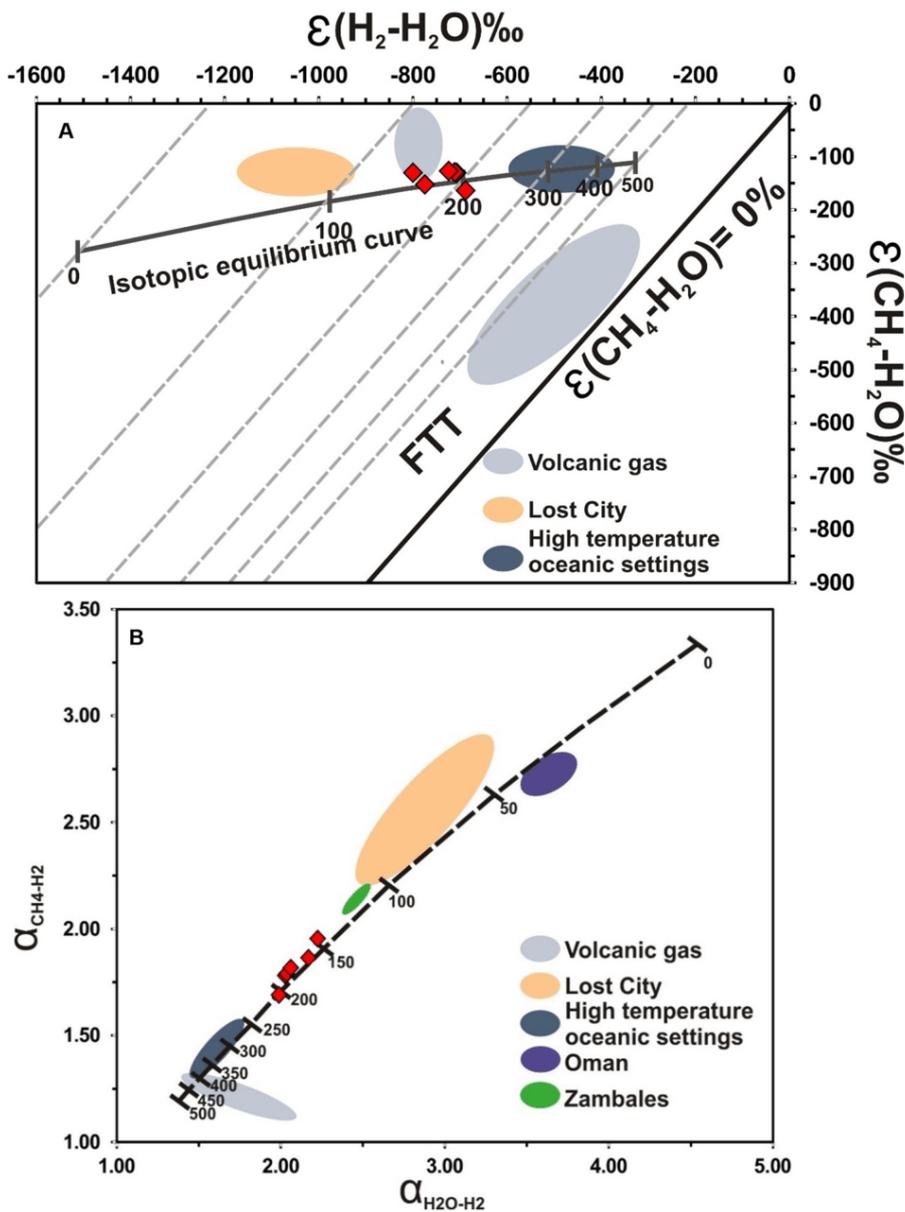
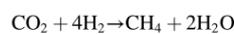


Fig. 12. (A) CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics for the analyzed gas samples correlated with gases from various settings such as volcanic zones (Kiyosu, 1983; Taran et al., 1992), the Lost City (Proskurowski et al., 2006) and high-temperature oceanic settings (Vacquand et al., 2018). The analyzed gases are plotted on the isotopic equilibrium curve at temperatures around 200 °C; (B) Hydrogen isotope fractionation diagram showing the equilibrium fractionation of the CH₄-H₂-H₂O systematics in the investigated gases based on the experimentally-calibrated equations of Horibe and Craig (1995). The gases are plotted on the equilibrium curve at temperatures ranging from 150 to 200 °C. Data points for the Oman ophiolite and the Zambales ophiolite are from (Bradley and Summons, 2010).

FTT reactions often displays the $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ values which are quite like $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$. This is due to no or very little isotopic fractionation that takes place when CH₄ is produced from H₂ (McCollom et al., 2010). In the studied gas seeps, $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ values are far from those of $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ revealing CH₄ generation via FTT to be unlikely. High $\epsilon(\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O})$ values coupled with widely variable $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ and $\delta\text{D}_{\text{H}_2}$ values were reported for low-temperature CH₄ produced in serpentine-hosted systems where H₂ is derived directly from H₂O (Suda et al., 2014). In that case, the isotope fractionation $\epsilon(\text{H}_2\text{-H}_2\text{O})$ values should be much lighter than reported (-688‰ to -800‰). To achieve the observed CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics with the heavy $\epsilon(\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O})$ and moderately light $\epsilon(\text{H}_2\text{-H}_2\text{O})$ values, CH₄ must be generated from D-enriched H₂ at elevated temperature conditions. If we assume a significant input from thermal degradation of organic matter, then the $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ values must be lighter than reported (-300‰ to -210‰; Schoell, 1980). Moreover, thermogenic processes commonly yield other hydrocarbon gases such as ethane and propane in association with the methane resulting in elevated C₂₊ concentrations and high C₁/C₂₊ ratio < 10² (Bernier et al., 1995; Whittier, 1999), which is far less than observed in the studied gas seeps

(~10³). Another possible mechanism is the CH₄ generation during the high-temperature thermo-metamorphic production of CO₂ and the thermal decomposition of either siderite from phyllic-quartzitic rocks or graphite-rich metamorphic rocks (Orlando et al., 2010; Boiron et al., 2007). However, such process is commonly accompanied with the production of C₂₊ gaseous phases (C₁/C₂₊ < 3), and also would contribute to heavier $\epsilon(\text{H}_2\text{-H}_2\text{O})$ values. Moreover, the gases produced via thermal decomposition of graphite-rich rocks often contain similar contents of CO₂ and CH₄ (Boiron et al., 2007). This process does not explain the limited occurrence of CH₄ relative to CO₂ in the studied gas seeps. Therefore, we hypothesize that the CH₄ in studied gases was produced through the reaction between high-temperature thermo-metamorphic or magmatic CO₂ and the deeply-formed H₂ (radiogenic or thermo-metamorphic) (the Sabatier reaction, Senderens and Sabatier, 1902; Sabatier and Reid, 1923):



The δD values of generated hydrogen and the isotope fractionation between H₂ and H₂O during thermal decomposition of siderite in

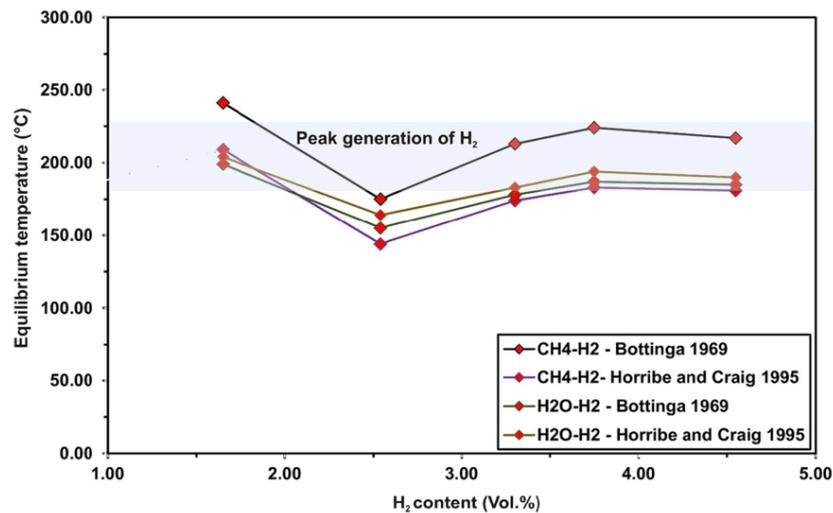


Fig. 13. Hydrogen content (vol%) versus equilibrium temperature (°C) corroborating a peak generation of H₂ in the studied gas seeps at approximately 200 °C.

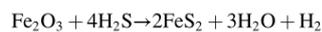
phyllite and thermo-metamorphic genesis of CO₂ and H₂ are largely unknown. Using radiolytic H₂ as a potential source for abiogenic H₂ needed for CH₄ production in the Larderello deep geothermal system, laboratory experiments (Lin et al., 2005) yielded a D-enriched H₂ (as low as −320‰) and variable isotope fractionation $\epsilon_{(H_2-H_2O)}$ values between −723‰ and −383‰ at room temperature. Given the elevated temperature in the Larderello deep system (>300 °C), the CH₄–H₂–H₂O hydrogen isotope systematics reported for studied samples aligns with the radiolytic source of H₂ consumed during CH₄ production. The availability of H₂ in Larderello deep system controls the amount of both consumed CO₂ and produced CH₄ and this may explain a relative depletion in CH₄ in the studied gas seeps.

5.3. Origin of hydrogen

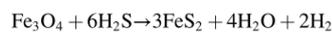
The almost constant flux of hydrogen in the studied gas manifestations (Table 2) suggests a balance between its generation and consumption processes (e.g. Lin et al., 2005; Klein et al., 2015, 2019; Moretti et al., 2021a and references therein). In the study region, different sources of hydrogen may work including radiolysis and oxidation of the intrusive magmatic bodies as well as the redox reactions within the Ligurian ophiolite massif. The isotopic composition of H₂ and isotope fractionation factors for H₂O–H₂ and CH₄–H₂ provide valuable insights on geological conditions for native H₂ generation (e.g. Horribe and Craig, 1995; Proskurowski et al., 2006; Taran et al., 2010; Suda et al., 2014; Vacquand et al., 2018 and references therein). The δD_{H_2} values at almost all the sites are uniform with a narrow range of CH₄–H₂ (1.6–1.9) and H₂O–H₂ (1.9–2.2) isotopic fractionation factors. The δD_{H_2} and $\alpha_{H_2O-H_2}$ values of the Monterotondo gas seeps are much more comparable with those observed in the continental volcanic systems and radiolytic H₂ and overlap with few samples from the serpentine-hosted geothermal systems elsewhere (Fig. 11).

On CH₄–H₂–H₂O isotope systematics, the studied gases were plotted on the equilibrium curve with equilibration temperature of ~200 °C (Fig. 12A). Additionally, the $\alpha_{H_2O-H_2}$ and $\alpha_{CH_4-H_2}$ values are well-correlated and the studied gases cluster on the equilibrium curve typifying that hydrogen is currently in equilibrium with H₂O and CH₄ at temperatures between 150 and 200 °C (Fig. 12B). The results of CH₄–H₂ and H₂O–H₂ isotope geothermometers reveal that the hydrogen was generated at temperatures less than 250 °C with peak hydrogen generation around 200 °C (Fig. 13; Table 4). Based on local geothermal gradient with anomalously-high heat flow, a deep source of H₂ in the studied gas seeps is unlikely. If a significant hydrogen generation via radiolytic or redox reactions within the granite existed (e.g. Lin et al.,

2005; Murray et al., 2020), the CH₄–H₂ isotopic temperatures should have been either similar or at least close to those of CO₂–CH₄ that were generated in the deep geothermal system in the vicinity of the intruded granite (Minissale et al., 1997, 2000; Romagnoli et al., 2010). As stated by Murray et al. (2020), hydrogen generation is possible through hydrothermal alteration and oxidation of Fe²⁺ in biotite-rich granite. The optimal conditions for hydrogen production via this process favor precipitation of magnetite rather than clays as alteration byproducts. Indeed, microscopic observations of the biotite-rich granite revealed emergence of minor magnetite associated with biotite, however most of the biotite is well-preserved and when altered produces clay minerals rather than magnetite. Consequently, there is no petrographic evidence for pervasive oxidation of biotite and formation of magnetite which would optimize hydrogen production. As a consequence, a generation of hydrogen via redox reactions within the Larderello granite is unlikely or rather very limited. Another plausible hydrogen generation mechanism is the oxidation of H₂S under acidic conditions to form water and molecular hydrogen whereby pyrite appears to be the most common reaction byproduct (Arrouvel and Prinzhofer, 2021) as follows:



Hematite + hydrogen sulfide → pyrite + water + hydrogen



Magnetite + hydrogen sulfide → pyrite + water + hydrogen

Indeed, H₂S has been reported in gas manifestations around Larderello (0.15–3.2 vol%, Minissale et al., 1997) and magnetite has been observed in most of the analyzed serpentinized samples typifying that the system may be prone to generate hydrogen via this reaction. However, pyrite was not documented as a dominant mineral phase and therefore this process is likely not the major one resulting with hydrogen generation in the study region. Another mechanism of H₂ production is thermal decomposition of siderite-rich phyllite during interaction with superheated fluids of the deep geothermal system (Orlando et al., 2010). In that case, the H₂O–H₂ and CH₄–H₂ should be at least 300 °C which is a minimal temperature required for this reaction. Also, the $\epsilon_{(H_2-H_2O)}$ will be much heavier than reported for the studied gas seeps.

We propose that the majority of the H₂ that possibly generated in the Larderello deep system (e.g. radiogenic H₂) was likely consumed during the high-temperature production of CH₄. Moreover, H₂ measured in the studied gas seeps was likely generated via serpentinization of the

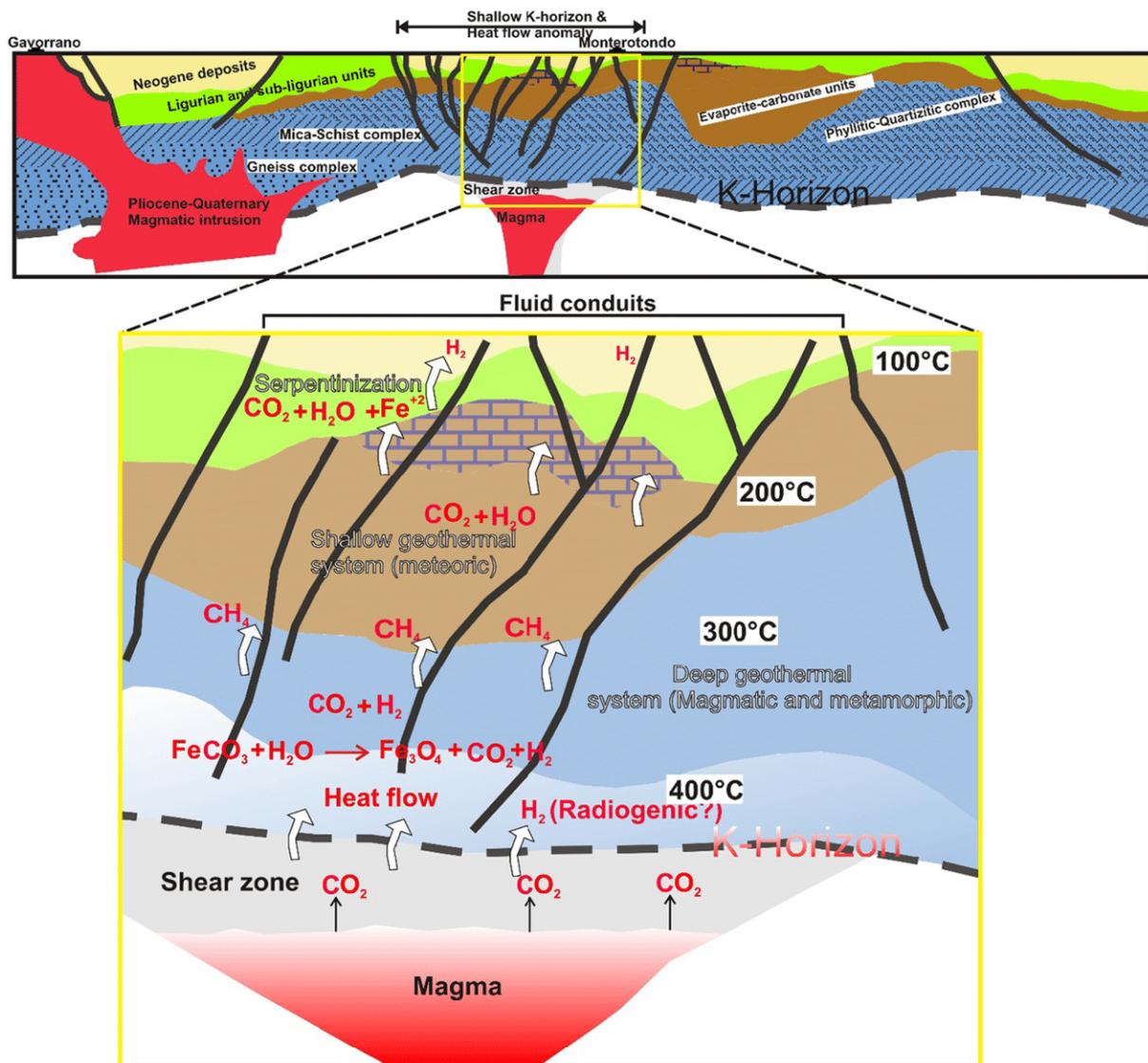


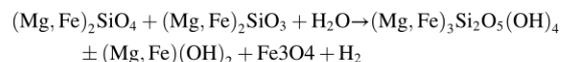
Fig. 14. Conceptual model (not to scale) illustrating the generation and evolution mechanisms of the different gas phases in the study region. The structural-stratigraphic and isotherms information are based on data from Bertini et al., (2006); Liotta et al., (2020) as well as the interpretation of the reflection seismic profile CROP18a after Borgi et al., (2005).

Ligurian ophiolite. Serpentinization took place through interaction with meteoric fluids circulating in the Mesozoic evaporite-carbonate reservoirs of the Larderello shallow geothermal system (Fig. 14). This interpretation is supported by the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ equilibration temperature ($\sim 200^\circ\text{C}$) which is consistent with the temperature of the shallow geothermal reservoir (150°C to 260°C). The fault network acts as a complex fluid conduit from the shallow geothermal reservoirs into the overlying ophiolite facilitating the fluid-rock interaction and serpentinization (Fig. 14).

5.3.1. Reaction paths and H_2 production

Based on experimental observations, the optimal reaction rates of H_2 production during serpentinization starts when temperature exceeding 200°C coupled with pervasive precipitation of magnetite as a reaction byproduct (e.g. Moody, 1976; Evans, 2008; McCollom and Bach, 2009; Mayhew et al., 2013). The petrographic and mineralogical data of ophiolite samples corroborate the hypothesis drawn from geochemical results that serpentinization and H_2 generation in Larderello occur at temperatures around $\sim 200^\circ\text{C}$. During serpentinization, the Fe^{2+} -bearing minerals, olivine and pyroxene, are oxidized to form Fe^{3+}

phases (i.e. serpentine and magnetite) with H_2O reduction to generate H_2 (Charlou et al., 2002; Proskurowski et al., 2006; Evans, 2008; Vacquand et al., 2018 and references therein) as follows:



Olivine + clinopyroxene + water \rightarrow serpentine \pm brucite + magnetite + hydrogen

Several lines of evidence may reflect that the Ligurian ophiolite are still prone to serpentinization with subsequent abiogenic generation of H_2 : 1) occurrence of fresh relicts of olivine and pyroxene (Fig. 5C), 2) serpentine with variable Mg/Fe indicating multiple cycles of serpentinization (Fig. 7C, D). However, olivine in studied samples is Mg-rich with elevated Mg/Fe ratio ~ 2.5 (Fig. 7A), and therefore its consumption through serpentinization would generate less hydrogen. As reported by Oze and Sharma (2007), increasing Mg/Fe results with lower rates of H_2 production during serpentinization:





This would explain the H₂-depletion in the Larderello steam relative to similar high-temperature volcanic-hydrothermal systems elsewhere (e.g. Kiyosu, 1983; Taran et al., 1992, 2010). Moreover, presence of elemental carbon (Fig. 7 E, F) in association with serpentine strongly supports serpentinization via CO₂-rich fluids (Berndt et al., 1996; Oze and Sharma, 2005). It has been reported that fluid compositions during serpentinization may be equilibrated through the formation of elemental carbon, which controls the activities of both CO₂ and H₂O in hydrothermal settings (Berndt et al., 1996; Milesi et al., 2016; Nan et al., 2020). We assume that reduction of CO₂ into elemental carbon hinders formation of CH₄, consumption of generated H₂ during serpentinization and thus carbon precipitation could be beneficial for H₂ preservation.

6. Conclusion

The gas seeps in the vicinity of Larderello geothermal field in Italy are rich in CO₂ (15–90 vol%), depleted in CH₄ (0.07–3.66 vol%) and highly-depleted in C₂₊ (<0.1 vol%). In Monterotondo to the south of Larderello, the gas seeps contain significant amounts of H₂ (~4 vol%) with almost constant fluxes throughout the day based on our daily monitoring. The isotopic δ¹³C_{CH4} and δ¹³C_{CO2} values reveal abiotic origin of those gases with no or only limited input either from the microbial or thermogenic processes. We hypothesize a dominant thermo-metamorphic origin of CO₂ along with deep source of CH₄. This is supported by the elevated CO₂-CH₄ isotopic equilibration temperatures (275–540 °C) consistent with temperatures of the Larderello deep geothermal system dominated by magmatic and metamorphic fluids.

H₂ in the Monterotondo gas seeps was suggested to have been produced through serpentinization of the Ligurian ophiolite as a result of interaction with meteoric fluids hosted in the shallow carbonate-evaporate geothermal reservoir. Indeed, the H₂O–H₂ and CH₄–H₂ isotope equilibration temperatures (~200 °C) are in line with isotherms of the Larderello carbonate-evaporate geothermal reservoir thus corroborating a peak generation of H₂ at shallow depths. Deep generation of H₂ cannot be ruled out, however most of it was likely consumed during CH₄ production. Relicts of fresh olivine and pyroxene testify that ophiolite samples are still prone to serpentinization followed by abiogenic generation of H₂. The association of native carbon and serpentine suggests that the serpentinization of ophiolite operated through the interaction of ultramafic rocks with CO₂-rich fluid. This process likely hindered the consumption of H₂ (generation of CH₄) thus promoting preservation of H₂ in Larderello gas seeps.

Declaration of Competing Interest

The authors want to declare that they do not have any conflict of interests to disclose.

Acknowledgements

The authors express their sincere gratitude to Christian France-Lanord, Alain Prinzhofer and another anonymous reviewer for their constructive comments and recommendations. We warmly thank Olivier Sissman for all the help and discussion concerning the geochemistry of the gases. The authors are grateful to Campus France for funding this study under the frame of Make our Planet Great Again “MOPGA” program (project number mopga-pdf-0000000089). Thanks to E2S UPPA for funding the field work and laboratory analyses. Dr. Bo Zhao from Texas Tech University is thanked for providing permanently excellent analytical conditions during SEM-EDS measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120564>.

