



HAL
open science

Caractérisation géologique et géophysique 3D d'un système de réservoirs d'hydrogène naturel: exemple du champ de Bourakèbougou, Mali

Omar Maiga

► **To cite this version:**

Omar Maiga. Caractérisation géologique et géophysique 3D d'un système de réservoirs d'hydrogène naturel: exemple du champ de Bourakèbougou, Mali. Sciences de la Terre. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT: 2023SORUS647 . tel-04850263

HAL Id: tel-04850263

<https://theses.hal.science/tel-04850263v1>

Submitted on 20 Dec 2024

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.

Sorbonne Université

ED 398 - GÉOSCIENCES, RESSOURCES NATURELLES ET ENVIRONNEMENT

IFP Energies Nouvelles / IFP School

Caractérisation géologique et géophysique 3D d'un système de réservoirs d'hydrogène naturel

Exemple du champ de Bourakèbougou, Mali

Par Omar MAIGA

Thèse de doctorat de Géologie

Dirigée par Éric DEVILLE (Directeur de thèse, Professeur à l'IFP School), et
Alain PRINZHOFER (Co-encadrant de thèse, directeur scientifique à GEO4U),
Mathilde ADELINET (Co-directrice de thèse, Professeur à l'IFP School).

Présentée et soutenue publiquement le 19 décembre 2023.

Devant un jury composé de :

MARTINEZ, Isabelle, Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris – Rapporteur

VAN RENSBERGEN, Pieter, SHELL – Rapporteur

LE NIR, Isabelle, SCHLUMBERGER – Examinatrice

ELLIS, Geoffrey, United State Geological Survey – Examinateur

BAUDIN, François, Professeur, Sorbonne Université – Président du jury – Examinateur

DEVILLE, Eric, Professeur, IFP Energies nouvelles-IFP School – Directeur de thèse

PRINZHOFER, Alain, GEO4U – Co-encadrant de thèse

ADELINET, Mathilde IFP Energies nouvelles-IFP School – Co-directrice de these

DIALLO Aliou Boubacar, Hydroma - Invité



À tous les peuples opprimés et victimes de violence et d'inégalité, je vous dédie ce travail de thèse ainsi que toutes ses découvertes.

À la mémoire de ma sœur et amie d'enfance Bintou Issa Konté, qui nous a quitté trop tôt, je te dédie la réussite de cette thèse.

À mon petit garçon qui est né au cours de cette thèse, j'espère que tu feras également partie de celles et ceux qui œuvreront pour la sauvegarde de cette planète.

Remerciements

J'adresse par la présente mes sincères remerciements au fondateur d'HYDROMA Mr Aliou Boubacar DIALLO pour avoir cru au potentiel de l'hydrogène naturel et in fine avoir financé cette thèse. Je remercie également l'IFPEN pour m'avoir accueilli et pour le support technique apporté.

Je tiens également à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Éric DEVILLE, ma co-directrice Mathilde ADELINET et mon co-encadrant Alain PRINZHOFER pour leur confiance, également pour leur disponibilité, assistance et précieux conseils apportés tout au long de cette belle aventure, une mention spéciale à Éric DEVILLE pour sa collaboration infallible tout au long de mes travaux de recherche.

Je remercie tout le personnel de l'IFP school pour l'accueil et l'assistance qu'ils m'ont témoigné durant ces trois années. Mes pensées vont particulièrement à Jérôme LAVAL qui m'a été d'une très grande aide dans la prise en main des logiciels Petrel et Geolog et pour m'avoir assisté dans l'interprétation des diagraphies. Merci également à Frédérique FOURNIER de m'avoir appris les méthodes de calcul d'électro-faciès sur easyTrace et enfin merci à Mathilde ADELINET et Karine LABAT pour les longues discussions sur les données géophysiques.

Mes remerciements vont également à l'endroit des directeurs des écoles doctorales Andreas EHINGER, Loïc LABROUSSE et toute leur équipe pour les enrichissantes formations et séminaires toutes autant intéressantes.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel des laboratoires pétro physique, et géochimie de l'IFPEN et particulièrement Daniel PILLOT, Herman RAVELOJAONA, Stéphane RENARD, Virginie ROME, Olivier SISSMAN, Julia GUELARD, pour leur aide inestimable lors des analyses.

Merci à Gilles Fabre pour ses cours très pédagogiques de modélisation de réservoirs, ses conseils et son grand soutien.

Un grand merci à tous mes encadrants depuis le lycée qui m'ont permis d'acquérir la rigueur scientifique nécessaire pour la réalisation d'une thèse. En particulier, David et Lenka

BARATOUX et tous les enseignants de l'Université Paul Sabatier. Je remercie également l'éducation nationale de mon pays pour les opportunités de formation au baccalauréat.

Merci à Valentine COMBAUDON pour les différents échanges sur les sources d'hydrogène aux Etats-unis et les discussions sur la minéralogie des roches du Mali sur lesquelles nous avons effectué des analyses.

Je remercie également tous les membres de l'association des étudiants dont j'ai été le vice président pour cette belle ambiance de convivialité lors des différents évènements particulièrement la journée des doctorants et le study trip que nous avons organisé.

Merci au personnel d'HYDROMA, notamment Amine TRIAI, Cheick Tahara CISSE, Seydou DIALLO pour avoir facilité l'accès aux roches ainsi que les besoins de logistique lors des missions. Un grand merci à l'ambassadeur Seyni NAFO, pour son soutien, son dynamisme, son optimisme sans facon.

Je remercie également mes rapporteurs Isabelle MARTINEZ et Pieter VAN RENSBERGEN ainsi que tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je ne saurais terminer sans remercier celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissé ces trois dernières années pour achever cette thèse très passionnante notamment ma famille et mes amis et particulièrement mon père, ma mère, mon grand frère, ma grande sœur, et ma sœur jumelle qui m'ont toujours témoigné leur amour et bénédiction. Une mention spéciale à la personne qui partage ma vie pour son soutien et sa patience durant ces trois années.

Sommaire

Remerciements	2
Sommaire	4
<i>CHAPITRE I: Introduction, Histoire de la découverte d'H₂ de Bourakèbougou et présentation des données/travaux préliminaires réalisés sur le champ,</i>	<i>8</i>
Introduction	9
1.1 Histoire de la découverte et présentation des données :	12
1.2 Synthèse des travaux préliminaires sur le champ :	13
<i>CHAPITRE II : Le Mali, son cadre socio-économique et l'importance du développement de la filière de l'H₂ naturel.....</i>	<i>19</i>
II. Généralité sur le Mali	20
II – 1. Population, géographie et climat :	20
II – 2. Ressources et économies :	20
II – 3. Production et consommation d'énergie :	21
II - 4. Les énergies renouvelables au Mali	22
II – 5. L'hydrogène naturel du Mali	24
<i>CHAPITRE III : Contexte géologique général, l'H₂ en milieu intracratonique, Géologie régionale du Mali.</i>	<i>26</i>
III. Contexte géologique général :	27
III - 1. L'H ₂ en domaine intracratonique :	27
III - 2. Contexte géologique régional :	30
III – 2.1. Les ceintures de roches vertes au Sud du Mali	32
III – 2.2. Les Bassins sédimentaires du sud du Mali	33
III - 2.3. Potentiel régional en genèse d'H ₂ :	35
III. 3. Contexte géologique de la zone d'étude	36
<i>CHAPITRE IV : Caractérisation géochimique et sédimentologique.</i>	<i>42</i>
IV – 1. Datation radiogénique :	43
IV – 1.1. Résultats	45
IV – 1.2. Interprétation des résultats de datation :	45
IV – 2. Analyses géochimiques :	46
IV – 2.1. Analyse calcimétrique :	47
IV – 2.2 Analyse Rock-Eval	49
IV – 3. Analyses des faciès :	52
IV – 3.1. Généralité :	52
IV – 3.2. Les faciès typiques du Néoprotérozoïque :	52
IV – 3.3. Les faciès Néoprotérozoïque identifiés sur le champ de Bourakèbougou	55
IV – 4. Analyses isotopiques :	61
IV – 4.1. Généralité sur le $\delta^{13}\text{C}$:	61
IV – 4.2. Les variations isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Néoprotérozoïque	63
IV – 4.3. Généralité sur le $\delta^{18}\text{O}$:	65
IV – 4.4. Comment le $\delta^{18}\text{O}$ peut-il être utilisé pour identifier les glaciations néoprotérozoïques ?	66
IV – 4.5. Valeurs isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates du Néoprotérozoïque sur le champ de Bourakèbougou	67
IV – 4.6. Identification des zones affectées par les intrusions doléritiques	69
IV – 4.7. Identification des données et profondeurs non-affectées par les intrusions doléritiques	71
IV – 5. Interprétation des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ non affectées par les sills doléritiques	72

IV – 5.1. Variation paléoclimatique (valeurs $\delta^{18}\text{O}$)	72
IV – 5.2. Variation du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur le puits Bougou-6 :	73
IV – 5.3. Sur le puits F2 situé au nord.....	76
IV – 6. Discussion :	78
IV – 6.1. Peut-on identifier les glaciations du Néoprotérozoïque ?	78
IV – 6.2. Cycles glaciaires et variations eustatiques sur l'ensemble du Néoprotérozoïque foré au Mali	79
IV – 6.3. Corrélacion régionale des cap carbonates (comparaison avec les données de la Walidiala vallée) :	83
<i>CHAPITRE V : Caractérisation des roches réservoirs et couvertures du champ de Bourakèbougou.....</i>	87
V – 1. Article 1	88
V – 2. Article 2.....	110
<i>CHAPITRE VI : Modélisation du réservoir principal du champ de Bourakèbougou.</i>	125
VI – 1. Introduction	126
VI – 2. Méthodologie	126
VI – 3. Modélisation de la géométrie du réservoir principal :	127
VI – 3.1. Construction du toit et de la base du réservoir	127
VI – 3.2. Construction de la grille 3D du réservoir principal.....	130
VI – 4. Modélisation des faciès au sein du réservoir principal :	132
VI – 4.1. Calcul et détermination des différents électro faciès	132
VI – 4.2. Interpolation des électro-faciès en carte d'occurrence (Evolution latérale des faciès)	135
VI – 4.3. Courbe de proportion verticale (Evolution verticale des faciès) :	139
VI - 4.4. Analyse variographique	142
VI – 5.1. Cube de probabilité	144
VI – 6.1. Distribution et modélisation des faciès	144
<i>CHAPITRES VII : Caractérisation géophysique – Etude préliminaire.</i>	149
VII – 1. Introduction et travaux préliminaires.....	150
VII – 2. Résultat des travaux de thèse :	152
VII – 2.1. Sismique synthétique	152
<i>VIII - Discussion :</i>	164
VIII – 1. Corrélacion entre les données géophysiques et diagraphiques : Approche multi - analytique pour la caractérisation des réservoirs d'hydrogène naturel.....	164
VIII – 4. Source principale d'hydrogène (Roches du socles ou couvertures sédimentaires du Néoprotérozoïque ?).....	165
<i>CONCLUSION ET PERSPECTIVES :</i>	167
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	171
Bibliographie chapitre I.....	171
Bibliographie chapitre II	173
Bibliographie chapitre III	174
Bibliographie chapitre IV	182
Bibliographie chapitre V - Article 1	185
Bibliographie chapitre V - Article 2.....	189
Bibliographie chapitre VI.....	192
Bibliographie chapitre VII	193
Bibliographie chapitre VIII	193
ANNEXES	195
ANNEXE I : Résultats supplémentaires Rock-Eval	196
ANNEXE II : Tableau des faciès :	204

ANNEXE III : Rapport de mission :	215
ANNEXE IV : Supplementary Materiel Article 1 :	226
ANNEXE V : Supplementary Materiel Article 2 :	236
TABLE DES ILLUSTRATIONS	240
TABLE DES TABLEAUX.....	244
Résumé	

CHAPITRE I : Introduction, Histoire de la découverte d'H₂ de Bourakèbougou et présentation des données/travaux préliminaires réalisés sur le champ,

Ce chapitre présente dans un premier temps l'état général des connaissances sur l'hydrogène naturel et l'impact des recherches scientifiques et des découvertes effectuées par HYDROMA et l'IFPEN. Ensuite il présente les données acquises sur le champ de Bourakèbougou ainsi que les travaux préliminaires qui y ont été effectués.

Introduction

L'hydrogène moléculaire (H_2) connu depuis bien longtemps pour ses propriétés réductrices, son pouvoir calorifique élevé et sa qualité environnementale (combustion qui ne dégage que d'eau), est aujourd'hui produit de manière manufacturée.

Il est utilisé essentiellement dans le raffinage des produits pétroliers et dans la production d'ammoniac (en particulier pour les engrais). L' H_2 est également de plus en plus utilisé dans l'industrie du transport comme vecteur énergétique.

Le problème est qu'à ce jour, l' H_2 est toujours produit principalement à plus de 95% à partir de ressources carbonées (essentiellement du méthane, parfois du pétrole ou du charbon). Cette production s'accompagne donc d'émissions massives de CO_2 qui atténuent sa qualité environnementale et son efficacité en tant que potentiel candidat pour la réussite de la transition énergétique.

Pour pallier l'émission massive de CO_2 liée à sa production, des solutions de production à partir de ressources renouvelables ont vu le jour et sont de plus en plus utilisées. Il s'agit notamment de la production d' H_2 par électrolyse à partir d'énergies solaire, éolienne et/ou nucléaire. Mais là aussi, le problème est qu'en termes de coût et rendement le bilan est négatif puisque l'énergie récupérable à partir de l' H_2 produit est moindre que celle que l'on peut obtenir directement à partir des ressources de départ.

En bref, avec toutes les innovations consentis, aujourd'hui, utiliser l'hydrogène comme énergie rejette plus de CO_2 et coûte plus cher que d'utiliser directement des ressources carbonées ou renouvelables. Cela renvoie en effet au fait que le bilan général observé n'est pas lié en soit au potentiel de l' H_2 en tant que tel mais plutôt au fait que l'hydrogène utilisé aujourd'hui résulte de la transformation d'une autre ressource et qu'actuellement il existe un manque de connaissance de l'hydrogène comme ressource naturelle (ressource primaire) comme le sont les énergies fossiles.

Longtemps considérée comme très local, anecdotique en termes de quantité et limitée à des milieux particuliers, de plus en plus d'indices et d'études ont démontré que l'hydrogène existait sous forme de ressource primaire et cela en des quantités importantes et exploitables. Ce changement de paradigme à cependant pu être fait grâce principalement aux travaux menés depuis quelques années, notamment à l'IFPEN et par HYDROMA sur l'hydrogène

moléculaire (H₂) natif dont la présence était jusqu'alors contestée. Dans ce manuscrit de thèse, on utilisera le terme hydrogène en se référant à la molécule H₂.

Aujourd'hui, après de nombreuses études (Neal et Stanger 1983 ; Abrajano et al. 1988 ; Monnin et al. 2014 ; Larin et al. 2015 ; Zgonnik et al. 2015 ; Deville et Prinzhofer 2016 ; Guélard et al. 2017 ; Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018 ; Vacquand et al. 2018 ; Prinzhofer et al. 2019 ; Donzé et al. 2020 ; Zgonnik 2020 ; Moretti et al. 2021 ; Moretti et al. 2022), et par suite des découvertes d'émanation d'hydrogène partout dans le monde (*Figure 1*) couplées à la réussite des tests de production sur le puits pionnier du champ de Bourakébougou, l'hydrogène naturel, est majoritairement reconnu pour être parmi les candidats majeurs pouvant jouer un rôle dans l'atteinte de la neutralité carbone.

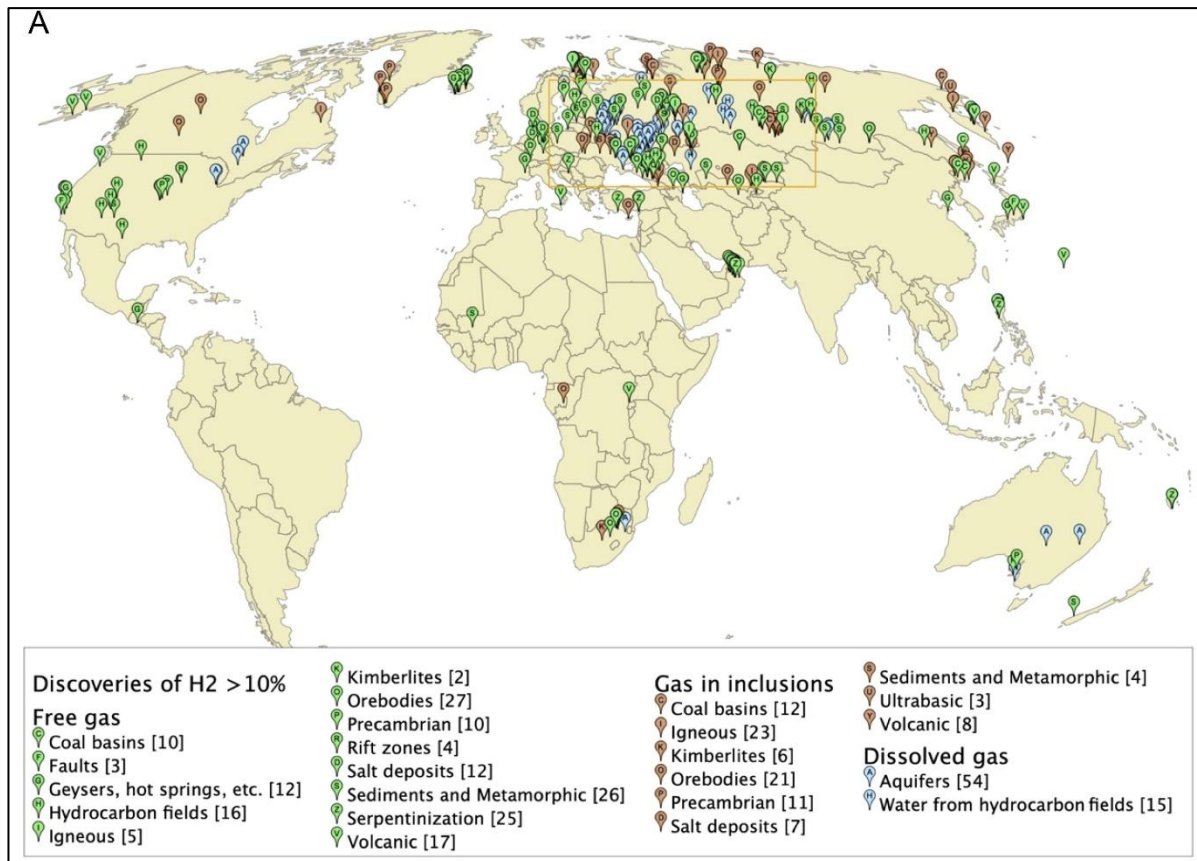


Figure 1 : Carte de la localisation des émanations d'Hydrogène naturel (>10 mol%) (Zgonnik 2020).

Rien qu'en 2023, plus de 50 permis d'exploration ont été attribués et plus 100 millions de dollars ont été levés par des entreprises dans le cadre de la recherche et de l'exploration pour l'hydrogène naturel partout dans le monde notamment aux Etats-Unis d'Amérique, en Australie et en France.

En effet, les récents travaux de recherche et d'acquisition de données menées par HYDROMA depuis 2008 ont beaucoup contribué à la valorisation de cette filière notamment à travers l'exploitation pendant 8 ans du puits historique de découverte pour produire de l'H₂ lui-même converti en électricité.

Le site correspond à l'exemple de référence emblématique d'accumulation à grande échelle d'hydrogène naturel dans un contexte continental intracratonique. Les travaux de recherche ont en effet révélé la présence d'une importante accumulation d'H₂ naturel sur le champ à la suite de la première campagne d'exploration effectuée entre de 2008 à 2018.

Grâce à de nombreuses études géologiques, géophysiques et géochimiques, réalisées sur 25 forages, ce champ d'H₂ situé dans la zone de Bourakèbougou est le site le plus étudié et sur lequel le plus grand jeu de données est disponible.

Rien que l'été dernier, une nouvelle grande campagne d'acquisition de données a été réalisée avec une vingtaine de puits nouvellement forés et de nouveaux logging d'anciens puits avec des outils Quad Neutron Log de Roke Technologies dernières générations. Cette campagne a aussi permis de tester le réservoir principal.

L'objectif de ce travail de thèse est d'utiliser les données géologiques, minéralogiques, diagraphiques et géophysiques obtenues dans la région de Bourakèbougou par HYDROMA lors de son premier programme d'exploration, pour caractériser ce qu'est un réservoir d'hydrogène, mieux définir la géométrie et la nature des corps géologiques présents, mieux comprendre l'accumulation de la phase gazeuse principalement constituée d'H₂ naturel (98%) et replacer dans leur cadre géologique l'ensemble des formations présentes dans ce secteur.

Pour cela, nous avons dans un premier temps réalisé une caractérisation géologique et sédimentaire de l'ensemble de la zone sur la base des données de carottes et de diagraphie. Ensuite, nous avons identifié et caractérisé de manière macroscopique et microscopique les différents types de réservoir qui contenaient l'H₂ (*Figure 2*).

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux différentes techniques d'identification rapide de la présence d'accumulation d'H₂ à travers les données diagraphiques et les liens qui pouvaient exister entre la porosité et la présence d'H₂.

Après avoir caractérisé l'ensemble des réservoirs et les zones de présence d'H₂, nous avons caractérisé également de manière macroscopique et microscopique les roches couvertures pour comprendre le système de piégeage qui retenait l'H₂.

Avant de procéder à la caractérisation géophysique, nous avons intégrée l'ensemble des connaissances géologiques et les données diagaphiques pour établir un modèle de faciès du réservoir principal.

Enfin, nous avons tenté la caractérisation géophysique des différentes formations et de la phase gazeuse identifiées sur le champ.

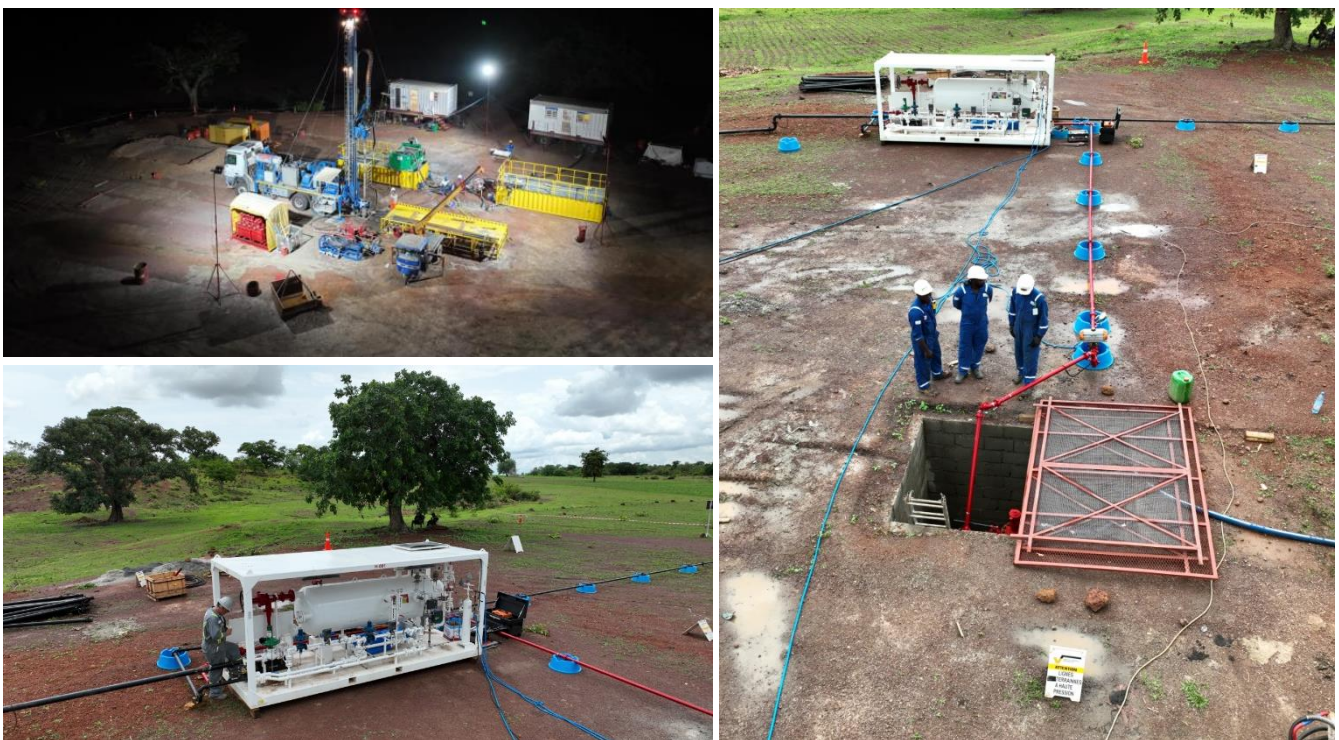


Figure 2 : Image de la nouvelle campagne de forage 2022 sur le champ de Bourakèbougou - HYDROMA Mali.

1.1 Histoire de la découverte et présentation des données :

Comme illustré sur la frise chronologique (*Figure 3*), le champ d'H₂ de Bourakèbougou a été découvert accidentellement dans les années 80, par des foreurs qui cherchaient une nappe d'eau sous Bourakèbougou. En forant, ils sont tombés sur une poche de gaz qui accidentellement a pris feu à cause d'une cigarette allumée. A la suite de cet accident, le puits a été jugé trop dangereux et cimenté.

Ce n'est qu'en 2012 que PETROMA, devenue maintenant HYDROMA (Hydrogène-Mali), a entamé une campagne d'exploration de l'H₂ dans la région après une précédente campagne d'exploration pétrolière commencée en 2008. Après avoir trouvé ce gaz dans les premiers puits, HYDROMA a considéré l'hydrogène comme une opportunité et a commencé à investir massivement dans l'acquisition de données pour mieux comprendre cette source d'hydrogène.

HYDROMA a alors réalisé environ 7 000 mètres linéaires de données de forage entièrement carottés, répartis sur 24 puits, ainsi que des acquisitions de données géophysiques (de résistivité et de sismique active et passive) et de données géochimiques. Le Bloc 25 détenu par HYDROMA couvre une superficie de 43 174 km² dont 1264 km² correspondent à un permis d'exploitation.

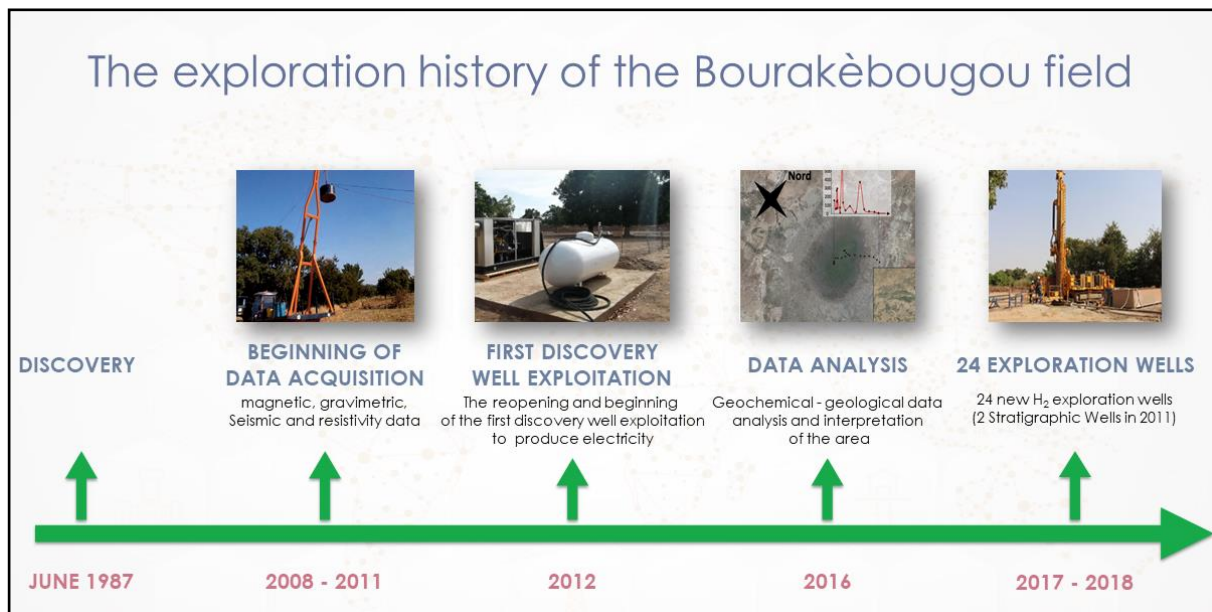


Figure 3 : Frise chronologique des acquisitions de données réalisées par HYDROMA sur le champ de Bourakèbougou (Mali).

1.2 Synthèse des travaux préliminaires sur le champ :

A la suite des acquisitions de données, des études préliminaires ont été réalisées sur le champ de Bourakèbougou afin d'obtenir une première interprétation du champ. Une première intégration des données d'analyses géochimiques de gaz a été réalisée et synthétisée sous la

forme d'un article scientifique publié en 2018 dans la revue International Journal Of Hydrogen Energy (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018). Ces travaux ont permis de :

- Montrer que le gaz principal du champ de Bourakébougou est de l'hydrogène associé à la présence de méthane (CH_4) à certains endroits (*Figure 4*).
- Mettre en évidence la présence de roches carbonatées et doléritiques qui jouent le rôle de réservoir et de roche couverture à travers un log stratigraphique simplifié (*Figure 4*).

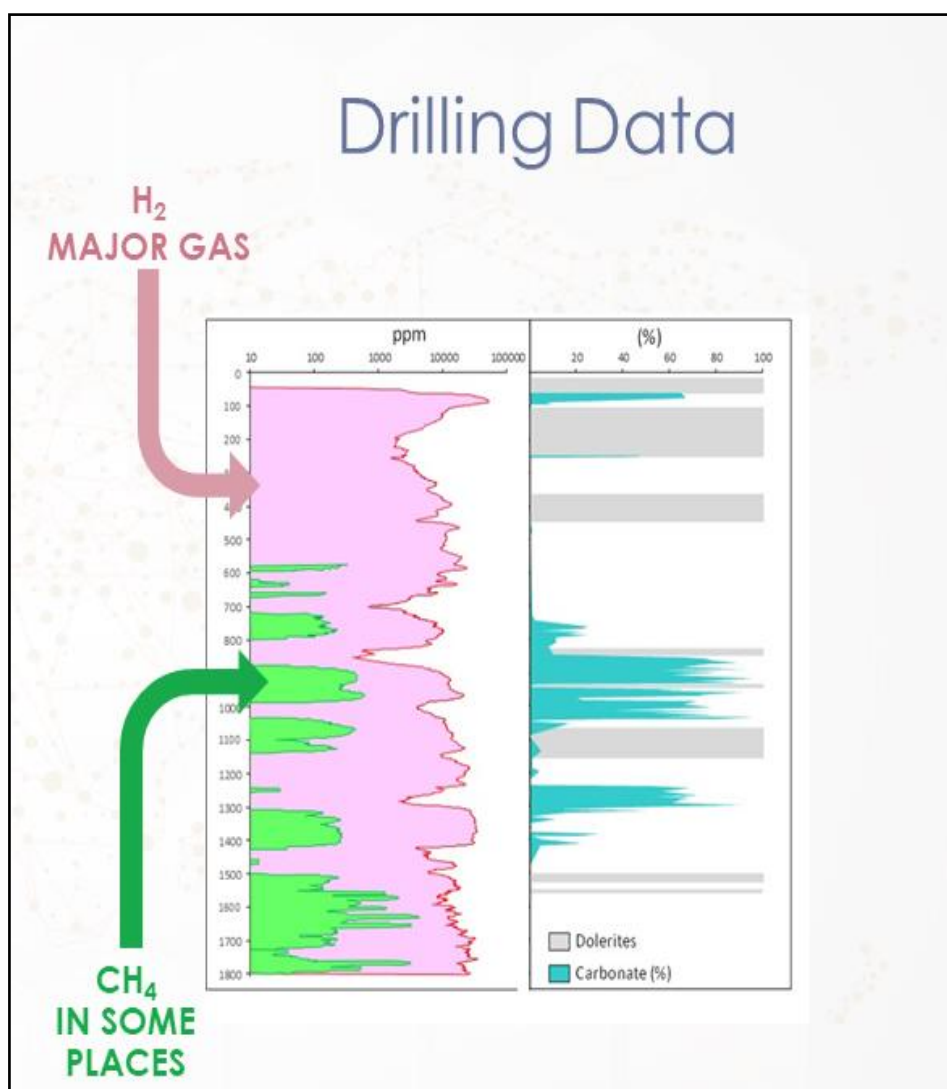


Figure 4 : Profil du mudlogging montrant la présence d' H_2 (rose) et de CH_4 (vert), (b) log minéralogique simplifié du puits (Bougou-6) modifié d'après (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018).

- Montrer que le gaz d'hydrogène de Bourakébougou est pur à 98 % et donc un pourcentage d'hydrogène naturel exceptionnellement élevé. Cela au point où lorsque le pourcentage d'H₂ du champ est comparé aux autres sources d'H₂ naturelles dans le monde, le site est le seul gisement à avoir une telle composition (*Figure 5*).

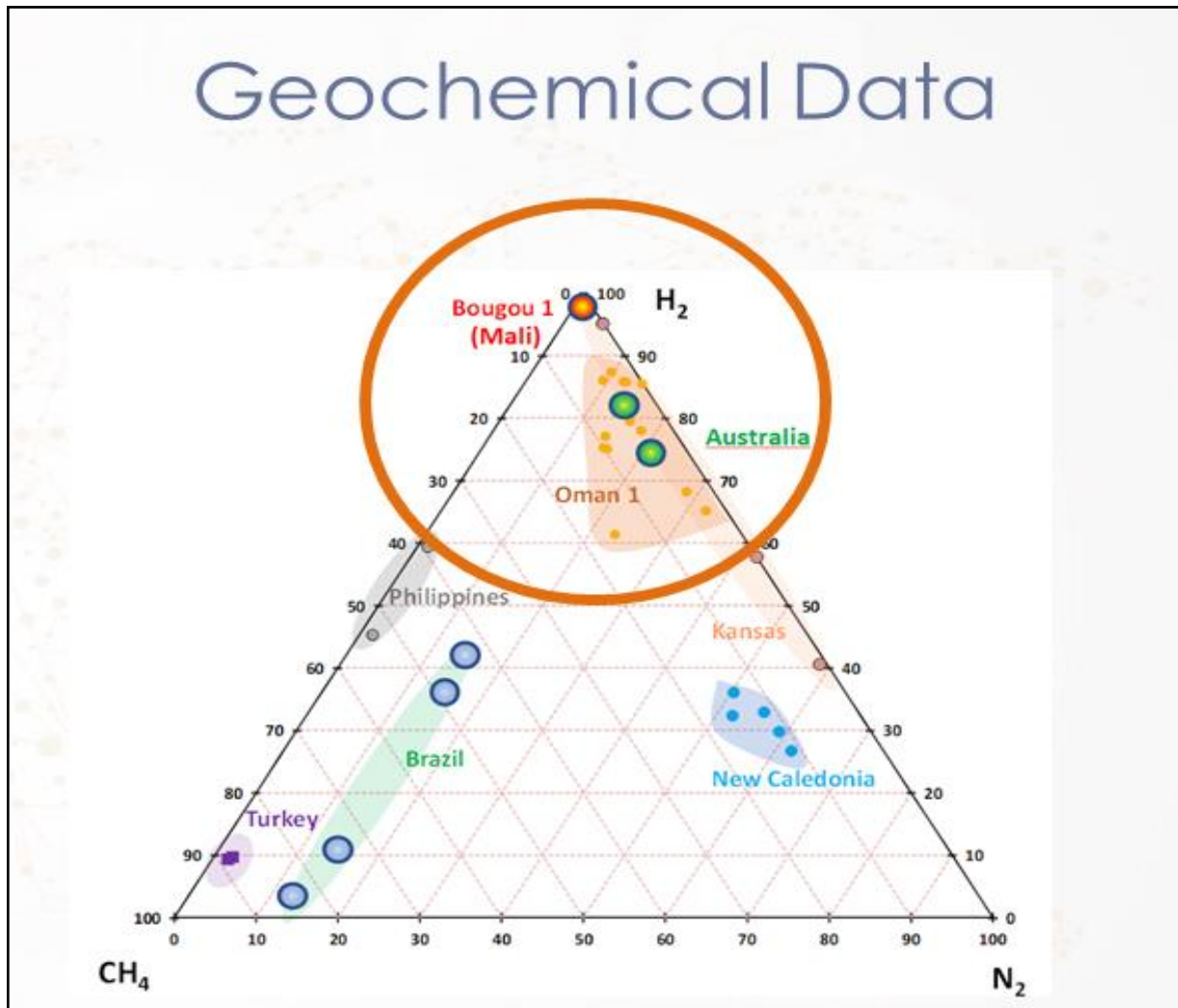


Figure 5 : Diagramme ternaire avec les proportions relatives d'hydrogène, de méthane et d'azote, pour divers échantillons de gaz contenant de l'hydrogène naturel. Modifié d'après (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018).

- Montrer à partir d'analyses géochimiques de gaz rares que le gaz de Bourakébougou a une origine crustale et non mantellique (*Figure 6*).
- Montrer à partir d'autres analyses que le CH₄ associé à l'H₂ est plutôt d'une origine abiotique, au moins en ce qui concerne la source du carbone.

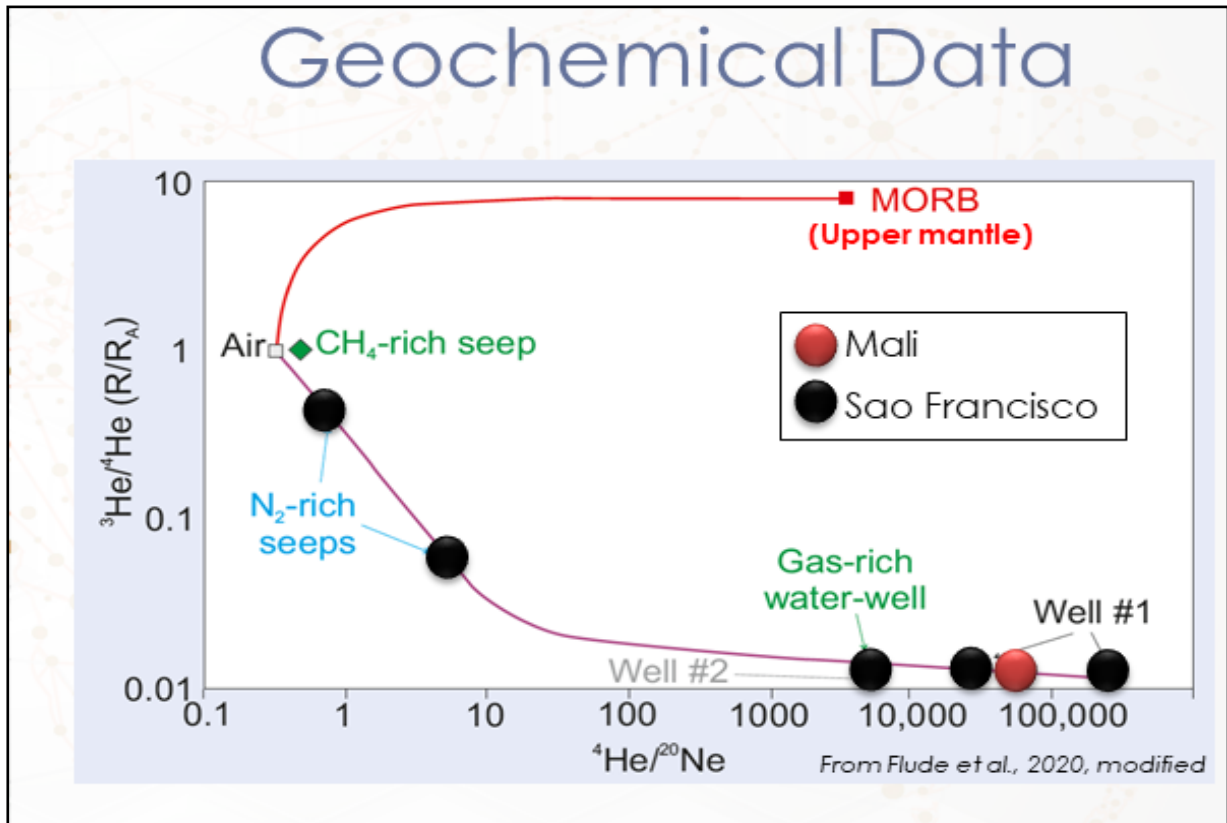


Figure 6 : Résultats d'analyses isotopes gaz rares montrant que le fluide gazeux riche en H_2 de Bourakèbougou est d'origine crustale et non mantellique, modifiés d'après (Flude et al. 2019).

- Montrer la présence de plusieurs réservoirs qui ont été identifiés, chacun étant séparé par des sills de dolérite. A savoir, que le premier réservoir (le moins profond) se trouve à moins de 100 m (Figure 7), ce qui en termes de coût de développement représente un gros avantage car il n'y a pas besoin de forer profond pour produire comme cela est le cas dans les systèmes pétroliers classiques.

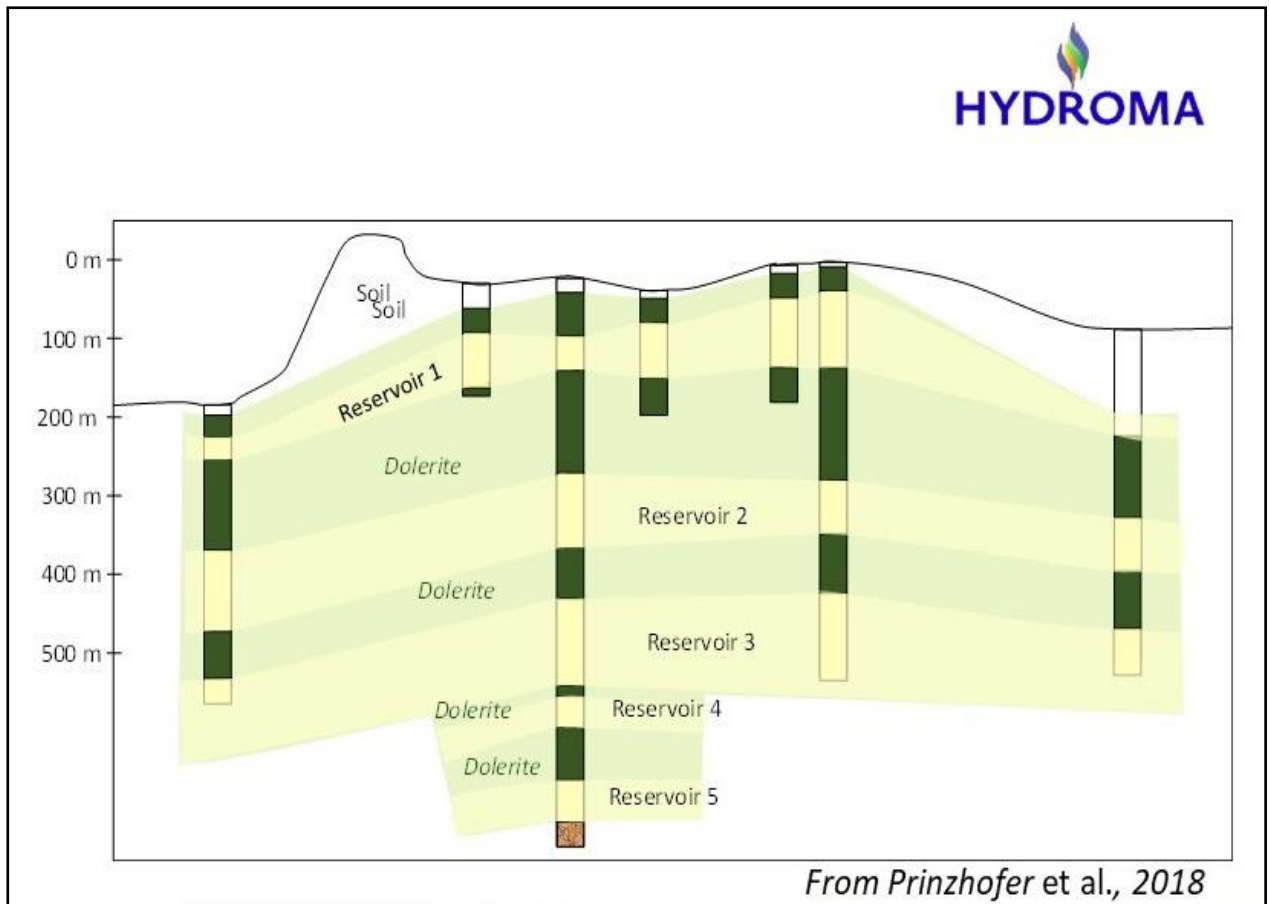


Figure 7 : Coupe transversale schématique du champ gazier de Bourakèbougou, passant par plusieurs puits décrits dans ce travail modifié d'après (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018).

CHAPITRE II : Le Mali, son cadre socio-économique et l'importance du développement de la filiale de l'H₂ naturel.

Ce chapitre présente en premier lieu le Mali et son environnement socio-économique et culturel. Ensuite, il présente les différents moyens de production/consommation d'énergie à ce jour et l'importance du développement de la filière hydrogène.

II. Généralité sur le Mali

II – 1. Population, géographie et climat :

Situé au centre du craton Ouest-Africain, le Mali est un pays enclavé qui partage ses frontières avec l'Algérie, le Sénégal, la Mauritanie, le Burkina Faso, le Niger, la Côte d'Ivoire et la Guinée. Avec une superficie de 1.241 238 km² et une population d'environ 20 millions et demi d'habitants, on observe une répartition inégale de la population avec une densité moyenne de 17 habitants/km² (INSTAT,2020).

Au Mali, on distingue deux grandes saisons, une saison sèche qui débute en novembre et se poursuit jusqu'à juin et une saison pluvieuse qui s'étend de juillet à octobre. Suivant les différentes zones climatiques, la pluviométrie varie entre 100 mm/an dans les zones désertiques du nord (saharienne), à 1400 mm/an dans la zone méridionale dite soudano-guinéenne (Traoré et al. 2018).

II – 2. Ressources et économies :

Le Mali est un pays qui dispose d'un sous-sol très riche en ressources minérales, notamment l'or, le diamant, le cuivre et le lithium. Cependant, la ressource minérale principalement exploitée au Mali est l'or. Avec une production officielle de 69,5 tonnes d'or en 2021, le pays se positionne comme le troisième producteur d'or en Afrique. En plus de l'or, la deuxième principale ressource au Mali est son potentiel agropastoral. Traversé par le fleuve Niger, le Mali dispose dans sa zone centrale une zone inondable d'environ 40 000 km² (Kuper, M., Maïga, H., & Témé, B. 2002) et d'un climat semi-aride favorable à diverses cultures.

Avec un PIB de 10052,84 milliards de FCFA en 2020 (INSTATA,2020), l'or et le coton constituent les principales recettes d'exportation du pays (<https://www.cairn.info/revue-afrique-contemporaine1-2005-4-page-203.htm>).

Le pays dispose également d'autres ressources minérales tels que la bauxite, le fer et le manganèse mais aussi des potentiels gaziers et pétroliers qui ont été mis en évidence après nombres opérations depuis 1981 (ministère des Mines, 2019). Cependant, dû au manque

d'énergie, d'infrastructures et à la crise sécuritaire, la recherche et l'exploitation de ces différentes ressources sont presque aux arrêts depuis 2012. Par exemple, parmi les 29 blocs pétroliers du Mali dont 20 étaient détenues par des entreprises étrangères notamment ENI et SONATRACH, seul l'entreprise HYDROMA a continué à s'acquitter des taxes et redevances et a maintenu les travaux de recherche et d'exploitation de l'hydrogène naturel.

II – 3. Production et consommation d'énergie :

Selon le rapport de la SIE.UEMOA 2020, la production d'énergie au Mali en 2020 était de 65500,16 Mwh contre une consommation totale d'énergie de 76188,13 Mwh (*Figure 8*). Au Mali, le fournisseur principal d'énergie est EDM SA, une entreprise détenue aujourd'hui à 100 % par l'Etat malien dont l'objectif est de produire et de distribuer l'énergie au Mali. Le moyen principal de production d'énergie par cette structure étatique est l'utilisation des barrages hydroélectriques et des centrales thermiques et méga-groupes électrogènes alimentées au Diesel et au fuel lourd.

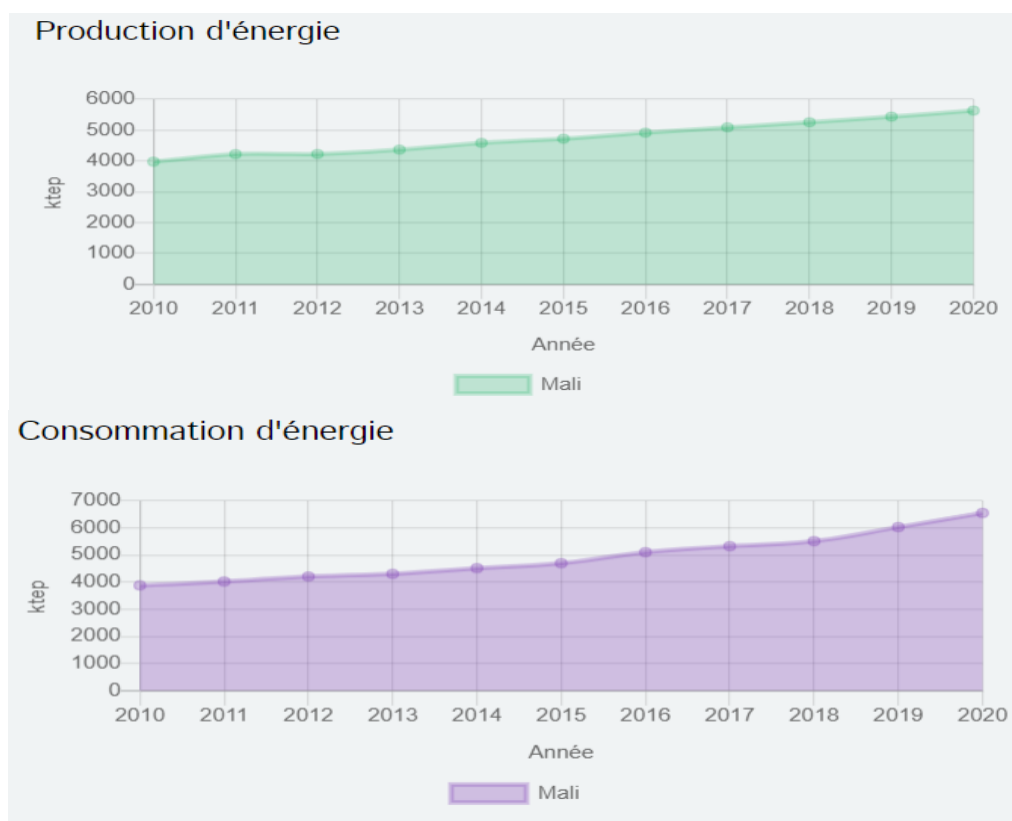


Figure 8 : Évolution de la production et la consommation d'énergie en fonction des années, Évolution de la production et de la consommation d'énergie en fonction des années – SIE – UEMAO (<https://sie.uemoa.int/>).

La production annuelle d'électricité d'EDM SA en 2020 était de 2334 MWT pour un nombre d'abonnés de 714358 ménages (<https://www.edmsa.ml/societe/a-propos>). Au Mali, le coût du kWh est de 130 FCFA soit 0,22 USD pour une consommation moyenne annuelle par ménage qui était de 159 kWh en 2018 (SIE_UEMOA 2019). Pour rappel, le revenu annuel moyen par habitant au Mali s'élève à environ 870 USD (<https://www.journaldunet.com>). En comparaison avec les USA par exemple, le coût du kWh pour les ménages est de 0.174 USD soit 108 FCFA et le revenu annuel moyen par habitant est de 51147 USD. Avec une production d'énergie inférieure à la demande dans le pays, on assiste toujours à des délestages intensifs dans la majorité des villes. Dans le souci de diminuer les coûts de production de l'énergie et être moins dépendant des produits pétroliers qui représentent la majeure partie des importations, des efforts ont été réalisés afin de développer l'utilisation des énergies renouvelables.

II - 4. Les énergies renouvelables au Mali

Au Mali, les principales sources d'énergies renouvelables utilisées sont l'énergie hydraulique, l'énergie solaire et la biomasse. Cependant, les sources d'énergie renouvelable pour produire de l'électricité sont très peu exploitées. Elles ne fournissent en tout qu'environ 2.4% de l'électricité sans prendre en compte la biomasse. La biomasse est en fait majoritaire en termes de source d'énergie (*Figure 9*) car c'est la source principalement utilisée dans les ménages pour les besoins quotidiens (cuisine etc...). Lorsque l'on s'intéresse aux sources d'énergies renouvelables non exploitées, des potentiels éoliens ont également été observés dans la partie nord du pays mais par la faible densité de population dans ces zones et des problèmes sécuritaires, ces potentiels éoliens sont quasiment inexploités à ce jour. En ce qui concerne le potentiel solaire, à travers la création de l'agence des énergies renouvelables, AER, de grands projets sont en cours de développement pour augmenter l'accès à l'énergie des zones rurales. Avec tous ces potentiels, Aujourd'hui le pays compte un taux d'électrification de 52,4 % (SIE UEMOA 2019).

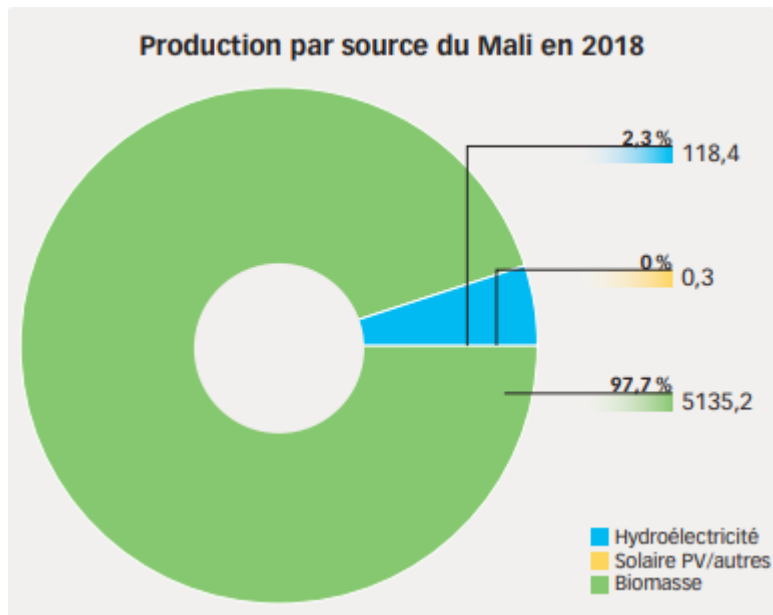


Figure 9 : Pourcentage des différentes sources d'énergies renouvelables utilisées au Mali, SIE - UEMOA, 2019 (https://www.ifdd.francophonie.org/wpcontent/uploads/2021/09/Rapport-2019_SIE_UEMOA_Chiffres_Cles_MALI_web.pdf.)

II – 5. L’hydrogène naturel du Mali

Le développement de la filière de l’hydrogène naturel découvert au Mali sera à coup sûr un levier pour le développement socio-économique du Mali. Elle permettra de résoudre bon nombre de problèmes précédemment soulignés, notamment les problèmes d’accès à l’énergie. Bien qu’à ce jour il n’existe pas d’infrastructure ou de réseau de distribution bien approprié pour l’hydrogène, les projets entrepris par HYDROMA dans le développement des piles à combustible afin de réaliser des réseaux d’électricité délocalisés pourront résoudre bon nombre de problématiques. Ce n’est qu’en début d’année (2023), qu’HYDROMA annonçait le succès de leur premier essai technique de production d’électricité à partir d’une pile à combustible directement alimentée par de l’hydrogène naturel (*Figure 10*). De plus, comme abordé précédemment, le Mali est un pays dont l’économie dépend majoritairement des recettes générées par son agriculture. Le développement des projets d’HYDROMA sur l’hydrogène permettra donc, d’une part, la production d’ammoniac afin de fournir des engrais à très faible coût et ainsi de favoriser le développement de l’agriculture, d’autre part, le secteur minier étant également la source principale de revenus du pays, la décarbonation de la mobilité lourde et des engins d’extraction à travers l’utilisation de l’hydrogène améliorera considérablement la qualité de l’air et la santé publique locale. Cela inscrira davantage le pays dans la course pour la neutralité carbone. Enfin, la commercialisation de l’hydrogène dans la sous-région et en Europe apportera d’autres devises qui renforceront l’économie du pays.



Figure 10: Présentation de la Pile à combustion par le fondateur d’HYDROMA Aliou Boubacar Diallo lors de la journée minière et pétrolière du Mali 2021(<https://hydroma.ca/journee-minières-et-pétrolières-du-mali-jmp-2021/>).

CHAPITRE III : Contexte géologique général, l'H₂ en milieu intracontinental, Géologie régionale du Mali.

Ce chapitre présente le contexte géologique général de l'H₂, la géologie régionale du Mali et celle de la zone d'étude. Il aborde notamment l'historique des recherches sur l'hydrogène naturel, la géologie régionale et le potentiel général de la zone en termes de genèse d'H₂.

III. Contexte géologique général :

III - 1. L'H₂ en domaine intracratonique :

A ce jour, la présence d'hydrogène naturel a été observée au sein de trois principaux contextes géologiques notamment : Les zones intracratoniques et les domaines océaniques (dorsale médio-océaniques et ophiolites). Cependant, l'hydrogène a aussi été mis en évidence dans divers autres contextes et formations géologiques notamment au niveau des bassins houillers, des zones de rifts, des kimberlites, geysers, les roches salines et certains systèmes volcaniques. On trouve également de l'hydrogène naturel dans les zones d'extraction de minerais de fer, d'or, d'uranium, de mercure, de nickel, de cuivre (Tian 2022). Mais à ce jour la majorité des zones où l'H₂ a été retrouvé sous forme d'accumulation et avec de fortes teneurs sont au niveau du domaine continental intracratonique. La zone d'étude qui fait l'objet de cette thèse s'inscrit dans un tel contexte.