References

- Abrajano, T.A., Sturchio, N.C., Bohlke, J.K., Lyon, G.L., Poreda, R., Stevens, C., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: deep or shallow origin? *Chem. Geol.* 71 (1–3), 211–222.
- Arnason, B., 1977. The hydrogen-water isotope thermometer applied to geothermal areas in Iceland. *Geothermics* 5, 75–80.
- Arnason, B., Sigurgeirsson, T., 1968. Deuterium content of water vapor and hydrogen in volcanic gas at Surtsey, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 807–813.
- Arrouvel, C., Prinzhofer, A., 2021. Genesis of natural hydrogen: New insights from thermodynamic simulations. *Int. J. Hydrog. Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.057>.
- Bachaud, P., Meiller, C., Brosse, E., Durand, I., Beaumont, V., 2021. Modelling of hydrogen genesis in ophiolite massif. *Proced. Earth Plan. Sci.* 17, 265–268.
- Batini, F., Brogi, A., Lazzarotto, A., Liotta, D., Pandeli, E., 2003. Geological features of Larderello-Travale and Mt. Amiata geothermal areas (southern Tuscany, Italy). *Episodes* 26 (3), 239–244.
- Baldi, P., Bellani, S., Ceccarelli, A., Fiordelisi, A., Rocchi, G., Squarci, P., Taffi, L., 1995. Geothermal anomalies and structural features of southern Tuscany. *Proceedings World Geothermal Congress, Florence, Italy*, pp. 1287–1291.
- Bellani, S., Brogi, A., Lazzarotto, A., Liotta, D., Ranalli, G., 2004. Heat flow, deep temperatures and extensional structures in the Larderello Geothermal Field (Italy): constraints on geothermal fluid flow. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 132, 15–29.
- Bellani, S., Magro, G., Brogi, A., Lazzarotto, A., Liotta, D., 2005. Insights into the Larderello-Travale field: structural setting and distribution of thermal and ³He anomaly. In: *Proceedings World Geothermal Congress, Antalya, Turkey*, pp. 1–4.
- Bernard, B., Brooks, J., Sackett, W., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *J. Geophys. Res.* 83, 4053–4061.
- Berndt, M., Allen, D., Seyfried, W., 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 °C and 500 bar. *Geology* 24, 351–354.
- Berner, U., Faber, E., Scheeder, G., Panten, D., 1995. Primary cracking of algal and landplant kerogens: Kinetic models of isotope variations in methane, ethane, and propane. In: Rice, D., Schoell, M. (Eds.), 126. *Processes of natural gas formation*, *Chem. Geol.*, pp. 233–245.
- Bertini, G., Casini, M., Gianelli, G., Pandeli, E., 2006. Geological structure of a long-living geothermal system, Larderello, Italy. *Terra Nova* 18, 163–169.
- Bertrami, R., Cameli, G.M., Lovari, F., Rossi, U., 1984. Discovery of latera geothermal field. In: *Seminar on Utilization of Geothermal Energy for Electric Power Production and Space Heating, Florence, Italy*, pp. 1–18.
- Boccaletti, M., Guazzone, G., 1974. Remnant arcs and marginal basins in the Cenozoic development of the Mediterranean. *Nature* 252, 18–21.
- Boccaletti, M., Sani, F., 1998. Cover thrust reactivations related to internal basement involvement during Neogene-Quaternary evolution of the northern Apennines. *Tectonics* 17, 112–130.
- Boiron, M., Cathelineau, M., Ruggieri, G., Jeanningros, A., Gianelli, G., Banks, D., 2007. Active contact metamorphism and CO₂-CH₄ fluid production in the Larderello geothermal field (Italy) at depths between 2.3 and 4 km. *Chem. Geol.* 237, 303–328.
- Boschetti, T., Etiope, G., Toscani, L., 2013. Abiotic methane in the hyperalkaline springs of Genova, Italy. *Proc. Earth Plan. Sci.* 7, 248–251.
- Bottinga, Y., 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 49–64.
- Bradley, A., Summons, R., 2010. Multiple origins of methane at the lost City hydrothermal field. *Earth Planet. Sci. Lett.* 297, 34–41.
- Brogi, A., Lazzarotto, A., Liotta, D., Ranalli, G., 2005. Crustal structures in the geothermal areas of southern Tuscany (Italy): insights from the CROP 18 deep seismic reflection lines. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 148, 60–80.
- Carella, M., Fulignati, P., Musumeci, G., Sbrana, A., 2000. Metamorphic consequences of Neogene thermal anomaly in the northern Apennines (Radicondoli – Travale area, Larderello geothermal field, Italy). *Geodin. Acta* 13, 345–366.
- Carmignani, L., Conti, P., Cornamusini, G., 2012. Carta Geologica della Toscana. In: CGT, Centro di Geotecnologie. Università, di Siena.
- Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N., 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem. Geol.* 191, 345–359.
- Chiodini, G., Baldini, A., Barberi, F., Carapezza, M., Cardellini, C., Frondini, F., Granieri, D., Ranaldi, M., 2007. Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy): evidence of geothermal reservoir and evaluation of its potential energy. *J. Geophys. Res.* 112, B12204.
- Chung, H., Gormly, J., Squires, R., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chem. Geol.* 71, 97–103.
- Coveney, R., Goebel, E., Zeller, E., Dreschhoff, G.A.M., Angino, E.E., 1987. Serpentinization and origin of hydrogen gas in Kansas. *AAPG Bull.* 71, 39–48.
- Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi, E. (Ed.), *Nuclear Geology on Geothermal Areas*. C.N.R. (Italian Council for Research, Rome), Spoleto, pp. 17–54.
- D'Amore, F., Truesdell, A., 1984. Helium in the Larderello geothermal fluid. *Geothermics* 13, 227–239.

- Duchi, V., Minissale, A., Rossi, R., 1986. Chemistry of thermal springs in the Larderello geothermal region, southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochem.* 1, 659–667.
- Duchi, V., Minissale, A., Manganelli, M., 1992. Chemical composition of natural deep and shallow hydrothermal fluids in the Larderello geothermal field. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 313–328.
- Etiopio, G., 2017. Abiotic methane in continental serpentinization sites: an overview. *Proc. Earth Planet. Sci.* 17, 9–12.
- Etiopio, G., Ionescu, A., 2015. Low-temperature catalytic CO₂ hydrogenation with geological quantities of ruthenium: a possible abiotic CH₄ source in chromitite-rich serpentinized rocks. *Geofluids* 15, 438–452.
- Etiopio, G., Schoell, M., 2014. Abiotic gas: atypical but not rare. *Elements* 10, 291–296.
- Etiopio, G., Sherwood Lollar, B., 2013. Abiotic methane on Earth. *Rev. Geophys.* 51, 276–299.
- Etiopio, G., Samardžić, N., Grassa, F., Hrvatović, H., Miošić, N., Skopljak, F., 2017. Methane and hydrogen in hyperalkaline groundwaters of the serpentinized Dinaride ophiolite belt, Bosnia and Herzegovina. *Appl. Geochem.* 84, 286–296.
- Evans, B.W., 2008. Control of the products of serpentinization by the Fe₂+Mg₁ exchange potential of olivine and orthopyroxene. *J. Pet.* 49, 1873–1887.
- Finetti, I.R., 2005. Crustal tectono-stratigraphic sections across the Western and Eastern Alps from ECORSCROP and TRANSALP seismic data. In: Finetti, I.R. (Ed.), CROP PROJECT: Deep Seismic Exploration of the Central Mediterranean and Italy. Elsevier.
- Finetti, I.R., 2006. Basic regional crustal setting and superimposed local pluton-intrusion related tectonics in the Larderello-M. Amiata geothermal province, from integrated CROP seismic data. *Boll. Soc. Geol. It.* 125, 117–146.
- Fritz, P., Clark, I.D., Fontes, J.-C., Whitticar, M.J., Faber, E., 1992. Deuterium and ¹³C evidence for low temperature production of hydrogen and methane in a highly alkaline groundwater environment in Oman. In: Kharaka, Y.K., Maest, A.S. (Eds.), Proceedings of 7th Int. Symp Water-Rock Interaction: Low Temperature Environments. Balkema, Rotterdam, 1, pp. 793–796.
- Fu, Q., Sherwood-Lollar, B., Horita, J., Lacrampe-Couloume, G., Seyfried, W.E., 2007. Abiotic formation of hydrocarbons under hydrothermal conditions: constraints from chemical and isotope data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1982–1998.
- Gherardi, F., Panichi, C., Gonfiantini, R., Magro, G., Scandiffo, G., 2005. Isotope systematics of C-bearing gas compounds in the geothermal fluids of Larderello, Italy. *Geothermics* 34, 442–470.
- Gianelli, G., 2008. A comparative analysis of the geothermal fields of Larderello and Mt Amiata, Italy. In: Ueckermann, H. (Ed.), Geothermal Energy Research Trends. Nova Science Publishers, pp. 59–85.
- Gianelli, G., Ruggieri, G., 2002. Evidence of a contact metamorphic aureole with high-temperature metasomatism in the deepest part of the active geothermal field of Larderello, Italy. *Geothermics* 31, 443–474.
- Guélard, J., Beaumont, V., Rouchon, V., Guyot, F., Pillot, F., Jézéquel, D., Ader, M., Newell, K., Deville, E., 2019. Natural H₂ in Kansas: deep or shallow origin? *Geochim. Geophys. Geosyst.* 18, 1841–1865.
- Gunter, B.D., Musgrave, B.C., 1971. New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 113–118.
- Hoehler, T.M., Alperin, M.J., Albert, D.B., Martens, C.S., 1998. Thermodynamic control on hydrogen concentrations in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (10), 1745–1756.
- Holloway, J., O'Day, P., 2000. Production of CO₂ and H₂ by dike-eruptive events at Mid-Ocean Ridges: Implications for abiotic organic synthesis and global geochemical cycling. *Int. Geol. Rev.* 42, 673–683.
- Horibe, Y., Craig, H., 1995. D/H fractionation in the system methane–hydrogen–water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 5209–5217.
- Horita, J., 2001. Carbon isotope exchange in the system CO₂-CH₄ at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1907–1919.
- Jenden, P.D., Kaplan, I.R., Poreda, R.J., Craig, H., 1988. Volcanic origin of nitrogen-rich natural gases in the California Valley: evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 851–861.
- Kiyosu, Y., 1983. Hydrogen isotopic compositions of hydrogen and methane from some volcanic areas in north eastern Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 62, 41–52.
- Klein, F., Bach, W., McCollom, T.M., 2013. Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Lithos* 178, 55–69.
- Klein, F., Humpbris, S.E., Guo, W., Schubotz, F., Schwarzenbach, E.M., Orsi, W., 2015. Fluid mixing and the deep biosphere of a fossil Lost City-type hydrothermal system at the Iberia margin. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 12036–12041.
- Klein, F., Grozeva, N., Seewald, J., 2019. Abiotic methane synthesis and serpentinization in olivine-hosted fluid inclusions. *PNAS* 116 (36), 17666–17672.
- Krichevsky, M.I., Friedman, I., Newell, M.F., Sislter, F.D., 1961. Deuterium fractionation during molecular hydrogen formation in a marine pseudomonad. *J. Biol. Chem.* 236, 2520–2525.
- Kyser, T.K., 1986. Stable isotope variations in the mantle. In: Valley, J.M., Taylor Jr., H. P., O'Neil, J.R. (Eds.), Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. *Rev. Mineral.* vol. 16, pp. 141–164.
- Larin, V.N., 1993. Hydric Earth: The New Geology of our Primordially Hydrogen-Rich Planet. Polar publishing, Alberta.
- Lin, L., Slater, G.F., Lollar, B.S., Lacrampe-Couloume, G., Onstott, T.C., 2005. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (4), 893–903.
- Liotta, D., Borgi, A., 2020. Pliocene-Quaternary fault kinematics in the Larderello geothermal area (Italy): Insights for the interpretation of the present stress field. *Geothermics* 83, 101714.
- Liotta, D., Ranalli, G., 1999. Correlation between seismic reflectivity and rheology in extended lithosphere: southern Tuscany, inner Northern Apennines, Italy. *Tectonophysics* 315, 109–122.
- Lyon, G., Hulston, J., 1984. Carbon and hydrogen isotopic compositions of New Zealand geothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1161–1171.
- Marini, L., Chiodini, G., 1994. The role of carbon dioxide in the carbonate-evaporite geothermal systems of Tuscany and Latium (Italy). *Acta Volcanol.* 5, 95–104.
- Mayhew, L.E., Ellison, E.T., McCollom, T.M., Trainor, T.P., Templeton, A.S., 2013. Hydrogen generation from low-temperature water–rock reactions. *Nat. Geosci.* 6 (6), 478–484. <https://doi.org/10.1038/ngeo1825>.
- McCollom, T.M., Bach, W., 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 856–875.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S., 2007. Abiotic synthesis of organic compounds in deep-sea hydrothermal environments. *Chem. Rev.* 107, 382–401.
- McCollom, T.M., Sherwood Lollar, B., Lacrampe-Couloume, G., Seewald, J.S., 2010. The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2717–2740.
- McCollom, T.M., Klein, F., Robbins, M., Moskowitz, B., Berquó, T.S., Jöns, N., Bach, W., Templeton, A., 2016. Temperature trends for reaction rates, hydrogen generation, and partitioning of iron during experimental serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 181, 175–200.
- Milesi, V., McCollom, T., Guyot, F., 2016. Thermodynamic constraints on the formation of condensed carbon from serpentinization fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 189, 391–403.
- Milkov, A., Etiopio, G., 2018. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Org. Geochem.* 125, 109–120.
- Minissale, A., Evans, W.C., Magro, G., Vaselli, O., 1997. Multiple source components in gas manifestations from north-Central Italy. *Chem. Geol.* 142, 175–192.
- Minissale, A., Magro, G., Martinelli, G., Vaselli, O., Tassi, F., 2000. A fluid geochemical transect in the northern Apennines (Central-Northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics* 319, 199–222.
- Mizutani, Y., 1983. Deuterium fractionation between water vapor and hydrogen gas in fumarolic gases. *Geochim. J.* 17, 161–164.
- Moody, J.B., 1976. Serpentinization: a review. *Lithos* 9, 125–138.
- Moretti, I., Prinzhofer, A., Francolin, J., Pacheco, C., Rosanne, M., Rupin, F., Mertens, J., 2021a. Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a Brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *Int. J. Hydrog. Energy* 46, 3615–3628.
- Moretti, I., Brouilly, E., Loiseau, K., Prinzhofer, A., Deville, E., 2021b. Hydrogen emanations in intracratonic areas: New guide lines for early exploration basin screening. *Geosciences* 11 (3), 145.
- Murray, J., Clément, A., Fritz, B., Schmittbuhl, J., Bordmann, V., Fleury, J.M., 2020. Abiotic hydrogen generation from biotite-rich granite: a case study of the Soutzous-For'ets geothermal site, France. *Appl. Geochem.* 119, 104631.
- Myagkiy, A., Brunet, F., Popov, C., Krüger, R., Guimaraes, H., Sousa, R.S., Charlet, L., Moretti, I., 2020. H₂ dynamics in the soil of a H₂-emitting zone (Sao Francisco Basin, Brazil): Microbial uptake quantification and reactive transport modelling. *Appl. Geochem.* 112, 104474.
- Nan, J., King, H., Delen, G., Meirer, F., Weckhuysen, B., Guo, Z., Peng, X., Plümper, O., 2020. The nanogeochemistry of abiotic carbonaceous matter in serpentines from the Yap trench, Western Pacific Ocean. *Geology* 49, 330–334.
- Neal, C., Stanger, G., 1983. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet. Sci. Lett.* 60, 315–321.
- Orlando, A., Maria Conte, A., Borri, D., Perinelli, C., 2010. Experimental investigation of CO₂-rich fluids production in a geothermal area: the Mt Amiata (Tuscany, Italy) case study. *Chem. Geol.* 274, 177–186.
- Oze, C., Sharma, M., 2005. Have olivine, will gas: serpentinization and the abiogenic production of methane on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 32, L10203.
- Oze, C., Sharma, M., 2007. Serpentinization and the inorganic synthesis of H₂ in planetary surfaces. *Icarus* 186, 557–561.
- Panichi, C., Celati, R., Noto, P., Squarci, P., Taffi, L., Tongiorgi, E., 1974. Oxygen and hydrogen isotope studies of the Larderello (Italy) geothermal system. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, vol. 2. Int. Atomic Energy Agency. SM-182/27, 3–28.
- Peccerillo, A., Manetti, P., 1985. The potassium alkaline volcanism of Central-Southern Italy: a review of the data relevant to petrogenesis and geodynamic significance. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* 88, 379–394.
- Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C.S., Diallo, A.B., 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 19315–19326.
- Prinzhofer, A., Moretti, I., Francolin, J., Pacheco, C., D'Agostino, A., Werly, J., Rupin, F., 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: the example of a Brazilian H₂-emitting structure. *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 5676–5685.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Kelley, D.S., Olson, E.J., 2006. Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chem. Geol.* 229 (4), 331–343.
- Romagnoli, P., Arias, A., Barelli, A., Cei, M., Casini, M., 2010. An updated numerical model of the Larderello-Travale geothermal system, Italy. *Geothermics* 39, 292–313.
- Royden, L., Patacca, E., Scandone, P., 1987. Segmentation and configuration of subducted lithosphere in Italy: an important control on thrust-belt and foredeep-basin evolution. *Geology* 15, 714–717.
- Sabatier, P., Reid, E.E., 1923. *Catalysis in Organic Chemistry*, 2nd edn. (D. Van Nostrand Company, New York).
- Schoell, M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 649–661.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bull.* 67 (12), 2225–2238.

- Sciara, A., Saroni, A., Etiope, G., Coltorti, M., Mazzarini, F., Lott, C., Grassa, F., Italiano, F., 2019. Shallow submarine seep of abiogenic methane from serpentinized peridotite off the Island of Elba, Italy. *Appl. Geochem.* 100, 1–7.
- Senderens, J.B., Sabatier, P., 1902. Nouvelles synthèses du méthane. *C. R. Acad. Sci.* 82, 514–516.
- Serri, G., 1990. Neogene–Quaternary magmatism of the Tyrrhenian region: characterization of the magma sources and geodynamic implications. *Mem. Soc. Geol. It.* 41, 219–242.
- Stefánsson, A., Arnórsson, S., 2002. Gas pressures and redox reactions in geothermal fluids in Iceland. *Chem. Geol.* 190, 251–271.
- Suda, K., Ueno, Y., Yoshizaki, M., Nakamura, H., Kurokawa, K., Nishiyama, E., Yoshino, K., Hongoh, Y., Kawachi, K., Omori, S., Yamada, K., Yoshida, N., Maruyama, S., 2014. Origin of methane in serpentinite-hosted hydrothermal systems: the CH₄-H₂-H₂O hydrogen isotope systematics of the Hakuba Happo hot spring. *Earth Planet. Sci. Lett.* 386, 112–125.
- Taran, Y.A., Pilipenko, V.P., Rozhkov, A.M., Vakin, E.A., 1992. A geochemical model for fumaroles of the Mutnovsky Volcano, Kamchatka, USSR. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 49, 269–283.
- Taran, Y.A., Varley, N.R., Inguaggiato, S., Cienfuegos, E., 2010. Geochemistry of H₂- and CH₄-enriched hydrothermal fluids of Socorro Island, Revillagigedo Archipelago, Mexico. Evidence for serpentinization and abiogenic methane. *Geofluids* 10, 542–555.
- Tassi, F., Fiebig, J., Vaselli, O., Nocentini, M., 2012. Origins of methane discharging from volcanic-hydrothermal, geothermal and cold emissions in Italy. *Chem. Geol.* 310–311, 36–48.
- Vacquand, C., Deville, E., Beaumont, V., Guyot, F., Sissmann, O., Pillot, D., Arcilla, C., Prinzhofer, A., 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 223, 437–461.
- Warr, O., Giunta, T., Ballentine, C., Sherwood, B., 2019. Mechanisms and rates of ⁴He, ⁴⁰Ar, and H₂ production and accumulation in fracture fluids in Precambrian Shield environments. *Chem. Geol.* 530, 119322. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119322>.
- Welhan, J., Craig, H., 1979. Methane and hydrogen in East Pacific rise hydrothermal fluids. *Geophys. Res. Lett.* 6, 829–831.
- Whiticar, M., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161, 291–314.
- Zgonnik, V., 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: a comprehensive review. *Earth Sci. Rev.* 203, 103140.

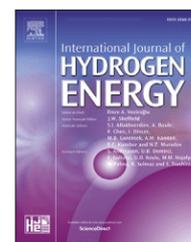
Annexe 2 – Emissions d'H₂ en Namibie

Moretti, I., Geymond, U., Pasquet, G., Aimar, L., Rabaute, A., 2022. Natural hydrogen emanations in Namibia : Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 47, 35588–35607.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis

Isabelle Moretti ^{a,c,*}, Ugo Geymond ^b, Gabriel Pasquet ^a, Leo Aimar ^c,
Alain Rabaute ^{c,d}

^a LFCR-UPPA av de l'université 64012 Pau, France

^b Université Paris Cité, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, F-75005 Paris, France

^c Istep, Sorbonne Université, Paris, France

^d Geosubsight, Paris area, France

HIGHLIGHTS

- Natural hydrogen resource exists in Namibia.
- Emanations of H₂ are systematic in the SCD in the Okakarara area.
- The amount of H₂ in the soil varies across the day as in Brazil.
- Vegetations indexes, SAVI and NDVI, allow discriminating H₂ emitting structures.
- A halo of dense vegetation exists around the H₂ emitting structures.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 June 2022

Received in revised form

4 August 2022

Accepted 13 August 2022

Available online 17 September 2022

Keywords:

Namibia

Natural hydrogen

Neoproterozoic

Vegetation index

SAVI and NDVI

ABSTRACT

Natural hydrogen exploration is now active in various places of the world. Onshore, correlation between natural H₂ generation and the presence of iron rich rocks especially from Archean and Neoproterozoic cratons have been observed. Emanations and accumulations of H₂ have already been confirmed in such geological settings in Australia, South Africa and Brazil. The geological similitude and the presence of numerous sub circular depressions that are a good proxy for hydrogen emanations suggest that hydrogen resources may also exist in Namibia. We present here the results of a data acquisition campaign which allowed us to confirm the presence of natural hydrogen in this country in the vicinity of Neoproterozoic Banded Iron Formation. The H₂ content in the soil, as in Brazil, is variable within the depressions in time and space and is particularly time sensitive across the day. Comparison of the H₂ signal versus time within these two regions shows a similar behavior of the soils with an increase of the H₂ flow at the middle of the day. In addition, these new data allow us to better constrain the morphological characteristics of such H₂-emitting depressions. By using satellite images and digital elevation model we propose a new proxy to differentiate potentially H₂-emitting features from other type of depressions such as Salt Pan. The Landsat multispectral images and their processing through NDVI and SAVI indexes, that highlight a ring of healthy vegetation around the sub circular area with scarce vegetation already observed appear able to discriminate between H₂ emitting structures and other soft depressions.

© 2022 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. .

E-mail address: Isabelle.moretti@univ-pau.fr (I. Moretti).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>

0360-3199/© 2022 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Within the frame of the race to reduce the environmental impact of the industry and mobility, hydrogen appeared as a versatile energy vector and an interesting fuel. However, it is also a raw material which is, up to now, still mainly produced from hydrocarbon and coal. Methane pyrolysis will potentially allow us to produce a carbon free H_2 but these methods are not widespread [45]. Electrolysis using carbon free electricity is another solution unfortunately much more expensive and which requests about 8 times more energy than pyrolysis or Steam Methane Reforming (SMR). Within the SMR, part of the H_2 is coming from the CH_4 and part from the H_2O ; in the electrolysis all the hydrogen is coming from the water and so the water consumption is also larger. Natural hydrogen appears in this landscape as a very promising alternative [18,30,60], the understanding of the underground H_2 generation and evaluation of the resources is quickly progressing. The exploration started in various countries such as Australia [5,14] and USA [21,72] while some other countries have promising geological settings. In addition, H_2 has been measured in various places even if it was not targeted [71]. Up to now the presence of hydrogen was suspected in Namibia, due to the geological context, but there was no data to confirm it.

After an overview of the reactions that allow hydrogen generation in subsurface and the synthesis of the current understanding of the hydrogen systems, we will present in this paper new data acquired during a field campaign in this country of south west Africa. They allow us to prove the generation of natural hydrogen in Namibia, to confirm the breathing of the emitting structures already observed in Brazil [46,55]. However, we didn't measure any H_2 within some of the initially targeted structures, especially in the Kalahari Desert. The morphological differences and the characteristic of the vegetation cover of these structures, that we realized *a posteriori*, will be discussed and a new *a priori* data processing of Landsat images will be proposed for the next field campaigns. It improves the proxy that was proposed by Ref. [47] to recognize potential emitting structures from space images.

Current understanding of the H_2 generation in subsurface

Origins of hydrogen

The hydrogen element is the most common element of the universe and an almost negligible part of our atmosphere (0.5 ppm) in the form of H_2 . It was, up to recently, considered as only present chemically combined with other elements in subsurface (H_2O , CH_4 ...). Some researchers alerted that it could be present in large quantity in the deep Earth [31,60] and that H_2 emanations were common [31,72] onshore in intracratonic basins but without receiving too much attention. After the discovery of the H_2 accumulation in Mali at Bourakebougou [53], and because H_2 is now considered as a fuel as explained above, the exploration is starting and the

understanding of the hydrogen system or at least of the hydrogen generation in subsurface is improving.

The various processes that may generate hydrogen in subsurface could be classified depending on the origin of the H_2 and on the reactions that result in the gas phase release (Table 1).

The main set of reactions is related to the water reduction and oxidation of the iron contained in ferrous minerals. The serpentinization is the more studied consisting in the alteration of ferromagnesian minerals (olivine and pyroxene) contained in basic and ultrabasic rocks of the oceanic lithosphere [9,41,43]. H_2 generation has been described in the Mid Oceanic Ridges (MOR) next to hydrothermal vents by serpentinization (white smoker) or pyritization (Black smokers, [1]. In addition, H_2 content within fumaroles and steams of the geothermal areas has been reported in Iceland where the Mid-Atlantic Ridge is uplifted by the presence of a hotspot and emerges [10] as well as above the new oceanic material of the Afar Rift opening zone [52]. However, reduction of water onshore by old oceanic lithosphere is also generating hydrogen as in Oman, New Caledonia or other ophiolitic contexts [12]. Close to surface mantellic bodies may also be oxidized and serpentinized as proposed for the Pyrenees [34]. More recently the oxidation of iron-rich formations such as the Banded Iron Formation (BIF) has been proposed as an additional source of hydrogen [19]. These last authors suggested the water reduction due to the direct oxidation of the Fe^{2+} present in these iron rich facies (essentially contained in Fe^{2+} -silicates and carbonates like riebeckite or siderite) as source of the H_2 . Oxidation of biotite-rich or peralkaline granite, and reduction of water, might also have the potential to generate H_2 in granitic context such as the Rhine Graben in France [48], Strange Lake Pluton in Canada [65] and in the basement underlying the Stansbury Basin in Australia [5].