Autant que l'on puisse remonter le temps, les premiers travaux de recherches sur l'H₂ en domaine continental ont débuté en Australie en 1932 (Ward, 1932). Quelques années plus tard, au Kansas des études plus poussées ont été réalisées. Cela à travers une étude menée par Goebel et al. (1983) sur la présence d'hydrogène mesuré dans un puits situé sur le flanc ouest de l'anticlinal de Nemaha reposant sur un socle précambrien. Suite à la présentation de ces premiers travaux montrant la présence d'hydrogène dans cette zone (Goebel et al. 1983), des études plus poussées ont été réalisées par les mêmes auteurs pour connaître la composition isotopique du gaz ainsi que pour démontrer que l'origine de ce gaz d'hydrogène n'était pas liée à de la corrosion ou d'autres facteurs liés à l'outil de mesure (Goebel et al. 1985).

Deux années plus tard, Coveney et al. (1987) ont effectué d'autres travaux et ont proposé que le processus lié à la genèse de cet H₂ soit la serpentinisation. Après cette période, des études ont émergé un peu partout au Kansas notamment sur la zone centrale (Angino et al. 1990), et la partie nord-Est (Newell et al. 2007) tous reposant sur un socle précambrien.

Dans les années 2000, en Afrique du Sud, certains chercheurs se sont intéressés au potentiel de la radiolyse dans la génération de l'H₂ (Lin, Hall et al. 2005 ; Lin, Slater et al.

2005) et à la contribution de la lithosphère continentale précambrienne dans la genèse de l'H₂ (Lollar et al. 2007 ; Lollar et al. 2014).

En 2008, le forage d'un nouveau puits a été effectué au Kansas dans lequel une phase de gaz libre avec plus de 80 % molaire de H₂ a été observée. Durant la même période, la société PETROMA prend connaissance qu'une découverte accidentelle d'H₂ avait été faite en 1987 dans un puits au Mali sur le craton ouest Africain. Ainsi grâce à des travaux préliminaires, la société PETROMA maintenant devenue HYDROMA a pu exploiter de l'hydrogène pour la première fois et générer de l'électricité. S'en sont donc suivies jusqu'en 2018 des acquisitions de données et interprétations qui ont permis de comprendre la nature et la composition du gaz d'hydrogène du champ. Pour la première fois un cas concret du potentiel de l'H₂ est démontré.

De 2012 à 2014 les travaux de recherche sur le Kansas ont pris une autre ampleur et se sont poursuivis avec Guélard (2017) et Guélard et al. (2017) qui ont effectué des missions d'échantillonnage pour apporter un éclairage nouveau sur les origines de l'H₂ et les gaz qui y sont associés (Guélard 2017; Guélard et al. 2017). En 2015, toujours aux Etats-Unis, (Zgonnik et al. 2015) ont étudié les structures circulaires des Carolina bays ou la présence d'émanation d'H₂ a été mise en évidence. Durant la même année des émanations d'hydrogène ont pu être mesurées également au niveau de structure circulaires présentant des dépressions en Russie, notamment au niveau du craton européen (Larin et al. 2015). L'analyse de ces émanations a permis de montrer une corrélation entre la position de ces « cercles de fées » et une faille affectant le socle (Larin et al. 2015).

Par la suite, des travaux ont été effectués sur les structures circulaires sur le craton de Sao Francisco (Brazil) (Prinzhofer et al. 2019 ; Moretti et al. 2020). Ces structures associées à une génération d'H₂ pourraient être liées à la présence des formations riches en fer (Banded Iron Formation entre autres) qui sont exploitées dans des mines situées vers le sud-est ou à des intrusions ultrabasiqes (Donzé et al. 2020 ; Moretti et al. 2020). Un monitoring a également permis de montrer que la teneur en hydrogène dans les structures en cercle est corrélée avec les mécanismes d'évaporation dans le sol. (Prinzhofer et al. 2019 ; Moretti et al. 2021, Cathles et Prinzhofer 2020).

En Australie, la présence d'H₂ a été observé dans les sédiments néoprotérozoïques du bassin d'Amadeus et du nord de Perth reposant respectivement sur un complexe de socle

cristallin d'âge paléo-Mésoproterozoïque (Wells 1970; McKirdy et Deckelman 1984; Leila, Loiseau et Moretti 2022) et sur le craton Yilgarn (Frery et al. 2021). Des découvertes d'H₂ ont été faites dans certain puits de ces régions (~75% H₂ and ~25% CH₄). La présence de dépressions sub circulaires a également été observée à plusieurs endroits en Australie ((Frery et al. 2021 ; Leila, Loiseau et Moretti 2022).

En Namibie, des structures circulaires en forme de dépression ont également été observées sur les cratons paléo-méso-proterozoïques du Congo et du Kalahari (Moretti et al. 2022). Ces structures ont fait l'objet d'études qui ont montré qu'il existait une corrélation entre la production naturelle de H₂ et la présence de roches riches en fer, en particulier dans les cratons archéens et Néoproterozoïque.

Pour conclure, on observe que le point commun dans l'ensemble de ces zones est qu'elles sont toutes situées au sein de bassins sédimentaires néoproterozoïques reposant sur un socle ancien archéen au sein de cratons anciens. Les roches précambriennes représentent plus de 70 % de la surface de la croûte continentale à l'échelle mondiale (Goodwin 1996; Guélard et al. 2017 ; Guélard 2017)

III - 2. Contexte géologique régional :

Situé au centre du Craton Ouest-Africain (*Figure 11*), le Mali couvre une superficie de 1.241 238 km². Au Mali, sont exposées en surface des formations datées de l'Archéen au Quaternaire (*Figure 11*). Le Mali abrite la majeure partie du méga-bassin de Taoudéni (*Figure 8 et 9*), un affaissement intracratonique constitué de sédiments en discordance majeure sur l'ensemble des formations antérieures (Bassot et al. 1980 ; Villeneuve 2008). Ce bassin est bordé par des blocs cratoniques précambriens, reliques du craton ouest africain, comprenant la dorsale de Reguibat, au Nord et celle de Leo-Man au Sud. Les formations de ces blocs cratoniques sont principalement datées du Paléoprotérozoïque (*Figure 11*). Elles comprennent également des formations archéennes dans leurs parties occidentales (*Figure 11*). Les formations Paléoprotérozoïque de ces blocs sont datées entre 2.2 à 2 Ga (Boher et al. 1992), et les formations archéennes à environ 3.5 à 2.7 Ga (Kouamelan, Delor et Peucat 1997; Potrel, Peucat et Fanning 1998).

Le bassin de Taoudéni est essentiellement formé par des formations de calcaire et de grès et par des dunes de sable. L'origine de ces sédiments est variée : marine, continentale et glaciaire conduisant à un remplissage sédimentaire pouvant atteindre jusqu'à 8 km (Villeneuve et Cornée 1994; Villeneuve 2008). Les formations sédimentaires du bassin de Taoudéni sont datées du Néoprotérozoïque jusqu'au Paléozoïque (Milesi et al. 2004 ; Thiéblemont D. 2016). Dans sa partie orientale, le Mali est également constitué par des chaînons montagneux qui font partie de ce que l'on appelle les zones mobiles panafricaines (*Figure 8*). Il s'agit principalement du massif de l'Adrar des Iforas qui fait partie du Hoggar occidental également appelé chaîne Pharusienne.

Le Hoggar est une chaîne de montagnes qui s'est formée il y a environ 660 Ma (orogénèse panafricaine) par suite de la fermeture d'un domaine océanique situé entre d'anciens domaines continentaux lors du cycle orogénique panafricain (Milesi et al. 2004 ; Thiéblemont D. 2016).

Dans la partie ouest du Mali, vers la frontière Sénégal-Malienne, on retrouve également les formations de la boutonnière de Kédougou-Kéniéba (BKK) (Bassot 1966; Dia O. 1984) (*Figure 8*) connues pour leur potentiel en ressources aurifères. Selon Bonhomme (1962), ces différentes formations que l'on retrouve au Mali témoignent de plusieurs événements tectoniques, notamment l'orogénèse Eburnéenne qui s'est déroulée entre 2130 à 1980 Ma, l'orogénèse Panafricaine qui s'est déroulée il y a 800 à 550 Ma et enfin l'orogénèse

Hercynienne, il y a 300 à 250 Ma. Sur la carte géologique régionale du Mali (Figure 12), on retrouve les différents ensembles précédemment mentionnés.

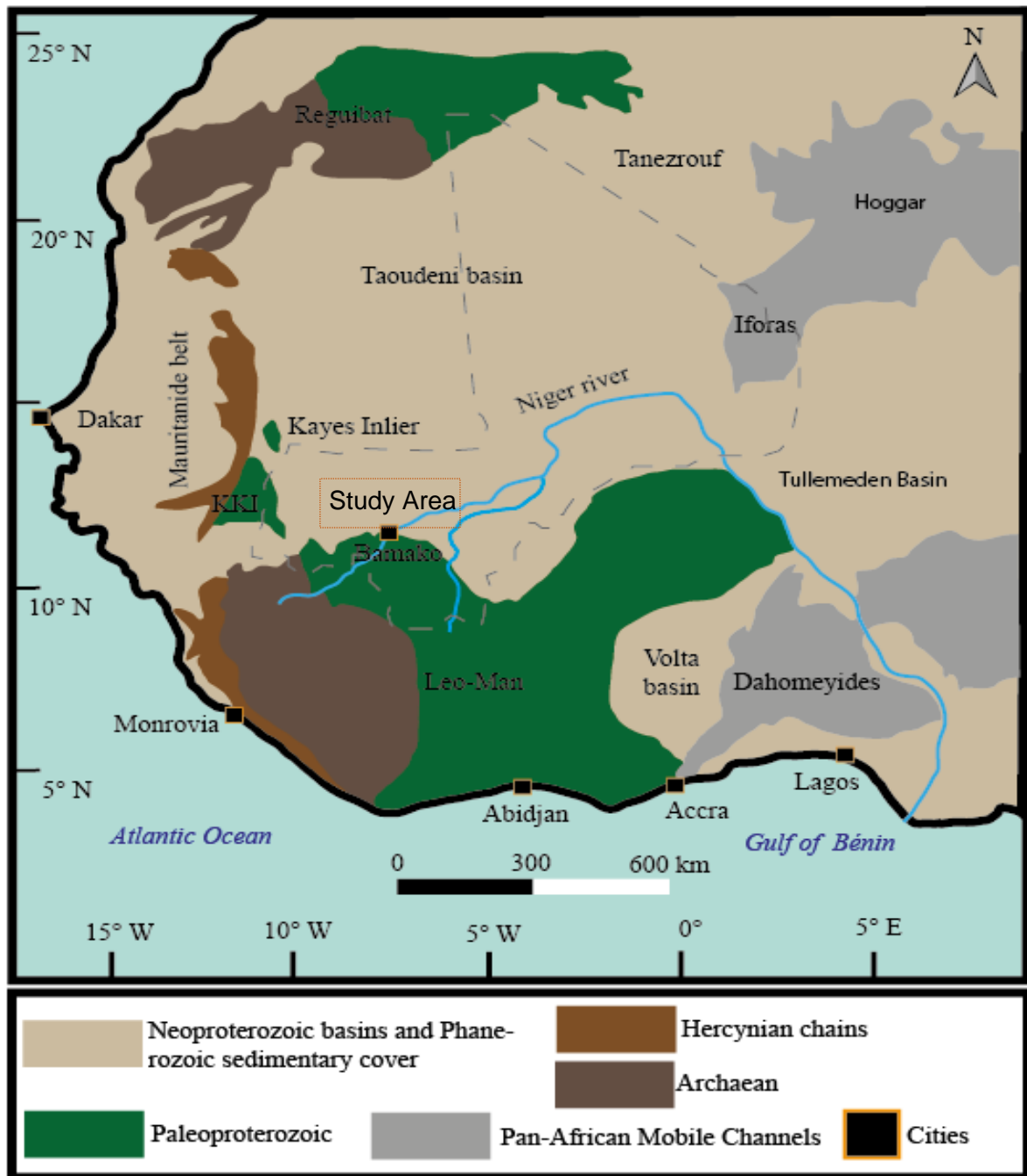


Figure 11 Carte géologique simplifiée du craton ouest Africain montrant les différents grands ensembles qui affectent le Mali.

Les formations Paléoprotérozoïque Birimiennes correspondent principalement à des formations granitiques (Figure 12), volcano-sédimentaires, magmatiques et méta-sédimentaires ceinturées par des roches vertes (Figure 13. B). De même, pour les formations de l'Adrar des Iforas (Figure 12), ainsi que la boutonnière de Kédougou-Kéniéba (BKK)

(Figure 11). Des intrusions doléritiques affectent les sédiments Néoprotérozoïque dans la partie Sud du Mali (Figure 12). Le site d'étude de cette thèse se trouve à proximité d'une de ces intrusions.

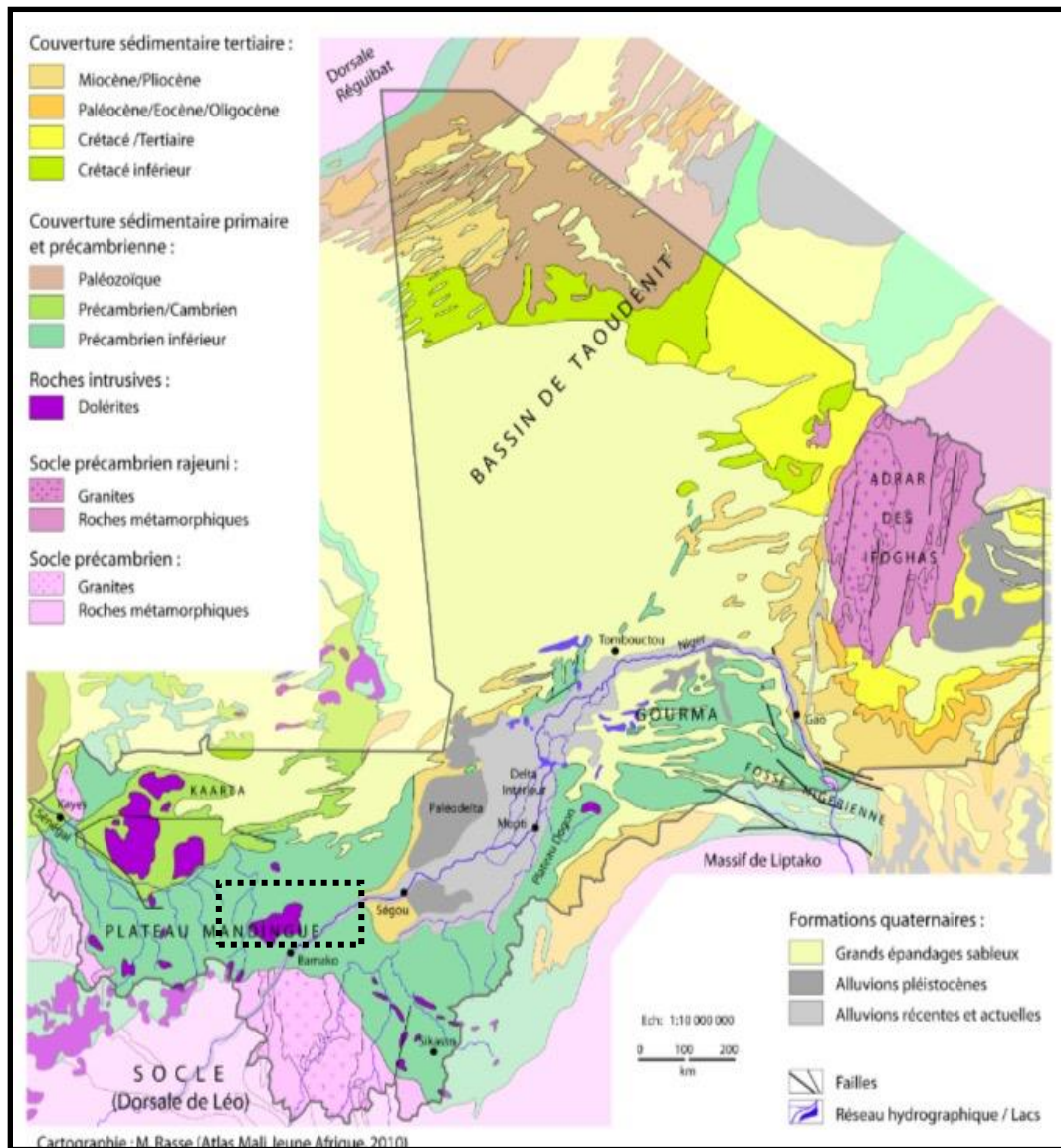


Figure 12 : Carte géologique régionale du Mali ((Rasse 2010).

III – 2.1. Les ceintures de roches vertes au Sud du Mali

Sur la carte détaillée du sud du Mali, les unités volcaniques se répartissent le long de quatre ceintures orientées NNO à NNE (Figure 13. B). Elles sont généralement ennoyées au sein d'unités sédimentaires séparées par des complexes de roches granitiques. Ces ceintures sont organisées, d'ouest en est, de la manière suivante :

1) La ceinture de Yanfolila située au N-E avec une orientation NO-SE (*Figure 13. B*). Cette ceinture se caractérise par des affleurements de volcanites basiques et de roches vertes.

2) La ceinture de Massigui qui, elle, est située à l'ouest de la faille de Banifing, avec une orientation NE-SO. Cette ceinture est formée principalement par des rhyodacites porphyriques et des basaltes (Liégeois, Sauvage et Black 1991). Elle est recoupée par l'accident de Banifing au sud (*Figure 13. B*).

3) La ceinture de Kadiana-Manankoro qui se situe à l'est de la faille de Banifing avec une orientation NW-SE. Cette troisième ceinture se trouve en contact faillé avec les roches gneissiques archéennes qui affleurent dans la partie sud-ouest de la carte (*Figure 13. B*).

4) La ceinture de Syama orientée NE-SO, qui se situe entre des unités sédimentaires de type Tarkwaïen (Hirdes et al. 1996) à l'Est, et un ensemble basaltique, micro granitique et volcano-sédimentaire à l'Ouest (Liégeois, Sauvage et Black 1991; Hammond, N.Q., Robb, L., Foya, S. et Ishiyama, D. 2011; Traoré, D.Y., Siebenaller, L., Salvi, S., Béziat, D., Bouaré, M.L. 2016).

Dans l'ensemble, les roches volcaniques de ces ceintures sont représentées principalement par des unités tholéitiques, andésitiques et rhyodacitiques datées de 2166 ± 66 Ma (Feybesse et al. 2006 ; Leube et al. 1990). Les unités tholéitiques, plus abondantes, sont constituées par des coulées de basaltes auxquelles sont parfois associés de rares niveaux de laves komatiitiques. Les unités calco-alcalines sont beaucoup moins importantes. Les roches pyroclastiques sont également bimodales, allant de basaltiques à feldsiques (Liégeois et al. 1991 ; Hammond, N.Q., Robb, L., Foya, S. et Ishiyama, D. 2011 ; Traoré, D.Y., Siebenaller, L., Salvi, S., Béziat, D., Bouaré, M.L. 2016).

III – 2.2. Les Bassins sédimentaires du sud du Mali

Au sud du Mali, on distingue trois bassins sédimentaires. D'ouest en est, on a d'abord le bassin de Siguiiri dont la majeure partie est en Guinée et est limitée à l'est par la ceinture de Yanfolila (*Figure 13. B*). Ce bassin se caractérise par la présence de sédiments de type flysch (Feybesse et al. 2006). Les sédiments du bassin de Bougouni-Keikoro affleurent de façon

discontinue dans la zone de Bougouni entre les ceintures de Yanfolila et de Massigui (Figure 13. B).

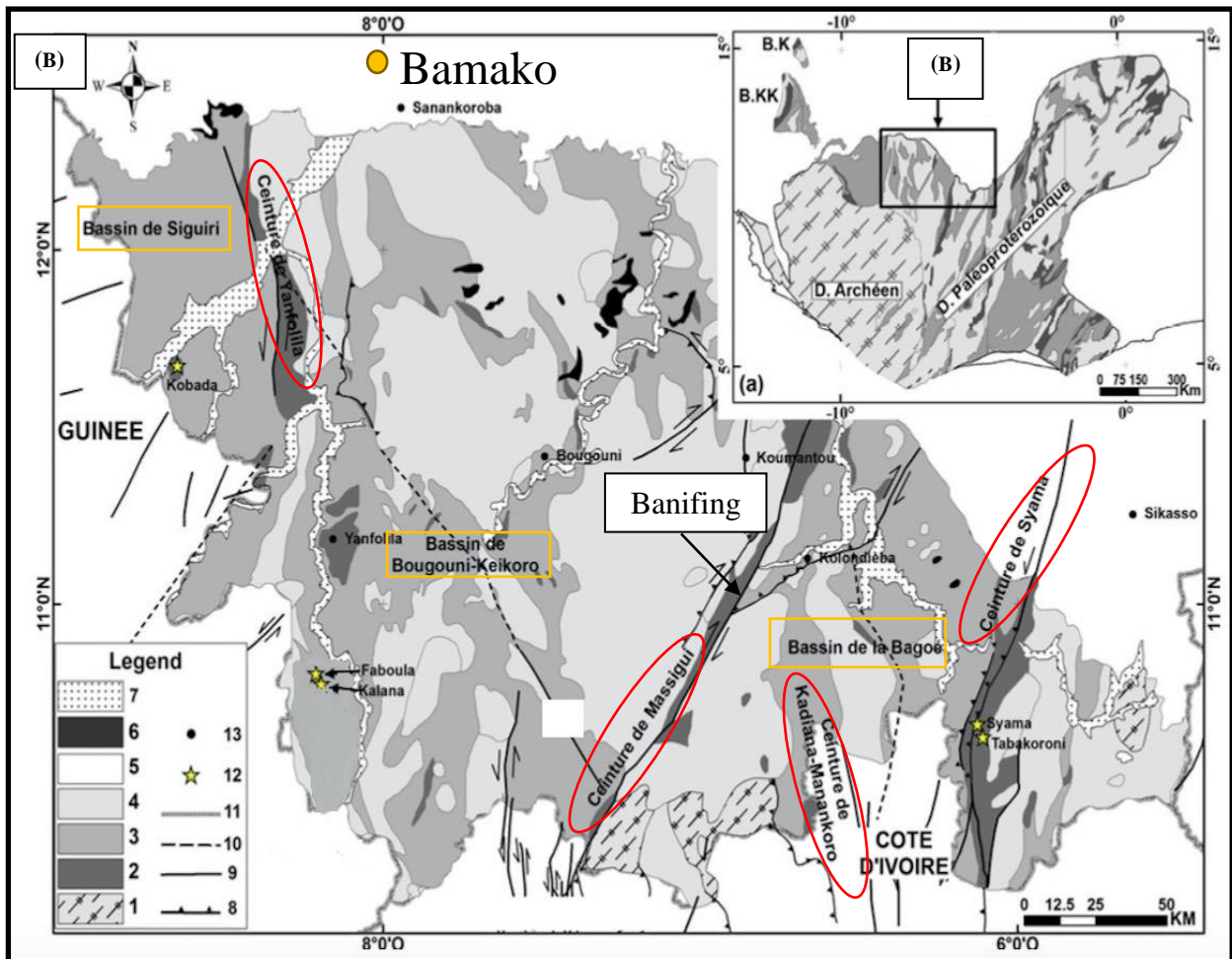


Figure 13 (a) carte géologique de la dorsale de Man (modifiée d'après Milési et al. (2004) et (b) carte géologique du domaine paléoprotérozoïque du Sud du Mali (Waxi 2012 ; Carte géologique de l'Afrique de l'Ouest (www.waxi2.org.) modifiée). Description légende
 1=Domaine polyphasé archéen ; 2=Ceintures de roches vertes ; 3=Bassins sédimentaires Birimiens ; 4=Granitoïdes Eburnéens ; 5=Domaine néoprotérozoïque ; 6=Roches Plutoniques Mésozoïques ; 7=Sédiments Fluvio-lacustres Quaternaires ;
 8=Chevauchements ; 9=Failles ; 10=Failles supposées ; 11=Frontières ; 12=Gisements d'or du Mali-sud ; 13= Villes. (Modifié d'après (Sangaré et al., nd).

Ce bassin est également caractérisé par la présence de flysch (dépôts turbiditiques déformés) qui sont recoupés par des ensembles de granitoïdes. Ils sont composés principalement de schistes argileux et gréseux avec des alternances de grauwackes. Enfin, le bassin de la Bagoé, qui est lui encadré par la ceinture de Massigui à l'ouest et la ceinture de

Syama à l'est avec au sud la ceinture de Kadiana-Manankoro (*Figure 13. B*). Ce bassin est formé essentiellement de sédiments gréseux, quartzitiques et de grauwackes avec intercalations de volcanites (Milési 1989; Milési et al. 1992). Ce bassin se prolonge également vers le sud, en Côte d'Ivoire. L'ensemble de ces trois bassins du sud du Mali est recouvert au nord par les formations sédimentaires néoprotérozoïques du Bassin de Taoudéni et se prolonge dans les pays limitrophes.

III - 2.3. Potentiel régional en genèse d'H₂ :

- Dans le domaine intracratonique du Mali, on rencontre à la base des roches d'âge Paléoprotérozoïque et archéennes sur lesquelles reposent des formations sédimentaires du Néoprotérozoïque. Ces roches archéennes plus vieilles que 2,4 Ga (période de la grande oxygénation (Bekker et al. 2010)), représentent en effet un grand volume de matériel réduit propice à la génération d'H₂.
- De plus, avant la période d'oxygénation il est connu également que de vastes volumes de BIF (Banded Iron Formation) ont été déposés (entre 2.6 -2.4 Ga) (Evans et al. 2013), cela ajouté aux BIFs déposés lors du Néoprotérozoïque représentent aussi des potentielles sources de genèse d'H₂.
- Les grandes ceintures de roches vertes (*Figure 13. B*) caractérisées par des roches basaltiques et roches plutoniques métamorphiques riches en grenat représentent également des sources d'H₂ de genèse d'H₂, certains de ces grenats étant des almandins riches en Fe (II)
- Dans la partie malienne du Craton Ouest Africain, notamment vers le faussée de Nara, un domaine océanique s'est ouvert avant la formation du Gondwana (Dostal, Dupuy et Caby 1994; Merdith et al. 2017). Les roches ophiolitiques qui le caractérisent pourraient également correspondre à des roches mères d'H₂
- Enfin, les granites, granodiorite et diorites du socle cristallophylliens pourraient également être des potentielles sources d'H₂ à l'échelle régionale. En effet, une étude récente réalisée sur des granites de l'Australie a démontré que de l'H₂ pouvait être généré à basse température dans des granites (Bourdet et al. 2023).

III. 3. Contexte géologique de la zone d'étude

La zone d'étude est située dans la partie sud du bassin de Taoudéni, une zone également appelée bassin de Tamboura (Briere et Jerzykiewicz 2016). Elle est composée principalement par des dépôts néoprotérozoïques discordants sur un socle principalement formé de granites et de granitoïdes appartenant aux formations paléoprotérozoïques de la dorsale Léo-Man mentionnée plus haut. Dans la zone d'étude, les sédiments néoprotérozoïques sont intrudés par des méga-sills doléritiques qui affectent toute la zone. La zone d'étude du champ de Bourakèbougu est située dans la partie sud malienne du méga-bassin de Taoudéni (Figure 14).

Les formations trouvées dans cette zone couvrent une large période allant de l'Archéen au Quaternaire. Les plus anciennes, notamment celles correspondant au socle (Figure 14), sont situées au sud de la zone d'étude et font partie de ce que l'on appelle la dorsale Léo-Man. Ces formations sont essentiellement composées de roches plutoniques, volcano-sédimentaires et sédimentaires (Birrimien) entourées de séries de roches magmatiques qui ont été affectées par l'orogénèse éburnéenne qui s'est déroulée entre 2,2 et 2,0 Ga (Baratoux et al. 2011). Au-dessus de ces formations du socle se trouvent des formations sédimentaires discordantes d'âge néoprotérozoïque, caractérisées par des formations grésopélitiques, des carbonates, des diamictites et des intrusions de dolérite (Figure 14).

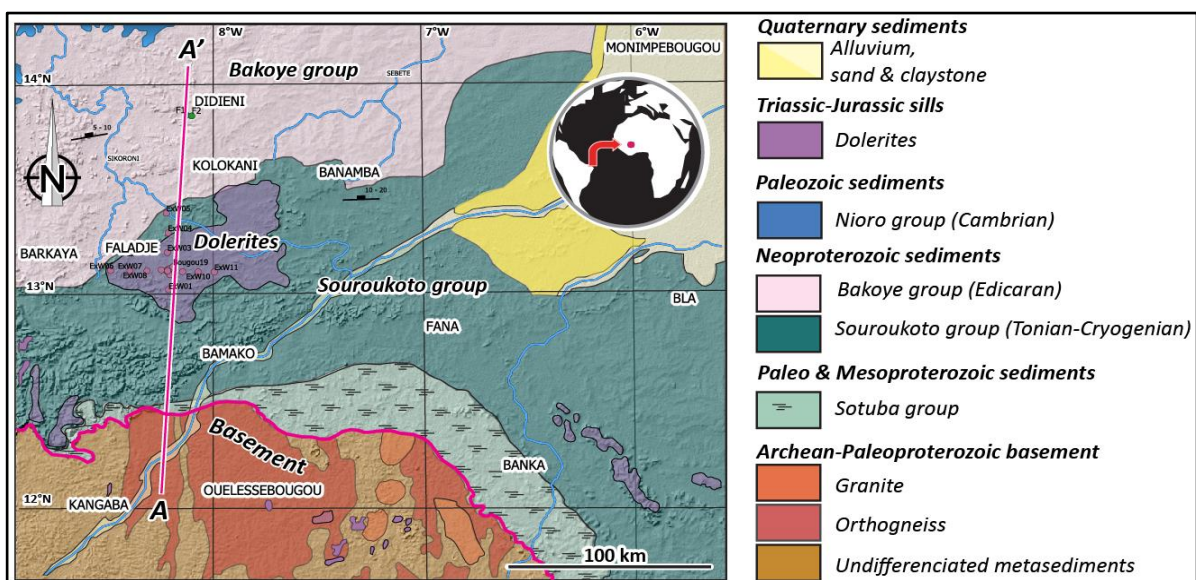


Figure 14 : Carte géologique de la zone d'étude modifiée d'après DNGM Mali.

Les formations sédimentaires néoprotérozoïques de la région sont divisées en deux groupes principaux. Le groupe de Bakoye, au nord, et le groupe de Souroukoto, au sud, au sein duquel on peut distinguer trois sous-groupes : (1) le sous-groupe de Sotuba, (2) le sous-groupe de Koulouba, et (3) le sous-groupe de Kati (*Figure 14*). Le groupe de Bakoye est caractérisé par Deynoux et al. (2006) et Rossi et al. (1984) comme des dépôts contrôlés par des épisodes glaciaires. De même, avec les descriptions du puits Abolag-1 dans la partie mauritanienne du bassin de Taoudéni, les formations trouvées sont essentiellement des grès, des diamictites et des dolomies de couverture (Deynoux et al. 2006). Le groupe de Souroukoto et ses sous-groupes (*Figure 14, Figure 16*) sont principalement caractérisés par des quartzites, des grès à glauconite (fine et grossière à hétérogranulaire), présentant des stratifications obliques à la base. Les dolomies et les diamictites résultant d'épisodes glaciaires sont également présentes (Rossi, Deynoux et Simon 1984). Toutes les formations sont pénétrées par des sills doléritiques attribués à la période triasique-jurassique (contemporaine du développement de la province magmatique de l'Atlantique central CAMP). Des datations U-Pb de carbonates diagénétiques contemporains des intrusions ont été réalisées à l'Université de Pau (UPPA) et confirmeraient un âge autour de 200 Ma (cf. infra). Sur le champ de Bourakébougou, l'un des 25 puits (Bougou-6) a atteint le socle. Ce forage nous a permis de réaliser un log stratigraphique de l'ensemble du bassin (*Figure 15*).

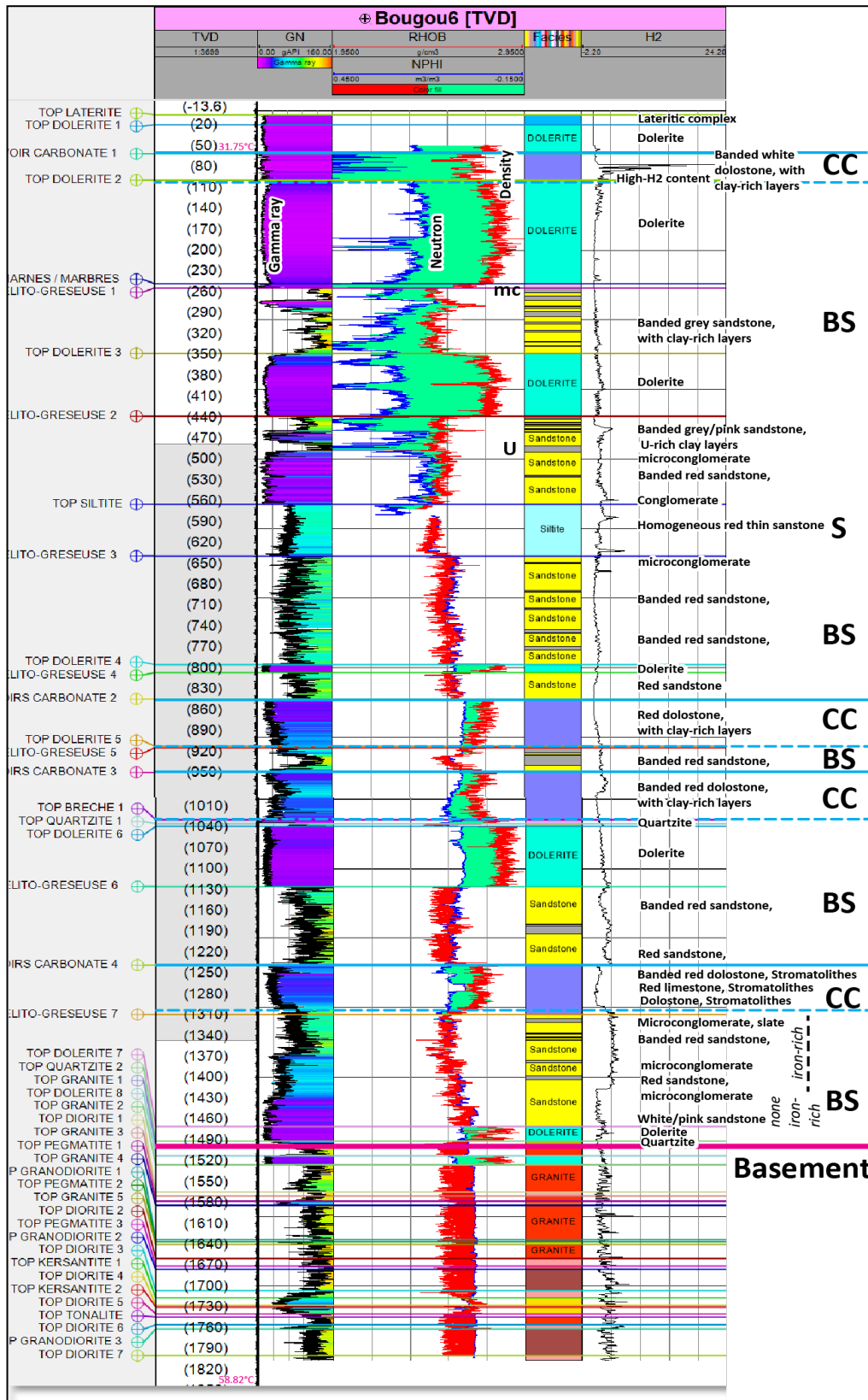


Figure 15 : Log synthétique et diagraphiques du puits le plus caractéristique des formations de la zone d'étude, on distingue de la surface au socle BS : Grès rubanés, S : grès massifs, CC : Carbonate (dont des Cap Carbonates).

Les sédiments correspondent à la formation du groupe de Souroukoto décrite précédemment et comprennent des formations gréseuses-arkosiques rubanées (Figure 15). Certains niveaux de grès rubanés de la série inférieure de Bougou-6 montrée dans la Figure 15 sont très riches en fer et peuvent être considérés comme des "formations ferrugineuses rubanées" (BIF). Les niveaux détritiques alternent avec des carbonates dolomitiques, parfois bréchifiés, qui peuvent être interprétés comme des "cap carbonates" (carbonates matérialisant la fin des périodes glaciaires). En ce qui concerne la stratigraphie séquentielle, nous allons étudier cela plus en détail dans le chapitre de caractérisation sédimentologique.

D'après les observations de terrain, une distribution bimodale des particules clastiques et la présence de structures de diamictite et de stratification croisée en chevrons ont été remarquées par Jerzykiewicz (2012). Ces observations nous permettent de suggérer un environnement de dépôt marin glaciaire-marginal pour le groupe de Sotuba. Les séries sédimentaires trouvées dans les puits F1 et F2 indiquent un environnement de dépôt marin peu profond, subtidal à supratidal (Jerzykiewicz 2012). Sur la carte géologique (Figure 14), l'affichage des puits de la zone d'étude est visible dans la partie supérieure du groupe de Souroukoto, non-loin de la limite inférieure du groupe de Bakoye.

Sur la coupe structurale simplifiée de la zone (Figure 15), on peut observer une flexure du bassin avec une dépression vers le nord, ce qui est cohérent avec la géométrie du bassin de Taoudeni. Par ailleurs, les forages F1 et F2 réalisés plus au nord de la zone (Figure 14, Figure 16) n'ont pas atteint le socle même si leurs profondeurs ont atteint plus de 2000 m. F1 et F2 ont essentiellement traversé le groupe de Bakoye (Figure 16).

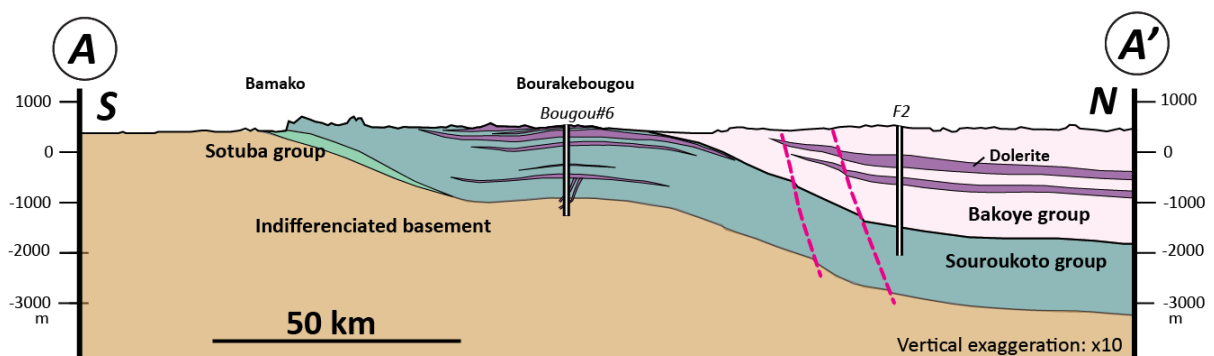


Figure 16 : Coupe structurale simplifiée de la zone d'étude.

Les sillons de dolérite affectent la plupart des formations de la région et forment un dôme dans le groupe de Souroukoto qui peut contribuer à piéger l'hydrogène Figure 16.

Pour mieux comprendre la structure du bassin et soutenir la coupe structurale réalisée, nous avons essayé de corréler les puits F2 et Bougou-6 (*Figure 17*). Suivant les données géologiques uniquement, il a été dans un premier temps difficile de corréler directement les puits de la région de Bourakébougou avec les puits F1 et F2. De plus dans la littérature, notamment selon Jerzykiewicz (2012), seule la partie supérieure du groupe de Souroukoto a été pénétrée par les puits F1 et F2, ils suggèrent que les forages ont été réalisés juste au-dessus de la limite entre le troisième et le deuxième membre du groupe de Souroukoto. Cependant, à l'aide des analyses de faciès et de carottes reçu postérieurement, nous avons pu réaliser une corrélation (détaillé dans le chapitre V, *Figure 25*).

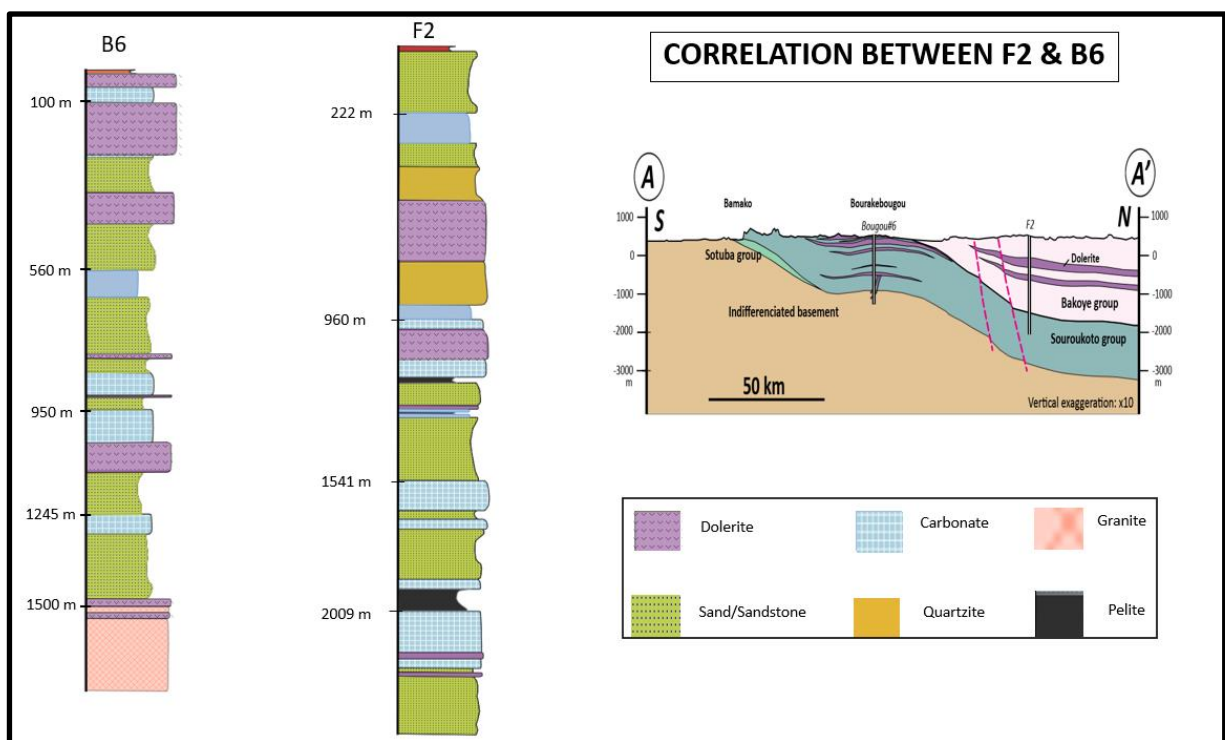


Figure 17 : Log simplifié des puits F2 et Bougou-6.

CHAPITRE IV : Caractérisation géochimique et sédimentologique.

Ce chapitre présente les travaux de caractérisation géologique, sédimentologique et isotopique de la zone d'étude. Il traite dans un premier temps les analyses radiogéniques (datations) puis l'analyse géochimique des roches (i.e. nature et composition) et enfin les analyses de faciès et les données isotopiques afin de proposer une compréhension globale de la zone d'étude et un modèle d'environnement de dépôt cohérent.

IV – 1. Datation radiogénique :

Afin de replacer les différentes formations identifiées dans un contexte géologique précis, nous avons procédé dans un premier temps à la datation de plusieurs formations présentes dans le puits Bougou 6, le seul puits à avoir atteint le socle. Les profondeurs des formations qui ont été datées sont observables sur la *Figure 18*. Afin d'effectuer une corrélation plus précise entre les formations de Bougou 6 et celles du forage F2 situé au nord du champ, nous avons dans un second temps effectué des datations de trois formations sur le forage F2 également (*Figure 18*). Sur les deux forages, les formations qui ont été datées sont des niveaux carbonates avec respectivement 5 carbonates sur le puits Bougou 6 puis 3 carbonates sur le puits F2 (*Figure 18*).

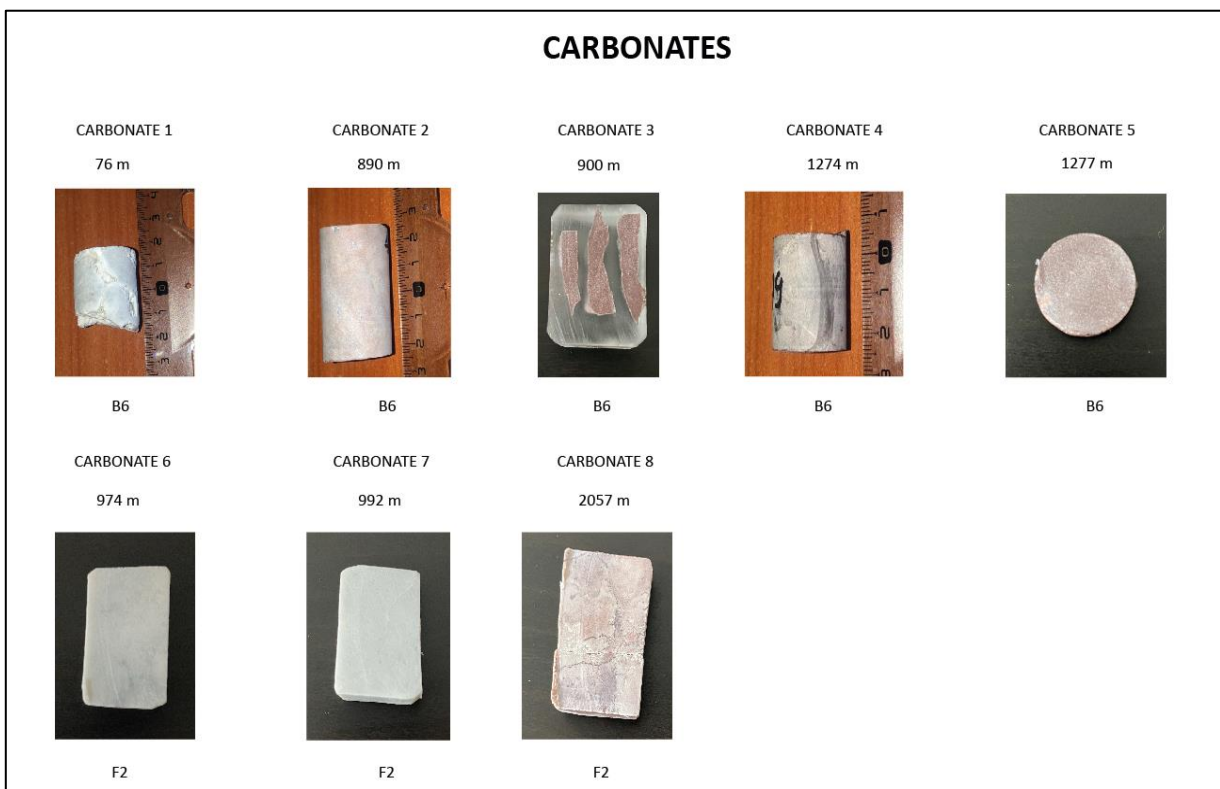


Figure 18 : Images des échantillons sélectionnés pour datation radiogéniques.

Pour dater les carbonates, la méthode qui a été utilisée est la méthode de datation U-Pb réalisée par ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICPMS). Ces mesures ont été réalisées par le Laboratoire des Fluides Complexes et leur Réservoirs de l'université de Pau (UPPA). La méthode consiste à placer les échantillons et des étalons dans une chambre d'ablation où un laser vient ablater la matière à la surface de l'échantillon. Un flux de plasma amène donc cette matière dans le spectromètre où elle est ionisée. La proportion des différents

isotopes utiles à la datation (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{238}U , ^{232}Th) est ensuite mesurée par le spectromètre. Après traitement à l'aide d'un logiciel spécifique, les rapports permettant le calcul des âges sont déterminés. Dans les cas favorables ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb} \gg 1$, $\text{U} > 100\text{-}200$ ppb) l'échantillon est datable et les âges obtenus potentiellement utilisables (Roberts et al. 2020 ; Hoareau et al. 2023).

Parmi les 8 échantillons sélectionnés pour l'analyse (*Tableau 1*), seulement 5 ont donné des résultats satisfaisants. En effet, la datation ne pouvant être possible que lorsque les isotopes utiles à la datation sont présents en quantité suffisante, certains échantillons notamment la matrice du carbonate 1 présentaient des rapports Pb/Pb (probablement dû à la diffusion) donc la datation n'était pas possible ou soit des rapports U/Pb < 1 dans le cas par exemple du carbonate 4, ou des mélanges détritiques (Carbonate 3 et 5).

Échantillon	Puits	Profondeur	Résultat Validé	Age (Ma)	Barre d'erreur	Distance / dolérite la plus proche
Carbonate-1	Bougou-6	76m	Oui	210	+ - 12	15 m
Carbonate-2	Bougou-6	890m	Oui	620	+ - 100	20 m
Carbonate-3	Bougou-6	900m	Non	-	-	10m
Carbonate-4	Bougou-6	1274m	Non	-	-	144m
Carbonate-5	Bougou-6	1277m	Non	-	-	147m
Carbonate-6	F2	974m	Oui	215	+ -8	20m
Carbonate-7	F2	992m	Oui	150	+ -17	5m
Carbonate-8	F2	2057m	Oui	1500	+ -70	100m

Tableau 1: Tableau récapitulatif des résultats de datation obtenues sur les puits Bougou-6 et F2.

IV – 1.1. Résultats

Pour les datations réussies, les résultats se présentent comme suit :

- Pour les carbonates Bougou-6
 - Carbonate 1 : environ 210 +/- 12 Ma
 - Carbonate 2 : environ 620 +/- 100 Ma
- Pour les carbonates F2
 - Carbonate 6 : 215 +/- 8 Ma
 - Carbonate 7 : 150 Ma +/- 17 Ma
 - Carbonate 8 : 1500 Ma +/- 70 Ma

IV – 1.2. Interprétation des résultats de datation :

Dans les carbonates du haut de Bougou 6, le carbonate 1 dont l'échantillon analysé se situe au niveau du réservoir principal, la datation nous montre un âge d'environ 200 Ma +/-, tandis que ces carbonates dolomitiques riches en microbialites sont des cap carbonates d'âge Néoprotérozoïque. Ceci s'explique en effet par le fait que la zone de l'échantillon daté correspond à une veine traversant la matrice. De ce fait, les dates obtenues matérialisent un autre événement postérieur au dépôt initial des carbonates. Ladite veine est observable sur la *Figure 18*. Lorsqu'on regarde le contexte global, on se rend compte que les âges 200 Ma correspondent au moment durant lequel les sills doléritiques se sont mis en place (événement CAMP). Cet âge traduit donc l'âge de cet événement. La datation nouvelle des dolérites confirmera cela mais cela se constate déjà par les études menées par Baratoux et al. (2019), où des dolérites ont été datées à des âges pareils dans la région.

En ce qui concerne la deuxième datation qui a aboutie sur le puits Bougou-6, le carbonate 2, (*Figure 18, Tableau 1*), on obtient un âge de 620 +/- 100 Ma (U env. 125 ppb). Cet échantillon situé à 860m est éloigné d'environ 20m d'une dolérite. La datation peut donc être considérée comme représentative de l'âge du sédiment. Dans le contexte du Néoprotérozoïque, l'âge 620 +/- 100 Ma se rapproche de la période glaciaire Marinoenne (650-635 Ma) faisant elle-même partie d'une grande glaciation survenue entre 635-710 Ma (Surtien + Marinoen).

Concernant le puits F2, sur les 3 échantillons sélectionnés pour la datation, trois âges ont été obtenus notamment pour les carbonates 6 et 7 et 8 (*Tableau 1, Figure 18*). Les âges pour les carbonates 6 et 7 (215 Ma pour le carbonate 6 et 150 Ma pour le carbonate 7) traduisent tous les deux des événements postérieurs au dépôt des carbonates néoprotérozoïques et des âges similaires à ce que l'on a observé sur le carbonate 1 du puits Bougou-6 (*Tableau 1*). En effet, si l'on considère les échantillons de la *Figure 18*, on observe qu'ils présentent également des veines et qu'ils sont situés non loin des sills doléritiques. Ceci confirme donc l'idée que l'événement daté correspond à un événement tardif. Quant au troisième résultat de datation obtenue sur F2 (carbonate 8), on obtient un âge très vieux à 1.5 Ga. Les analyses microscopiques effectuées sur ces carbonates ont montré la présence de grains probablement détritiques, il est donc probable que cet âge soit biaisé par la présence d'une composante détritique.

Enfin par rapport aux datations qui n'ont pas réussi et de manière générale, il semblerait que les limites de la méthode soient plus liées à la présence de composantes détritiques. En effet, comme on peut le voir dans le *Tableau 1*, on obtient tout de même des valeurs dans des échantillons situés à seulement 5m d'une dolérite et pas dans d'autres situées à une centaine de mètres. De ce fait, on peut dire que le facteur température n'est donc pas le facteur limitant de la datation, bien qu'elles puissent matérialiser d'autres événements que l'âge de dépôt et notamment l'âge des intrusions de dolérites dans notre cas d'étude.

Dans notre compréhension du contexte géologique de la zone, ces datations nous rapportent donc principalement des informations sur l'événement majeur responsable de la mise en place des dolérites mais aussi elles nous permettent de faire un lien avec la grande période glaciaire néoprotérozoïque (Sturtien et ou Marinoen) qui s'est déroulé entre 635 et 710 +/- 20 Ma.

IV – 2. Analyses géochimiques :

Afin de caractériser les roches carbonatées de la zone d'étude et leur nature, des analyses géochimiques notamment la calcimétrie et le Rock-Eval ont été effectuées sur des échantillons provenant du puits le plus profond Bougou-6. Ces résultats ont permis de confirmer la présence de roches carbonatées sur plusieurs niveaux de la série mais aussi de

préciser le type de carbonate au sein des différents niveaux. Ces résultats nous ont permis de mieux sélectionner des échantillons destinés à l'analyse isotopique $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$.

IV – 2.1. Analyse calcimétrique :

La calcimétrie est une méthode d'analyse qui permet de mesurer à l'aide d'un calcimètre la teneur totale en carbonate, et d'estimer notamment la quantité de calcaire et de dolomite d'un échantillon. Pour ce faire, le calcimètre mesure la vitesse de réaction de l'acide chlorhydrique dilué sur des échantillons de roches ou de sols et mesure le CO_2 dégagé lors de la réaction acide-carbonate. Le CO_2 est mesuré par un transducteur de pression, puis converti en signal électrique. Ainsi, le calcimètre étant étalonné avec une quantité fixe de carbonate de calcium pur à 100 % et le même poids d'échantillon que celui utilisé pour le test, la première réaction, rapide, indique la quantité de calcite contenue dans l'échantillon et la deuxième réaction, plus lente, indique la teneur en dolomite. (https://dwl-usa.com/wp-content/uploads/DWL_Calcimeter.pdf).

Dans le cadre de cette étude, une analyse calcimétrique a été réalisée sur 129 échantillons provenant du puits stratigraphique Bougou-6 qui a atteint le socle. Les résultats de l'analyse calcimétrique le long du puits (*Figure 19*) confirment la présence de roches carbonatées à divers niveaux de la série néoprotozoïque. En comparant le résultat de cette analyse calcimétrique après 60 secondes et 900 secondes d'attaque à l'acide chlorhydrique (*Figure 19*), il est possible de distinguer les intervalles plus ou moins riches en calcite ou en dolomite.

Ce que l'on observe à travers ces résultats, c'est que les carbonates situés le long du puits de référence Bougou-6 sont majoritairement dolomitiques avec la présence par endroits de zones purement calciques notamment entre 1263 m et 1273 m (*Figure 19*). D'autres formations correspondant à des roches principalement gréseuses montrent soit de la dolomite comme seul carbonate, soit un mélange entre calcite et dolomite (*Figure 19*).