Where the crust is naturally enriched in radioactive elements, if water is present, radiolysis could also generate hydrogen in subsurface; in such a case the water molecule is broken by the highly energetic rays emitted by the natural radioactivity of the crust [58,66]. Since the radioactive decay is accompanied by the emission of He, the recent discoveries of blends including H_2 and He may suggest a common source. However, in some basins such as the Amadeus Basin in central Australia where H_2 and He have been found together, the gas in the reservoir includes also hydrocarbons that indicate another source, a classical organic rich source rock [37]. At the opposite, in South Africa in the Orange Free State where a blend of CH_4 and He has been also found, Refs [28] suggested that all the CH_4 is derived from the H_2 produced by the radiolysis.

The role of sulfur has recently been investigated in H_2 generation through the process of pyritization. In this case, H_2 production is associated with both a reduction of ferric-iron into ferrous iron and an oxidation of sulfur in pyrite. This reaction is supposed to occur in high temperature environments (as for instance the black smokers of MOR). Pyritization and serpentinization can be seen as complementary during H_2 generation and can co-exist through an iron cycle [1]. Other sources have been proposed and are under investigation such as the mechanoradical one due to the friction along the active

Table 1 – Synthesis of various potential origins for H₂ emissions onshore with some references.

H ₂ origin	Water reduction				Deep Gas		Late OM maturation		Others					
	Reaction	Geological context	Fe oxidation	Basalt weathering	Early Serpentinization	radiolysis	mechanoradical	Active faults	Mantle degassing of primary H ₂	Coal, shale	Pyrolysis	H ₂ S, NH ₄	Sulfur oxidation	Ammonia => H ₂ + N ₂
Where	Ophiolitic context	Iron rich facies	Biotite rich granite	Mid Oceanic Ridge	Oman, Australia	Canada	Jura?	?		Australia, China		Italy (volcanic area)		
Reference														[1]

faults [24,25]. Other researchers consider the primordial hydrogen, trapped in the mantle and the core of the Earth at the beginning of the solar system as the main source [31,64,71].

The last alternative that started to be studied is the late maturation of some organic rich source rocks. Town gases issued to the pyrolysis of coal was indeed at 50% made up of H₂ and natural hydrogen presence has been reported in many coal mines accident [20,68]. H₂ generation from the late maturation of shales or shaly coal are so also suggested in various basins [26,40,62].

Recent synthesis of these various reactions and on the existing data on H₂ presence and H₂ isotopes published by Ref. [44] concludes that the main reaction is the serpentinization. Our view is that the serpentinization is the most well documented process but that there is not enough subsurface data to rank its importance.

Emitting structures and how they work

The hydrogen may be found in subsurface without any apparent leakage at the surface above the accumulations. That is the case in Mali [53] or in the Amadeus Basin in Australia [2,37]. In other cases, the flow of hydrogen is almost permanent as through some active fault zones [52] or in the steam of some geothermal areas [10,36]. However, onshore, when a soil is present, the emanations of hydrogen result in many cases in Sub-Circular Depressions (SCD) sometimes also called fairy circles. It is the case in Russia south east of Moscow [31], in USA, North Carolina [72] in Brazil, Minas Gerais [55], or in Australia, Perth Basin [14,15,47], among other places.

These SCDs are slightly negative structures with a typical depth of few meters and a size ranging in equivalent diameters from few tens of meters to few hundreds. They are rarely very large (over 500 m of diameter) and never very deep. Statistical approach published for the Russian, Brazilian and Australian cases display an depth/equivalent diameter ratio around 1% (+/-0.2%) [19,47]. The slopes are always very gentle, with a maximum around 3%, and these two characteristics help to differentiate them from karstic dissolution holes (dolines). The shape is concave but some second order positive reliefs may also exist in the depressed part. In terms of footprint and number, in the area where H₂ emanation within the SCDs have been proven, they are always very numerous. More than 540 have been mapped by Ref. [31] SE from Moscow in Russia and more than 670 in Brazil near the monitored structure within the São Francisco Basin [47].

These structures, even not very deep, are easy to map from space, Google Earth type, images since they correspond to gaps of vegetation. It is still unclear why the vegetation, especially the trees die when the hydrogen leakage starts but it is systematically observed [31], as well as [72] showed clearly the disappearance of trees in a few years from the formation of a H₂-emitting SCD, highlighting that H₂-emitting SCD could be living features at human time scale. The presence of permanent water in the SCDs as well as the role of microorganisms that consume the H₂ have been proposed as an explanation for the vegetation death [49,61].

The presence of these SCDs has been proposed as a proxy to start an exploration process [47] and happened to be

pertinent to quickly find emanations [14]. However, SCD presence is not mandatory and H₂ anomalies in the soil have been also discovered by doing systematic measurements of the H₂ content within soil without any mark indicating gas leakage [34].

Obviously, all the depressions are not related to H₂ emissions. For instance Ref. [22], monitored for a year a SCD in the south eastern part of France without measuring any H₂ flow although the shape and size of the various structures in the area are very similar to the H₂-emitting ones described previously. The authors concluded that, in that specific case, the depressions could be due to ice lenses (palsa) formed during the Würm glaciation but other cause can't be disregarded.

Sporadic pulse and 24h soil breathing

Since the description of the H₂-emitting SCDs started, authors noted that the H₂ content in the soil is highly variable, in space (horizontally but also with depth) as well as in time [31,72]. The monitoring conducted on two emitting structures in the São Francisco Basin in Brazil allowed us to better understand this apparent inconsistency of the gas content signature [46,55]. One observes a kind of permanent signal, a 24h wavelength with a maximum at the middle of the day and very often 0 by night. In the Brazilian case this periodic signal reaches about few hundreds of ppm. In addition, sporadic pulses of thousands of ppm (the sensors are usually saturated) happen from time to time at different places in the SCD (see Ref. [46] Figs. 4 and 5). The authors interpreted the pulses with high H₂ content as the mark of the deep signal, and the 24h periodic signal as the mark of the soil behavior with respect to H₂ release. Numerical models show that it could be due to the pressure variation in the air at the middle of the day [8] and seem to preclude a major influence of the Earth tides [59].

The maximum of H₂ is very rarely found in the center of the SCD [31,46,55,72]. Refs [49,50] interpreted these low values in term of soil permeability. Indeed, the gas transport in the soil is influenced by the water content and the permeability, these parameters have a strong influence on the velocity of the H₂ upward transport. In the center of the SCD, the soil is usually more shaly and some permanent water pool may be present, at least in the rainy season. Since the microorganism activity results in a large consumption of H₂ near the surface, a slow gas velocity will result in an increase of the time spent in the soil and so in a major consumption of the H₂ implying a lower near surface H₂ content.

Place of the world where H₂ has been already measured and tentative source rock correlation

Hydrogen onshore has been first described in ophiolitic context such as Oman or New Caledonia [12]. The presence of carbonate and brucite, chemically formed by the water/oceanic lithosphere interactions, is the usual marker of the reaction. In addition, H₂ emitting SCDs are observed in many places, and H₂ has also been measured in mines and wells. The maps that synthesize these confirmed presences of H₂ onshore are regularly upgraded since the first publications [54,71]. Onshore, in continental crust, it has been noted that the H₂ emanations are usually above Archean or

Neoproterozoic cratons [19,47] proposed to link these H₂ generation with the presence of iron rich series. Indeed, the BIFs deposited in the anoxic oceans of the Archean-Paleoproterozoic or during the Snowball Earth events of the Neoproterozoic are very rich in ferrous iron and could also be good potential source rocks.

The rather well-known H₂ emanations measured in surface or subsurface and cited in this paper, are synthesized Fig. 1 where we highlight the more likely sources.

As explained before, the sources of hydrogen could be multiple and data are missing to discriminate the main one. The single criteria is often the spatial correlation between the H₂ presence and the known subsurface rocks. In Africa, numerous Archean and Neoproterozoic Cratons outcrop, hydrogen has been already found and it is produced in Mali [53]. The presence of H₂ dissolved in the underground water of the Precambrian shields has also been measured, the values being much higher than within the younger aquifers [38]. In the Orange Free State, South Africa, Ref [58] proposed both radiolysis and hydration, namely serpentinization, as sources for this H₂. More recently, again in the Free State, Ref [28] studied the gases that currently escape from a ten of wells. These gases are a blend of CH₄, N₂ and He; the methane is abiogenic and interpreted by the authors as the mark of the H₂ initial presence, the cogeneration being due to radioelement decay (He and may be N₂) in presence of water, which allows H₂ generation by radiolysis, in the area. These different H₂ potential sources are obviously nonexclusive and, considering the size of South Africa, the main one may differ depending on the area. Namibia borders South Africa to the West and has some common geological features that motivated this study. In addition, SCDs are numerous and clearly visible on space images in this country.

Namibia

Geological setting

Namibia is located in the southwestern part of the African continent. The country spans over Paleo-to Meso-Proterozoic Congo and Kalahari Cratons as shown in Fig. 2. These cratons are separated by the Damara Orogenic Belt of Neoproterozoic age. Along with the Kaoko Orogenic Belt (and the Gariep Belts out of the border of Fig. 2), these belts are gathered under the term "Pan African Orogeny" and mark the colliding of Kalahari, Congo and Rio de la Plata (South-America) cratons during the formation of Gondwana supercontinent at the end of the Neoproterozoic [16]. As such, the Damara Belt records a complex tectonic history that can be summarized in three steps: (i) Rifting period initiated around 1000 My leading to the formation of NE-SW rifting basins; (ii) Subduction of the oceanic crust under the Congo Craton; (iii) Collision between Congo and Kalahari Cratons and exhumation of former oceanic material around 550 My [7,51]. Major NE-SW oriented faults are inherited from these tectonic events and delineate the different Neoproterozoic tectono-stratigraphic zones:

- In the North of the country, the Otavi Platform corresponds mainly to post-rift units overlying the Meso-Proterozoic

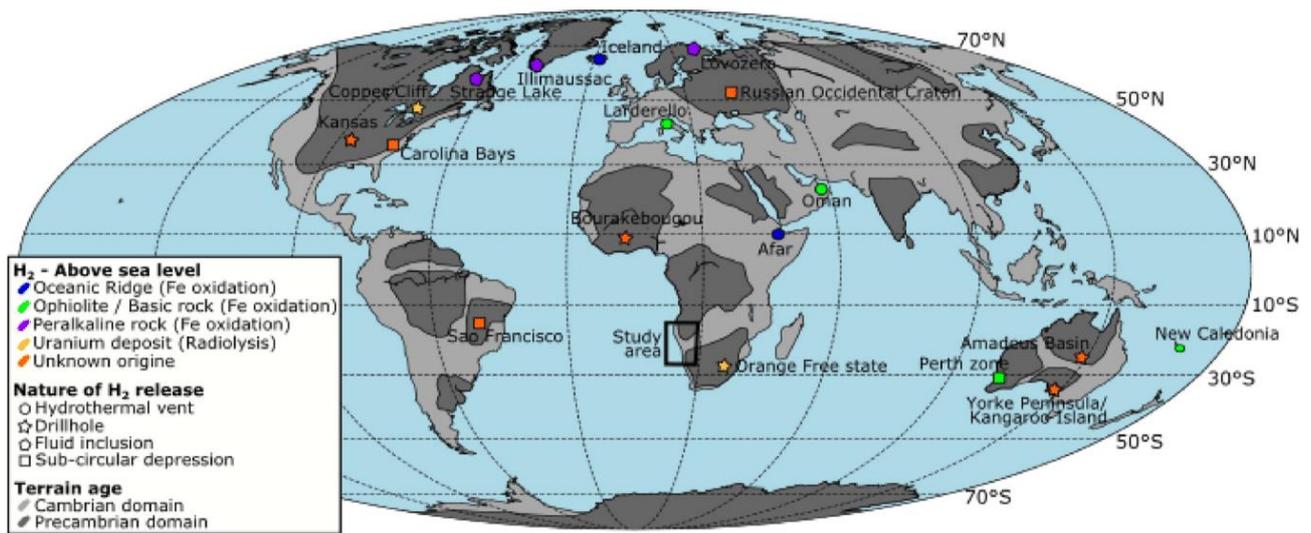


Fig. 1 – Map of well documented H₂ emissions worldwide, depending on their nature. Precambrian cratonic areas are colored in dark gray.

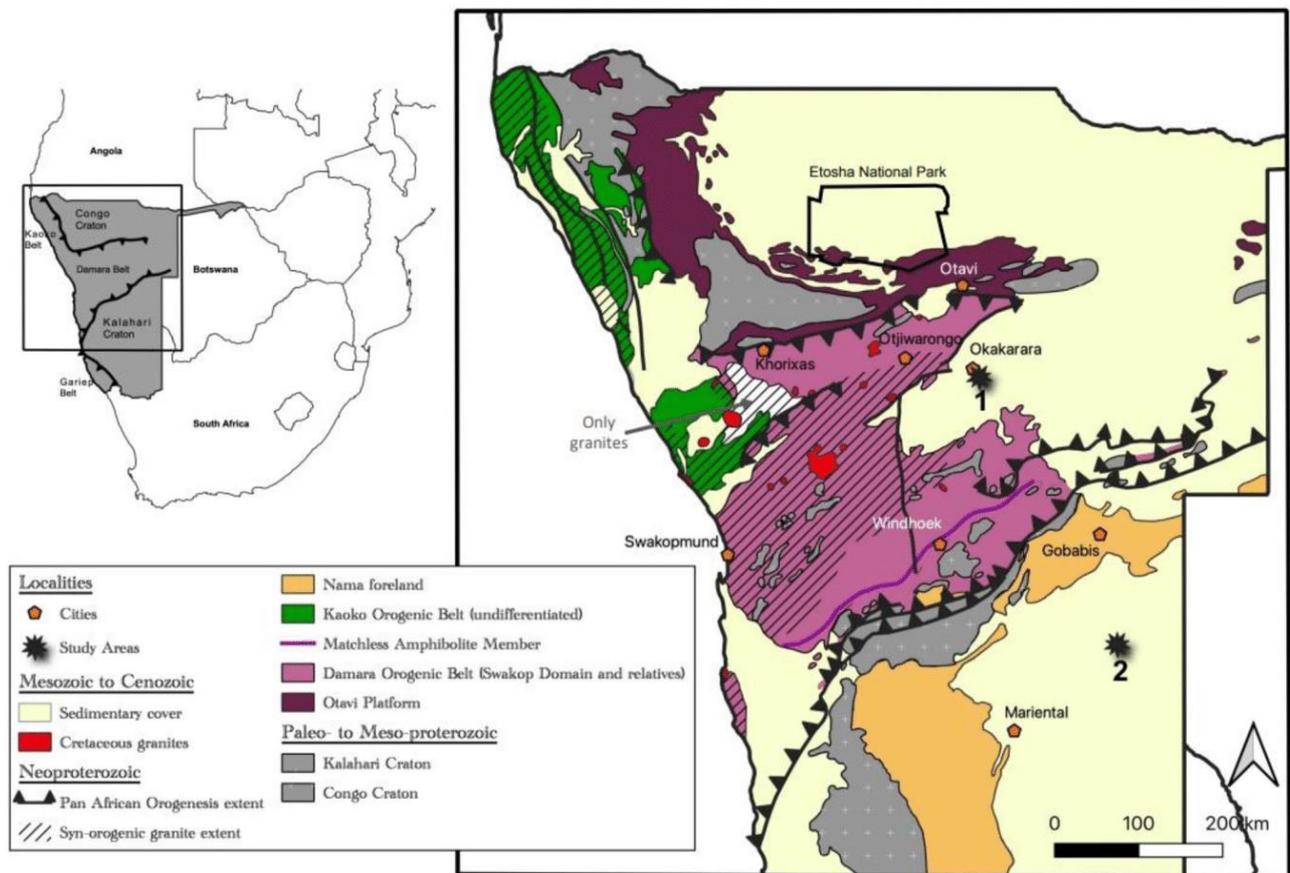


Fig. 2 – Simplified geological map of Namibia. KGT corresponds to Khorixas-Gaseneirob Thrust. AMZ corresponds to Areb Mylonite Zone.

basement of the Congo Craton. The stratigraphy is mainly constituted by proximal marine material deposited in a continental platform context, namely the Otavi Group (770-

600 Myr). This Group is dominated by carbonates and intercalated ironstones and diamictites. These formations of Cryogenian and Ediacaran ages are likely related to

Snowball Earth events. Higher in the stratigraphy, the Mulden Group overlies the Otavi Group and corresponds to molassic sediments concomitant to latter obduction [6].

- Southward, in the center of the country, the Damara Orogenic Fold Belt is separated from the Otavi Platform by the Khorixas-Gaseneirob Thrust, a former normal-fault remobilized during the orogeny. The syn-rift Nosib Group constitutes the basal unit. It corresponds to rift filling by fluvial clastic sediments and evaporites in alternance with magmatic series of 750 My that constrain the age of basement rifting as well as age of first deposition [6,35]. The Nosib Group is overlaid by distal marine deposits of the Swakop Group. Within it, siltstone and quartzite alternate with carbonates originating from marine transgressions that induced the growth of shelf carbonates in much deeper environments [6,33]. The presence of diamictites related ironstones in Chuos and Ghaub formations must also be pointed out in the Swakop Group. These facies are temporally correlated with those of the Otavi Group in the Otavi Platform [33], but are thinner, in line with distal marine environment. In the South of the Damara Fold Belt, mafic rocks and pelagic sediments of the former mid-oceanic lithosphere are exhumed, highlighted by the Matchless Amphibolite Member [6]. The Central Zone of the Damara Belt records extensive magmatic activity dated to 560–500 My, consisting in granitic pluton emplacement and considered as syn-orogenic [42].
- In the South of the country, Paleoproterozoic rocks of the Kalahari constitute the basement and are separated from the Damara Fold Belt by the Areb Mylonite Zone (AMZ). There, the Nama Group overlies the basement and is made up of carbonates and clastic sediments deposited from 560 to 530 Myr, corresponding to the foreland basin of the Damara orogenesis [6].

Finally, all these Precambrian terranes are covered or intruded at various extents by magmatic and sedimentary rocks of much younger ages. Indeed, sedimentary rocks related to the Karoo Supergroup of South Africa span over a wide part of the eastern part of Namibia and are dated to Jurassic. In parallel, Cretaceous granites likely linked to the opening of South Atlantic Ocean are signaled mainly in the western part of the country [69].

Potential H₂ source rocks in Namibia

By comparison with the other areas where H₂ has been detected and considering the main reactions that may produce H₂ by water/rock interaction, there are at least 3 potential H₂ source rocks in Namibia: (1) the BIF from the Neoproterozoic (Chuos and Ghaub Fms in the Damara Belt) and Paleo to Mesoproterozoic (in the Kalahari and Congo Cratons), (2) the Green Belts (for instance the Marmora oceanic terrane in the Gariiep orogenic domain or the Matchless Amphibolite Member in the Damara orogenic domain), and (3) granite intrusions in the north (syn and post-orogenic Damara Granites).

The present work is not focused on producing an exhaustive list of the Namibian H₂ source rock neither on their characterization however the presence of these facies let to be

optimistic concerning an H₂ system in the country. For Instance, the Neoproterozoic Chuos (740 Myr) and Ghaub (635 Myr) iron-rich formations are a matter of interest since they are likely to constitute the basement southwest of Okakarara where SCDs are numerous (see section 4.1). They are inherited from the two Cryogenian glaciations, respectively Sturtian and Marinoan [4], with an interglacial carbonate formation between both [32]:

- The Chuos Formation ironstone facies precede, and are vertically gradational into, complete diamictites. These ironstones contain evidence for tractional processes (large-scale cross bedding) and biogenic growth (stromatolites) in strata rich in magnetite and hematite.
- The Chuos Formation has a high iron potential. It is formed by alternations between diamictites and ironstones. Diamictites are metric to multi-decimeteric detritic units, whereas ironstones are less powerful, a few meters, when outcropping. The ironstones can reach values above 60% FeO (wt%) whereas the diamictites are more variable, between 2 and 65 FeO (wt%) [33]. Different types of ironstones are observed (Fig. 3A): the fine laminated ones, paler, showing a plurimilimetric alternance between siltstones, cherts and iron oxides (hematite and magnetite) (Fig. 3B); centimeteric laminations, darker, between cherts and microcrystalline magnetites (Fig. 3C); finally centimeteric to decimeteric beddings between cherts and jasper levels, magnetites are present in layers or around the jasper levels. Mineralogically, the composition of Chuos ironstones has been described as simple, essentially constituted by magnetite with minor amount of hematite and siderite [33]. On the contrary to hematite that only contains Fe³⁺, the presence of magnetite as well as siderite that contain Fe²⁺ may correspond to a potential source for H₂ generation.
- In the diamictites, massive or foliated, the proportion of clasts is extremely variable and sizes range from 2 mm to 1 cm and up to 1 m [51]. Depending on the lateral position, the source and the lithology of the clasts change (Fig. 3D & E) between more or less rounded clasts of quartzite, siltstone, dolomite, granite, andesite and basalt from the Ugab subgroup, Nosib group, Ombombo subgroup, Congo crystalline basement [32,33,51]. The matrix, rich in magnetite or hematite in places, is a sandstone with more clayey levels (Fig. 3F) and traces of detrital dolomite, feldspars, quartz and aluminosilicates [33]. Sometimes euhedral magnetites (5 mm) (Fig. 3G) are present in the siliceous matrix of diamictites. These large magnetites are visible at the top of some diamictite levels and could be interpreted as secondary recrystallisation following alteration processes, as these levels are also associated with hematite crusts.
- The Ghaub Formation has a lower iron content. It is characterized by a high lateral thickness variation from 0 to 150 m [51]. We observe a succession of diamictite with a carbonate matrix (dolomite or calcite) more or less rich in clasts (Fig. 3H) mainly carbonated [4,13] interbedded with mudstone (Fig. 3H) and coarse conglomerates marked by a ferruginous alteration [13]. Depending on the lateral position, the source of the clasts changes from carbonates of the Abenab

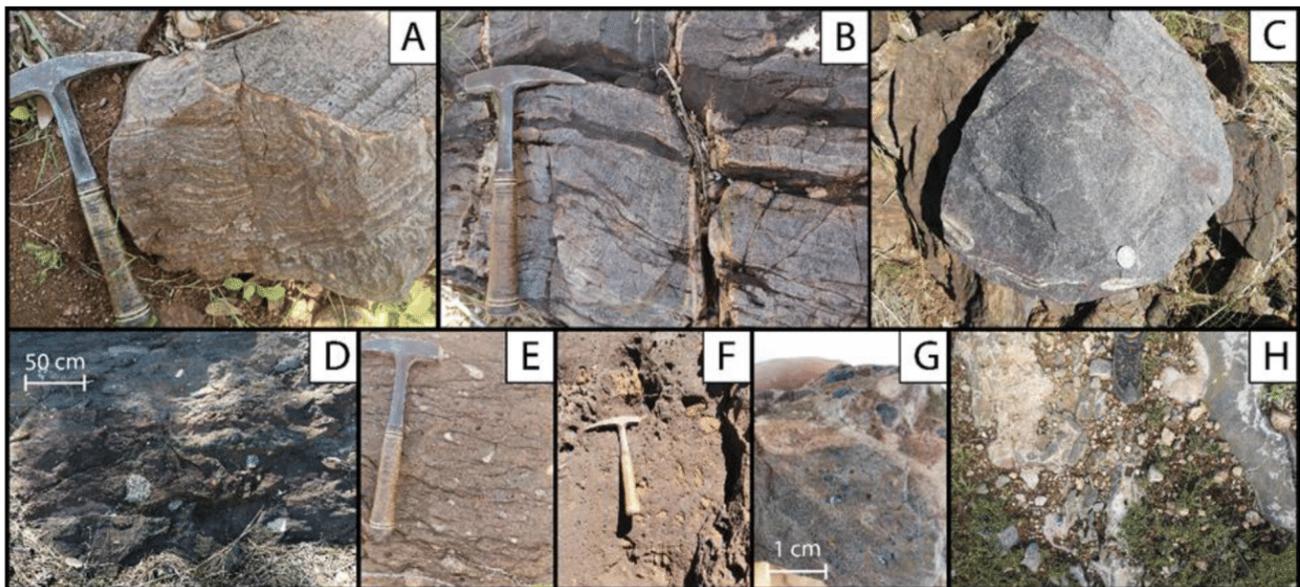


Fig. 3 – Chuos Formation from (A) to (G) and Ghaub Formation with (H) (A) Fine laminated ironstone plurimillimetric layers of chert (dark blue), siltstones (cream) and iron oxides (reddish brown). (B) Centimetric laminations of cherts (dark blue) and microcrystalline magnetites (black). (C) Centimetric beddings between cherts (dark blue) and jasper (purple red). (D) Diamicrite ferruginous matrix with pluricentimetric granitic clasts. (E) Sandy diamicrite with centimetric clasts of granite, dolomite and siltstone. (F) Diamicrite clay matrix with siltstone clasts. (G) 1–5 mm euhedral magnetites in sandy diamicrite. (H) Ghaub formation, succession between carbonate matrix diamicrite (left) and mudstone (right). (For interpretation of the references to color/colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Subgroup and Auros Formation, to sandstones and quartzites of the Nosib Group and finally polycrystalline rocks (granite, diorite) of the Grootfontein metamorphic complex [4]. The alteration of this formation has led to the enrichment of the matrix with pyrite depending on the area.