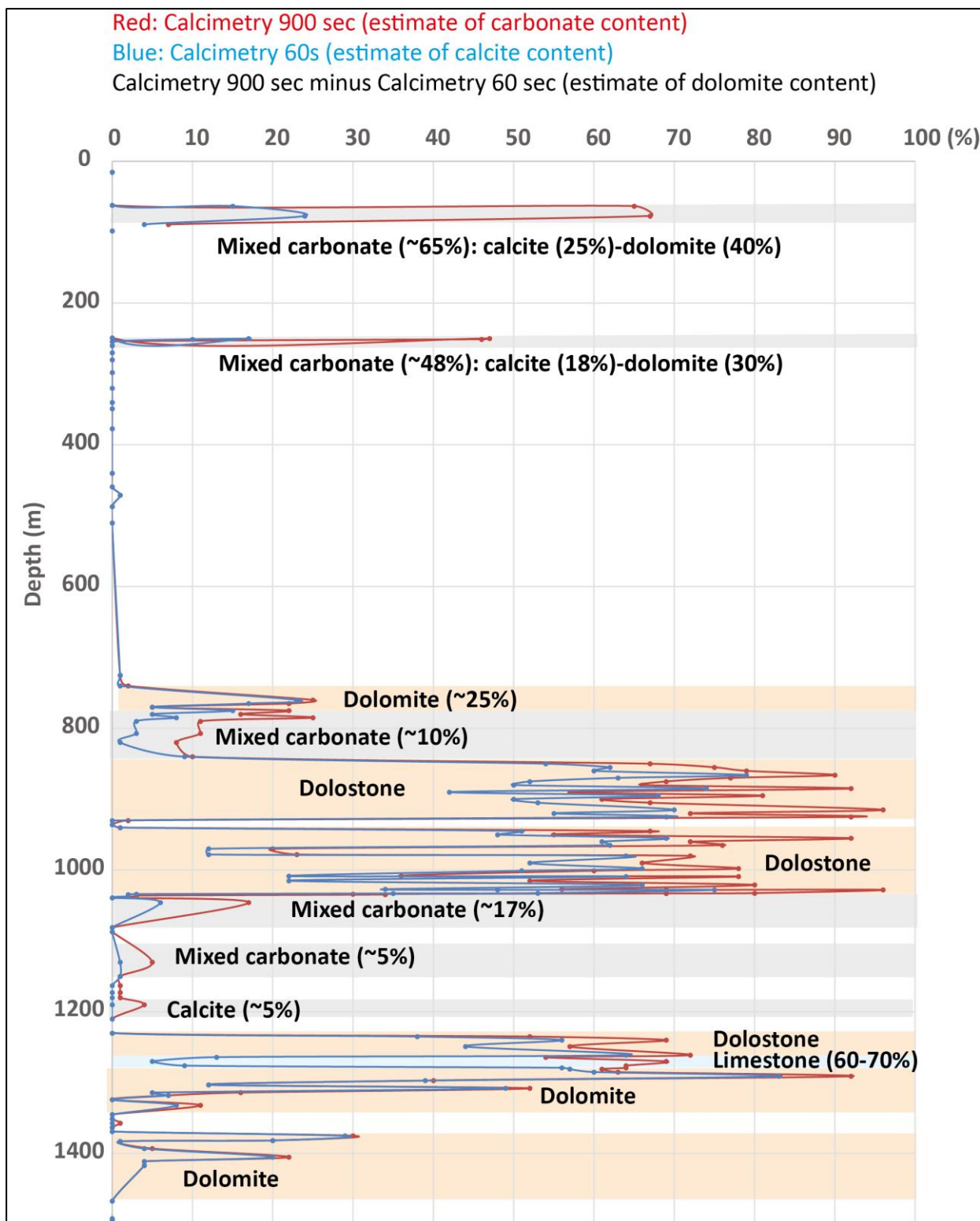


Figure 19 : Résultats de l'analyse calcimétrique pour cent vingt-neuf échantillons le long du puits qui a atteint le socle anté-néoprotérozoïque (Bougou-6). La courbe rouge montre l'estimation de la teneur totale en carbonate dissous après 900 secondes d'attaque acide. La courbe bleue correspond à la teneur totale en carbonates dissous après 900 secondes d'attaque acide moins la teneur en carbonates dissous après 60 secondes d'attaque acide, ce qui donne une estimation de la teneur en dolomite.

IV – 2.2 Analyse Rock-Eval

Inventé dès les années 1973 par l'IFPEN afin de quantifier en un seul cycle la quantité et la qualité de matière organique, d'hydrocarbures libre ainsi que le potentiel pétrolier d'une roche mère, l'utilisation du Rock-Eval a largement évolué au fil du temps et permet aujourd'hui d'identifier et de quantifier le type de carbonate d'un échantillon de manière fiable et rapide.

Ceci a été possible grâce à la méthode développée par (Pillot, Deville et Prinzhofer 2014). Cette méthode consiste à quantifier au cours d'un chauffage programmé, le flux de CO₂ émis par un carbonate lors de sa décomposition thermique progressive. Les différents types de carbonates étant identifiables par leur température de déstabilisation, il est possible de déduire leur nature en fonction de cette température.

L'échantillon analysé peut être comparé par rapport aux courbes de références (calcaire et dolomite pur, *Figure 20*). Ainsi on peut facilement identifier si l'échantillon analysé correspond à de la calcite, auquel cas il sera juxtaposé ou proche de la courbe calcite pure ou proche ou juxtaposé sur la courbe dolomite pure.

Dans le cadre de cette étude, des analyses Rock-Eval ont essentiellement été réalisées sur la zone du réservoir principal que nous comptons caractériser de manière détaillée. Ces analyses ont été effectuées sur les échantillons dont la profondeur se situe entre 70 et 120 mètres. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le *Tableau 2*.

La *Figure 20* présente les courbes de la décomposition (flux de CO₂) de deux échantillons analysés ainsi que deux échantillons standards (calcite pure et dolomite pure) en fonction de la température et du temps. On observe que les échantillons analysés ainsi que les échantillons standards de dolomite se déstabilisent aux mêmes températures (*Figure 20*). Ceci confirme la nature dolomitique des échantillons. L'ensemble des courbes des échantillons analysés est présenté en (ANNEXE I).

Cette méthode permet également de quantifier la quantité de carbonate initialement présente dans les échantillons avant une décomposition thermique complète. La quantité de carbonate initialement présente dans les échantillons analysés est présentée dans le *Tableau 2*. Il en ressort que les carbonates analysés ne sont pas purs, et que les carbonates présents sont majoritairement dolomitiques.

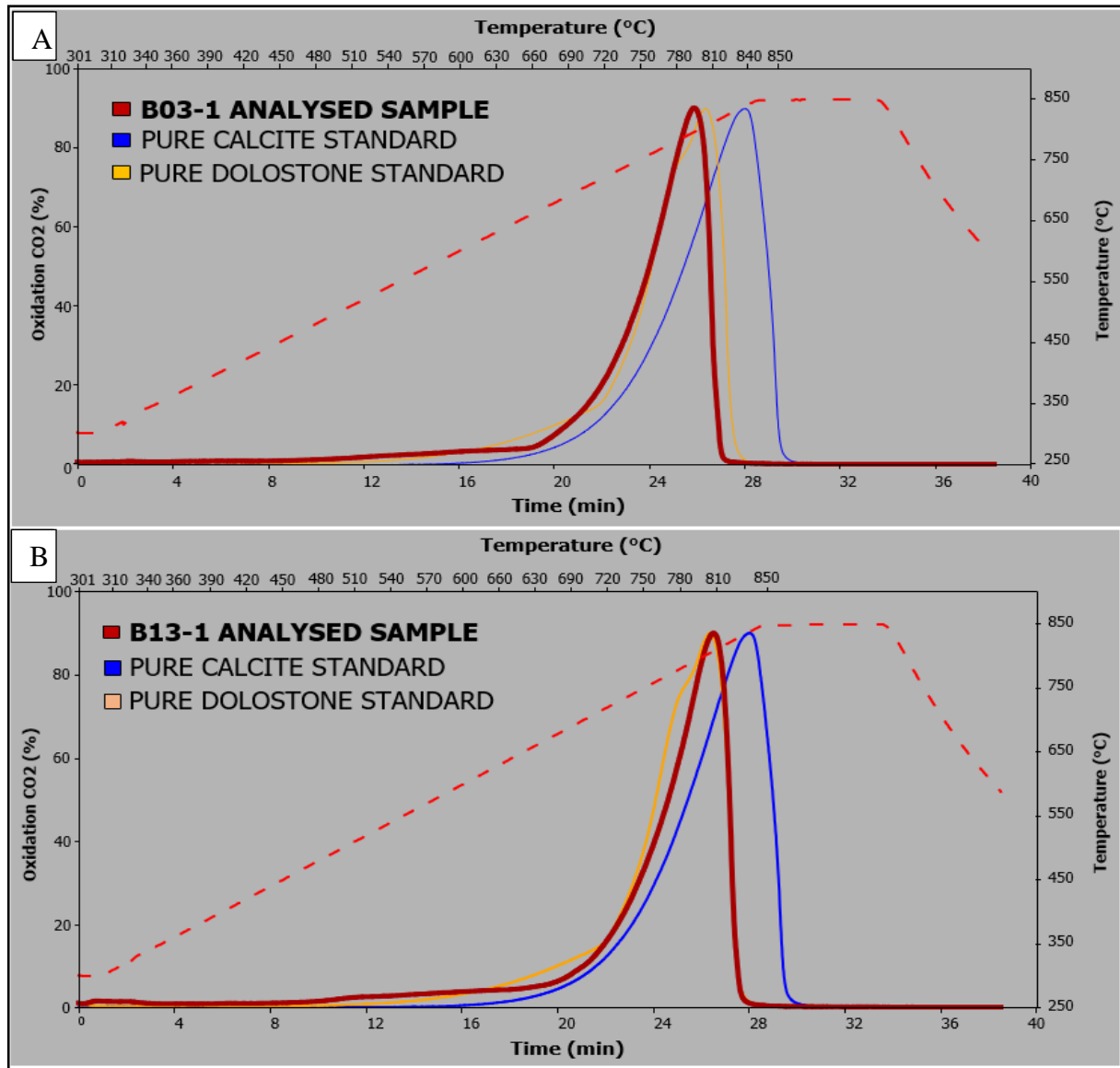


Figure 20 : (A) Résultats obtenus sur l'échantillon du réservoir carbonaté de Bougou-3 et sur deux standards de carbonates purs différents : dolomite et calcite (B) Résultats obtenus sur l'échantillon du réservoir carbonaté karstifié de Bougou-13 et sur deux standards de carbonates purs différents : dolomite pure et calcite pure. Le graphique montre le suivi du flux de CO₂ émis par la décomposition thermique oxydante progressive lors d'un chauffage programmé des échantillons de carbonate en fonction de la température et du temps. Chaque graphique présente 3 courbes (rouge, orange et bleue), la courbe rouge correspond aux échantillons analysés nommés B03-1 (A) et B13-1 (B) et les autres (orange et bleue) au type de carbonate standard pur utilisé pour l'identification (A, B).

En conclusion, ces deux méthodes d'analyses (calcimétrie et Rock-Eval) nous ont permis d'obtenir respectivement une caractérisation globale des niveaux carbonatés de l'ensemble de la colonne puis une caractérisation plus détaillée et précise du réservoir carbonaté principal sur plusieurs puits. L'analyse calcimétrique sur toute la colonne a permis d'identifier les différents niveaux carbonatés ainsi que une dominance dolomitique (Méthode semi-quantitative à partir des vitesses de dissolutions *Figure 19*) et les analyses Rock-Eval, sur l'ensemble des échantillons prélevés sur Bougou-20, Bougou-8, Bougou-18, Bougou-7 et Bougou-13 dans des niveaux du réservoirs principal (*Tableau 2*) ont montré que le réservoir principal est principalement de nature dolomitique. Sur les 16 échantillons analysés, seuls 3 étaient majoritairement constitués de calcite.

AnalysesRE6 - Bulk Rock méthode - Oxydation directe														
Date	Sample	Name	Nature	Method	Quantity (mg)	S4CO (mg/g)	S4CO2 (mg/g)	S5 (mg/g)	RC (%)	TOC (%)	MINC (%)	Carbonate(%)	Type	
05/03/21 - 17h12	B03-1	B03-1	RB	Bulk Rock	20.03	0.18	2.37	159.52	0.07	0.07	4.35	33.5	Dolo	
05/03/21 - 18h02	B03-1	B03-1A	RB	Bulk Rock	40.05	0.19	2.98	158.01	0.09	0.09	4.31	33.2		
05/03/21 - 18h52	B03-2	B03-2	RB	Bulk Rock	19.42	0.29	3.35	270.19	0.1	0.1	7.37	56.8	Dolo	
05/03/21 - 19h42	B03-2	B03-2A	RB	Bulk Rock	39.45	0.44	3.18	268.04	0.11	0.11	7.32	56.4		
05/03/21 - 23h53	B05-2	B05-2	RB	Bulk Rock	19.41	0.24	3.14	55.47	0.1	0.1	1.51	11.6	Dolo	
05/04/21 - 00h44	B05-2	B05-2A	RB	Bulk Rock	39.2	0.25	3.23	55.93	0.1	0.1	1.53	11.8		
05/04/21 - 03h14	B07-1	B07-1	RB	Bulk Rock	20.02	0.16	1.54	430.13	0.05	0.05	11.74	90.5	Dolo	
05/04/21 - 04h05	B07-1	B07-1A	RB	Bulk Rock	39.96	0.12	0.74	425.2	0.03	0.03	11.6	89.4		
05/04/21 - 06h35	B08-1	B08-1	RB	Bulk Rock	19.05	0.55	3.14	152.34	0.11	0.11	4.16	32.1	Calcite	
05/04/21 - 07h25	B08-1	B08-1A	RB	Bulk Rock	39.89	0.46	3.03	148.48	0.1	0.1	4.05	31.2		
05/04/21 - 08h16	B09-1	B09-1	RB	Bulk Rock	19.27	0.21	1.57	37.56	0.05	0.05	1.03	8.6	Calcite	
05/04/21 - 09h06	B09-1	B09-1A	RB	Bulk Rock	39.62	0.19	0.93	37.9	0.03	0.03	1.04	8.7		
05/04/21 - 14h41	B09-2	B09-2	RB	Bulk Rock	19.98	0.15	3.35	291.99	0.1	0.1	7.97	61.4	Dolo	
05/04/21 - 15h31	B09-2	B09-2A	RB	Bulk Rock	39.84	0.11	3.39	283.66	0.1	0.1	7.74	59.7		
05/04/21 - 16h21	B09-3	B09-3	RB	Bulk Rock	19.52	0.55	2.88	19.99	0.1	0.1	0.55	4.2	Dolo	
05/04/21 - 17h12	B09-3	B09-3A	RB	Bulk Rock	39.24	0.45	3.49	20.26	0.11	0.11	0.55	4.2		
05/04/21 - 18h02	B13-1	B13-1	RB	Bulk Rock	20.04	0.28	3.06	15.33	0.1	0.1	0.42	3.2	Dolo	
05/04/21 - 18h52	B13-1	B13-1A	RB	Bulk Rock	39.94	0.27	1.56	15.39	0.05	0.05	0.42	3.2		
05/04/21 - 19h42	B13-2	B13-2	RB	Bulk Rock	19.62	0.41	3.19	181.67	0.1	0.1	4.96	38.2	Dolo	
05/04/21 - 20h32	B13-2	B13-2A	RB	Bulk Rock	39.91	0.43	3.42	180.53	0.11	0.11	4.93	38.0		
05/04/21 - 23h03	B20-1	B20-1	RB	Bulk Rock	19.67	0.3	1.78	197.27	0.06	0.06	5.38	44.8	Calcite	
05/04/21 - 23h53	B20-1	B20-1A	RB	Bulk Rock	39.92	0.09	0.96	200.79	0.03	0.03	5.48	45.7		
05/05/21 - 00h43	B20-2	B20-2	RB	Bulk Rock	19.55	0.25	2.56	95.41	0.08	0.08	2.6	20.0	Dolo	
05/05/21 - 01h33	B20-2	B20-2A	RB	Bulk Rock	39.82	0.17	2.03	96.54	0.06	0.06	2.63	20.3		
05/05/21 - 02h23	B20-3	B20-3	RB	Bulk Rock	20.04	1.12	7.21	39.36	0.24	0.24	1.08	8.3	Dolo	
05/05/21 - 03h14	B20-3	B20-3A	RB	Bulk Rock	39.83	0.77	5.78	39.36	0.19	0.19	1.07	8.2		

Tableau 2 : Résultats d'analyses Rock-Eval sur les échantillons analysés, 3 analyses ont été exclues du tableau car elles n'ont pas permis d'obtenir des résultats. La dernière colonne du tableau indique le carbonate dominant.

IV – 3. Analyses des faciès :

IV – 3.1. Généralité :

En sédimentologie, un faciès se définit comme une unité rocheuse distincte possédant un certain nombre de caractéristiques, qui permettent de la distinguer d'autres unités (Miall 1985). Les différents faciès étant contrôlés par les processus sédimentaires ainsi que les environnements de dépôts, l'analyse des faciès est un outil essentiel en sédimentologie et permet de reconstituer les environnements anciens et de comprendre l'histoire des dépôts sédimentaires (Posamentier et Allen 1999).

Entre autres, c'est un outil qui est principalement utilisé afin d'identifier les anciens environnements, de comprendre les processus sédimentaires au moment du dépôts et de corréler les diverses séquences sédimentaires d'une zone ou dans différentes régions. Largement utilisé en géologie pétrolière également, l'analyse et l'interprétation des faciès permet d'identifier au sein des bassins sédimentaires, les roches susceptibles de constituer de bons réservoirs de pétrole ou de gaz.

L'analyse des faciès consiste d'une part en l'inspection visuelle très détaillée de l'unité (notamment la texture, les formes des structures, la composition et la taille des grains) mais aussi en la mesure et la quantification de ces paramètres (Boggs Jr. 2006). Il s'agit notamment de la taille des grains et des structures, la quantité de fossiles, et la distribution de la taille des grains. Dans l'ensemble, l'analyse des faciès est un outil puissant en sédimentologie qui permet aux géologues d'interpréter l'histoire du dépôt des bassins sédimentaires et de reconstituer les environnements anciens.

IV – 3.2. Les faciès typiques du Néoprotérozoïque :

La période du Néoprotérozoïque s'étend d'environ 1 milliard à 541 millions d'années. Elle est caractérisée par des faciès sédimentaires assez particuliers mais l'un des faciès les plus courants est le faciès stromatolitique.

Les faciès stromatolitiques sont des faciès qui se sont formés généralement dans des environnements marins peu profonds tels que les lagunes, récifs et estrans (Knoll et al. 1996). Généralement associées à des roches carbonatées, ces faciès se caractérisent par la présence de structures laminées formées par l'activité de tapis microbiens, principalement des cyanobactéries. Selon la littérature, une dizaine d'autres faciès typiques du Néoprotérozoïque peuvent être identifiés. On distingue :

1. Les diamictites, ces faciès se caractérisent par la présence dans une formation, de sédiments mal triés et non stratifiés contenant des galets et des blocs. Ils sont connus pour être associés à des environnements glaciaires qui se sont produits au cours du Néoprotérozoïque (Hoffman et al. 1998, Halverson et al. 2005).
2. Les faciès de lit rouge, ces faciès se caractérisent par la présence de dépôts sédimentaires contenant des roches de couleur rouge ou brun rougeâtre en raison de l'oxydation des minéraux de fer (Fairchild et Kennedy 2007).
3. Les caps carbonates, ces faciès très typiques du Néoprotérozoïque se caractérisent par des dépôts riches en carbonate qui recouvrent les dépôts glaciaires. Ces faciès sont connus pour être présents partout sur terre et sont considérés comme un horizon marqueur clé dans les séries stratigraphiques du Néoprotérozoïque (Knoll et al. 1996, Halverson et al. 2005). Les caps carbonates se caractérisent également par des traits distinctifs, tels que la présence de laminations, de structures microbiennes et de signatures isotopiques inhabituelles.
4. Les grès du Néoprotérozoïque : Ces faciès se caractérisent par des grès dominés par des grains de quartz arrondis et très bien triés. Ces faciès de grès sont associés à des environnements marins ou fluviaux peu profonds et très souvent à d'autres faciès sédimentaires, tels que les mudstones et les carbonates (Miall, 2014).
5. Les grès Arkosiques du Néoprotérozoïques : Ces faciès se caractérisent par la présence d'une dominance de grains de feldspath, du quartz et d'autres minéraux. Les faciès arkosiques néoprotérozoïques sont généralement associés à des environnements continentaux, tels que les cônes alluviaux ou les systèmes fluviaux en tresse, où ils

sont associées à d'autres faciès sédimentaires, tels que les conglomérats et les mudstones (Shane et al. 2010).

6. Les faciès Grauwackes : Les faciès grauwackes correspondent à des formations gréseuses se caractérisant par un mélange de quartz, de feldspath et de fragments de roches, souvent anguleux et mal triés. Ces faciès grauwackes sont généralement associés à des environnements d'éventails sous-marins et à d'autres faciès marins profonds, tels que les mudstones et les turbidites (harms et al. 1982).
7. Grès riches en fer : Ces grès du Néoprotérozoïque se caractérisent par une forte concentration de minéraux d'oxyde de fer, notamment la magnétite ou l'hématite. Les faciès de grès riches en fer sont généralement associés à des environnements continentaux ou marins peu profonds, et souvent glaciaires (Cox et al. 2013).
8. Grès à stratifications croisées : Ces grès néoprotérozoïques se caractérisent par la présence de stratifications croisées, qui se forment lorsque les sédiments sont transportés par un agent éolien ou par l'eau. Ils sont généralement liés à des environnements désertiques ou côtiers, où ils sont associés à d'autres faciès sédimentaires, tels que les évaporites et les mudstones (Le Heron et al. 2010).
9. Le faciès marin profond du Néoprotérozoïque : Il s'agit d'un faciès se caractérisant par la présence de sédiments finement stratifiés, tels que le schiste et la siltite, associés parfois à des couches de grès et de calcaire. Ces faciès sont associés à des environnements marins profonds ; des pentes sont souvent associées à des dépôts riches en matière organique, notamment des schistes noirs (Hoffman et al. 1998 ; Hoffman et Lamothe 2019).

Dans l'ensemble, on observe qu'au Néoprotérozoïque, les grès se sont déposés dans diverses conditions ce qui reflète la présence de différents environnements de dépôt à cette époque. Parmi les formations gréseuses les plus courantes du Néoprotérozoïque, on peut citer les dépôts glaciaires du Sturtien et du Marinoen, que l'on trouve respectivement en Australie (Swanson-Hysell et al. 2010) et en Namibie (Macdonald et al. 2010). Ces dépôts sont connus comme les témoins des glaciations mondiales qui ont eu lieu pendant cette période (Fairchild et Kennedy 2007).

Parmi les exemples les plus emblématiques, on peut citer notamment, le groupe de Chuar dans la région du Grand Canyon, dans le sud-ouest des États-Unis (Rooney et al. 2018) et le groupe de Nama en Namibie dominé également par des grès qui témoignent d'une transition entre des environnements marins peu profonds et des environnements fluviaux et lacustres (Halverson, Porter et Shields 2020).

Ainsi, la période du Néoprotérozoïque est caractérisée par la présence de plusieurs faciès sédimentaires dont la majorité correspond à des faciès gréseux. Ces faciès témoignent des différentes conditions environnementales ainsi que des processus qui sont survenus durant cette époque. L'identification et la caractérisation de ces faciès permet donc de mieux caractériser les différents environnements sédimentaires ainsi que les événements tectoniques qui ont façonné la Terre lors du Néoprotérozoïque.

IV – 3.3. Les faciès Néoprotérozoïque identifiés sur le champ de Bourakèbougou

Sur le champ de Bourakèbougou, l'ensemble des faciès typiques du Néoprotérozoïque a été observé (Tableau des faciès – ANNEXE II). Le tableau des faciès représente l'ensemble des faciès qui ont été identifiés sur le puits Bougou-6 et sur le puits F2. Comme décrit précédemment, les réservoirs principaux contenant le maximum de gaz sont formés par des carbonates du Néoprotérozoïque.

Ces carbonates correspondent à des 'cap carbonates' classiquement considérés comme coiffant des séquences glaciaires (Hoffman et al. 1998 ; Swanson-Hysell et al. 2010 ; Macdonald et al. 2010) (*Figure 21*). Les caps carbonates se caractérisent par des lamines et des structures microbiennes (*Figure 21*). Ces cap carbonates sont bien identifiables grâce aux têtes de microbialites (*Figure 21*).

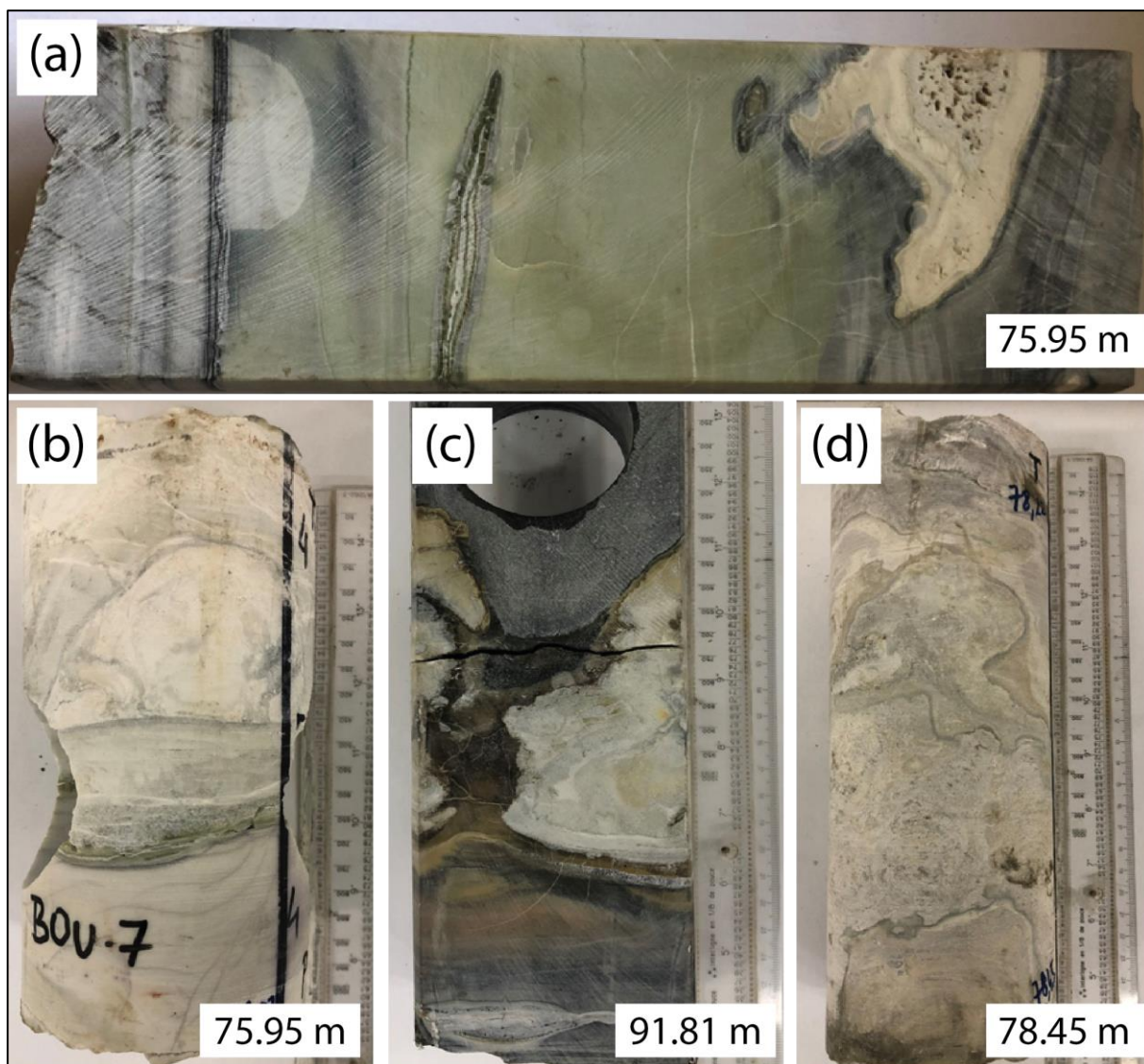


Figure 21 : Échantillons des carbonates microbialitiques de type cap carbonates identifiés sur le champ de Bourakèbouyou.

Plus bas dans la série, sur le puits principal de référence Bouyou-6 (Figure 22), les différents types de carbonates observés présentent également des faciès stromatolitiques. Ces stromatolithes montrent des formes de croissance diverses : Des stromatolithes en colonnes, les stromatolithes plats et des stromatolithes en forme de nodules (Figure 22).

En dessous de ces formations de carbonates stromatolitiques, au niveau des grès profonds, on distingue également les faciès gréseux de tillites et de diamictites (Figure 23. F et G) caractérisant les glaciations du Néoprotérozoïque, des grès rouges (Figure 23. C, D, E), des grès riches en fer rubanés (Figure 23. B, C, F) et des grès arkosiques (Figure 23. A, B, C),

ainsi que des grès à lits croisés et Grauwackes (*Figure 23. B, C*). Divers autres faciès gréseux sont également observables (cf. tableau des faciès). De plus, des études de géologie de terrain ont révélé la présence de diamictites et de dropstones situés à l'ouest du champ de Bourakébougou (Briere et Jerzykiewicz 2016 - Rapport Geoclastica).

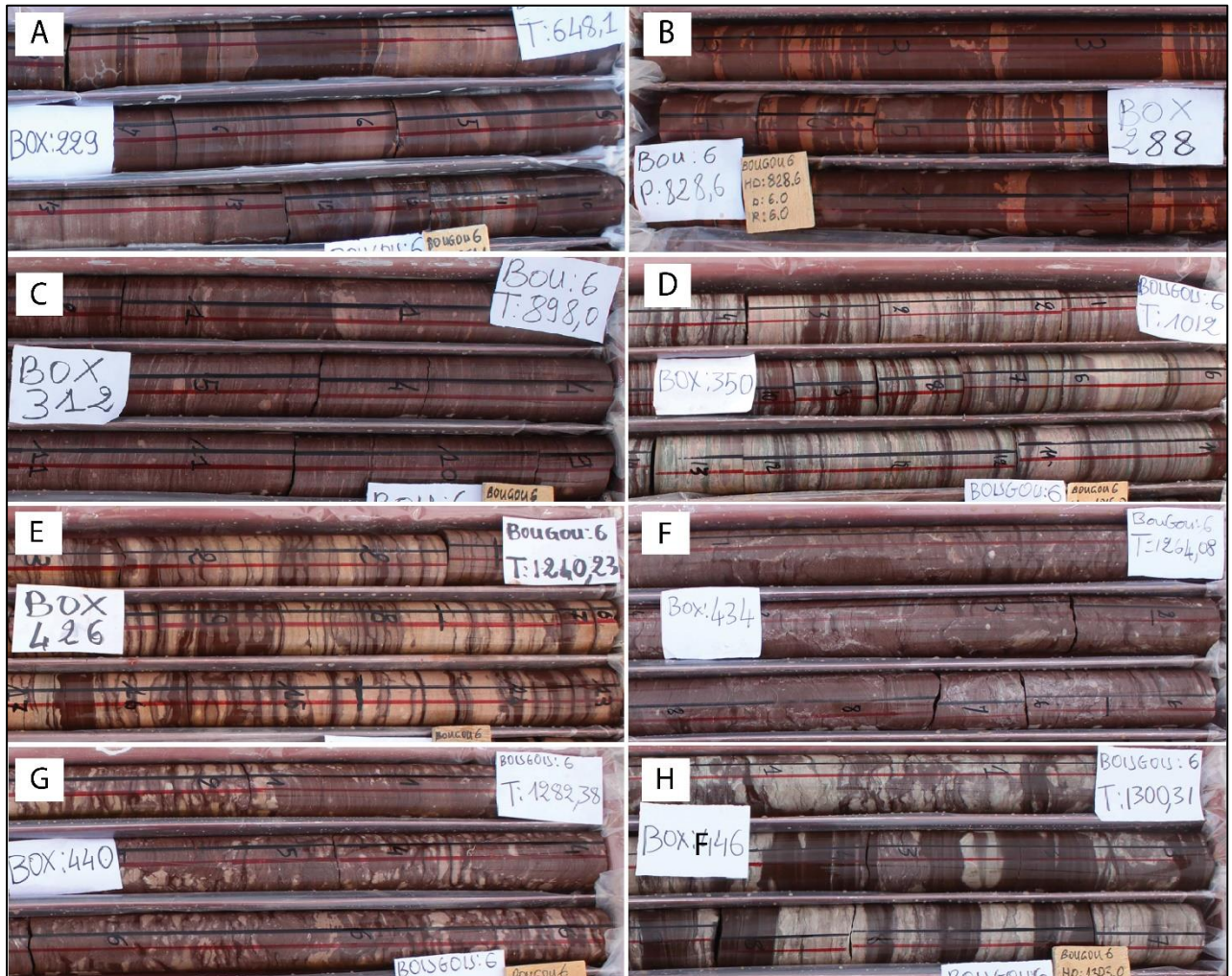


Figure 22 : Les différents niveaux de carbonates à faciès stromatolitiques identifiés sur le puits Bougou-6.

Ces différentes observations permettent de préciser l'environnement sédimentaire néoprotozoïque du champ de Bourakébougou.

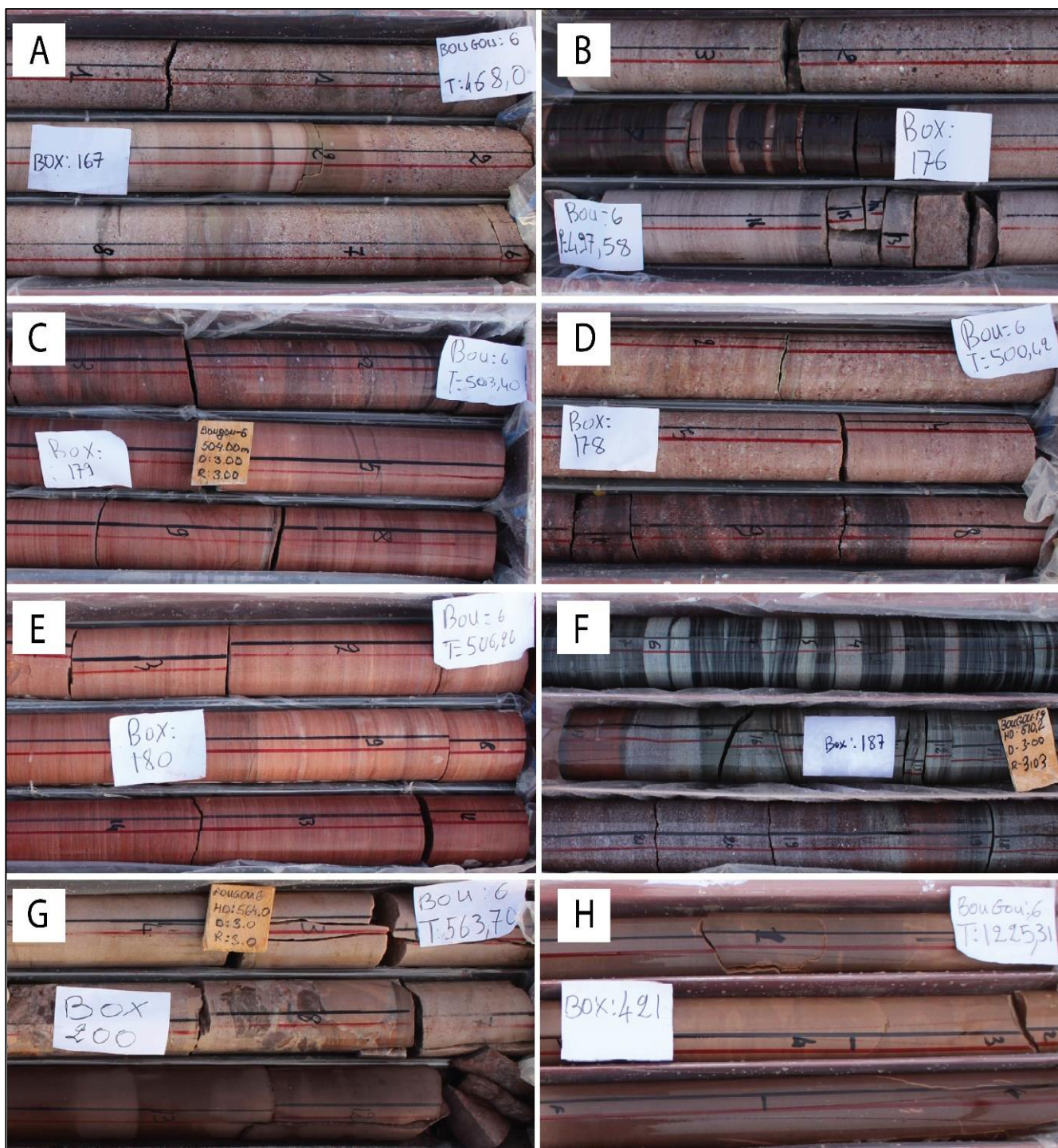


Figure 23 : Les différents types de grès Néoprotérozoïque identifiés sur le champ de Bourakèbougou.

Dans le puits F2, sur les quelques carottes auxquelles nous avons eu accès, on observe également des faciès similaires aux faciès que l'on retrouve dans la partie supérieure des puits situés au Sud à Bourakèbougou (Figure 24.A, C). Ces faciès correspondent en effet à des cap

carbonates et permettent de confirmer la structure principale du bassin dans laquelle une dépression vers le nord a été mise en évidence (*Figure 16*). De plus, dans les faciès du puits F2, on retrouve également d'autres faciès gréseux typiques du Néoprotérozoïque, notamment les grès stratifiés (*Figure 24. D*) et les tillites contenant des rips up clasts (*Figure 24. B*).



Figure 24 : Faciès Néoprotérozoïque observés sur le puits F2.

Sur la base de l'analyse des faciès et de la stratigraphie des deux puits, nous avons pu pour la première fois établir une corrélation entre le nord et le sud du bassin de Taoudeni (Figure 25). En effet, en plus des faciès cap carbonates identiques que nous avons pu identifier sur les deux puits, nous avons également pu observer des séquences sédimentaires identiques dans les deux puits au niveau des carbonates. Comme on peut le voir sur la Figure 25, au-dessus des cap carbonates du réservoir de gaz principal de Bourakébougou, on observe la présence d'un intervalle Argilo-Metapélitique qui est présente sur le puits F2 et dont l'épaisseur diminue vers le sud du bassin jusqu'à disparaître au niveau du puits Bougou-6. Ainsi à l'aide de ces deux puits nous sommes arrivés à reconstruire l'ensemble du Néoprotérozoïque.

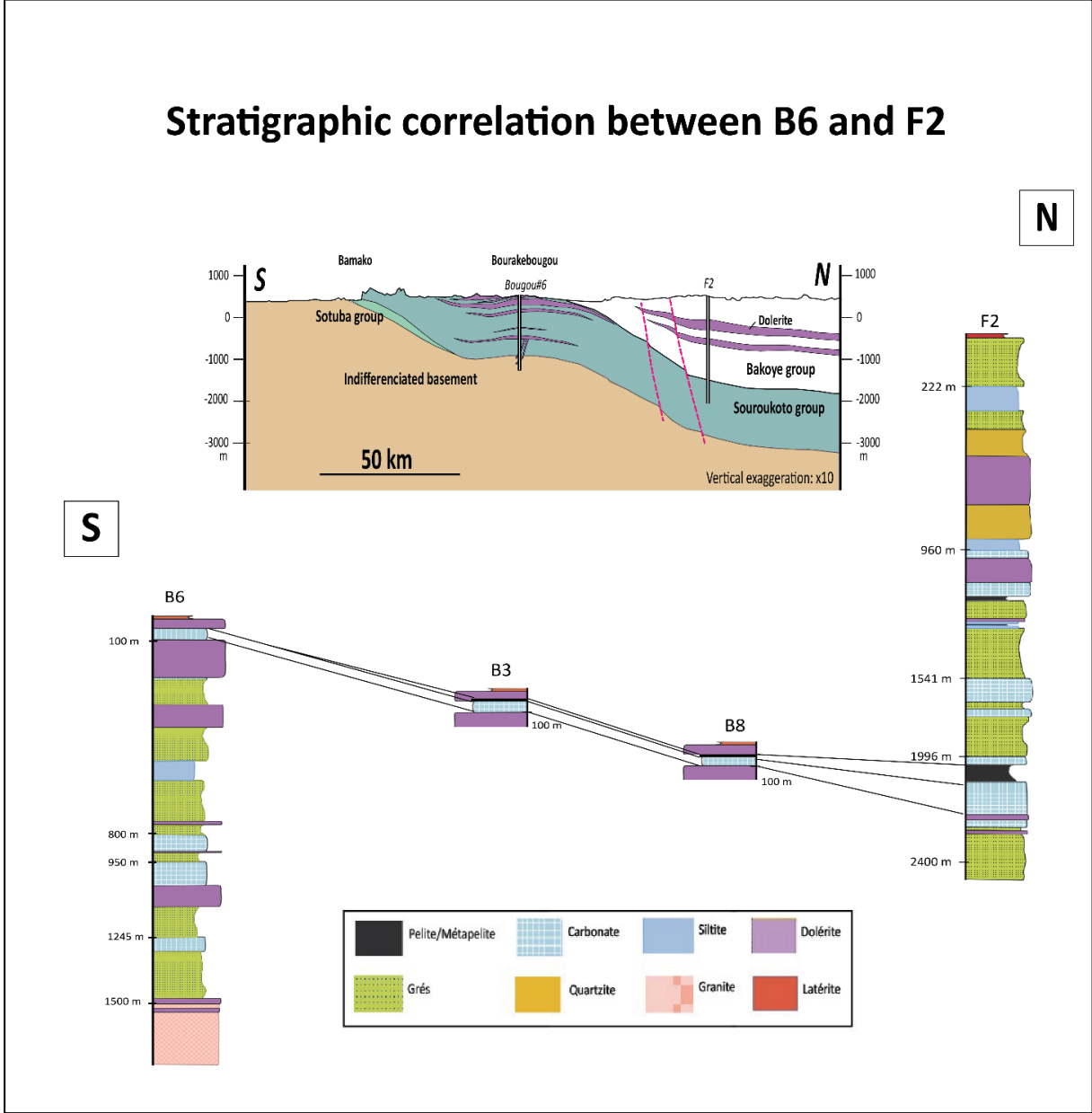


Figure 25 : Corrélation entre Bougou-6 et F2.

Le Néoprotérozoïque étant une période assez complexe, il est difficile de proposer une description très détaillée des environnements de dépôts uniquement à partir des faciès sédimentaires. En revanche, ces analyses de faciès couplées avec des analyses isotopiques permettent d'identifier les grandes étapes glaciaires survenues au cours du Néoprotérozoïque.

IV – 4. Analyses isotopiques :

IV – 4.1. Généralité sur le $\delta^{13}\text{C}$:

Les roches sédimentaires sont connues pour contenir d'importantes informations sur le climat et l'environnement passés de la Terre. Pour déchiffrer ces informations, l'un des outils dont on se sert le plus souvent est l'analyse isotopique du carbone 13 (^{13}C) et de l'oxygène 18 (^{18}O). Le ^{13}C est l'isotope du carbone dont la masse atomique est de 13.

La signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ d'un échantillon est la mesure du rapport entre le ^{13}C et le ^{12}C de l'échantillon, exprimée sous la forme d'un écart en pour mille par rapport à une référence standard internationale qui est la PDB (Pee Dee bélemnite) (Equation 1). Cette référence standard correspond au rapport isotopique des restes d'un fossile de bélemnite daté du Crétacé supérieur. La valeur de ce standard est de 0,0112372 (Craig 1957). Les échantillons de ce standard étant totalement épuisés, d'autres références standards telles que la Vienna PDB VPDB sont aujourd'hui utilisées (Miller et Wheeler 2012). Ainsi, avec la valeur du rapport d'un échantillon, il est possible à l'aide de l'équation (1) d'après Craig (1957) de calculer la signature isotopique $\delta^{13}\text{C}$ de cet échantillon.

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left[\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{ech}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std}} \right]}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std}}} * 1000 \quad (1)$$

En analysant la valeur delta du carbone ^{13}C des roches sédimentaires et des fossiles, il est donc possible de reconstituer les variations climatiques et environnementales passées. De plus, l'analyse isotopique du $\delta^{13}\text{C}$ peut également être utilisée pour comprendre comment le cycle du carbone de la Terre a évolué au fil du temps. Le cycle du carbone étant le processus par lequel le carbone se déplace entre les différents réservoirs de la Terre (Stocker 2014), la

valeur du $\delta^{13}\text{C}$ des roches sédimentaires peut fournir des informations sur les sources et les puits de carbone dans le passé.

Au cours de la photosynthèse, les différents types de plantes et d'algues utilisent des voies différentes, ce qui peut entraîner des différences dans la composition isotopique du carbone dans la matière organique produite (O'Leary 1981). Par exemple, les plantes qui utilisent la voie C3, qui est la voie photosynthétique la plus courante, ont tendance à avoir une valeur $\delta^{13}\text{C}$ plus élevée que les plantes qui utilisent la voie C4, qui est courante dans les régions tropicales (O'Leary 1981). Cette différence de composition isotopique peut être conservée dans les roches sédimentaires et utilisée pour reconstruire les changements passés dans l'équilibre des différents types de photosynthèse.

Cela s'explique en effet parce que le rapport entre le carbone ^{13}C et le carbone ^{12}C dans les roches, coquillages et fossiles varie en fonction de nombreux processus notamment, la photosynthèse, la respiration, l'altération, l'activité volcanique et les processus tectoniques. Par exemple, dans l'atmosphère, ce rapport varie en fonction de la voie de photosynthèse utilisée par les plantes (O'Leary 1981).

Le transfert de masse, tel que le transfert de carbone entre différents réservoirs, est un processus important qui peut influencer la composition isotopique du carbone et le cycle global du carbone. La compréhension de ces processus est essentielle pour comprendre les changements passés et futurs du climat et de l'environnement de la Terre.

Les isotopes du carbone ne sont pas les seuls isotopes pouvant être utilisés pour retracer les climats passés. D'autres isotopes, tels que les isotopes de l'oxygène, peuvent également être utilisés pour reconstituer les anciennes variations climatiques. Les isotopes de l'oxygène peuvent en effet fournir des informations sur les températures passées, car la composition isotopique de l'eau change en fonction de la température (Bowen 2010). En combinant l'analyse des isotopes du carbone et de l'oxygène, on peut obtenir une compréhension plus complète des variations climatiques passées (Bowen 2010).

IV – 4.2. Les variations isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Néoprotérozoïque

Le Néoprotérozoïque est une période durant laquelle la Terre a été affectée par différents événements tectoniques, climatiques et écologiques. Parmi ces événements, on peut particulièrement citer l'augmentation des niveaux d'oxygène dans l'atmosphère, l'apparition des premiers animaux et les grands changements climatiques et environnementaux (Snow Ball Earth). De ce fait, pour interpréter les variations du $\delta^{13}\text{C}$ au cours du Néoprotérozoïque, il faut prendre en compte de nombreux paramètres.

Parmi ces paramètres, on peut notamment citer l'existence des processus susceptibles de modifier la composition isotopique du carbone (fractionnement biologique par exemple), la proportion entre carbone organique (matière organique) et carbone minéral (carbonates), le fractionnement isotopique entre différents types de carbonates, la présence d'une forte altération diagenétique et la qualité des échantillons destinés à l'analyse. Pour les roches du Néoprotérozoïque, l'on se sert plus du $\delta^{13}\text{C}$ que du $\delta^{18}\text{O}$ l'oxygène est susceptible de varier largement en fonction de l'histoire thermique postérieure au dépôt, alors que les isotopes du carbone demeurent plus stables que ceux de l'oxygène. Le $\delta^{18}\text{O}$ ne peut pas être utilisé directement pour estimer des températures dans des formations précambriennes mais, toutefois, une fonte importante des glaces est susceptible de relâcher des eaux avec des isotopes de l'oxygène plus légers et donc de s'accompagner de signatures $\delta^{18}\text{O}$ plus légères dans les carbonates. En ce sens, le $\delta^{18}\text{O}$ fournit des informations précieuses en matière de paléoclimat.

Afin de matérialiser l'existence d'une glaciation au cours du Néoprotérozoïque, des indices possibles sont notamment les grandes et petites excursions négatives du $\delta^{13}\text{C}$, la présence de caps carbonates montrant des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ négatives. Le *Tableau 3* présente quelques exemples de valeurs obtenues au sein des caps carbonates. Cependant, il faut savoir que certaines études ont rapporté dans ces carbonates des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ effectivement négatives, tandis que d'autres ont rapporté des valeurs positives (Swanson-Hysell et al. 2010).

Au-delà des caps carbonates, des modèles existent également pour d'autres formations du Néoprotérozoïque telles que dans les formations riches en fer où ont été mesurées des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ positives (Hoffman et al. 1998). Les tillites sont également associées à des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ négatives (Swanson-Hysell et al. 2010).

Dénominations	Valeurs	Localisation	Sources
Les cap carbonates marinéens	-9,7‰ à +3,9‰	Nord de la Namibie	(Halverson et al. 2005).
Les cap carbonates marinéens	-1,1‰ à +4,7‰	Est du Svalbard	(Le Heron et al. 2010).
Les cap carbonates sturtiens	-4,4‰ à +1,8‰	Namibie	(Macdonald et al. 2010).
Les cap carbonates sturtiens	-6,5‰ à +2,5‰	Australie	(Swanson-Hysell et al. 2010).

Tableau 3 : Liste de différents cap carbonates avec leur plage de valeur $\delta^{13}\text{C}$ identifiés dans la littérature.

IV – 4.3. Généralité sur le $\delta^{18}\text{O}$:

Largement utilisé dans le cadre des reconstitutions paléoclimatiques et pour comprendre le cycle de l'eau (Dansgaard, 1964), de la même manière que le $\delta^{13}\text{C}$, le $\delta^{18}\text{O}$ correspond au ratio entre le rapport entre l'isotope ^{18}O et le ^{16}O d'un échantillon par rapport à une référence internationale. Cette référence est la Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) qui a été définie par Craig, 1967 et dont la valeur est de 0,0020052 (Brand et Coplen 2012). On peut calculer le $\delta^{18}\text{O}$ d'un échantillon suivant l'équation 2 (Craig 1957).

$$\delta^{18}\text{O} = 1\,000 \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{référence}}} - 1 \right] \quad (2)$$

Les rapport des isotopes $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ peuvent être mesurés, comme dans le cas du ^{13}C , dans les roches (carbonates, phosphates ou roches ignées) mais aussi dans les eaux, glaces et matières organiques (Dansgaard 1964). Ainsi, à l'aide des valeurs de ce rapport, il est possible de savoir si durant une période donnée avait lieu un appauvrissement ou enrichissement en ^{18}O par rapport à la référence.

Ce sont ces appauvrissements et enrichissements en ^{18}O en faveur ou au détriment du ^{16}O qui permettent d'interpréter les résultats. Comme dans le cas des autres isotopes stables, les valeurs de ^{18}O peuvent être affectées par plusieurs processus. Parmi ces processus, on peut distinguer notamment l'effet de la température, la diagenèse et le métamorphisme (Gonfiantini 1986).

Selon la température, les valeurs de ^{18}O varient. Cela a été démontré notamment dans le cadre d'études effectuées sur les carottes de glace où il a été observé que les périodes chaudes correspondaient à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ élevées et les périodes froides à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ plus faibles.

Au-delà des études sur les carottes glaciaires, les analyses isotopiques sur les sédiments lacustres et marins peuvent indiquer les variations climatiques et aussi renseigner sur les variations de salinité et les changements dans le cycle hydrologique (Gonfiantini 1986).

IV – 4.4. Comment le $\delta^{18}\text{O}$ peut-il être utilisé pour identifier les glaciations néoprotérozoïques ?

Durant le Néoprotérozoïque, on assiste à la formation et au dépôt de nombreuses plateformes carbonatées. Du fait que les roches sédimentaires sont des vestiges d'informations sur les événements passés, on y trouve donc les traces de $\delta^{18}\text{O}$ qui y ont été préservées pouvant renseigner la composition isotopique de cette période. Ces valeurs qui y sont préservées permettent donc d'identifier les périodes glaciaires ainsi que les compositions isotopiques d'anciens lacs ou océans néoprotérozoïques si ces valeurs n'ont pas subi un rééquilibrage ultérieur.

Les périodes anciennes de forte chaleur ou bien de glaciations sont identifiables puisque pendant les périodes glaciaires, on assiste à une séquestration préférentielle de l'isotope ^{16}O dans les calottes glaciaires de par leur préférence pour rester dans la vapeur d'eau des nuages à grande altitude (Hoffman et al. 1998). Par bilan de masse (la quantité des isotopes d'oxygène étant conservative), cet enrichissement en ^{16}O des calottes glaciaires induit un enrichissement parallèle en ^{18}O de l'eau de mer et des sédiments marins (foraminifères par exemple). Enfin, par fractionnement thermodynamique, les carbonates précipités à partir de l'eau de mer présentent un $\delta^{18}\text{O}$ plus lourd pour une température plus basse et pour un même $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de mer. Les deux effets vont donc dans le même sens, $\delta^{18}\text{O}$ plus lourds dans les carbonates pour des températures plus faibles. Pour une augmentation des températures, les fractionnements évoluent évidemment ensemble dans un sens contraire.

Au-delà des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sur les carbonates, pour identifier les variations du Néoprotérozoïque d'autres modèles d'interprétation existent, notamment en utilisant les relations de covariances du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. En effet les périodes glaciaires sont caractérisées par des corrélations positives entre les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$, ce qui exprime une relation entre le climat et le cycle du carbone (Kaufman, Knoll et Narbonne 1997). Un autre modèle est d'utiliser ce qu'on appelle la corrélation chiostratigraphique.

Ainsi, sur une même unité stratigraphique datée et retrouvée à différents endroits, il est possible d'identifier les intervalles associés à des glaciations au cours du Néoprotérozoïque

(Kaufman, Knoll et Narbonne 1997). En conclusion, les isotopes du carbone ne sont pas les seuls isotopes pouvant être utilisés pour retracer les climats passés. D'autres isotopes, tels que les isotopes de l'oxygène, peuvent également être utilisés pour reconstituer les anciennes variations climatiques. En combinant l'analyse des isotopes du carbone et de l'oxygène, on peut obtenir une compréhension plus complète des variations climatiques passées (Bowen 2010).

Cependant, comme on a pu le voir dans le contexte géologique et la datation, les sédiments néoprotérozoïques du champ de Bourakèbougou ont sévèrement été affectés par des intrusions de sills doléritiques lors de l'épisode magmatique CAMP, ce qui fait que l'histoire thermique est compliquée et on doit utiliser les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ avec grande précaution en particulier à proximité des sills doléritiques. Des études sur l'impact des intrusions sur l'isotopie initiale des formations ont montré qu'en cas d'intrusion de sills (avec des températures magmatiques de 1000 – 1200°C), le métamorphisme de contact affectait l'isotopie des formations environnantes sur une distance d'environ deux fois l'épaisseur de ladite intrusion.

IV – 4.5. Valeurs isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates du Néoprotérozoïque sur le champ de Bourakèbougou

Afin de déterminer les variations isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ sur le champ de Bourakèbougou, nous avons réalisé des analyses isotopiques sur 327 échantillons. Ces échantillons ont été prélevés sur deux puits clés, Bougou-6 (214 échantillons) et F2 (113 échantillons). F2 est l'un des deux puits stratigraphiques qui ont été réalisés en 2008 au nord du champ de Bourakèbougou (Voir chapitre 3). Ces deux puits sont localisés sur la *Figure 14*.

Les échantillons prélevés correspondent à des zones carbonatées qui ont été minutieusement sélectionnées, puis les échantillons ont été préparés suivant les étapes présentées sur la *Figure 26* avant d'être envoyés à l'université d'Erlangen pour analyses. Les échantillons ont dans un premier temps été broyés en poudre à l'aide d'un broyeur en agate de type SIEBTECHNIK (*Figure 26*) avant d'être reconditionnés dans des piluliers (*Figure 26. D*).

Pour l'échantillonnage sur le puits F2, une mission a été effectuée dans la carothèque d'HYDROMA au Mali. L'objectif au cours de l'échantillonnage était de pouvoir couvrir l'ensemble du Néoprotérozoïque de la région Ouest Africaine. Les détails de cette mission ainsi que le tableau de profondeur des échantillons sont consultables en ANNEXE 2.

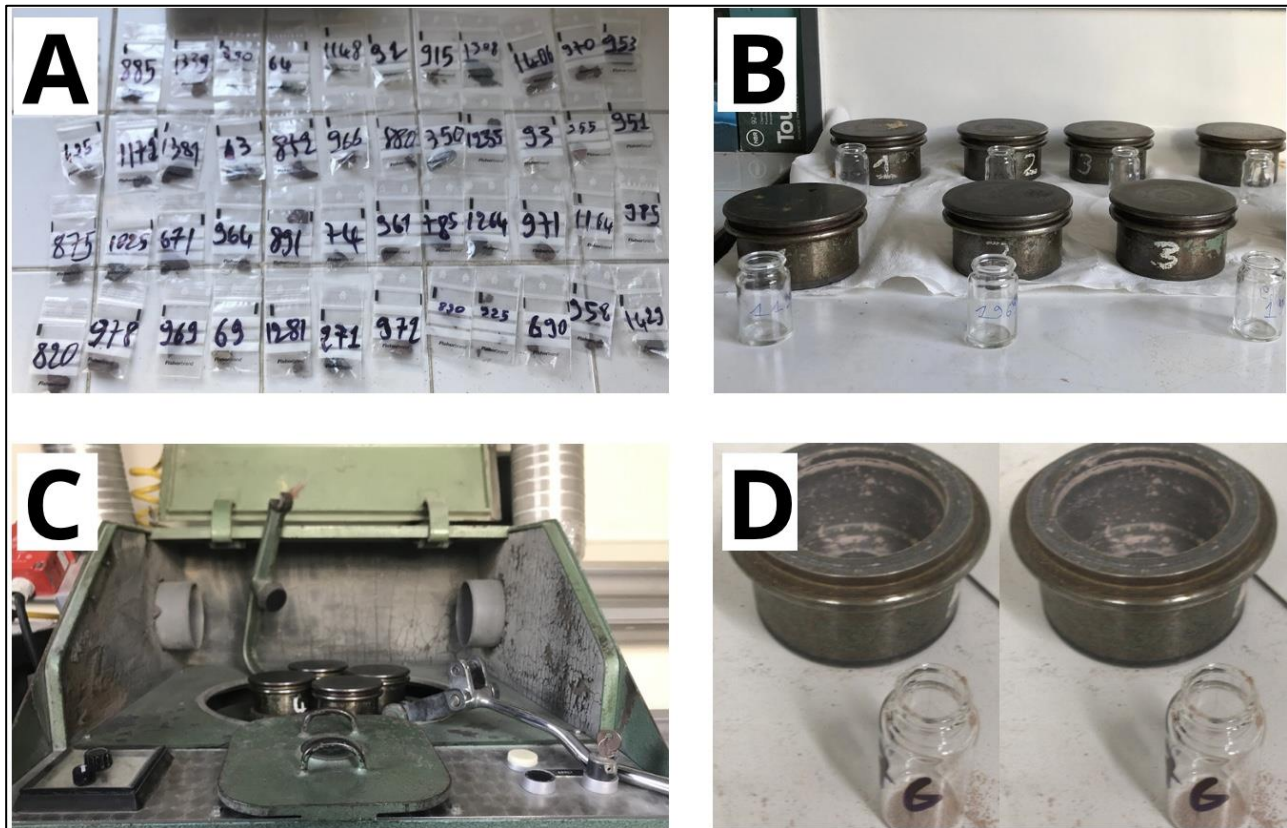


Figure 26 : Etapes de préparation des échantillons pour les analyses isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$.