Fairy circles and depressions from the space images

In Namibia, circular features shaping the landscapes have already been a matter of interest. Some of them exhibit the usual gap of vegetation, are flat in topography and measure only few meters in diameter. Their origin remains a matter of debate but works suggested that these rounded structures originate in soil dryness resulting in vegetal preferential organization [67]. The ones we studied which are related to gas escape are much larger and not flat, they are easy to differentiate. In parallel, other rounded features have also been pointed out concomitant with sand dunes, especially in the southeastern part of the country. Their shape is rather ovoid than circular and they are typically of few hundreds of meters in diameter and tens of meters in depth. In literature, these structures called Salt Pan are assumed to originate from wind flows blowing out the ground to transport sand particles further and built up the dunes [3,23,63].

As stated before, we study the possibility for Namibian territory to source H_2 emissions since many SCDs can be detected through satellite imagery in addition to this favorable geological setting. We present in this paper data from two areas displaying many SCDs and located into the favorable geological context, namely old cratonic rocks covered by

young Cenozoic sedimentary rocks. These areas are located (1) in the inner region of the Damara Fold Belt, south of Okakarara City and (2) in the Kalahari Desert in the East - South East of the country (location Fig. 2).

New field data: SCD characteristics and H_2 emanations

H_2 has been measured in the soil using a BIOGAS5000 after positioning in the soil an about 1 m long tube with some voids in the lower part. The protocol is the same as the ones used by Refs. [31,55,72,14] among others in their various field acquisitions. Our analyzer is measuring CH_4 , O_2 , CO_2 , in % and CO , H_2S and H_2 in ppm. In case of water presence or of high H_2S content we use filters in order to protect the detector and so the H_2S value is meaningless. The H_2S never exceeds few ppm in Namibia and this filter was thus not necessary.

We tested various ways to drill and we didn't notice any systematic difference in the H_2 content, neither H_2 emissions, due to drilling in the various soils encountered during this field work in Namibia. All data acquired are reported in the supplementary Table_S1. In all the structures we measured few, when not many, zero values that seems the mark of not artificial H_2 generation by our tools. It could be the case in other soils [22], observed H_2 generation due to rotative drilling in a specific layer on the ground in an area (south west of France) apparently without any deeper H_2 flow [15]. These authors noted also some slight variations between rotary and percolation drilling mode but they remained low, and lower than the variability of the H_2 content

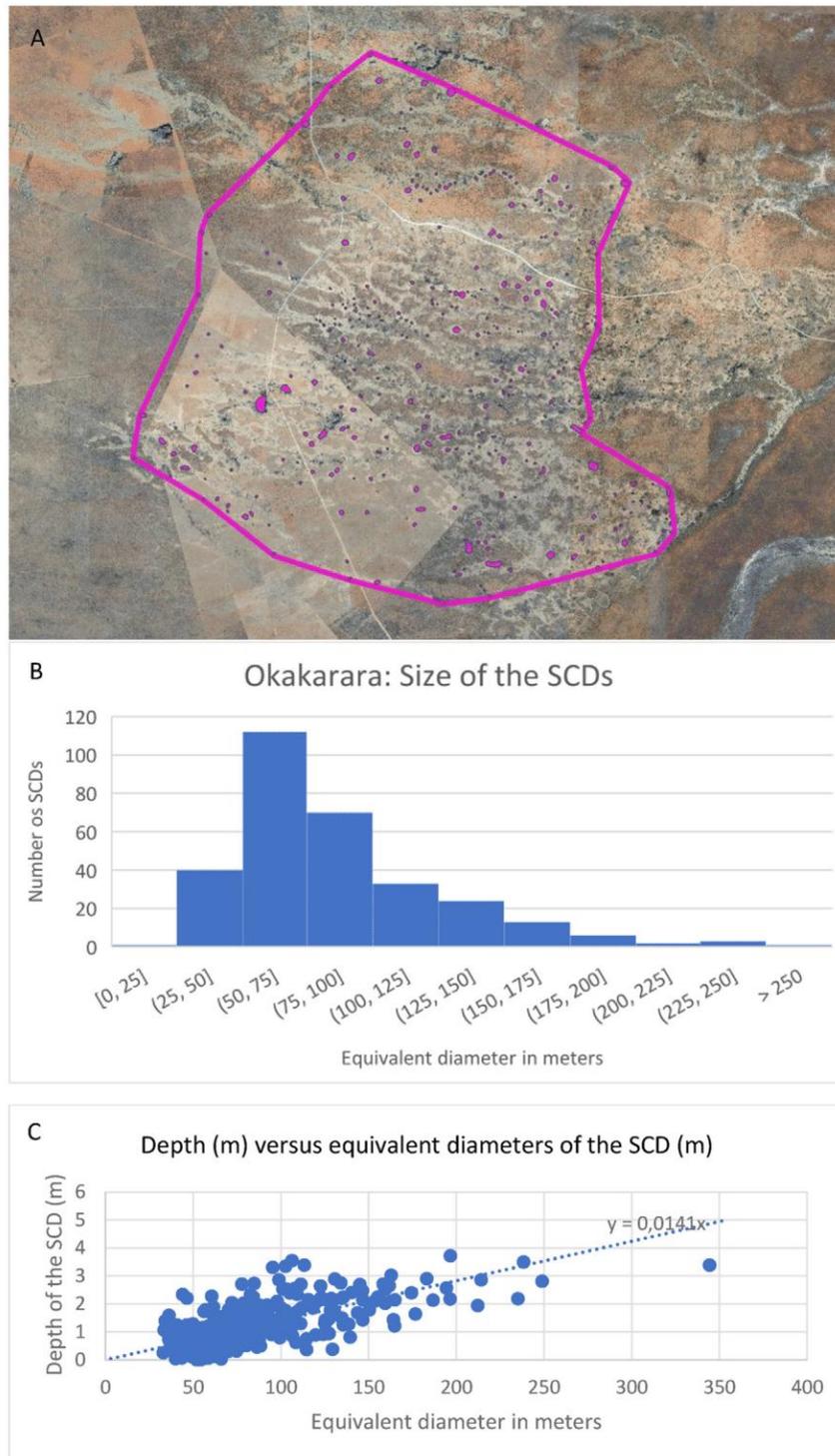


Fig. 4 – Global view zone 1 (location Fig. 2), A- Map of the subcircular depressions base of space images and contours of the area where they have been mapped, B- Statistic on size presented through the equivalent diameter of perfectly circular depression with the same area. C- Relationship depth/equivalent diameter for this zone.

in the soil observed during the monitoring [46,55]. In Namibia, we have also to note that calcareous concretions were often present, very hard to drill and precluding 1 m deep perforation with the material we had. When the measurements have been done at a significant shallower depth it is noted in the Table_S1.

Area of Okakarara

Based on space images the area (Location Fig. 2) shows a high density of SCD which have more or less the same characteristics than the ones related to H₂ emissions in Brazil, Russia and Australia (Fig. 4). The average equivalent diameter is

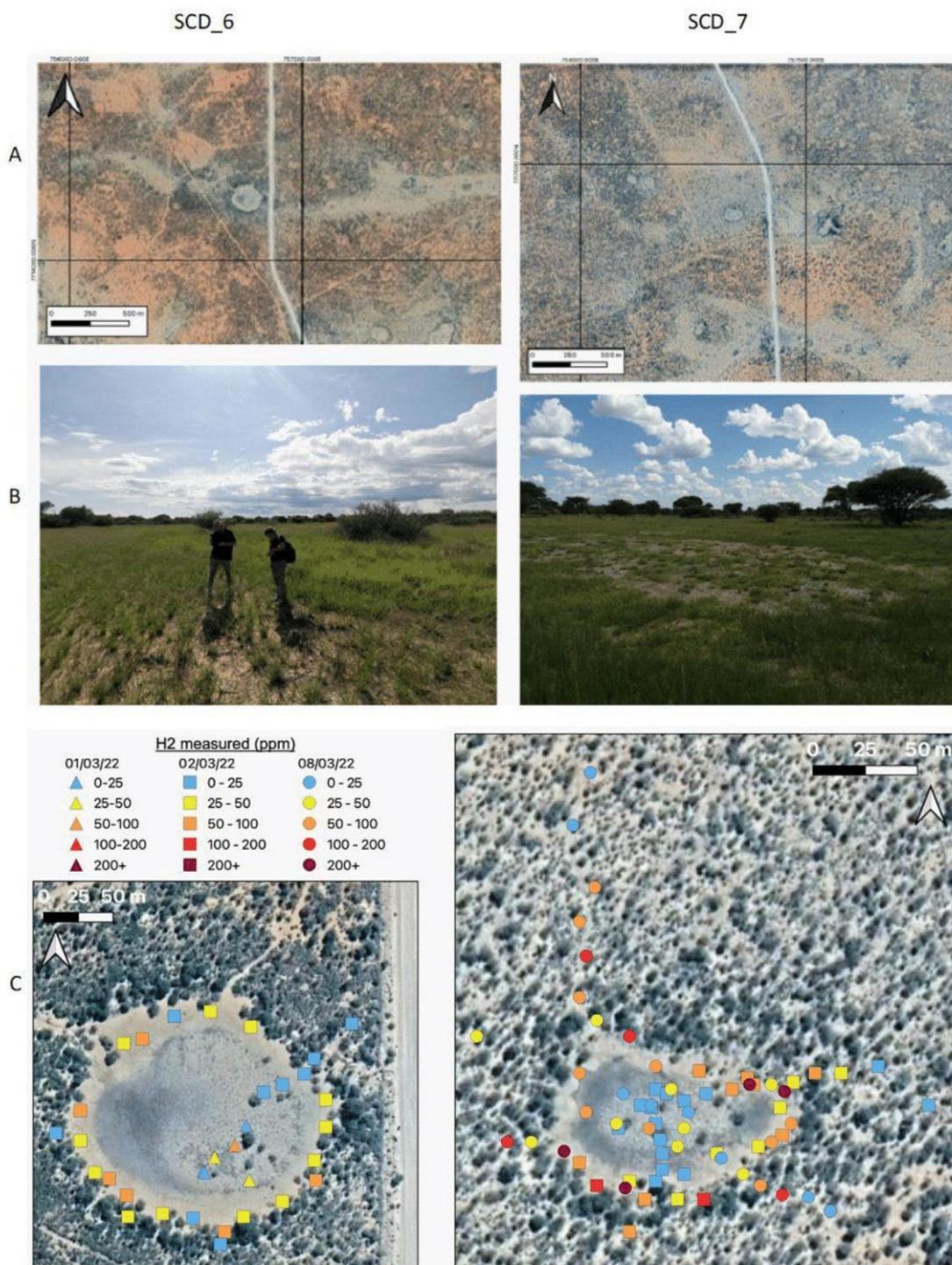


Fig. 5 – Details on two SCD (left: N° 6 and right n° 7, location Fig. 4). **A**_ Space image appearance of the SCD, note the difference of vegetation within the depressions. **B**_ Picture on the field (March 2022), the depressions was not without any vegetation but rather with grass instead of trees. **C**_ Map of the maximum hydrogen contents measured on the soil on various locations.

around 100 m and the footprint in the studied area around 1%. The depth/equivalent diameter ratio is about 1.4% as in Brazilian and Russian H₂-emitting SCDs already published [47].

The H₂ content in the soil of various SCDs was measured and all structures show some H₂ content, knowing that the

signal is variable in space and time as described previously, we then focused our measurements on 2 of them. Fig. 5 shows the pictures of these two SCD, named SCD_6 and SCD_7, as well as their Google Earth images. The SCD_6 is an almost perfect circle with a radius of 88 m, a relative

maximum depth of fewer than 3 m and an area of 24,800 m². The SCD_7 is less circular, rather flat (the depth is around 1 m) and smaller, 7300 m², the equivalent radius is around 48 m. In both cases, the number of trees within the SCD was very low compared to the area around, see on Fig. 5 the pictures and the space image, but not null. In March 2022, it was raining almost every day (for a short period at the end of the afternoon) and the vegetation was not rare. The center of the SCD_6 was full of rushes and the soil was rather shaly. All around the trees were present and the soil sandier. We went on three different days at different times in these two structures, Fig. 5 shows the map of the H₂ maximum content we measured in the soil at a given coordinate, without regarding the time. Each day is highlighted by a different form (1, 2 or 8th of March 2022).

The values range from 0 to 400 ppm and are, as usual, highly variable. In the center, values are low and the highest H₂ contents are found in the periphery of the SCDs. These maps of maximum display a rather coherent signal even if, as already noted, there are also many low values.

It can be seen in Fig. 5 that some H₂ has also been measured in the soil outside of the area without vegetation, and even at a few tens of meters from the SCD, especially for the SCD_7. A ring of dense vegetation could be also noticed around the area without trees. We will discuss later what it means in terms of the external border of the H₂ emitting zone.

The two structures are located at 6.6 km of distance. Their behaviors are rather similar even if higher H₂ contents are registered on the SCD_7. Since we spent more time and did more measurements in this structure and because the signal is highly variable also in time, it could be just a question of “luck”. Globally we may consider that the SCDs of this area are daily emitting hydrogen.

Kalahari

Other acquisitions have been done in the basin above the Kalahari Craton. Based on the same pre-field trip space image analysis, we noticed many SCDs in the area and so went to the Kalahari zone (location Fig. 2). This area is characterized by N150/N155 long dunes perpendicular to the principal wind direction. The distance between the dune crests is around 550 m and there are many SCDs in between. Eastward toward Botswana's border the number of SCD remains very high but the dunes are less pronounced and are N–S oriented. As already stated, these SCDs are usually considered as Salt Pan, i.e. sebkha, a feature due to evaporation in this arid environment [3,23,63].

The mapping and the morphological statistics are presented Fig. 6. The structures are in average larger than the ones in the Okakarara zone and deeper. The average equivalent diameter is 421 m, the maximum about 1570 m and the maximum depth reaches 12 m. The ratio depth/equivalent diameter is about 0.75% which is smaller than in the Okakarara zone but on the same range of values. Fig. 7 shows some pictures of these SCDs and profile across two of them. Fig. 7C illustrates how the dunes visible on Fig. 6 look like on the field.

We spent 2 days in this area, and measured 40 points within 7 different structures without measuring any H₂ (the

maximum has been 7 ppm) and so we doubt that H₂ emanations exist in this zone. However, to avoid concluding too quickly, we have to note that the soil of all these depressions was very hard to drill and the surface was covered by a hard carbonated deposit that was impossible to drill through and our sampling tool never reached 1 m deep. Deeper wells may be required to confirm this lack of H₂, however this calcrete can't be considered as a seal and so gas flow is reasonably possible through this soil.

Discussions: gas concentration in the emitting structures

H₂ upward transport versus time

As stated in section 2.3, the data of all the H₂-emitting SCDs are variable in time and in space. As a result, many measures are mandatory in order to know which structures are emitting and to start to have an idea of the emission per day. In fact, weeks of measures should be ideally realized. Permanent monitoring has not yet been installed in Namibia but many measurements have been done on the SCD_6 and SCD_7 in order to quantify the variability of the signal. Fig. 8 shows the results presented as function of the hours and a comparison with the data of some days of measurement in the Brazilian monitored structure (Fig. 8A).

We have to note that the two points at the end of the afternoon on the first of March have been measured at shallower depth since we had a drilling issue and so have to be considered as a minimum and with caution. We don't have night data.

The increase of the signal, and so of the H₂ flow toward the surface, in the middle of the day is imaged by this new data and seems to confirm the breathing of the soil initially evidenced by the first monitoring in Brazil – 2 months of measurements with 10 sensors [55] and better defined by the second one – 6 months of measurements with a hundred of sensors [46]. The Namibian data, even partial since the night signal is missing, clearly confirm the phenomena. As already stated, it could be explained in terms of a decrease of pressure in the near soil atmosphere during the hottest part of the day resulting in a pumping effect [8].

In comparison with the work done in Brazil, due to the too short sampling period, we didn't catch stronger pulses of H₂ that happen more sporadically, at least considering the Brazilian case as representative of all this kind of structures behavior. A 24h period for the “regular” signal will be perfectly compatible with this new data in Namibia.

These results have two implications, in terms of the H₂ potential of the Okakarara zone, H₂ is generated in subsurface in this area. One may note that the maximum found by chance in the SCD_6 is superior to the daily one in Brazil which rarely overpass 200 ppm however the current data set does not allow us to quantify the flow. A permanent monitoring should be scheduled if a quantification of the leaking H₂ by days need to be done. In addition, this near surface H₂ content is strongly affected by the microorganism activity within the soil [49,50] and a characterization of the microorganisms in this specific soil should be also carried out. We consider that we cannot

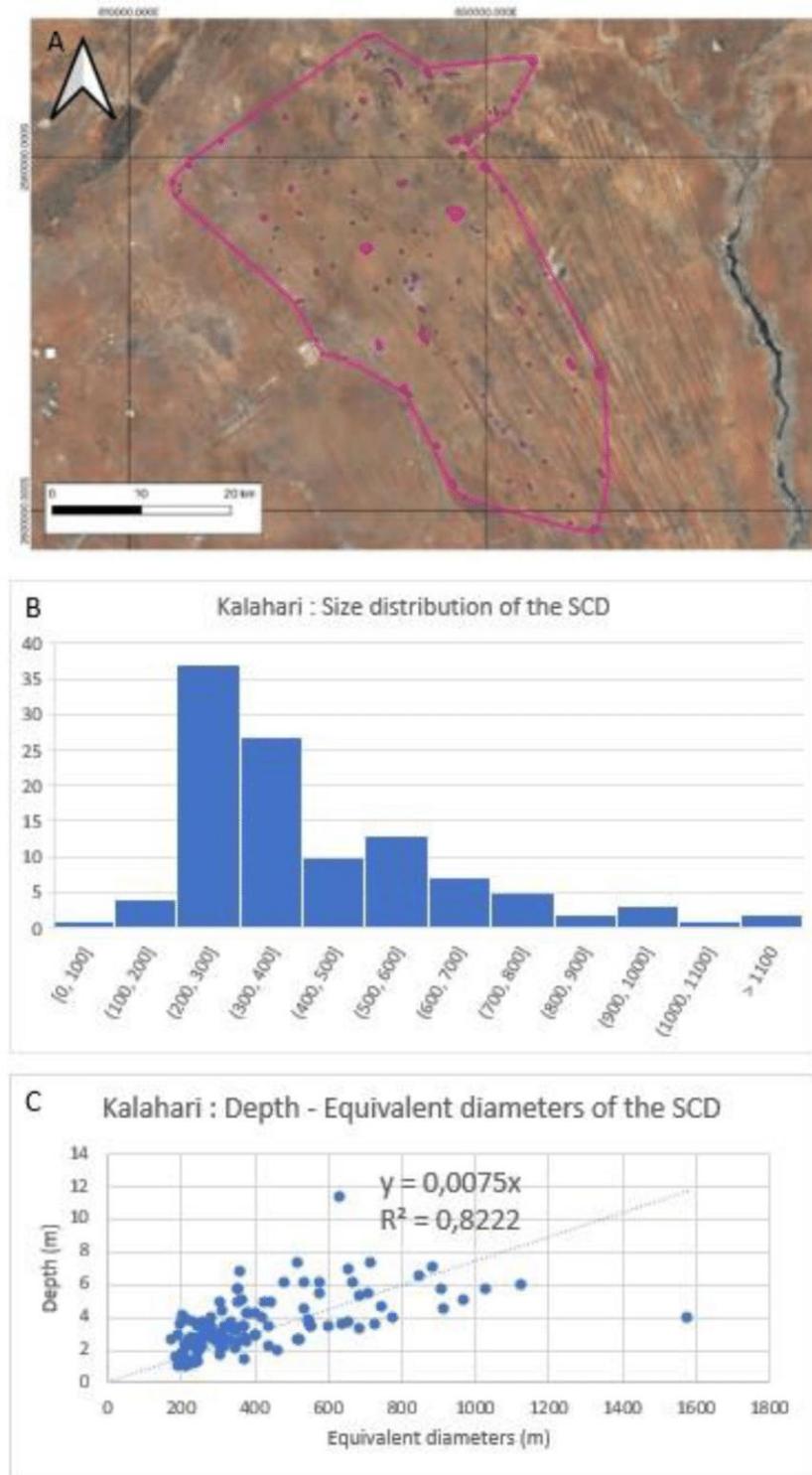


Fig. 6 – Global view of the zone 2 within the Kalahari Desert (location Fig. 2), A- Map of the subcircular depressions base of space images and contours of the area where they have been mapped. 111 depressions have been mapped on an area of about 1400 km² Their average equivalent diameters is 421 m, the maximum around 1500 m and the maximum depth reaches 12 m. B- Statistic on size presented through the equivalent diameter of perfectly circular depressions with the same areas. C- Relationship maximum depth of the SCD/equivalent diameter for this zone.

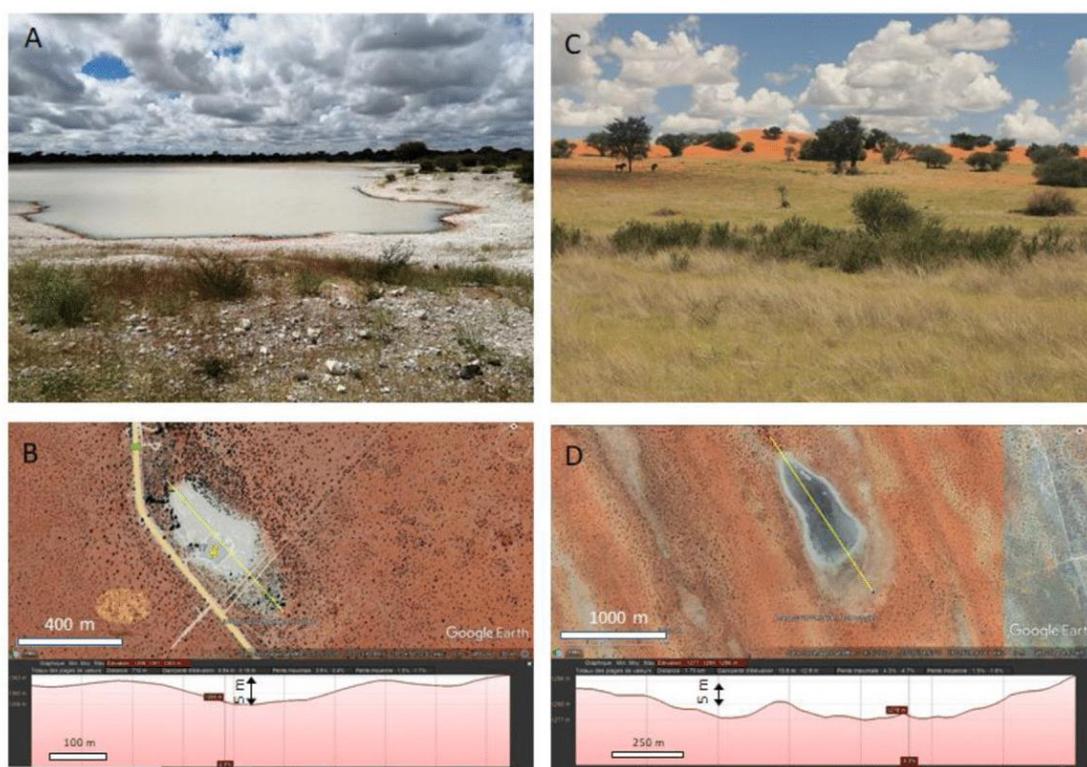


Fig. 7 – Pictures of the Kalahari A: one of the sampled depression, B: topography profile across it, oriented about N140 as visible on the yellow line. C: Picture of dune between the depressions, they are also visible from the space image Fig. 6. D: another of these depression, rather large about 1.5 km in the larger axis. (For interpretation of the references to color/colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

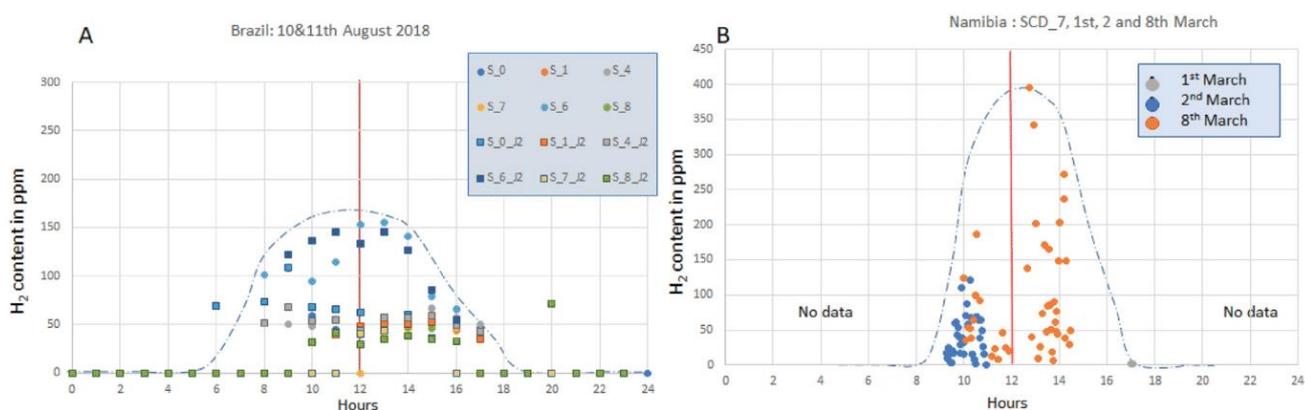


Fig. 8 – H_2 emanation versus time, comparison of the breathing of the soil between Brazil and Namibia. A - Data from the Mina Gerais, Brazil, extracted from the permanent monitoring done by Engie and GEO4U between 2018 and 2002 and published by Refs. [46,55]. The height sensors are fix and positioned around the structure, they measure the H_2 content every hour, only two days of data set are represented (square and circle). The H_2 content is measured with PArHys, the permanent sensor developed by Engie. The number (s_1) corresponds to the identity of the sensor. B- Data from the structure N°7 in Namibia. Measurements have been done during couple of hours the 2 and the march 8, 2022 but with only one sensor (the BIOGAS5000). We don't have night data. The measures have been done in different positions around and across the SCD, the map view of this data is presented Fig. 5.

deduce anything regarding the flow of H_2 from the currently available dataset. However, by analogy and since the flow from the structure monitored in Brazil has been evaluated as over 600 kg/day for a structure of 220,000 m^2 , the measured

values allow us to be optimistic about the quantity of H_2 leaking in this part of Namibia.