Les résultats isotopiques obtenus sur les échantillons sélectionnés ont été représentés en fonction de la profondeur sur chacun des deux puits échantillonnés qui à eux-seuls recouvrent l'ensemble du Néoprotérozoïque de la région Ouest africaine. A l'aide des données de calcimétrie (Figure 19) et de Rock-Eval (Figure 20), les résultats d'analyses isotopiques ont été normalisés en fonction de la nature soit dolomitique, soit calcitique des carbonates. Les résultats d'analyses isotopiques sur ces deux puits ont été utilisés afin d'identifier des périodes de glaciation néoprotérozoïques. Toutefois, avant d'effectuer toute interprétation des valeurs $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, nous avons identifié les zones perturbées et les zones non-perturbées par les intrusions afin d'effectuer interprétations en termes de paléoclimat.

IV – 4.6. Identification des zones affectées par les intrusions doléritiques

Afin d'identifier les données isotopiques et donc les profondeurs affectées par les intrusions doléritiques, nous avons replacé sur une même figure les données isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, les profondeurs ainsi que les épaisseurs des sills doléritiques au sein des deux puits (*Figure 27*). Ainsi sur la base du principe que l'effet du métamorphisme de contact induit par les intrusions se propage sur environ deux fois l'épaisseur de l'intrusion, nous avons pu délimiter les profondeurs affectées. Ce qu'on observe, c'est que de par leur épaisseur (environ 30% de l'épaisseur des dépôts au-dessus du socle – sur le forage de Bougou-6), une grande partie, voire la majorité des données sont affectées par les zones de métamorphisme de contact liée aux différentes intrusions. Dû à cet effet thermique on ne peut donc se servir des valeurs obtenues à ces profondeurs à des fins paléo-climatologiques.

De plus, lorsque l'on représente les données isotopique $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ dans les zones où s'observe une influence de l'effet thermique, les données ne montrent pas de trend bien marqué, ni aucune corrélation. Ceci est observable également lorsque l'on calcule les coefficients de corrélation entre les valeurs isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de ces zones (*Figure 28*). Elles montrent toutes des coefficients de corrélation très faibles. En effet, un coefficient de corrélation faible entre les données isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ indique une instabilité géochimique, ce qui signifie que des processus locaux ont eu beaucoup d'effet sur ces isotopes.

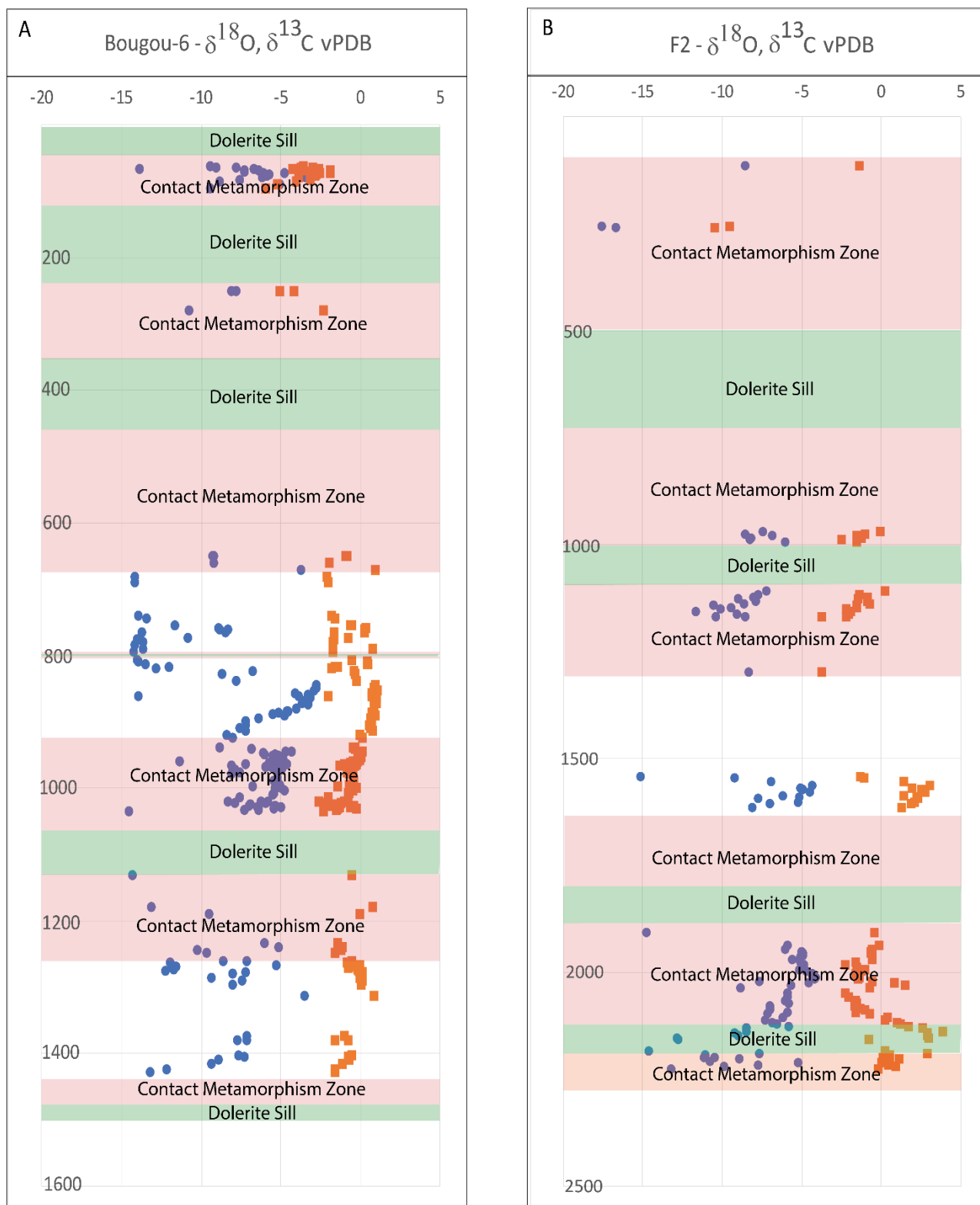


Figure 27 : Profils isotopiques des puits Bougou-6 et F2 montrant les différentes profondeurs affectées par les intrusions doléritiques. Les zones vertes correspondent à l'emplacement des sills, les zones rouges aux différentes profondeurs affectées par les sills et les zones blanches aux zones interprétables en matière de paléoclimat.

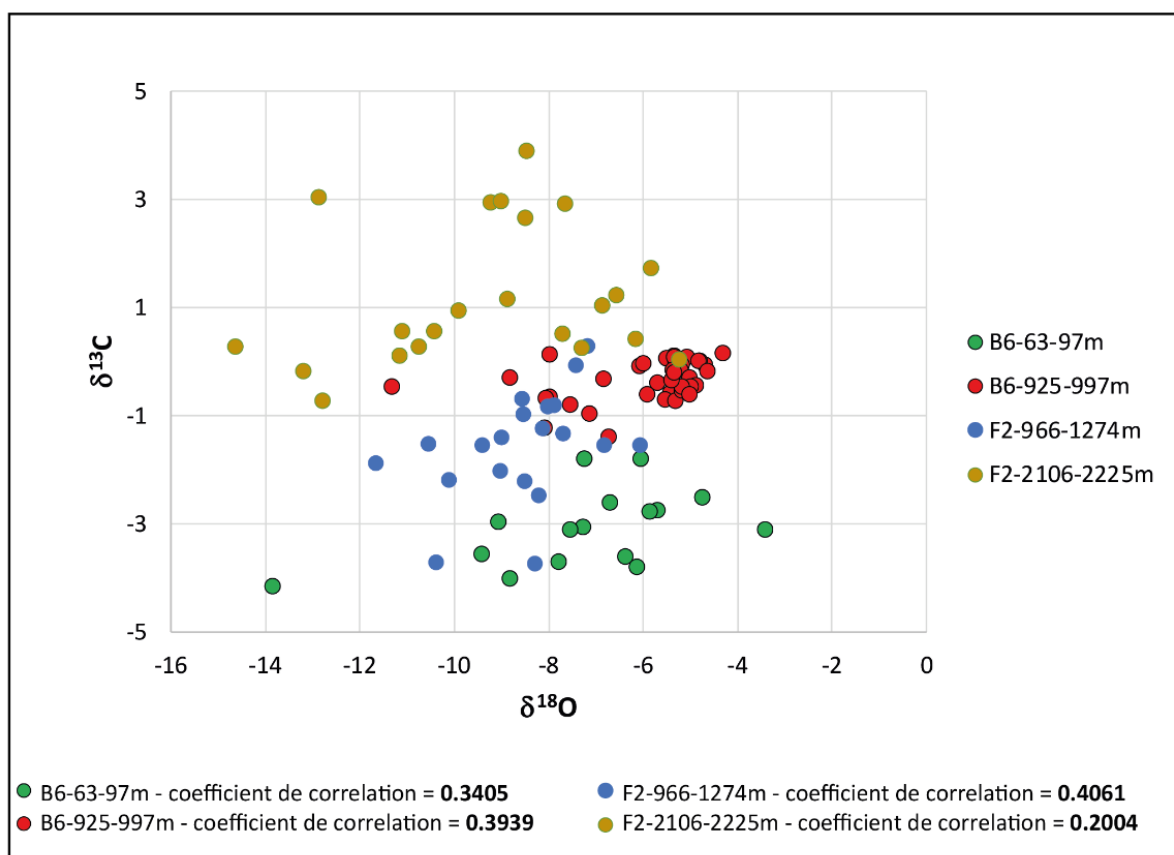


Figure 28 : Corrélation des valeurs isotopiques $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ dans les zones affectées par des sills doléritiques sur Bougou-6 et F2. L'ensemble des zones montrent des corrélations très mauvaises.

IV – 4.7. Identification des données et profondeurs non-affectées par les intrusions doléritiques

Par ailleurs, contrairement aux zones affectées par les intrusions, on observe d'autres zones à l'écart des sills et dans lesquelles nous pouvons effectuer des interprétations sans que ces dernières soient affectées par l'effet thermique. Ces zones correspondent aux zones blanches observables sur la Figure 27. Afin de valider l'absence d'effet thermique sur ces zones, nous avons également effectué une analyse des données à ces profondeurs. Le croisement des valeurs isotopiques $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ de ces zones non affectées par l'effet thermique nous montre des corrélations et des coefficients de corrélation plus élevés (Figure 29). Ceci permet de confirmer une faible influence de l'effet thermique des dolérites dans ces intervalles et nous pourrions donc dans la suite de l'étude nous servir de ces données pour réaliser des interprétations paléoclimatiques.

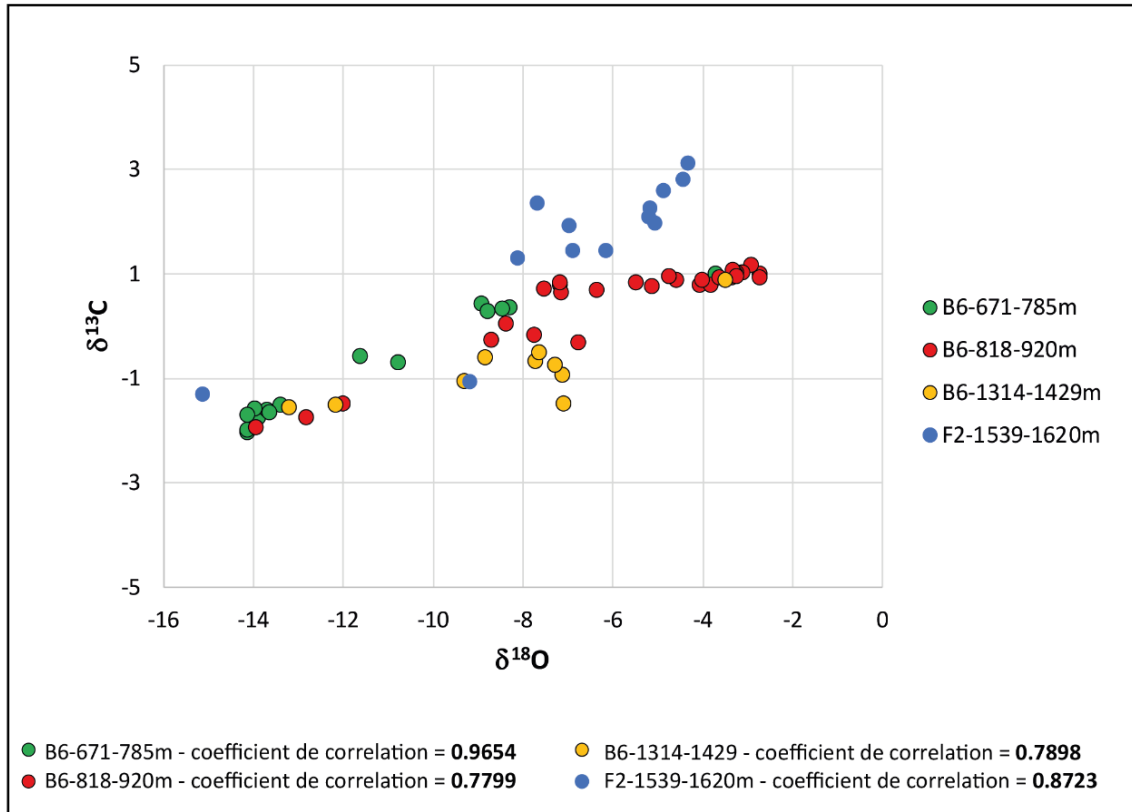


Figure 29 : Corrélation des valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ dans les zones non-affectées par des sills doléritiques, l'ensemble des zones montrent de bonnes corrélations.

IV – 5. Interprétation des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ non affectées par les sills doléritiques

IV – 5.1. Variation paléoclimatique (valeurs $\delta^{18}\text{O}$)

De manière général, lorsque l'on s'intéresse aux variations paléoclimatiques, les données isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ sont connues pour être les traceurs paléoclimatiques par excellence. De ce fait, nous avons dans un premier temps utilisé ces dernières afin de pouvoir caractériser les changements climatiques passés de la séquence de Bourakébougou. En représentant les données $\delta^{18}\text{O}$ des zones non affectées par les sills, on arrive à déterminer les périodes froides et chaudes dans les deux puits Bougou-6 et F2 (Figure 30). Comme on peut le voir sur la Figure 30. A, les données nous montrent deux périodes de refroidissement (potentielle période de glaciation) et deux périodes de réchauffement sur le puits Bougou-6. Quant au puits F2, on observe une période de refroidissement entre 1614 et 1550 m puis une période de réchauffement entre 1550 et 1539 m (Figure 30. B). Cependant, pour investiguer en détail ces variations climatiques nous nous sommes servi également des données isotopiques $\delta^{13}\text{C}$.

Sachant que l'oxygène et le carbone sont indépendants, la corrélation des deux types de données permet de fournir des informations plus riches sur les variations climatiques et environnementales.

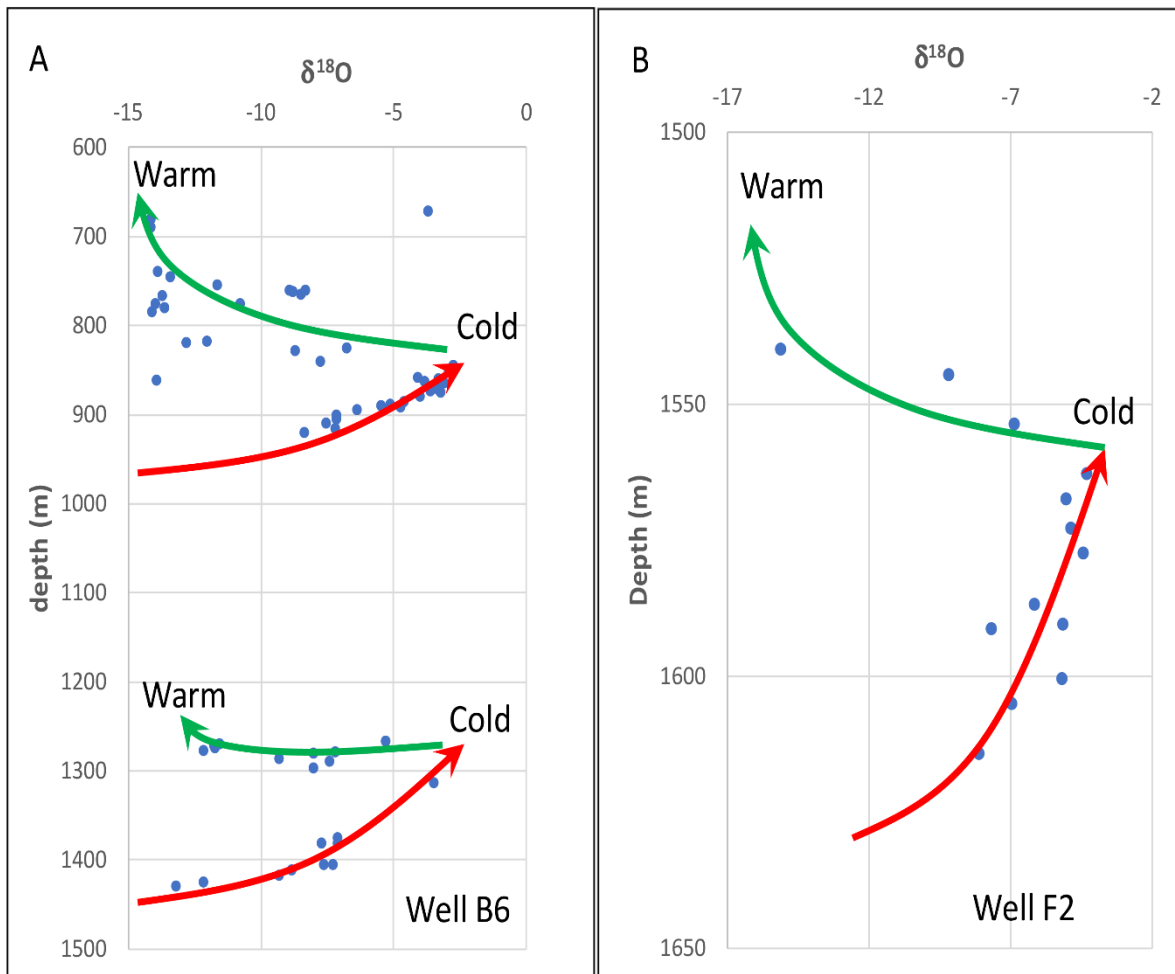


Figure 30 : Interprétation des valeurs isotopiques $\delta^{18}O$ non affectées par les sills ; A) sur Bougou-6, B) sur F2.

IV – 5.2. Variation du $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ sur le puits Bougou-6 :

Aux profondeurs où les données isotopiques n'ont pas été affectées par l'intrusion des sills doléritiques, on distingue trois intervalles sur le puits Bougou-6. Le premier intervalle se situe entre 680 et 725m (Figure 31. A), le deuxième intervalle entre 807 et 925m (Figure 31. B), et le troisième et dernier intervalle entre 1314 et 1429 m (Figure 31. C).

Entre 680 et 785 m :

Lorsqu'on analyse le premier intervalle situé entre 680 à 785m (*Figure 31 A*), on observe que cet intervalle est caractérisé principalement par des grès carbonatés riches en fer (*Figure 31. A*). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ varient respectivement entre -14.19‰ et -3.92‰ ($\delta^{18}\text{O}$) puis entre -2.06 ‰ et 0.98 ($\delta^{13}\text{C}$). Dans l'intervalle, la présence de faibles valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et de valeurs extrêmement négatives de $\delta^{18}\text{O}$ suggèrent la présence de conditions interglaciaires, indiquant un climat chaud et un haut niveau marin. Cela se confirme par les données isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ puisque les valeurs observées indiquent également une augmentation de la production biologique (période de chaleur propice à la photosynthèse et consommation préférentielle du ^{12}C induisant une diminution du ratio $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), ce qui se traduit par la présence $\delta^{13}\text{C}$ négatives.

En effet, lorsqu'on examine en détail les données de la base au sommet, on observe tout d'abord une période d'instabilité (probablement liée à la fonte des glaciers) avant d'atteindre un maximum interglaciaire vers 740 m continuant jusqu'à 680m.

En termes de variation eustatique, on peut dire que la base de l'intervalle correspond à un haut niveau marin potentiellement lié à la fonte d'anciens glaciers. Cet environnement de haut niveau marin se confirme par la présence de grès riches en fer (BIF) connus pour se déposer dans les environnements marins profonds.

En conclusion, ces évolutions se voient tant dans les valeurs isotopiques que dans les analyses de faciès, En effet cet intervalle de profondeur montre la présence d'une période interglaciaire.

Entre 800 et 920 m :

Dans le deuxième intervalle de profondeur situé entre 807 et 914 m (*Figure 31. B*), les valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ varient respectivement entre -13.94‰ et -2.72‰ ($\delta^{18}\text{O}$) et entre -1.51‰ et 1.15 ($\delta^{13}\text{C}$). A travers l'étude des faciès, cet intervalle de profondeur correspond à des carbonates stromatolitiques. D'une manière générale, on observe que l'on a les valeurs isotopiques les plus positives à la base et des valeurs de plus en plus négatives vers le sommet.

Cette partie inférieure matérialisée par des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ montrant une excursion positive suggère la présence d'une période plus froide ou glaciaire. Toujours dans la partie inférieure de l'intervalle, on observe vers 860m une déflexion abrupte des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ avec les valeurs isotopiques de l'oxygène atteignant -15‰. Cette excursion négative des valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ peut-être interpréter comme un changement de température brusque et global matérialisant un réchauffement qui précède l'arrivée d'une période interglaciaire plus longue. Enfin dans la partie supérieure de l'intervalle (vers 840m), on observe une inversion des tendances et une excursion positive matérialisant une transition et le début d'une période interglaciaire.

De plus, lorsque l'on corrèle ces données isotopiques avec la datation du carbonate 2 situé à 890 m, on constate que l'échantillon daté à 620 +/- 100 Ma attribué à la glaciation Marinoenne correspond bien à une période glaciaire.

En conclusion, cet intervalle nous permet d'observer la transition d'une période glaciaire vers une période interglaciaire plus chaude. De plus, elle nous permet de confirmer que l'échantillons Carbonate 2 datée à environ 620 Ma, correspond bien à une période glaciaire.

Entre 1300 et 1440 m :

Dans l'intervalle de profondeur situé entre 1440 et 1300 m (*Figure 31. C*), les valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ varient respectivement entre -13.18‰ et -3.47‰ ($\delta^{18}\text{O}$) et entre -1.58‰ et 0.87 ($\delta^{13}\text{C}$). Dans cet intervalle caractérisé par des grès carbonatés apparentés à des BIFs, les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ montrent une tendance globalement négative avec un alourdissement relatif avec le temps. Dans cet intervalle de profondeur, on observe une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ matérialisant une transition d'une période plus chaude vers des périodes de plus en plus froides. Les valeurs isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ restent à des valeurs relativement lourdes et proches de 0‰.

En termes de variation eustatique, on observe d'abord à la base une période correspondant à un haut niveau marin qui de plus en plus diminue vers un bas niveau marin très probablement dû à l'augmentation du volume des glaces en phase avec les valeurs $\delta^{18}\text{O}$.

Ainsi dans cet intervalle de profondeur, on observe d'abord une période chaude matérialisant un niveau élevé du niveau de la mer avant une transition vers des périodes glaciaires et en conséquent une diminution du niveau de la mer. A ces profondeurs, l'analyse des faciès ont montré la présence d'un second type de grès riche en fer. En effet ces grès riches en fer se seraient formés grâce à la composition de l'atmosphère (très pauvre en oxygène) et à la présence de conditions anoxiques sous les glaciers.

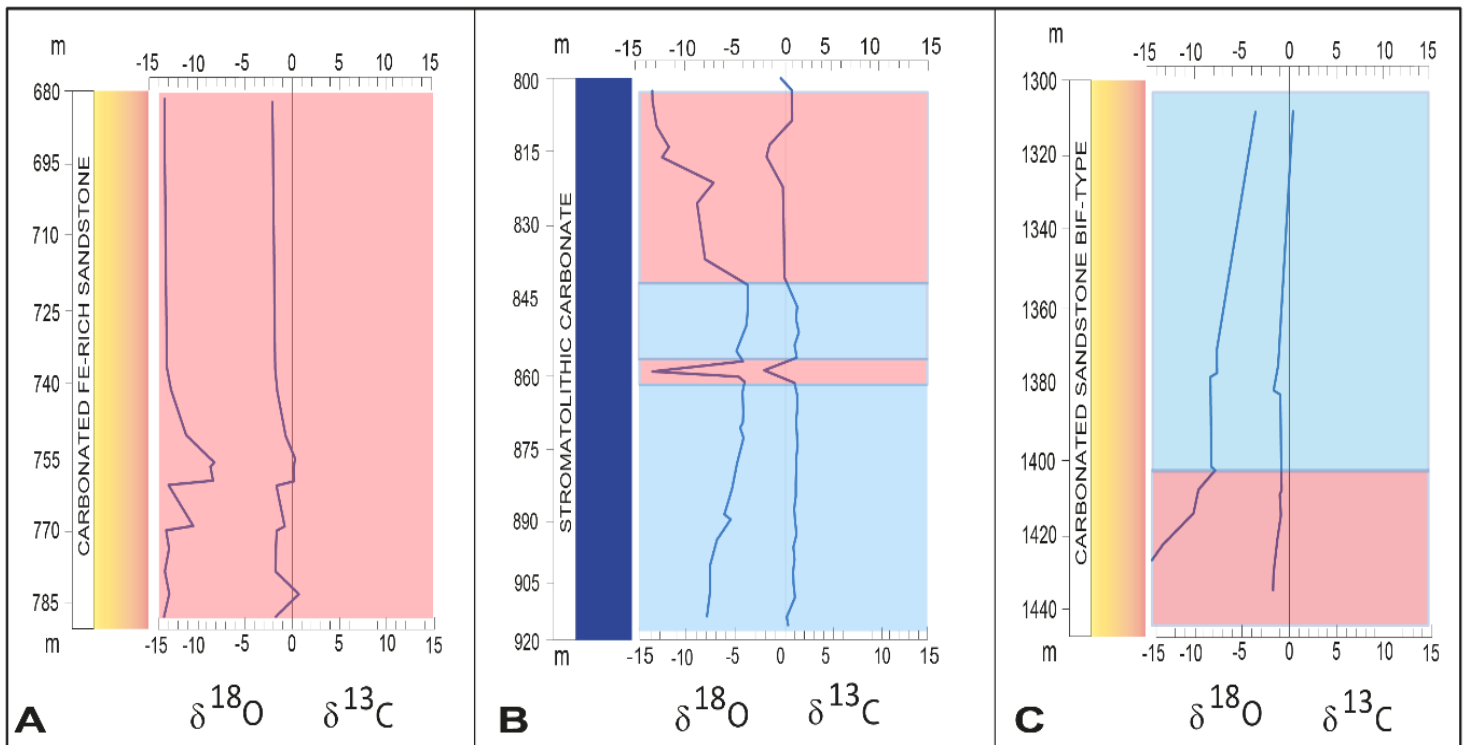


Figure 31 : A) Profils isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sur les zones non-affectées par les intrusions doléritiques du puits Bougou-6, A) Entre 680 et 800m, B) Entre 800 et 920m, C) Entre 1300 et 1440m. Les zones bleues correspondent aux périodes de refroidissement-glaciation et les zones rouges aux périodes de réchauffement.

IV – 5.3. Sur le puits F2 situé au nord

Entre 1614 et 1539 m :

D'une manière générale, dans cet intervalle de profondeur caractérisé par des faciès carbonatés stromatolitiques (Figure 32), les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ varient respectivement entre -15.12‰ et -4.43‰ ($\delta^{18}\text{O}$) et entre -1.32 ‰ et 2.59 ($\delta^{13}\text{C}$). Comme on peut le voir sur la Figure 32, de la base au sommet de l'intervalle on observe que les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$

montrent un appauvrissement général en isotope ^{18}O et ^{13}C . La diminution des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ suggère une augmentation de la production primaire et la diminution des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ une évolution vers des périodes climatiques plus chaudes.

De ce fait, la partie inférieure, notamment entre 1614 et 1554 m, montrant un enrichissement en isotope lourd peut être interprétée comme une période froide et la partie supérieure entre 1554 et 1539 m comme une période de réchauffement.

En conclusion, cet intervalle matérialise une évolution d'une période glaciaire où on observe une productivité primaire potentiellement faible liée à un environnement glaciaire vers une période interglaciaire plus chaude où on assiste à une activité primaire accrue liée au retour de conditions chaudes et une plus grande disponibilité des nutriments.