At this stage, different hypotheses could be proposed for the H_2 flow origin. It may correspond to emission directly

related to a subsurface generation, to a dismigration from a deeper accumulation, or a couple of accumulations. In addition, the transport mode of H₂ remains also an open question, if the hydrogen is in a gas phase, the transport is likely rather vertical, and the source or intermediary accumulation has to be looked for below the SCD. If the hydrogen is dissolved in water, the H₂ may migrate from another area, the solubility of H₂ when the pressure increases potentially allows long distance migration in deep aquifer [39]. Acquisition of subsurface data will be necessary to image potential structures and thus potential accumulations below the area where the SCDs are present and also to know at which depth the potential H₂ source rocks of the Chuos and Ghaub Formations are buried in the drainage area of this zone.

Minimum sampling requirements

If we are restricted to surface acquisition, the question of data representation is obviously important. In exploration, data collection aims to reduce uncertainties. An accumulation of data that does not reduce doubt about the resource is of no value. It is therefore mandatory to have a sampling strategy and to have a clear view of what could be deduced from each data set.

Concerning the sampling strategy, the variability of the H₂ content in the soil reinforces the need to make numerous measurements at different times of the day and at different locations in the structures. It is wrong to conclude that a structure does not emit H₂ by having just a few points without H₂, especially if the measurements have been done early morning or late afternoon. If a permanent monitoring with many sensors is not possible, building the envelope of the measurements versus time over a couple of hours as presented Fig. 8 seems us a minimum, as well as mapping the maximum in various locations of the structure at various time, and ideally various days.

We interpret the large number of “zero” within a structure as the mark of the transport mode of the gas, having as analog gas bubbles in a lake. Taking into account the power of the pump of the BIOGAS5000, about 400ml/mn, the volume of soil which is sampled during a measurement is very small, the distance to the tube is no more than few cm. In Brazil it has been computed that the investigated area is of 8 cm² so a distance of less than 2 cm around the tube [46]. This value depends on the soil permeability but the range of value will remain very low, at centimetric scale, in all soil. This point is crucial to interpret the results: the BIOGAS5000 measurements cannot be considered as the average H₂ soil content. We capture a snapshot of a non-permanent signal that has another temporary and spatial logic than our measurements. During the high-density permanent monitoring done in the Brazilian structure, the distance between the permanent sensors was around 80 m, even with this density the values given by each sensor were poorly correlated and the number of “null”, H₂ content less than 20 ppm, was high every day [46]; see Fig. 7 in this article. The variability is real and we need to explain it not to hide it by claiming that it is due to our tools, which obviously may also generate temporary perturbation in the soil. The simple model of a single daily pulse [49,50] has the advantage to quantify the impact of the soil and soil

bacterial content on the H₂ transport but the initial signal (a 6 h long gas escape every 24 h) which was an input in this model is more complex in the reality.

To sum up, regarding estimations of the H₂ emanations, only the multiplication of the measures in both time and space may give us a more or less complete picture. Any interpretation of an isolated value or even of a few values may lead to erroneous conclusions. Since the time available for field acquisition may be limited, it so may be interesting to look for additional data that will allow us to better anticipate the presence of hydrogen through a characteristic sensitive to the mean hydrogen flow and not to individual occasional pulses, a value that average the H₂ signal.

H₂-emitting and no emitting SCD characteristics: use of vegetation index

Up to now the SCDs have been imaged relying on a lack of vegetation as the main characteristic. In addition, a proxy based on size, size distribution and slope has been proposed to differentiate these structures potentially related to gas emission to other depressions [47]. These morphological characteristics are far from being discriminatory. We didn't measure any H₂ in the Kalahari, and other researchers also mentioned SCDs with promising morphology but without H₂ when a single point monitoring has been done [22]. The identification of other characteristics, such for instance features that could be seen on satellite images whose processing can be automated, should accelerate the recognition of these structures. Accordingly, we worked in this way and because the first criterion is the gap of vegetation, we tested the vegetation indexes that could be measured or computed, on satellite data.

The other advantage that can be expected from this approach is to get an average over time. The vegetation doesn't grow or die within a week and so if the H₂-emitting structures display a specific signal on some satellite images it may be more representative of the leakage over months. In addition of the size, depth and slope, we tested the Normalized Difference Vegetation Index (NDVI), Soil Adjusted Vegetation Index (SAVI) and the Normalized Derived Built-up Index (NDBI) in the areas where H₂ leakage has been proven, or not been found, in the soil of the SCDs.

Remote sensing data

Digital elevation model

In addition to the easy to access Google Earth Images, a Digital Elevation Model (DEM) has been used for the topography of Namibia. It is the instance GLO-30 of the Copernicus DEM provided by the European Space Agency, based on the radar satellite data acquired during the TanDEM-X Mission between 2010 and 2015. Its resolution is 30 m. The slope on the border of the SCD has been computed using this DEM under the software QGIS@.

As morphological characteristics three values are so available: the image (in the case of the SCDs the gap of vegetation is the more obvious information), the elevation and the slope. This data has been combined with Landsat images.

Satellite imagery

The images used for this study are HLS Landsat Operational Land Imager Surface Reflectance v2.0 acquired by LANDSAT 8 with the Operational Land Imager (OLI) sensor in 2016. They all include atmospheric correction, cloud and cloud-shadow masking, spatial co-registration and common gridding, illumination and view angle normalization, and spectral band-pass adjustment. They are homogenized at a spatial resolution of 30 m. The surface reflectance bands used are as follows:

- Band 1 – Coastal Aerosols – 433–453 nm – 30 m resolution
- Band 2 – Blue – 450–515 nm – 30 m resolution
- Band 3 – Green – 525–600 nm – 30 m resolution
- Band 4 – Red – 630–680 – 30 m resolution
- Band 5 – Near Infrared – 845–885 – 30 m resolution
- Band 6 – Short Wave Infrared – 1560–1600 – 30 m resolution

Index-derived images

These raw data have been combined to compute indexes. The Normalized Difference Vegetation Index (NDVI) is calculated from the Red and NIR bands and is used to assess the vegetation and its health. Its value ranges between -1 and 1 , with -1 to 0 representing dead vegetation, building areas or body of water. At the opposite, 0 to 1 , represents more or less healthy (active) and dense vegetation. It is widely used in agriculture to monitor crops health or droughts. It is calculated as follows:

$$NDVI = \frac{NIR - red}{NIR + red} \quad (1)$$

However, it is sensitive to the reflectance of the soil when there is a low or no vegetative cover. To overcome this limitation [27], proposed the SAVI, acting as an image dynamic range enhancer. The introduction of a correction factor L allows to account for no to moderate vegetation densities, with $L = 0, 0.5$ and 1 , corresponding to high vegetative cover (NDVI equivalent), moderate vegetative cover, or no vegetative cover, respectively [56]. Showed that NDVI can only work effectively in areas with plant cover above 30%, while SAVI can work with plant cover as low as 15%. As we estimated the vegetation cover in our Namibian studied area to be around 30%, we used a value of $L = 0.5$ [70]. The SAVI index varies between -1 and 1 . It is calculated as [27]:

$$SAVI = \frac{(NIR - red)(1 + L)}{NIR + red + L} \quad (2)$$

Finally, we also use the NDBI. This index uses the SWIR and NIR band to show the reflectance for certain types of vegetation; the index is higher for dry vegetation and water with high suspended matter concentration [17].

$$NDBI = \frac{(SWIR - NIR)}{(SWIR + NIR)} \quad (3)$$

The coastal aerosol band has also been studied, because it is supposed to show a modification of the reflectance due to dust, smoke and water particles in the air. The human activities, a quarry or a track, are obviously very visible on this type of index but we suppose that the emission of fluids and gases

like H_2 could also locally modify the reflectance and we wanted to test it.

Appearance of the H_2 emitting SCD vs the non-emitting structures

Maps of six different characteristics, three morphological and three deduced from the remote sensing indexes, on one H_2 -emitting SCD (in the Okakarara area) and a depression without H_2 signal (Kalahari Desert) are presented Figs. 9 and 10.

In the Okakarara area where the SCDs related to H_2 emissions are numerous we did the analysis around the SCD_6. On all the six images, this H_2 -emitting SCD_6 is clearly visible (Fig. 9). The morphological ones correspond to already known characteristics: appearance on Google Earth Image (Fig. 9A), topography on the DEM (Fig. 9B), and depressions through the slopes that border the structure (Fig. 9C). They reach 2.7° when the area around is rather flat and the fact to compute it on 3D DEM allows an automatic extraction of the values. Besides, and it is the new feature of this study, the SCD_6 is also visible on the vegetation indexes (SAVI and NDBI) and on the coastal aerosol band.

The SAVI image (Fig. 9D) shows a general background SAVI of around 0.18 , (green colors) and some areas with a lower value of around 0.14 (blue colors). The lowest values on the figure correspond to the road. The SCD_6 shows higher SAVI values, around 0.22 . The circular shape of the SCD is preserved in this index and the outer part shows increased vegetative activity. At the center of the SCD, we observe the highest value of around 0.27 , which may correspond to a dense cane patch observed on the field. One may note that the areas without vegetation related to river beds eastward and westward have a low SAVI of around 0.1 and are easy to recognize from the H_2 emitting structures although on Google Earth Image they look very similar.

On the NDBI index image (Fig. 9E), we observe a general background of around 0.07 (medium blue colors), with locally higher value areas of about 0.14 (dark blue). The circular shape of the SCD associated with SCD_6 can be seen again, with low values around 0.00 , which would be interpreted as a sign of less dry vegetation. The low values (0.02) at the center of the SCD, can be also attributed to the cane patch.

On the coastal aerosol band (Fig. 9F), the background value is around 0.05 (light green), with local patches showing higher value of 0.08 (dark green), corresponding to the lowest values of SAVI and the highest of NDBI. The highest values of 0.15 correspond to the road which is not asphalted. The circular patch corresponding to the SCD_6 is again visible, with low values around 0.04 . The center of the SCD shows lower values around 0.03 .

One of the interesting points is that the vegetation indexes and the aerosol coastal band show a specific signature on a zone that is larger. As a reminder, the SCD is up to now mapped based on the area without vegetation. The high SAVI values define a ring of healthy vegetation around the zone without tree. This ring has a width of about 35 m, which is close to the resolution limit of our data but the ring is visible in all Fig. 9D, E and 9F. The ring touches the road whereas the area without vegetation, the one that we mapped originally as the SCD, is separated from the road by about 40 m of trees. The

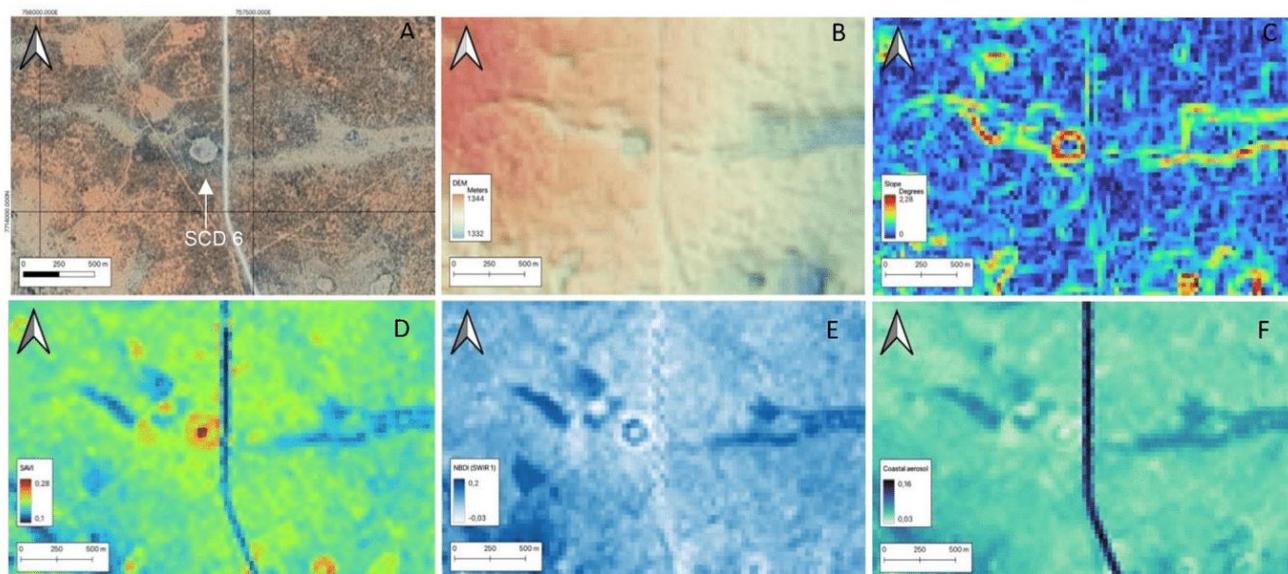


Fig. 9 – Structure (SCD_6) with H₂ emanations observed in (A) Satellite imagery from Google Earth; (B) DEM in meters, from GLO-30; (C) Slope in degrees, derived from the DEM; (D) SAVI index with L = 0.5; (E) NDBI index; (F) Coastal Aerosols band. The map of the various H₂ measurements in that structure could be see Fig. 5.

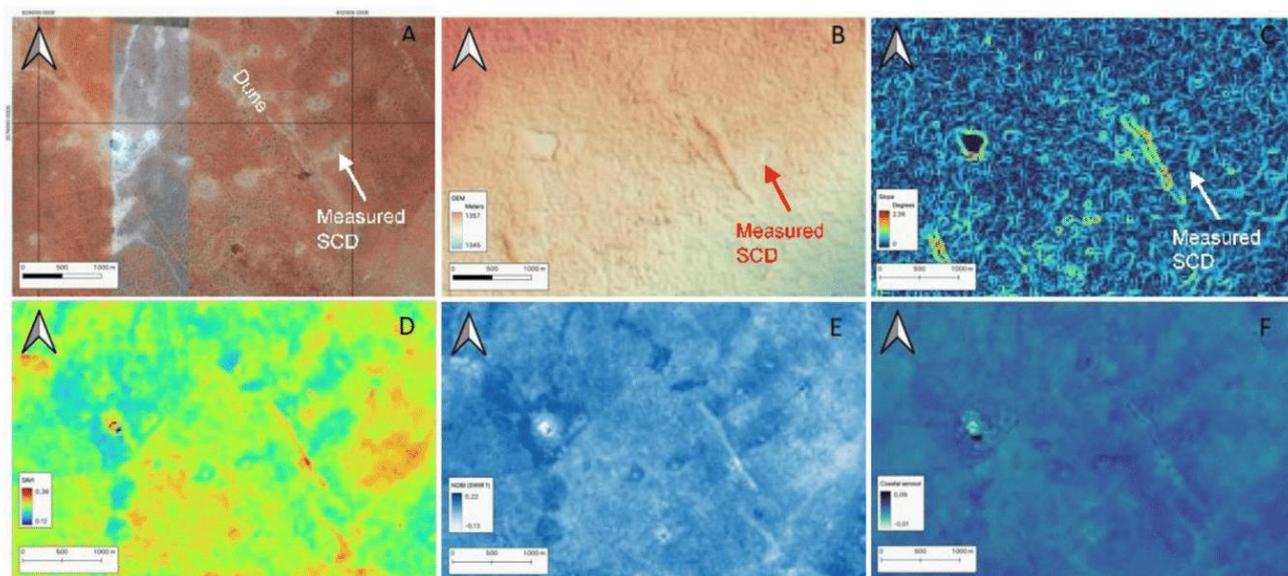


Fig. 10 – Monitored circle observed in (A) Satellite imagery from Google Earth; (B) DEM in meters from GLO-30; (C) Slope in degrees, derived from the DEM; (D) SAVI index with L = 0.5; (E) NDBI index; (F) Coastal Aerosols band.

map of the H₂ content (Fig. 5) shows that some of the highest H₂ ratio in the soil have been measured in this ring. The SAVI, NDBI and aerosol show all 3 zones: the center of the structures, a first ring (the area without vegetation) and a second ring. This external ring is the area with an increase of vegetation also visible on the Google Earth Image. Interestingly, little attention has been paid to this ring until now because the absence of vegetation is a more obvious characteristic, especially when we are in the field. A treeless area attracts the attention but the area affected by the gas presence is clearly the whole of the two.

The highest slopes are roughly at the border between the two rings. Since the SCD in the Okakarara area are rather small (see Fig. 4) and the ones we have sampled have a diameter lower than 200 m it is impossible to be more accurate on that point for this Namibian zone.

One may note that the other SCD visible in Fig. 9, South East from the SCD_6, presents the same characteristics.

The same six maps are presented on Fig. 10 in an area of the Kalahari Desert (see location Fig. 6) where none of the measures done in the soil found any H₂ content. Various structures are visible on the Google Earth Image (Fig. 10A) and

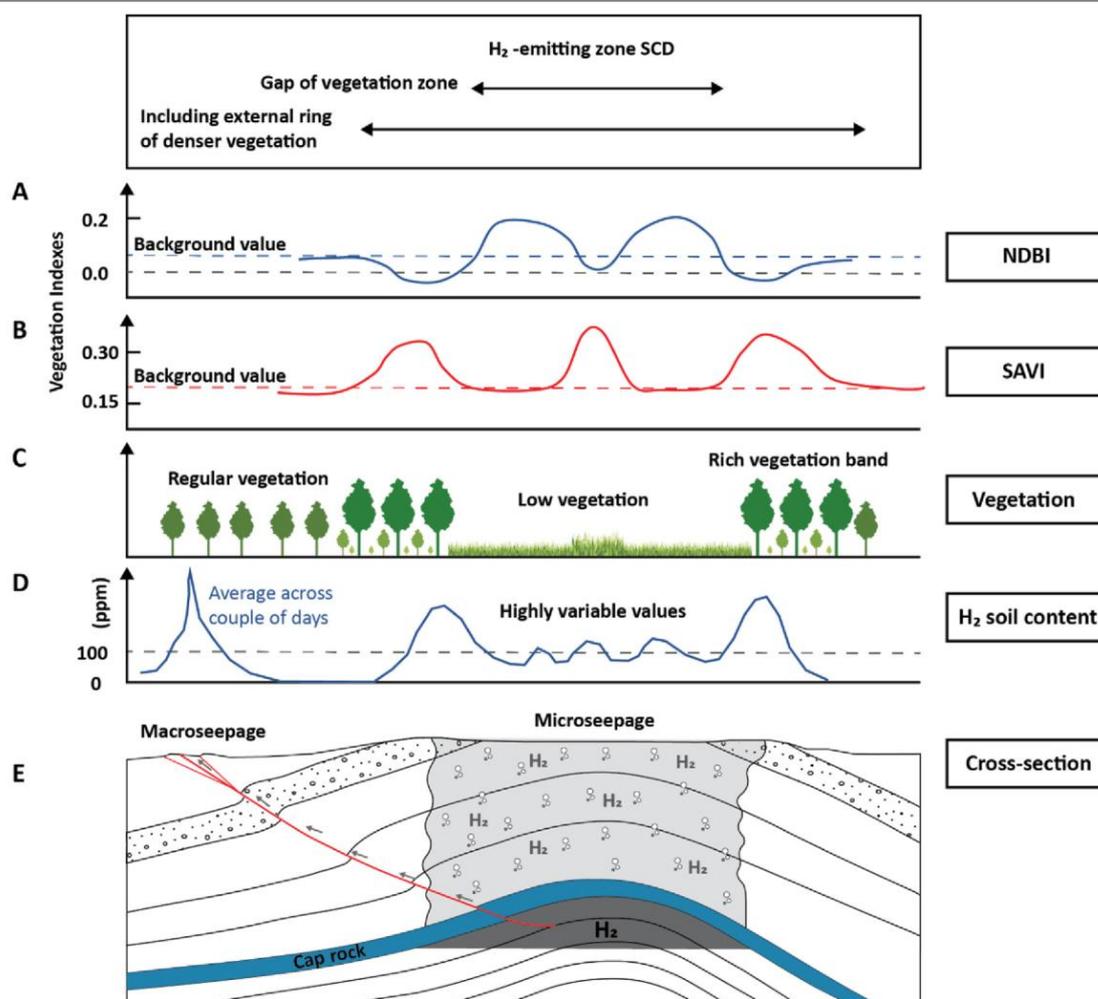


Fig. 11 – Schematic section above a H_2 rich zone in subsurface. (A) and (B) vegetation indexes, (C) appearance of the vegetation on the field, (D) usual H_2 content in the soil, micro-seepages are found above the H_2 rich zone when larger seepages are present where migration pathways reach the surface as here in the fault zones. (E) Schematic cross-section without scale. Negative topography, SAVI and NDVI anomalies help to map these prospective areas of micro-seepage. Small and not permanent H_2 pulses in case of micro-seepage, added to the microbial H_2 consumption in the soils, result in highly variable values in H_2 soil content. Values are usually more constant, and higher do to faster transport velocity, in macro-seepage areas.

on the DEM (Fig. 10B). The N-NW/S-SE dunes are also clearly imaged on the elevation and the slope values (Fig. 10C). The structure is not very deep (about 1 m) and the slope remains lower than 2° but the border of the SCD is still visible on Fig. 10C. At the opposite, none on the other indexes allows us to guess a structure (Fig. 10D, E, 10F). The vegetation doesn't highlight any difference from the surrounding area and the coastal aerosol is completely homogeneous in the area.

These contrasted values, especially the one on the SAVI, that allow differentiating the area without vegetation not related to H_2 emanation (Fig. 10D but also river bed Fig. 9D) from the areas with H_2 appear to be an additional proxy potentially relevant for early H_2 exploration.

Conclusions

This study allows us to draw conclusions on the natural H_2 resources in Namibia but also on H_2 exploration methodologies.

Namibia

The presence of cratons, both Neoproterozoic and Archean/Paleo-Mesoproterozoic, and of iron-rich formations coupled with numerous SCDs observable from space images suggested that Namibian have potentially natural H_2 resources. The collected data presented here confirms it. In the Damara Orogenic Belt, especially in the Okakarara area the SCDs are related to H_2 emanations. The area where H_2 is currently escaping is rather large, more than 300 structures are present in an area of about 180 km². The iron-rich Chuos and Ghaub formations, from the two glaciations of the Neoproterozoic are very likely present in subsurface in the drainage area of this zone and could be the source of the emanations. The petrological characterization of these rocks as well as the other H_2 potential source rocks remain to be done.

Other places in Namibia need to be explored in order to have an exhaustive view of the various promising basins. At this point, we didn't collect any data south or near the green

belt in the country, for instance close to the Matchless Amphibolite Member. We measured few points around the Etosha zone (location Fig. 2), the H₂ content were low but our data are not numerous enough to conclude anything. Southward, the Archean craton near the South African border will also deserve additional data acquisition.

On the Kalahari Desert, in the area westward from Leonardville, we didn't find any H₂ emanation although many structures were observed on space images. At that stage, evaporation not related to gas escape is the more likely cause of these Salt Pan, as it has been classically considered [3,23,63].

H₂ exploration in area with SCD

In Namibia, the H₂ content in the soil is variable in time and in space. This H₂ content follows the same trend that already observed in the H₂ related SCD in Brazil: the values are often low in the center of the structures and there is a daily variation of the H₂ flow with a maximum around the middle of the day in the two structures where we have enough data to conclude (respectively more than 70 and 30 measurements, done at various times over 3 days). We suggest always measuring many points and doing profile versus time, in addition to the maps or cross-sections. The signal being variable an envelope of the values is surely more representative of the structure behaviors when permanent monitoring is not possible. We are very circumspect about the interpretation, not to say the over-interpretation of these values of soil content as quantitative. At our current level of understanding of these emanation phenomena, values of 200 or 400 ppm on the BIOGAS5000 analyzer have the same meaning.

The measurements, done by pumping one or 2 min into a soil, characterize only a few cm around the stem. These microseepage values are by no means an average of the percentage of hydrogen in the soil. They only indicate that H₂ is generated and/or leak from a reservoir below the zone of H₂ emitting SCD. Measurements in fault zone connected to a reservoir or a generation zone and that correspond to seepage will more likely present high values of H₂ content, and also more constant values. It is what has been observed in rift zone [52] or in the thrusts of compressive zones [34]. The sketch Fig. 11 synthesizes these differences between seepage and microseepage already introduced by previous authors for the hydrocarbon seepages [57]. The figure has been drawn with a structural trap as the source of the hydrogen but it could be either a H₂ generation zone or a deep aquifer from which the H₂ is degazing. The various characteristics related to the morphology (size, depth, slope) as well as vegetation (weak/dense, SAVI, NDVI) are all impacted by the gas microseepage.

The exact position of the slope break, versus the SAVI and NDVI anomalies can not be precisely defined of the studied area of Okakarara since the SCD are small in comparison of the Landsat image resolution we used. It rises the question of what we have to consider as the H₂-emitting feature, the depressed zone, the one that have been mapped so far in the SCD statistic, or the external ring of positive SAVI anomalies. The maps of the measured values for SCD_6 and SCD_7 suggest different answers. On SCD_7 the emitting area includes the halo of dense vegetation. It is not the case for SCD_6 but our data set is limited. A few days long monitoring will be also mandatory to conclude.

New proxy

Up to now the SCDs have been defined as an area without vegetation, sub-circular and slightly negative in terms of reliefs. The comparison realized in Namibia between the H₂-emitting SCDs and the others SCDs using DEM, slope, vegetation indexes (SAVI and NDVI) and coastal aerosol band shows that these indexes may allow a more accurate definition and/or another *a priori* criteria when starting field acquisition. SAVI and NDVI both highlight rings in case of H₂ emitting structures that is not the case for the non-emitting SCDs of the Kalahari. A halo of healthy vegetation, high SAVI, low NDVI, around the area without tree that are used to define the SCD appears to be systematic in case of H₂ emission (Fig. 11). Presence and morphology of the SCD are not the only characteristics to check before targeting an area. The healthy vegetation ring around the emitting structures appear to be an additional good proxy that is rather easy to test before field acquisition. In the studied SCDs in Namibia, the center of the structure display also high SAVI values that remain to be characterized and understood. The resolution limit of 30 m is not universal, in many countries the resolution is much better and should allow a good, and rather automatic, mapping of all the structures.

Knowing that hydrogen is generated in subsurface in Namibia, exploration efforts may continue. Local need of energy for the mines industry and infrastructure development for the projects of green H₂ production from electrolysis would help for a rapid growth of a hydrogen industry in this country.

Credit authorship contribution statement

Field acquisition in Namibia: UG, GP, IM. Data curation and formal analysis of the GA results: UG. Satellite image processing: LA (master student at Sorbonne University) under the supervision of AR (Geosubsight, SU). Conceptualization and methodology: IM. All the authors participated to the writing of the paper.

Funding

GP PHD founded by the Isite E2S and the field trips by the Carnot isifor, UG PhD is founded by the MESRI (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche).

Additional material

GA 5000 dataset on zone 1 and 2: sheet of values.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

We really thank Laurie Barrier (IPGP) for sharing her expertise on Namibian sand dunes and sedimentology, as well as for providing the DEM. We also grateful to the three reviewers, A Prinzhofer, C Boreham and E Gaucher that allowed the improvements of the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>.

REFERENCES

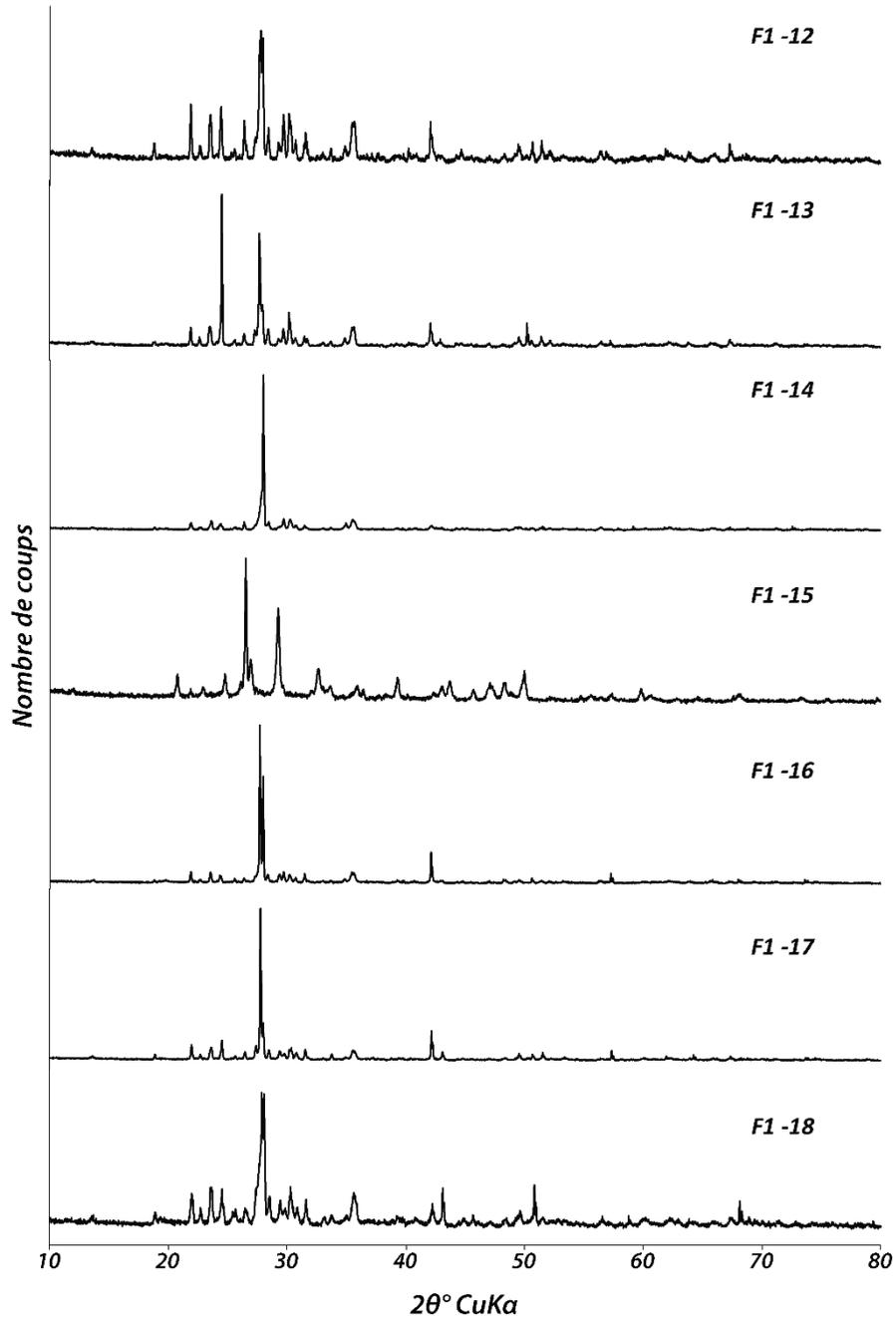
- [1] Arrouvel C, Prinzhofer A. Genesis of natural hydrogen: new insights from thermodynamic simulations. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:18780–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.057>.
- [2] Bache F, Walshe P, Gusterhuber J, Menpes S, Sheridan M, Vlasov S, et al. Exploration of the South-eastern part of the frontier Amadeus Basin, northern territory, Australia. *APPEA J* 2018;58:190. <https://doi.org/10.1071/AJ17221>.
- [3] Barchyn TE, Hugenholtz CH. Reactivation of supply-limited dune fields from blowouts: a conceptual framework for state characterization. *Geomorphology* 2013;201:172–82. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.06.019>.
- [4] Bechstadt T, Jager H, Rittersbacher A, Schweisfurth B, Spence G, Werner G, et al. The Cryogenian Ghaub formation of Namibia – new insights into Neoproterozoic glaciations. *Earth Sci Rev* 2018;177:678–714. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.11.028>.
- [5] Boreham CJ, Sohn JH, Cox N, Williams J, Hong Z, Kendrick MA. Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic frog's Leg Gold Camp, Yilgarn craton, western Australia. *Chem Geol* 2021;575:120098. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120098>.
- [6] Borg G. Regional controls on sediment-hosted Pb-Zn (Ba-Cu) occurrences within the Pan-African orogenic belts of Namibia. *Commun. Geol. Surv. Namib.* 2000;12:211–20.
- [7] Cairncross B. The Otavi Mountain land Cu-Pb-Zn-V deposits. *Mineral Rec* 1997;28:109–30.
- [8] Cathles L, Prinzhofer A. What Pulsating H₂ emissions suggest about the H₂ resource in the Sao Francisco Basin of Brazil. *Geosciences* 2020;10:149. <https://doi.org/10.3390/geosciences10040149>.
- [9] Charlou JL, Donval JP, Fouquet Y, Jean-Baptiste P, Holm N. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chem Geol* 2002;191:345–59. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1).
- [10] Combaudon V, Moretti I, Kleine BI, Stefánsson A. Hydrogen emissions from hydrothermal fields in Iceland and comparison with the Mid-Atlantic Ridge. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:10217–27. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.101>.
- [11] Deronzier J-F, Giouse H. Vaux-en-Bugey (Ain, France): the first gas field produced in France, providing learning lessons for natural hydrogen in the sub-surface? *BSGF - Earth Sci. Bull.* 2020;191:7. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020005>.
- [12] Deville E, Prinzhofer A. The origin of N₂-H₂-CH₄-rich natural gas seepages in ophiolitic context: a major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chem Geol* 2016;440:139–47. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011>.
- [13] Domack EW, Hoffman PF. An ice grounding-line wedge from the Ghaub glaciation (635 Ma) on the distal foreslope of the Otavi carbonate platform, Namibia, and its bearing on the snowball Earth hypothesis. *Geol Soc Am Bull* 2011;123:1448–77. <https://doi.org/10.1130/B30217.1>.
- [14] Frery E, Langhi L, Maison M, Moretti I. Natural hydrogen seeps identified in the north Perth Basin, western Australia. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:31158–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.023>.
- [15] Frery E, Langhi L, Markov J. Natural hydrogen exploration in Australia – state of knowledge and presentation of a case study. *APPEA J* 2022;62:223–34. <https://doi.org/10.1071/AJ21171>.
- [16] Frimmel HE. Chapter 5.1 Configuration of Pan-African orogenic belts in southwestern Africa. In: *Developments in Precambrian Geology*. Elsevier; 2009. p. 145–51. [https://doi.org/10.1016/S0166-2635\(09\)01610-7](https://doi.org/10.1016/S0166-2635(09)01610-7).
- [17] Gao BG. NdwI – a normalized difference water index for remote sensing of vegetation liquid water from space. *Remote Sens Environ* 1996;58:257–66.
- [18] Gaucher EC. New Perspectives in the Industrial exploration for native hydrogen. *Elements* 2020;16:8–9. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.8>.
- [19] Geymond U, Ramanaidou E, Lévy D, Ouaya A, Moretti I. Can Weathering of banded iron formations generate natural hydrogen? Evidence from Australia, Brazil and South Africa. *Minerals* 2022;12:163. <https://doi.org/10.3390/min12020163>.
- [20] Grossman SL, Davidi S, Cohen H. Explosion risks during the confined storage of bituminous coals. *Fuel* 1995;74:1772–5. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)80006-4).
- [21] Guélard J, Beaumont V, Rouchon V, Guyot F, Pillot D, Jézéquel D, et al. Natural H₂ in Kansas: deep or shallow origin? *G-cubed* 2017;18:1841–65. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544>.
- [22] Halas P, Dupuy A, Franceschi M, Bordmann V, Fleury J-M, Duclerc D. Hydrogen gas in circular depressions in South Gironde, France: flux, stock, or artefact? *Appl Geochem* 2021;127:104928. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104928>.
- [23] Hesp P. Foredunes and blowouts: initiation, geomorphology and dynamics. *Geomorphology* 2002;48:245–68. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(02\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(02)00184-8).
- [24] Hirose T, Kawagucci S, Suzuki K. Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: implications for an earthquake-driven subsurface biosphere: H₂ generation during earthquakes. *Geophys Res Lett* 2011;38. <https://doi.org/10.1029/2011GL048850>.
- [25] Hirose T, Kawagucci S, Suzuki K. Correction to “Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: implications for an earthquake-driven subsurface biosphere”: correction. *Geophys Res Lett* 2012;39. <https://doi.org/10.1029/2012GL054539>.
- [26] Horsfield B, Mahlstedt N, Weniger P, Misch D, Vranjes-Wessely S, Han S, Wang C. Molecular hydrogen from organic sources in the deep Songliao Basin, P.R. China. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47(38):16750–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.208>.
- [27] Huete AR. A soil-adjusted vegetation index (SAVI). *Remote Sens Environ* 1988;25:295–309. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(88\)90106-X](https://doi.org/10.1016/0034-4257(88)90106-X).
- [28] Karolyte R, Warr O, van Heerden E, Flude S, de Lange F, Webb S, et al. The role of porosity in H₂/He production ratios

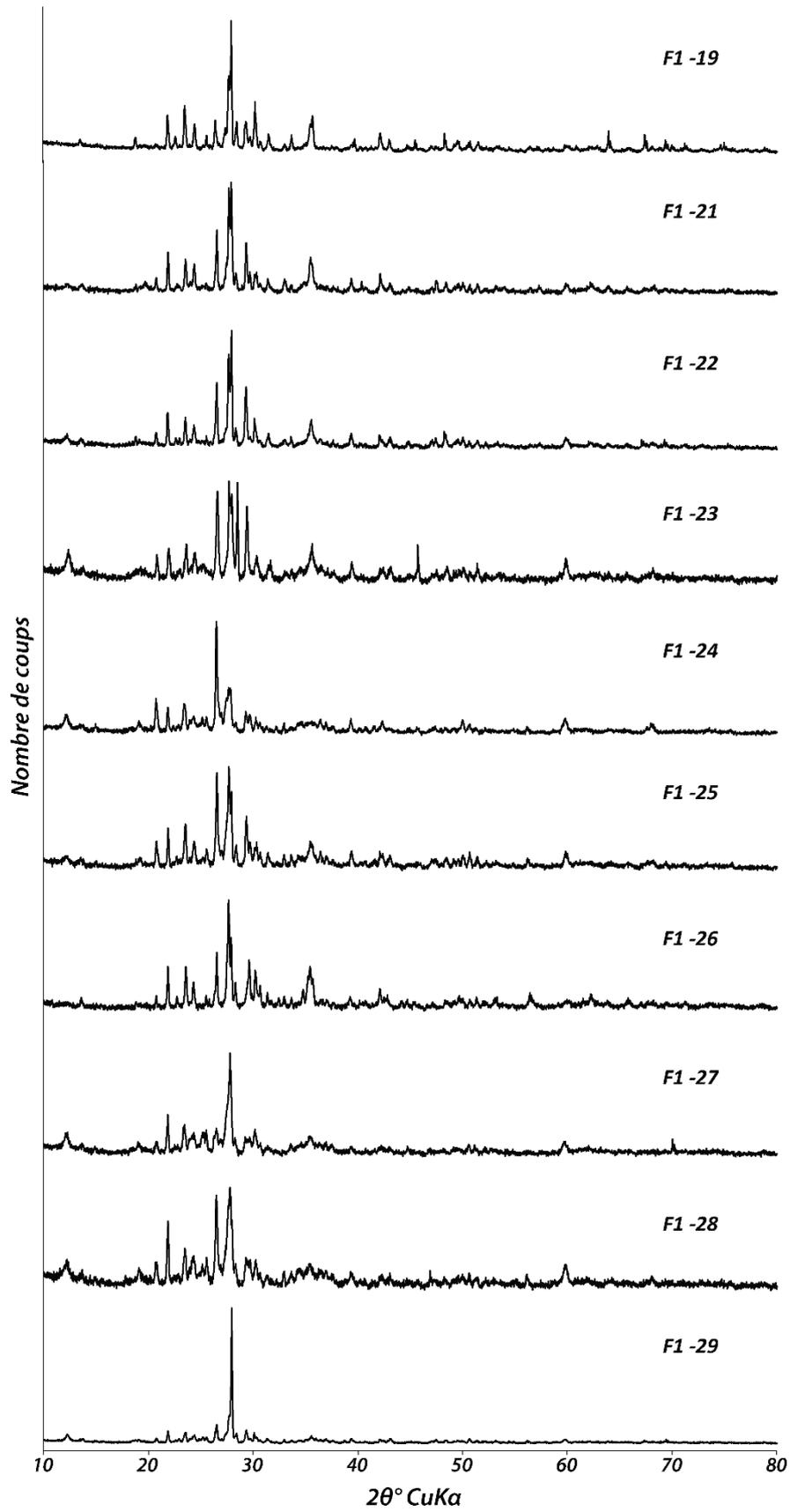
- in fracture fluids from the Witwatersrand Basin, South Africa. *Chem Geol* 2022;595:120788. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120788>.
- [29] Klein F, Tarnas JD, Bach W. Abiotic sources of molecular hydrogen on Earth. *Elements* 2020;16:19–24. <https://doi.org/10.2138/gselements.16.1.19>.
- [30] Lapi T, Chatzimpiros P, Raineau L, Prinzhofer A. System approach to natural versus manufactured hydrogen: an interdisciplinary perspective on a new primary energy source. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:21701–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.039>.
- [31] Larin N, Zgonnik V, Rodina S, Deville E, Prinzhofer A, Larin VN. Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial, rounded depressions on the European craton in Russia. *Nat Resour Res (Paris)* 2015;24:369–83. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.
- [32] Le Heron DP, Busfield ME, Le Ber E, Kamona AF. Neoproterozoic ironstones in northern Namibia: biogenic precipitation and Cryogenian glaciation. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 2013;369:48–57. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2012.09.026>.
- [33] Lechte MA, Wallace MW, Hoffmann K-H. Glacio-marine iron formation deposition in a c. 700 Ma glaciated margin: insights from the Chuos Formation, Namibia. *Geol Soc Lond Spec Publ.* 2019;475:9–34. <https://doi.org/10.1144/SP475.2>.
- [34] Lefeuvre N, Truche L, Donzé F, Ducoux M, Barré G, Fakoury R, et al. Native H₂ exploration in the western Pyrenean foothills. *G-cubed* 2021;22. <https://doi.org/10.1029/2021GC009917>.
- [35] Lehmann J, Saalmann K, Naydenov KV, Milani L, Belyanin GA, Zwingmann H, et al. Structural and geochronological constraints on the Pan-African tectonic evolution of the northern Damara Belt, Namibia: tectonic evolution northern damara belt. *Tectonics* 2016;35:103–35. <https://doi.org/10.1002/2015TC003899>.
- [36] Leila M, Lévy D, Battani A, Piccardi L, Šegvič B, Badurina L, et al. Origin of continuous hydrogen flux in gas manifestations at the Larderello geothermal field, Central Italy. *Chem Geol* 2021;585:120564. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120564>.
- [37] Leila M, Loiseau K, Moretti I. Controls on generation and accumulation of blended gases (CH₄/H₂/He) in the Neoproterozoic Amadeus Basin, Australia. *Mar Petrol Geol* 2022;140:105643. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105643>.
- [38] Lin L-H, Slater GF, Sherwood Lollar B, Lacrampe-Couloume G, Onstott TC. The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. *Geochem Cosmochim Acta* 2005;69:893–903. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.032>.
- [39] Lopez-Lazaro C, Bachaud P, Moretti I, Ferrando N. Predicting the phase behavior of hydrogen in NaCl brines by molecular simulation for geological applications. *BSGF - Earth Sci. Bull.* 2019;190:7. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2019008>.
- [40] Mahlstedt N, Horfield B, Weniger P, Mish D, Shi X, Noah M, Boreham C. Molecular hydrogen from organic sources in geological systems. *J Nat Gas Sci Eng* 2022;105:104704. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104704>.
- [41] McCollom TM, Bach W. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochem Cosmochim Acta* 2009;73:856–75. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.032>.
- [42] Meneghini F, Kisters A, Buick I, Fagereng Å. Fingerprints of late Neoproterozoic ridge subduction in the Pan-African Damara belt, Namibia. *Geology* 2014;42:903–6. <https://doi.org/10.1130/G35932.1>.
- [43] Mével C. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Compt Rendus Geosci* 2003;335:825–52. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.08.006>.
- [44] Milkov AV. Molecular hydrogen in surface and subsurface natural gases: Abundance, origins and ideas for deliberate exploration. *Earth Sci Rev* 2022;230:104063. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104063>.
- [45] Moretti I. H₂: energy vector or source? *L'actualité chimique* n° 442, July-Aout. 2019. p. 15–6.
- [46] Moretti I, Prinzhofer A, Françolin J, Pacheco C, Rosanne M, Rupin F, et al. Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a Brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. *Int J Hydrogen Energy* 2021a;46:3615–28. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.026>.
- [47] Moretti I, Brouilly E, Loiseau K, Prinzhofer A, Deville E. Hydrogen emanations in intracratonic areas: new Guide lines for early exploration basin Screening. *Geosciences* 2021b;11:145. <https://doi.org/10.3390/geosciences11030145>.
- [48] Murray J, Clément A, Fritz B, Schmittbuhl J, Bordmann V, Fleury JM. Abiotic hydrogen generation from biotite-rich granite: a case study of the Soutz-sous-Forêts geothermal site, France. *Appl Geochem* 2020;119:104631. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104631>.
- [49] Myagkiy A, Brunet F, Popov C, Krüger R, Guimarães H, Sousa RS, et al. H₂ dynamics in the soil of a H₂-emitting zone (São Francisco Basin, Brazil): microbial uptake quantification and reactive transport modelling. *Appl Geochem* 2020a;112:104474. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104474>.
- [50] Myagkiy A, Moretti I, Brunet F. Space and time distribution of subsurface H₂ concentration in so-called “fairy circles”: Insight from a conceptual 2-D transport model. *BSGF - Earth Sci. Bull.* 2020b;191:13. <https://doi.org/10.1051/bsgf/2020010>.
- [51] Nascimento DB, Ribeiro A, Trouw RAJ, Schmitt RS, Passchier CW. Stratigraphy of the Neoproterozoic Damara Sequence in northwest Namibia: slope to basin sub-marine mass-transport deposits and olistolith fields. *Precambrian Res* 2016;278:108–25. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.03.005>.
- [52] Pasquet G, Houssein Hassan R, Sissmann O, Varet J, Moretti I. An Attempt to study natural H₂ resources across an Oceanic Ridge Penetrating a continent: the Asal–Ghoubbet rift (Republic of Djibouti). *Geosciences* 2021;12:16. <https://doi.org/10.3390/geosciences12010016>.
- [53] Prinzhofer A, Cissé CST, Diallo AB. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:19315–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>.
- [54] Prinzhofer A, Deville É. *Hydrogène naturel: la prochaine révolution énergétique ?* Paris: Belin; 2015.
- [55] Prinzhofer A, Moretti I, Françolin J, Pacheco C, D'Agostino A, Werly J, et al. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: the example of a Brazilian H₂-emitting structure. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:5676–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>.
- [56] Ray TW. *Vegetation in remote sensing FAQs*. Appl. ER Mapper Ltd Perth Unpaginated CD-ROM; 1994.
- [57] Schumacher D. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments. In: Schumacher D, Abrams MA, editors. *Hydrocarbon Migration and its near-surface expression*. vol. 66. Tulsa, OK, U.S.A.: AAPG Memoir; 1996. p. 71–89.
- [58] Sherwood-Lollar BS, Onstott TC, Lacrampe-Couloume G, Ballentine CJ. The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature* 2014;516:379–82. <https://doi.org/10.1038/nature14017>.

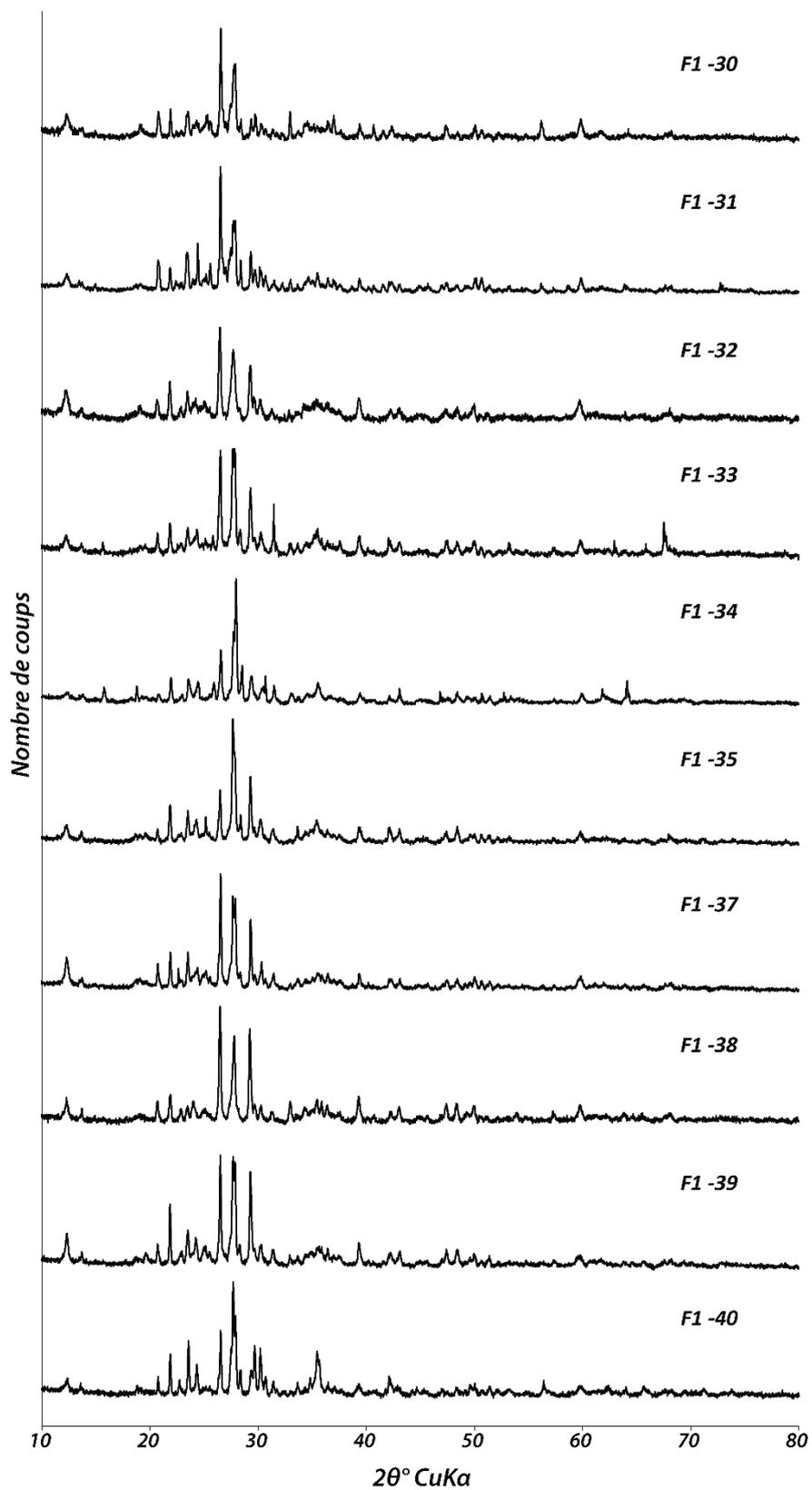
- [59] Simon J, Fulton P, Prinzhofer A, Cathles L. Earth tides and H₂ venting in the Sao Francisco Basin, Brazil. *Geosciences* 2020;10:414. <https://doi.org/10.3390/geosciences10100414>.
- [60] Smith NJP, Shepherd TJ, Styles MT, Williams GM. Hydrogen exploration: a review of global hydrogen accumulations and implications for prospective areas in NW Europe. *Geol. Soc. Lond. Pet. Geol. Conf. Ser.* 2005;6:349–58. <https://doi.org/10.1144/0060349>.
- [61] Sukhanova NI, Trofimov S Ya, Polyanskaya LM, Larin NV, Larin VN. Changes in the humus status and the structure of the microbial biomass in hydrogen exhalation places. *Eurasian Soil Sci* 2013;46:135–44. <https://doi.org/10.1134/S1064229313020142>.
- [62] Suzuki N, Saito H, Hoshino T. Hydrogen gas of organic origin in shales and metapelites. *Int J Coal Geol* 2017;173:227–36. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.02.014>.
- [63] Telfer MW, Thomas DSG. Late Quaternary linear dune accumulation and chronostratigraphy of the southwestern Kalahari: implications for aeolian palaeoclimatic reconstructions and predictions of future dynamics. *Quat Sci Rev* 2007;26:2617–30. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.07.006>.
- [64] Toulhoat H, Zgonnik V. Chemical differentiation of Planets: a core issue. *Astrophys J* 2022;924:83. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac300b>.
- [65] Truche L, Bourdelle F, Salvi S, Lefeuvre N, Zug A, Lloret E. Hydrogen generation during hydrothermal alteration of peralkaline granite. *Geochem Cosmochim Acta* 2021;308:42–59. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.048>.
- [66] Truche L, Joubert G, Dargent M, Martz P, Cathelineau M, Rigaudier T, et al. Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth Planet Sci Lett* 2018;493:186–97. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.04.038>.
- [67] Tschinkel WR. Experiments testing the causes of Namibian fairy circles. *PLoS One* 2015;10:e0140099. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140099>.
- [68] Wang Y, Wu J, Xue S, Wang J, Zhang Y. Experimental study on the molecular hydrogen release mechanism during low-temperature oxidation of coal. *Energy Fuels* 2017;31:5498–506. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02460>.
- [69] Will TM, Frimmel HE, Pfänder JA. Möwe Bay Dykes, Northwestern Namibia: Geochemical and geochronological evidence for different mantle source regions during the Cretaceous opening of the South Atlantic. *Chem Geol* 2016;444:141–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.040>.
- [70] Xu H. Extraction of Urban built-up land features from Landsat imagery using a Thematicoriented index Combination Technique. *Photogramm Eng Rem Sens* 2007;73:1381–91. <https://doi.org/10.14358/PERS.73.12.1381>.
- [71] Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: a comprehensive review. *Earth Sci Rev* 2020;203:103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>.
- [72] Zgonnik V, Beaumont V, Deville E, Larin N, Pillot D, Farrell KM. Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). *Prog Earth Planet Sci* 2015;2:31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>.

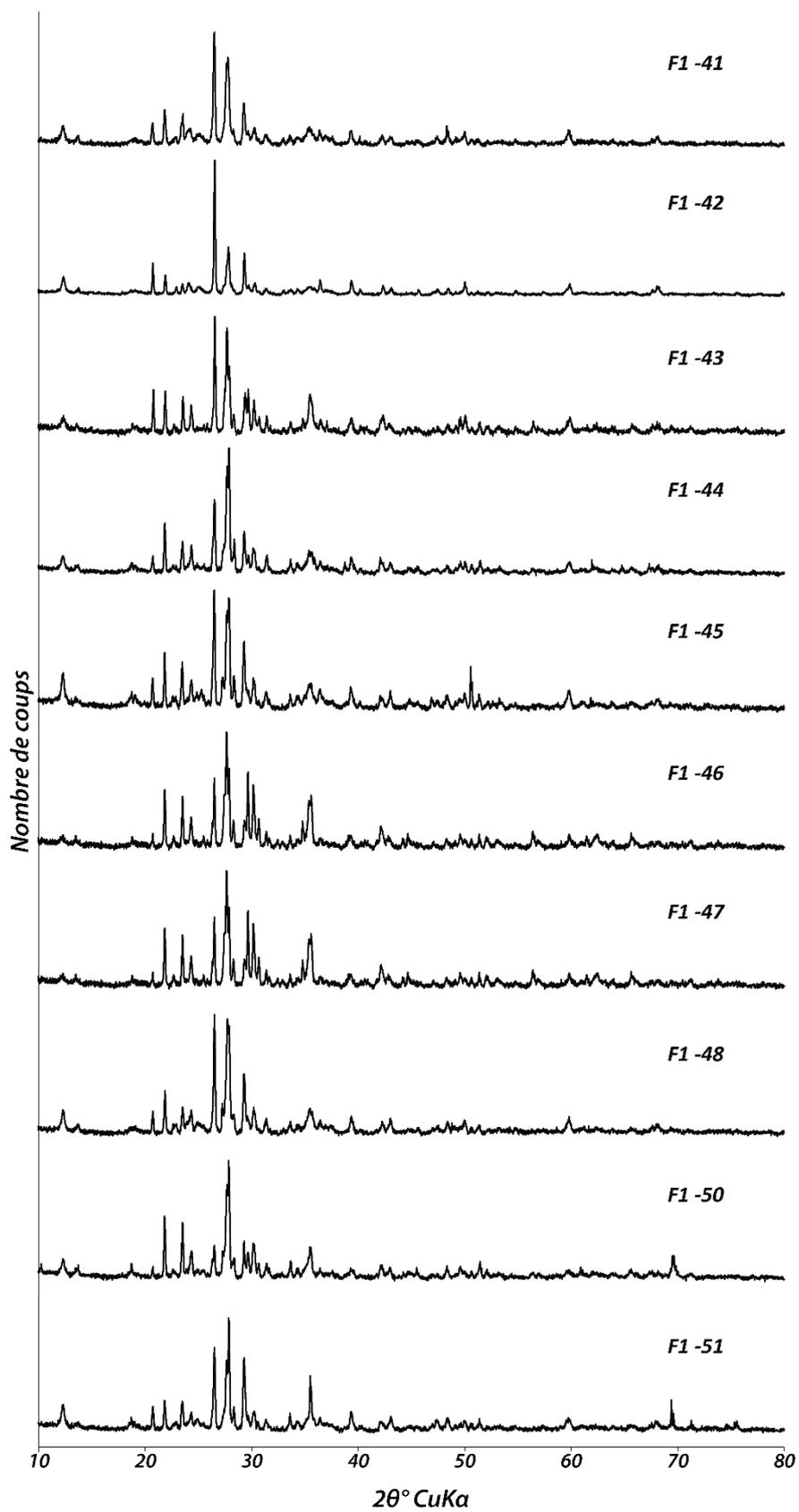
Annexe 3 – Analyses en DRX

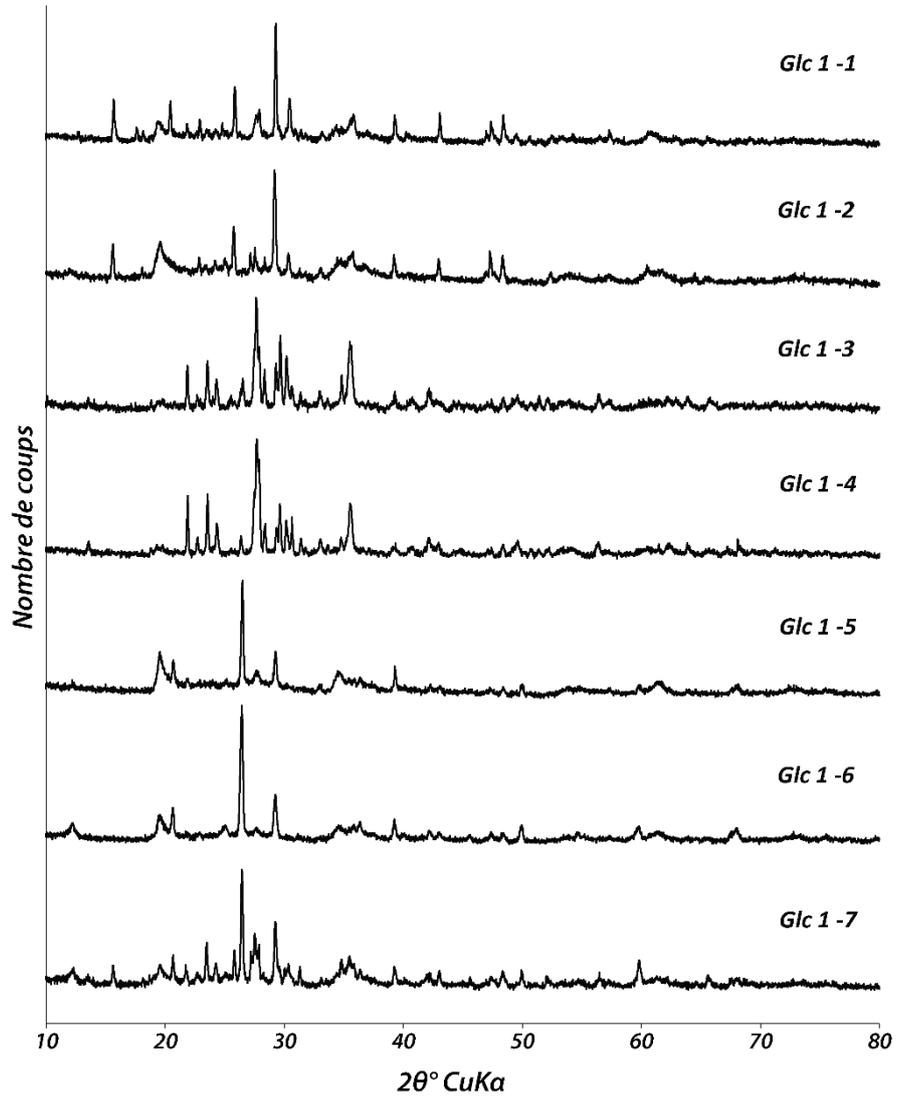
Spectres DRX obtenus sur les cuttings des puits Fiale 1 (F1) et Gale le Koma 1 (Glc1), en République de Djibouti. Se réferrait au chapitre 4.2. pour la numérotation.







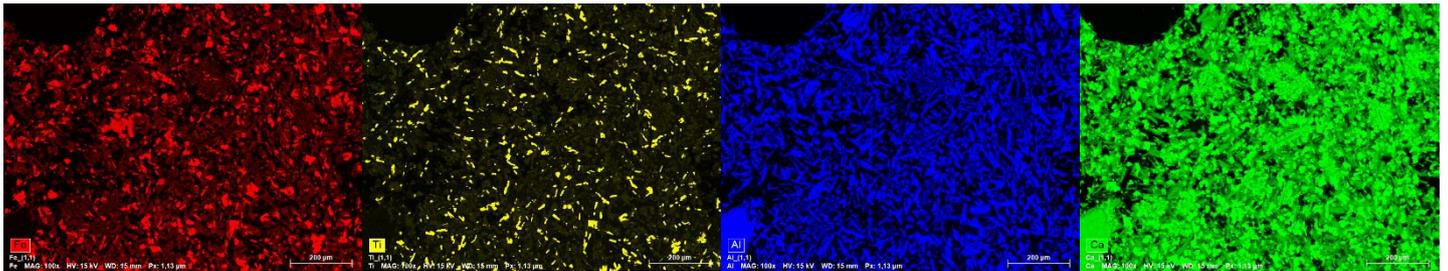




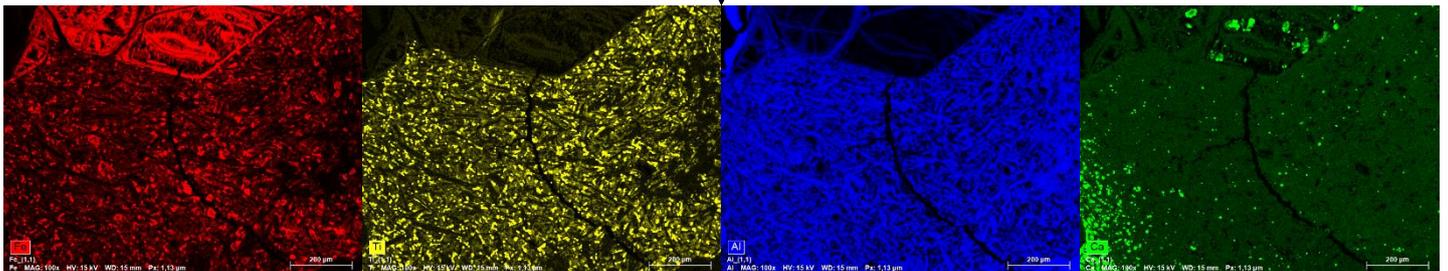
Annexe 4 – Imagerie chimique au MEB

Imagerie en composition chimique (Fe, Ti, Al, Ca) acquises au Microscope électronique à balayage sur les basaltes frais et altérés du site hydrothermal 4 dans le rift Asal-Ghoubbet.

Basalte porphyrique à plagioclase frais DJI-4-13 :

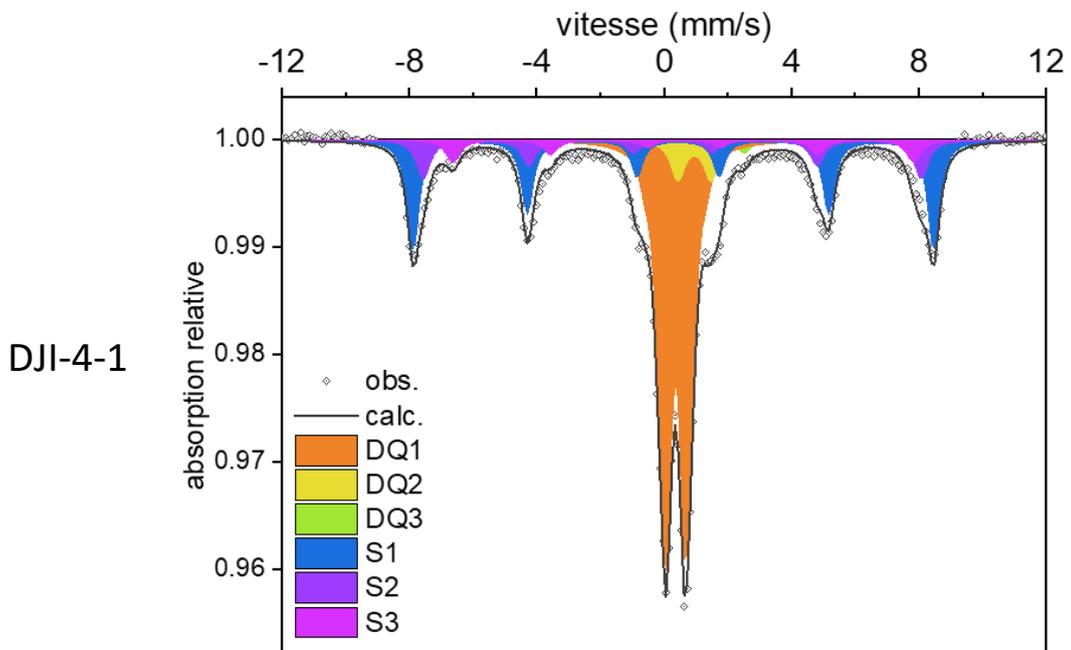
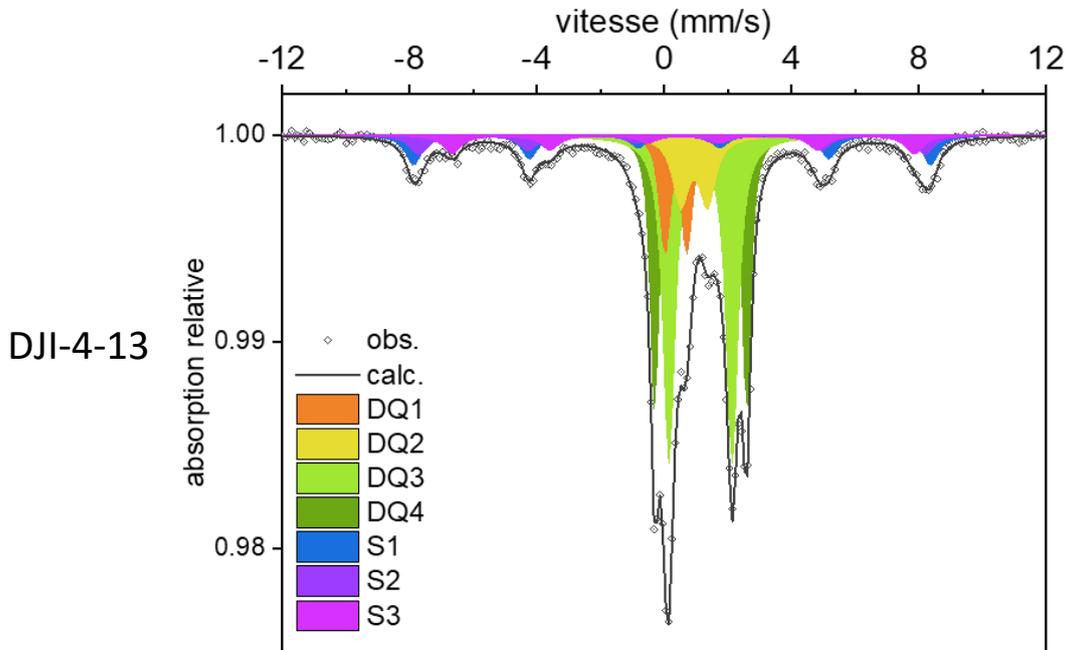


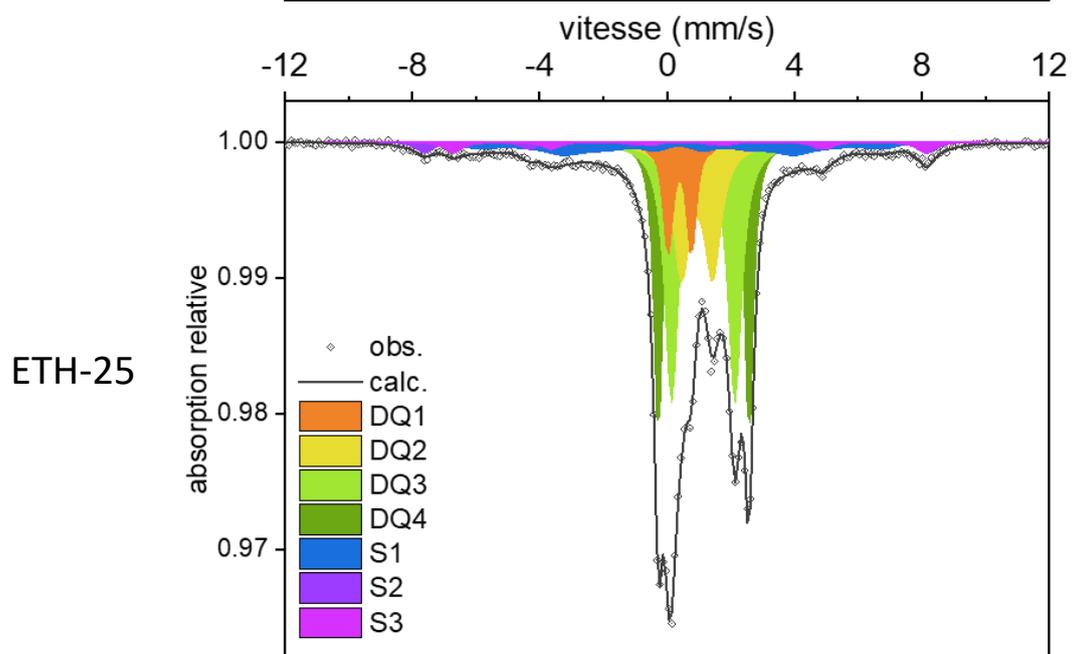
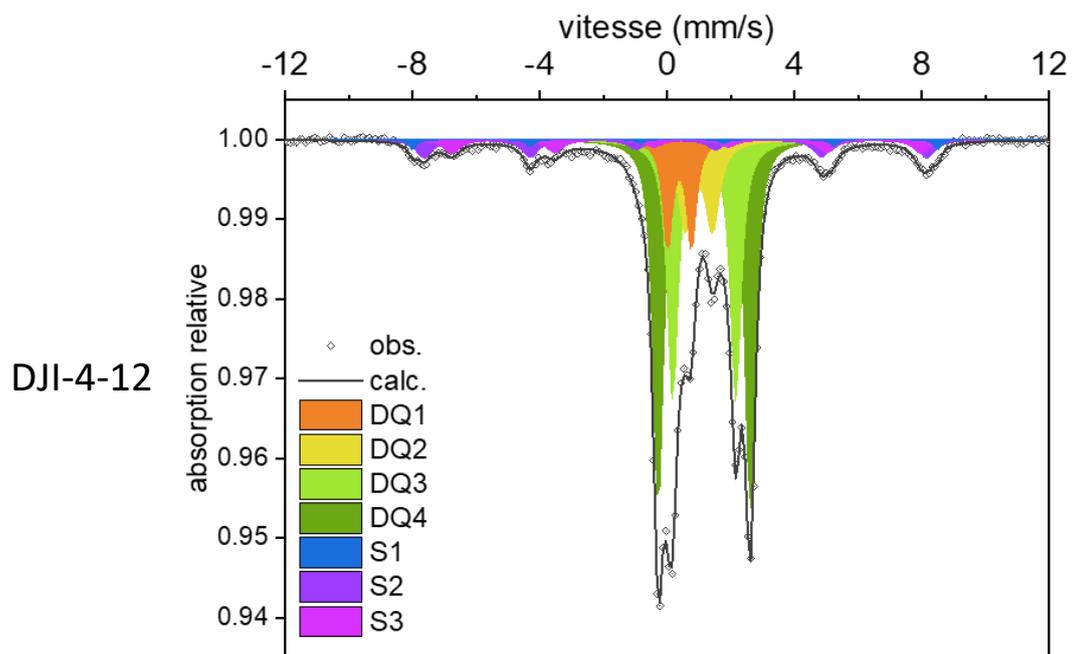
Basalte hydrothermalisé DJI-4-1 :

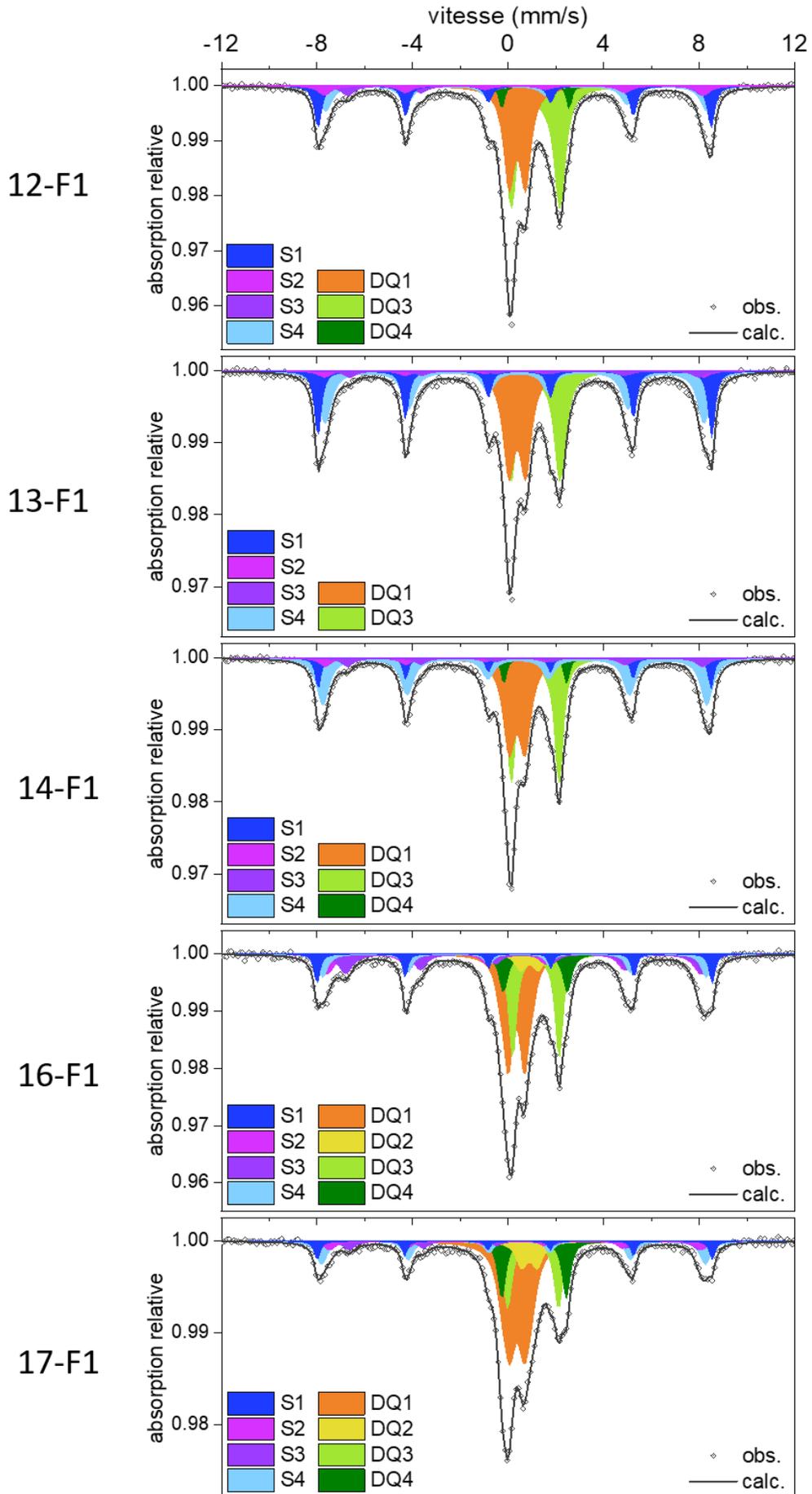


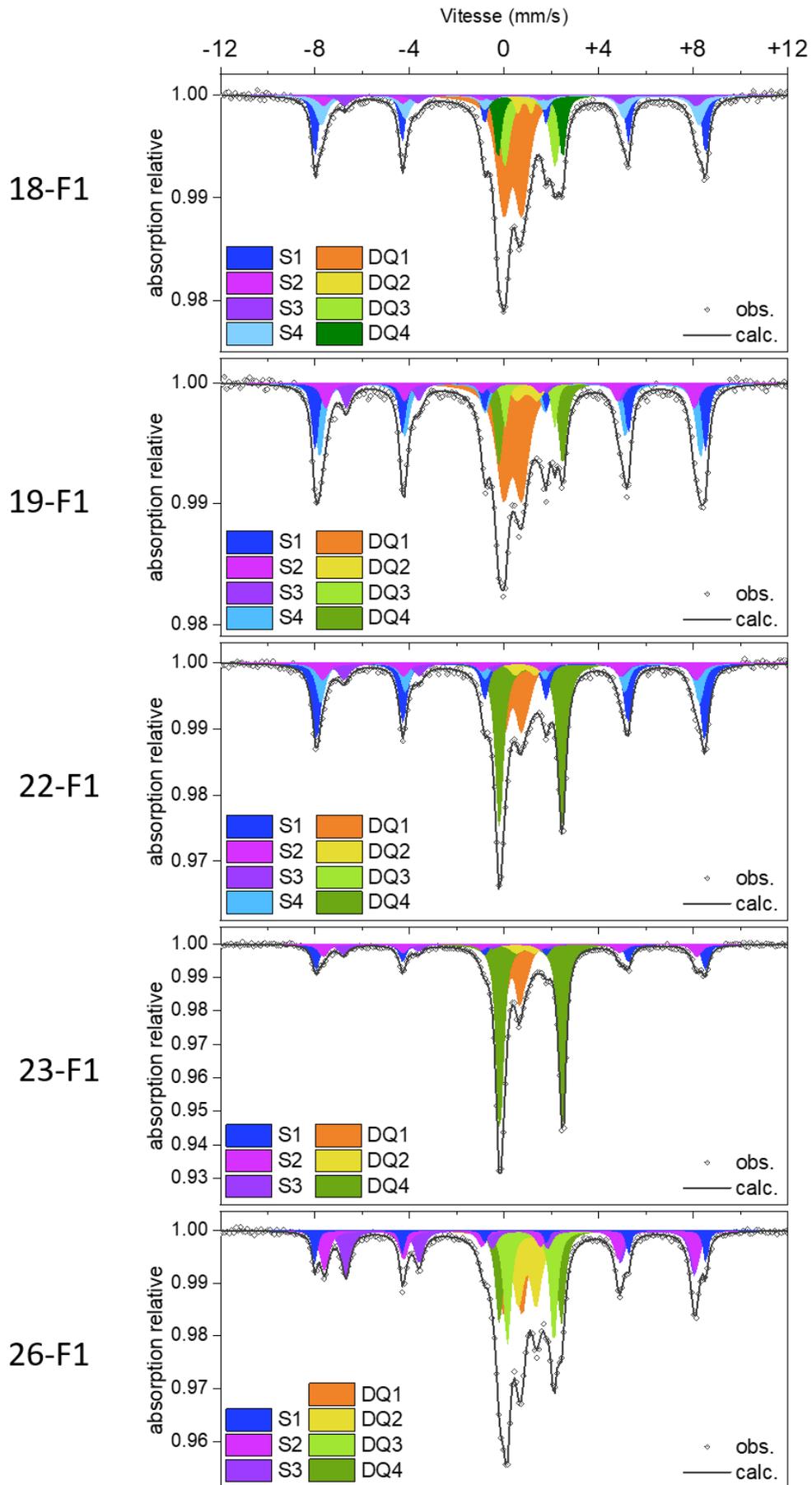
Annexe 5 – Spectroscopie Mössbauer

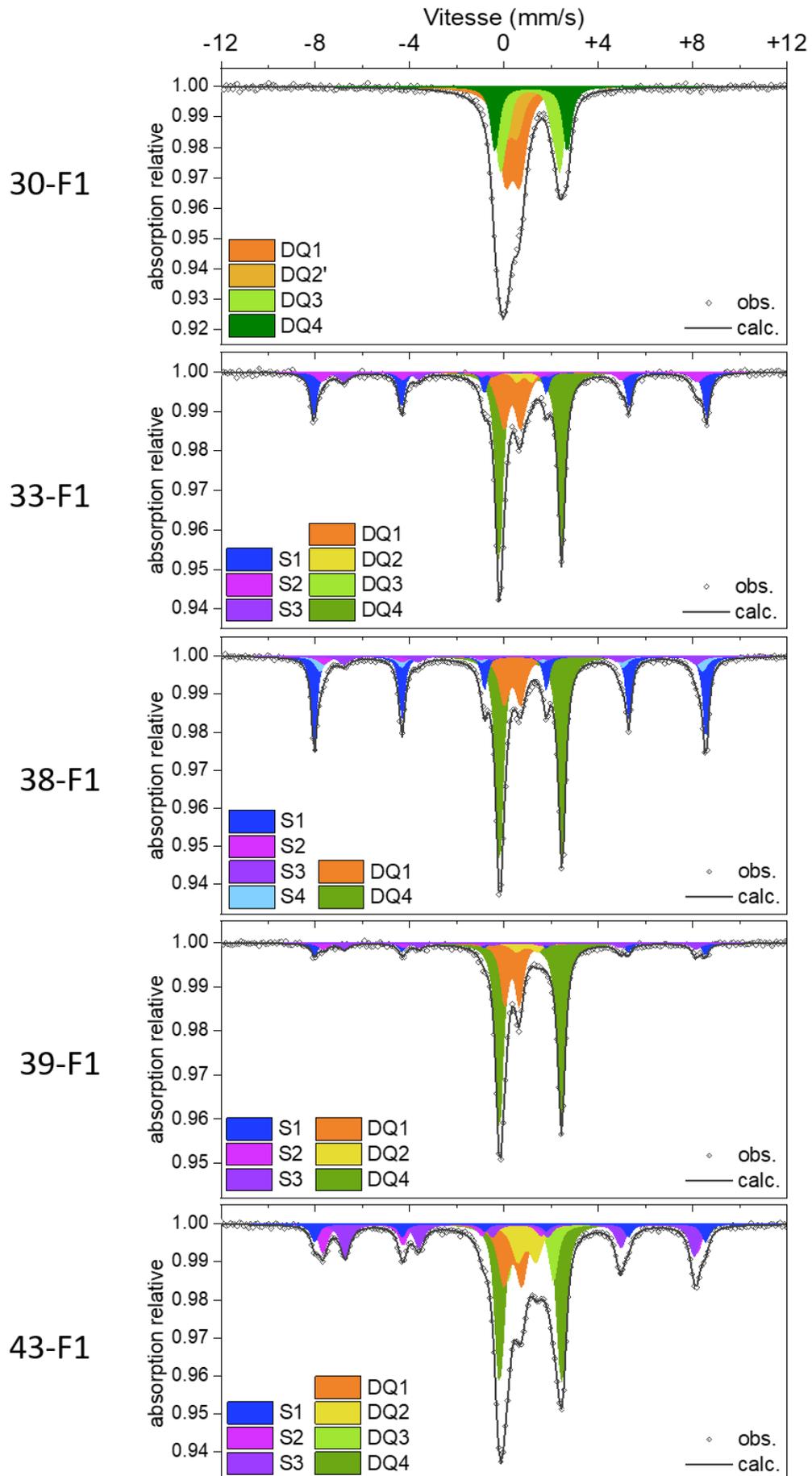
Signaux acquis en Spectroscopie Mössbauer sur les basaltes du site 4 du rift Asal-Ghoubbet (DJI-4-13, DJI-4-1, DJI-4-12), un basalte de Tulu Moye (ETH-25) et les cuttings de Fiale 1 (F1) et Gale le Koma 1 (Glc 1). Mesures faites à 293°K.

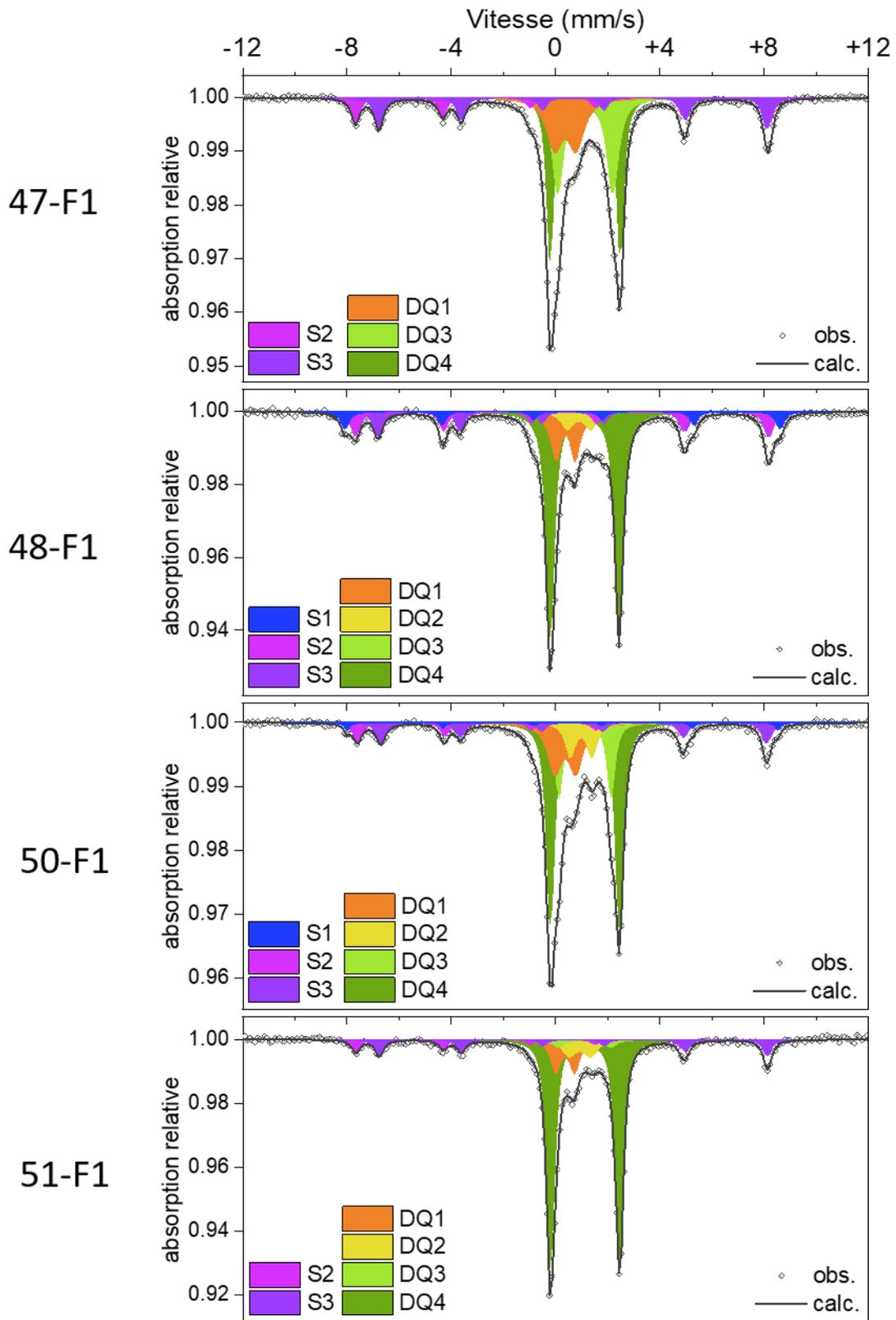


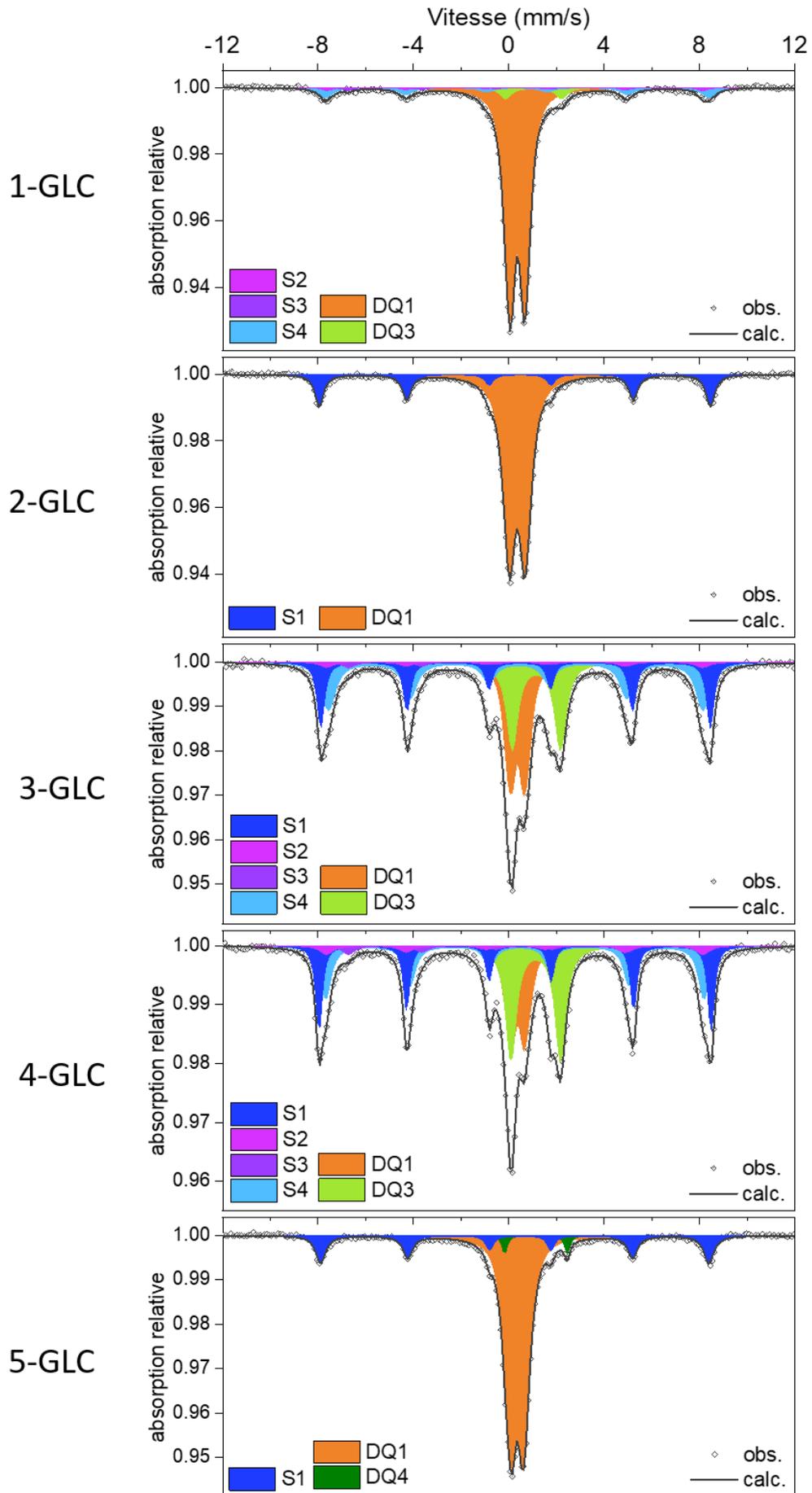


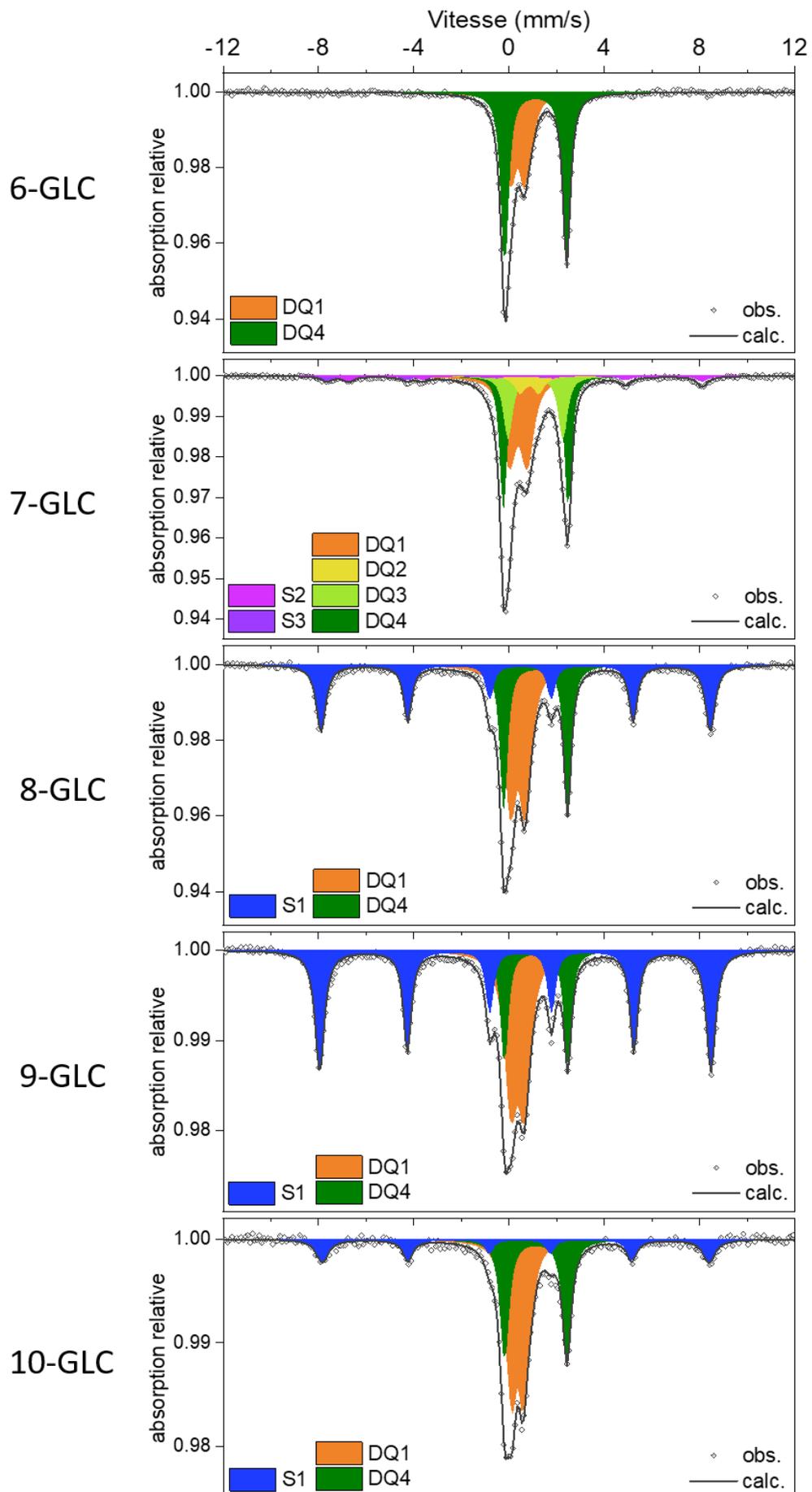












Annexe 6 – Tableaux de données XRF

Tableaux de données brutes acquises en spectrométrie par fluorescence des rayons X sur les basaltes frais et altérés du site hydrothermal 4 dans le rift Asal-Ghoubbet.

(DJI-4-1 : Basalte hydrothermalisé // DJI-4-13 : Basalte porphyrique à plagioclase frais)

Units	SAMPLE	Ba	Nb	Zr	Y	Sr	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr
ppm	DJI-4-1	0	11,83	109,13	19,37	36,7	9,1	80,53	174,98	85171,27	1604,32	223,79
ppm	DJI-4-13	79,22	4,75	64,39	12,93	401,54	5,73	42,11	104,37	40826,95	843,74	114,04

Units	SAMPLE	V	Ti	Ca	K	Al	P	Si	S	Mg
ppm	DJI-4-1	365,78	16543,47	7480,01	0	114491,01	916,05	170168,55	0	26455,99
ppm	DJI-4-13	205,4	7560,36	100740,37	1685,06	108034,66	803,17	203410,66	147,6	0

Annexe 7 – Gains et pertes en éléments (XRF)

Histogramme à partir des données XRF, représentant les gains et pertes en éléments (en ppm) lors de l'altération du basalte DJI-4-13 en argile hydrothermale DJI-4-1 à 96°C.