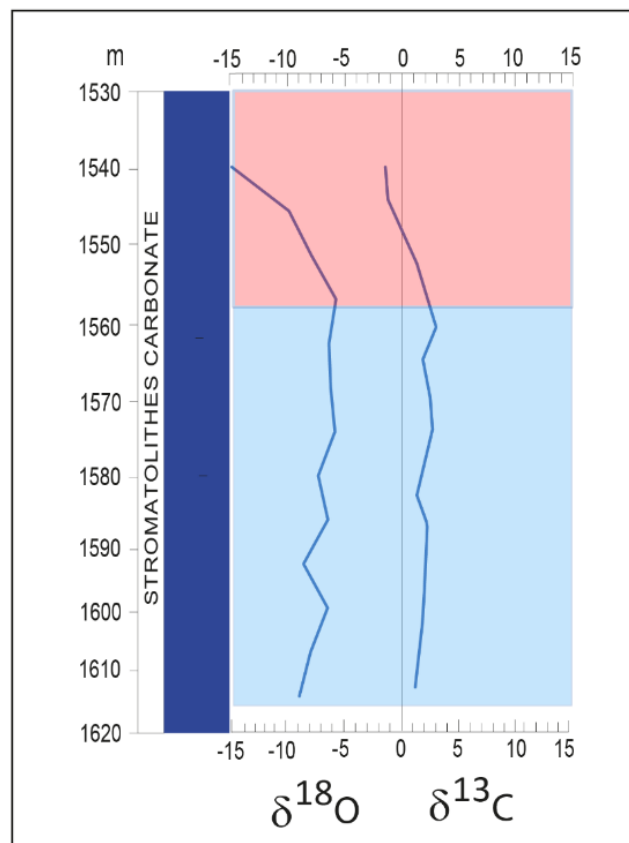


Figure 32 : Profils isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sur les zones non-affectées par les intrusions doléritiques, Entre 1539 et 1620m sur F2. Les zones bleues correspondent au période de refroidissement-glaciation et les zones rouges aux périodes de réchauffement.

IV – 6. Discussion :

IV – 6.1. Peut-on identifier les glaciations du Néoprotérozoïque ?

Comme on l'a vu avec les datations, l'événement magmatique triasique notamment les intrusions doléritiques, a affecté sévèrement les résultats de datation. C'est aussi le cas pour les données isotopiques comme on a pu le voir précédemment. Cependant, dans les zones où l'influence des sills n'a pas été observée, nous avons pu faire des interprétations paléoclimatiques des valeurs isotopiques de ces intervalles. Globalement, on observe que les données montrent des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ négatives dans l'ensemble des intervalles avec par endroits de fortes excursions positives matérialisant des glaciations.

Parmi les zones non-affectées étudiées, il existe deux intervalles sur Bougou-6 qui matérialisent la présence de période glaciaire et une période sur le puits F2. Sachant que le Néoprotérozoïque est une période qui a été affectée par plusieurs glaciations dont les plus emblématiques sont la glaciation Sturtienne et Marinoenne, nous avons tenté de déterminer lesquelles de ces glaciations néoprotérozoïques nous observons sur la zone d'étude.

En combinant les données isotopiques, l'âge obtenue à 890 m (620 ± 100) et la corrélation des deux puits recoupant l'ensemble du Néoprotérozoïque et sachant que les deux grandes glaciations ont eu lieu respectivement vers 710 ± 20 Ma (Sturtien) et vers — 635 Ma (Marinoan), il est à ce stade difficilement possible de lier précisément les glaciations observées sur Bourakébougou à l'une des deux grandes glaciations.

Cependant, pour trancher entre les deux glaciations, on pourrait utiliser l'isotopie du strontium. En effet des études ont montré que l'isotopie du strontium monte linéairement entre 900 et 500 millions car on fragmente le supercontinent Rodinia (Halverson et al. 2005). Avec cette fragmentation, on assiste à un apport de strontium radiogénique de plus en plus important.

Donc les valeurs isotopiques du strontium pour la glaciation Sturtienne (plus ancienne) sont statistiquement différentes de celle du Marinoan (plus récente). Ces analyses isotopiques du strontium ajoutées à de nouvelles datations plus précises permettront d'identifier les glaciations.

IV – 6.2. Cycles glaciaires et variations eustatiques sur l'ensemble du Néoprotérozoïque foré au Mali

Durant la période néoprotérozoïque, l'argument principal des études paléo-environnementales et paléoclimatiques pour attester la présence de glaciation est principalement basé sur la lithologie et les faciès. De ce fait, la séquence glaciaire typique du Néoprotérozoïque se caractérise par la succession de dépôts de diamictites suivis directement par des cap carbonates. Cette transition entre le dépôt glaciaire et le dépôt interglaciaire est connue pour être une transition très nette, sans lacune temporelle (Effet de seuil, Snowball Earth).

Ceci correspond parfaitement à ce que l'on observe dans la séquence globale Néoprotérozoïque de la zone d'étude, avec la succession de dépôts diamictitiques suivis de cap carbonates lorsque l'on extrait les énormes sills doléritiques (*Figure 33*).

D'un point de vue isotopique, les valeurs standards des carbonates au néoprotérozoïque en $\delta^{13}\text{C}$ se situent autour de 0‰, et en $\delta^{18}\text{O}$ entre -5 et -8‰. On caractérise souvent les glaciations par la présence de valeurs $\delta^{13}\text{C}$ qui varient entre -5‰ et +5‰ aux abords des diamictites (Halverson et al. 2005) ou par la présence de valeurs $\delta^{18}\text{O}$ plus positives que -5‰. Les fortes valeurs très négatives en $\delta^{18}\text{O}$, notamment celles situées entre -10 et -15, peuvent être interprétées comme des signatures d'un apport en eau douce, car pour atteindre ces valeurs, il faut une source riche en $\delta^{16}\text{O}$. Ainsi, les faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}$, notamment celles inférieures à la valeur standard de -5 jusqu'à des valeurs positives, peuvent être interprétées comme des signatures montrant des périodes froides.

Sur cette base, on pourrait interpréter les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ très négatives comme reflétant la déglaciation du Snowball Earth, et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ moins négatives et au-dessus du standard comme les périodes plus froides.

Dans la zone d'étude, notamment sur le puits Bougou-6 (*Figure 33*), dans les zones où nous sommes à l'écart des zones de métamorphisme de contact induit par les sills, le $\delta^{13}\text{C}$ montre en effet des valeurs standard de carbonates avec des valeurs aux alentours de $0 \pm 3\%$. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ sur Bourakebougou ne caractérisent donc pas des valeurs très négatives. Cela reste dans les standards néoprotérozoïques montrés par Halverson et al. (2005).

En revanche, ce que l'on observe très bien, c'est qu'il y a une belle logique au niveau des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ qui se lient très bien avec les périodes de gel et de fonte des glaces, et se mettent en regard avec les périodes glaciaires et les périodes de dégel (*Figure 33*).

Toutefois, il est important de noter que l'utilisation simple des valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$, présente tout de même des limites liées à sa sensibilité aux variations thermiques et aux effets diagenétiques. Ainsi avec les énormes sills doléritiques qui ont affecté l'ensemble de la série, et bien que nous ayons effectuée un Cut-off confirmé par les croisements $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ ainsi que les coefficients de corrélation élevés entre ces derniers (*Figure 29*), on n'exclura pas totalement la possibilité que des événements aient pu affectés les données isotopiques. De plus, les corrélations que nous observons entre les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont pour certains auteurs strictement liées à un effet diagenétique (Derry 2010) mais pour d'autres l'argument primordial afin de pouvoir interpréter les données (Shields et al. 2007; Porter, Knoll et Affaton 2004). Toutefois, comme précédemment évoqué, on observe tout de même une belle logique entre les valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et les périodes de gel et de fonte des glaces matérialisées par les alternances de dépôts typiques glaciaires et post-glaciaires (*Figure 33*).

Cependant et de manière indépendante, au niveau des carbonates situés à 890 mètres et où une datation a été effectuée, on observe qu'ils correspondent à une période où les valeurs isotopiques matérialisent des périodes froides. Cela nous renvoie à la question de savoir si ces carbonates ne correspondraient pas à des carbonates sous-glaciaires qui se seraient formés lors de la formation des BIFs sous-glaciaires dont nous avons discuté précédemment.

Au vu des différentes observations, notamment l'analyse des faciès et les résultats d'analyses isotopiques, nous pouvons ainsi proposer pour la zone du Mali un modèle d'environnement de dépôt comme suit (*Figure 34*). Les différentes séquences carbonatées riches en stromatolites, correspondraient à des périodes de milieux marins peu profonds, et les dépôts de diamictites glacio-marins à un environnement marin où la tranche d'eau est plus importante. Durant cette période, on assisterait également à la formation des BIFs de type classique (BIF Type-1) connus pour se former dans des contextes environnementaux de haut niveau marin. En effet, durant le Néoprotérozoïque, les dépôts de diamictites sont toujours liés au dépôt de roches riches en fer (Halverson et al. 2005).

Cependant, pour les périodes les plus froides, il existait probablement une calotte de glace recouvrant toute la zone d'étude, et donc par cette période très froide, un niveau de mer assez bas. Probablement, se serait pendant ces périodes froides que se seraient formés des carbonates sous-glaciaires ainsi que les BIFs de Type-2 dans des conditions anoxiques liées à l'épaisseur des calottes glaciaires (*Figure 34*).

Cette hypothèse de formation des roches riches en fer sous-glaciaires a également été proposée par Kirschvink (1992), reprise dans Hoffman et al. (1998) et les carbonates sous-glaciaires par Hood et al. (2022) et Lipar et al. (2021).

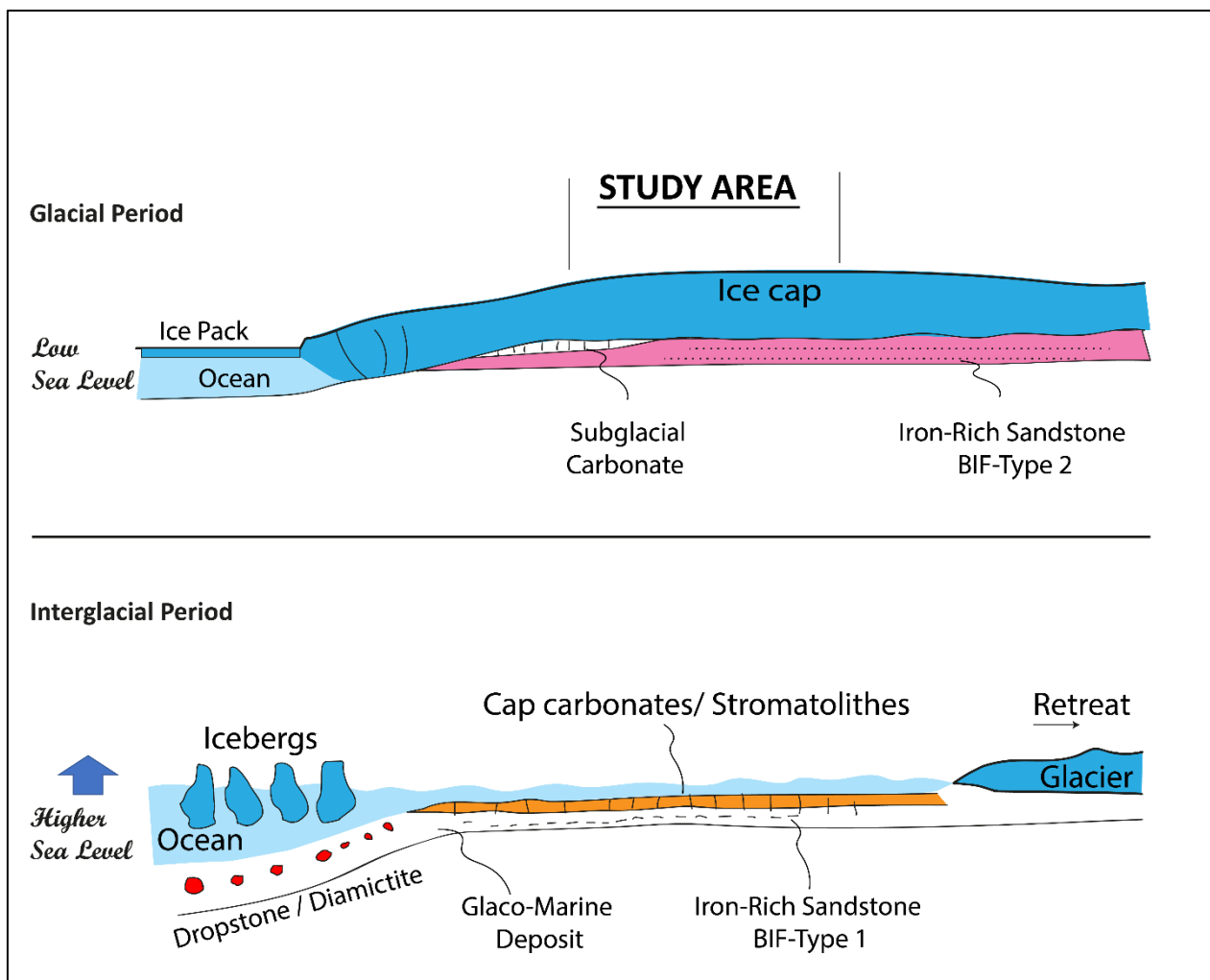


Figure 34 : Modèle d'environnement de dépôt de la zone du Mali (Bourakèbou) au cours du Néoprotérozoïque.

IV – 6.3. Corrélation régionale des cap carbonates (comparaison avec les données de la Walidiala vallée) :

Des cap carbonates ont été observés à l'ouest de la zone d'étude, notamment vers la frontière sénégal-malienne (Walidiala vallée) (Figure 35). Dans cette vallée des analyses isotopiques ont été effectuées sur des cap carbonates affleurant à la surface et des delta ^{13}C et ^{18}O négatifs ont été mesurés (Shields et al. 2007).

Sur le champ de Bourakèbou, bien que l'intrusion des sills doléritiques ont affecté la signature des valeurs isotopiques au sein des cap carbonates (carbonates du réservoir principal), nous avons tout de même essayé de faire des comparaisons avec les résultats

obtenus sur ce site se trouvant d'un point de vue global dans le même contexte géologique pour essayer de mieux comprendre l'influence des intrusions.

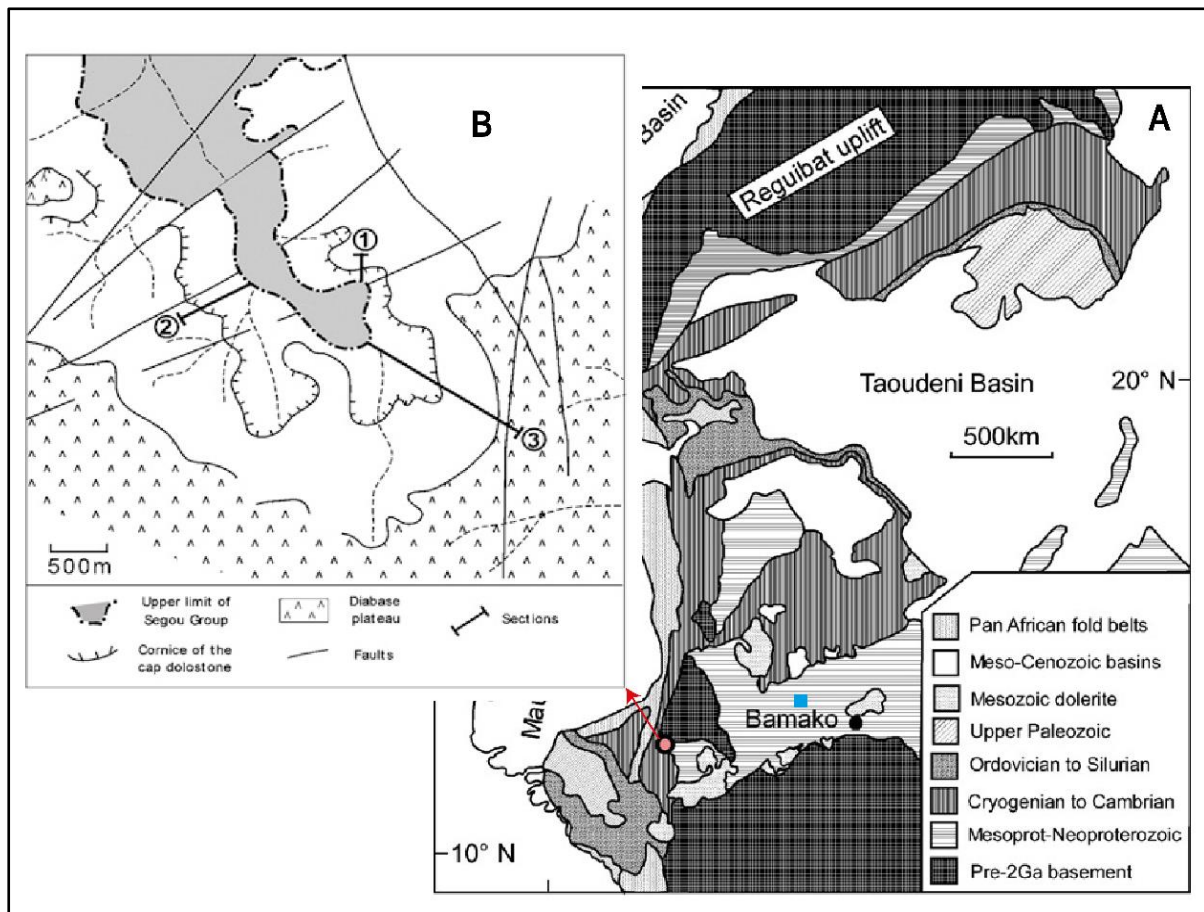


Figure 35 : A) Carte de localisation de la zone d'étude et de la vallée Walidiala, B) carte géologique locale de la Walidiala vallée avec la position des différentes sections, modifié d'après Shields et al. (2007).

En effet, dans la zone Walidiala, trois sections stratigraphiques ont été effectuées de part et d'autre de l'axe principal de la vallée (Figure 35). Dans deux de ces sections notamment la 2 et la 3, des analyses ont été effectuées et on constate que la section 2 identifiée par NSF5-22-89 n'est pas affectée par les roches basaltiques (diabases) contrairement à la section 3 (NSF5-23-89) qui elle est affectée par des intrusions (Figure 35).

En représentant les données isotopiques issues des cap carbonates de ces deux sections ainsi que ceux des cap carbonates de Bourakébougou (Figure 36), nous observons que les données de la section 3 qui se trouvent affectées par des diabases sont celles qui forment un beau cluster avec les cap carbonates de Bourakébougou (Figure 36).

Cela permet donc de montrer un point commun entre ces cap carbonates. Par ailleurs, ces résultats semblent montrer également que les intrusions auraient donc des effets similaires sur les valeurs isotopiques au sein des cap carbonates.

En observant les données de la Walidiala, les intrusions de diabases ont tendance à causer un enrichissement en isotope lourd pour ce qui est du $\delta^{13}\text{C}$ et du $\delta^{18}\text{O}$. En effet pour ce qui est des cap carbonates non affectés par les diabases de la Walidiala, on observe que les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ varient entre -5 et -2.5 ‰ et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ entre -7 et -6‰. D'autre part, pour ce qui est des cap carbonates affectés par les diabases, les valeurs isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ varient entre -4‰ et -2‰ et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ entre -4‰ et -8‰.

Dans les caps carbonates de Bourakébougou, on observe les mêmes effets sur le $\delta^{18}\text{O}$, c'est-à-dire un enrichissement en isotope lourd à l'aplomb de la dolérite situé à 200 m de profondeur (*Figure 27*). Mais pour le $\delta^{13}\text{C}$, on observe l'effet inverse.

Cependant, l'interprétation de ces variations peut dépendre de nombreux autres facteurs géochimiques et géologiques.

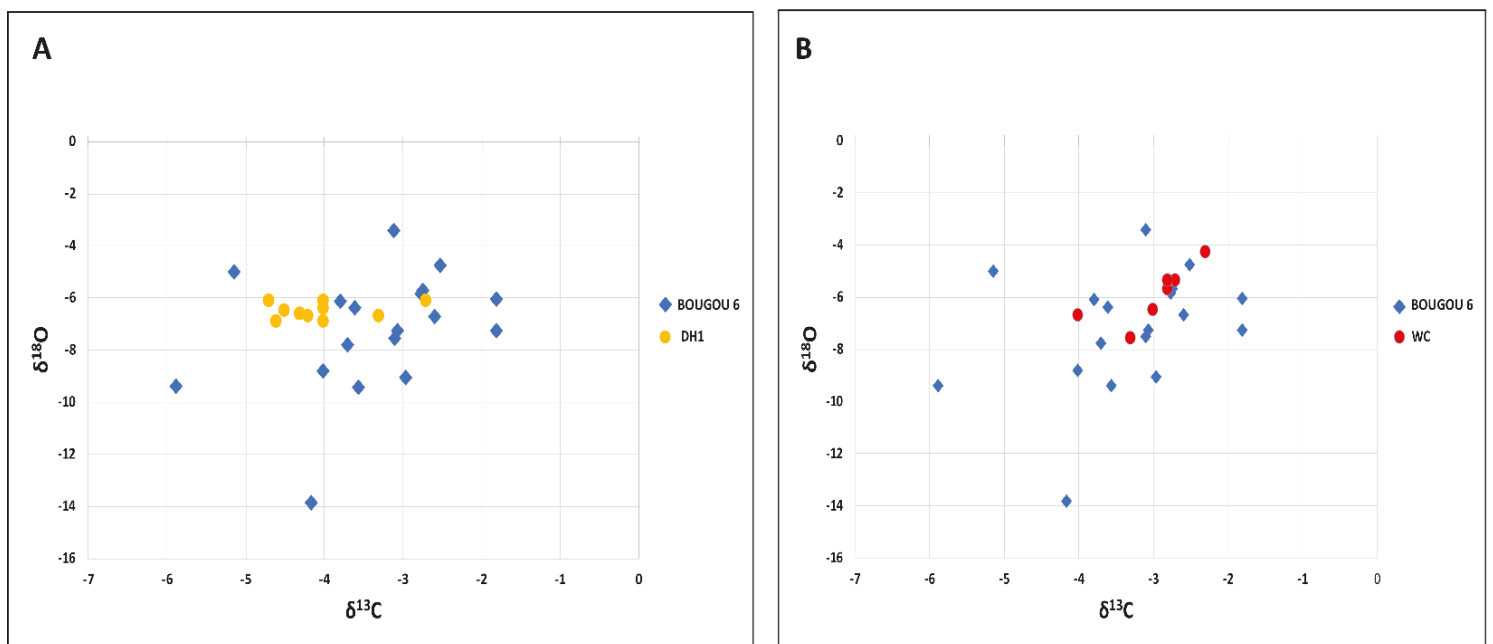


Figure 36 : A) Comparaison des résultats d'analyse isotopiques ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$) entre les échantillons issus de Bougou 6 (Bourakébougou - Mali) et de la vallée Walidiala (Sénégal-Guinée) - Échantillons DH1-NSF5-22-89, B) Comparaison des résultats d'analyse isotopique ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$) entre les échantillons issus de Bougou 6 (Bourakébougou - Mali) et de la vallée Walidiala (Sénégal-Guinée) - Échantillons WC NSF5-23-89, b. Shields et al. (2007).

CHAPITRE V : Caractérisation des roches réservoirs et couvertures du champ de Bourakèbougou.

Ce chapitre présente les travaux de caractérisation des réservoirs et des couvertures d'H₂ du champ de Bourakèbougou. Il permet de comprendre la dynamique d'un système de réservoir d'hydrogène ainsi que les processus de piégeage de ce dernier. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties correspondant à deux projets d'article. Le premier article sur les réservoirs a été accepté et publié dans le journal scientifique *Nature Scientific Reports* et le deuxième article traitant les aspects couvertures et système de piégeage de l'H₂ dans le journal *International Journal of Hydrogen Energy*.

V – 1. Article 1

Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali

Omar Maiga^{1*}, Eric Deville¹, Jérôme Laval¹, Alain Prinzhofer², Aliou Boubacar Diallo³

¹IFPEN, IFP-School, Rueil-Malmaison, France

²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil

³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada

<https://doi.org/10.1038/s41598-023-38977-y> - [Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali | Scientific Reports \(nature.com\)](#)

ABSTRACT

In today's race to find ways to produce cheap and green hydrogen, the natural hydrogen wells in Bourakebougou offer a promising solution and are a good example of how H₂ can be produced in the natural environment. Not only has one well been successfully exploited to generate electricity for the local village, but twenty-four other exploratory boreholes have also demonstrated the presence of natural H₂ in the surrounding area. The Bourakebougou H₂ field offers a unique opportunity for geoscientists to determine the key characteristics of natural hydrogen reservoirs. This paper presents the coring, logging, and geochemistry studies that were performed to better characterize the nature of the Bourakebougou H₂-bearing reservoirs. The shallowest main reservoir, in which there is the highest content of H₂, is made of dolomitic carbonate (Neoproterozoic cap carbonate). These carbonates are largely karstified and show a high degree of heterogeneity in porosity (0.21-14.32%). Based on the analysis of the drilling imagery of the carbonated reservoirs, the accumulation of hydrogen occurs in the karst (void) representing a secondary porosity in the rock matrix. Other reservoirs, especially the deepest ones, are porous sandstone rocks with much more homogeneous porosities (4.52-6.37%) compared to the massive carbonates. For the wells analysed, the neutron tool reacted in a specific way when there is the presence of hydrogen. Hence, it stands out as being the primary tool to detect the presence of natural hydrogen beyond simple gas logging. When comparing a H₂ reservoir system to classical oil and gas reservoir systems, the results show that the hydrogen reservoir is a dynamic system that is progressively recharged in H₂-rich gas at the production timescale.

Introduction

Over the past decade, natural hydrogen exploration has increased significantly on all continents [5,10,13,17,19,24,28,29,34,35]. The Bourakebougou field is the most advanced case with the most significant data available [28]. In production since 2012 to supply electricity to the village of Bourakebougou, the site is an emblematic example of an accumulation of natural hydrogen in an intracratonic continental context. It has therefore become important to use this case study to better understand what a natural hydrogen reservoir system is and to provide guidelines for further exploration. The Bourakebougou natural hydrogen in Mali was discovered during a water drilling operation in 1987. Since then, 24 other boreholes drilled by Hydroma (most of them at shallow depths) have discovered H₂ accumulations as shallow as 100 m in several carbonate reservoirs covered by dolerite sills [28]. One of the 25 boreholes reached the basement and other deeper reservoirs have been identified within the Neoproterozoic sedimentary cover [28]. Gas Chromatography analysis of the gas phase in the shallower main reservoir has shown that the gas is mainly composed of natural H₂ (98%) associated with nitrogen and methane (1% each). Gas logging has also shown a very high H₂/CH₄ ratio with generally higher values in the upper part of each individual reservoir [28]. The noble gases associated with this H₂-rich gas have crustal signatures [17,28]. Old cratons and regions with iron-rich formations, especially the Neoproterozoic formations, are potentially prone for natural hydrogen generation [13,20,24]. In the case of the Bourakebougou field, Briere & Jerzykiewicz [6] discussed 7 theories of H₂ generation, but oxidation of Fe^{II}-rich rocks associated to water reduction is assumed to be the main origin of H₂. Today, whereas the presence of natural H₂ appears to be increasingly common in the form of surface seepages, in particular on the continents but also in different geological contexts such as hydrothermal systems in mid-oceanic ridges [7,22,23,33] and ophiolites [1,8–10,26], we still do not know exactly what a natural hydrogen reservoir is and whether it can be compared with classical oil and gas reservoirs. The question that remains is what are the typical geological characteristics of an exploitable H₂ reservoir? The objective of this study is to try to fill this knowledge gap. To do so, a detailed characterization of the H₂-bearing reservoirs, using geological, mineralogical, and logging data was performed. This allowed us to better define the reservoirs' properties, to better understand the accumulation process of H₂ in the reservoirs, and to know what is the most efficient tool to characterize the presence of hydrogen, apart from a simple gas logging. The results obtained can be used as a

reference to search for similar sites worldwide and to potentially identify target reservoirs for future productions.

Geological context

The study area of the Bourakebougou field, is in the southern part of the Taoudeni Mega-Basin, in Mali (**Figure 1a**). The formations found in this area cover a rather long time period, from the Archean to the Quaternary. The oldest formations, notably those corresponding to the basement (**Figure 1a and b**), are located to the south of the study area and are part of the so-called Leo-Man Ridge. These formations are mainly composed of plutonic, volcano-sedimentary and sedimentary (Birimian) rocks surrounded by a series of magmatic rocks that were affected by the Eburnean orogeny which took place between 2.2 and 2.0 Ga [3]. The basement rocks are essentially composed of granite, granodiorite, diorite, syenite and aplite. Above these basement formations lie unconformable sedimentary formations of Neoproterozoic age, characterized by sandstone-pelitic formations, carbonates and diamictites. Dolerite intrusions crosscut both the basement and the Neoproterozoic sediments forming mega-sills in the studied area (**Figure 1a and b**). The Neoproterozoic sedimentary formations in the region are divided into two main Groups: The Bakoye Group in the North and the Souroukoto Group in the South. A sub-group can be distinguished within the Souroukoto Group: The Sotuba sub-group, known in the region for its richness in glauconite (**Figure 1a**). The Bakoye Group has been characterized by Deynoux et al. [11], Rossi et al. [30] and Shields et al. [31] as deposits controlled by glacial episodes. It includes essentially sandstone, diamictites and cap dolostone [11,30,31]. The Souroukoto Group and its sub-groups (**Figure 1a, Figure 2**) are mainly characterized by quartzites, sandstones with glauconite (fine and coarse to heterogranular), showing oblique stratifications at their base. Dolomites and diamictites resulting from Sturtian to Marinoan glacial episodes are also present. All the formations are intruded by doleritic sills attributed to the Triassic-Jurassic period (contemporary with the development of the Central Atlantic Magmatic Province), but this remains to be confirmed. Paleozoic ages are also possible.

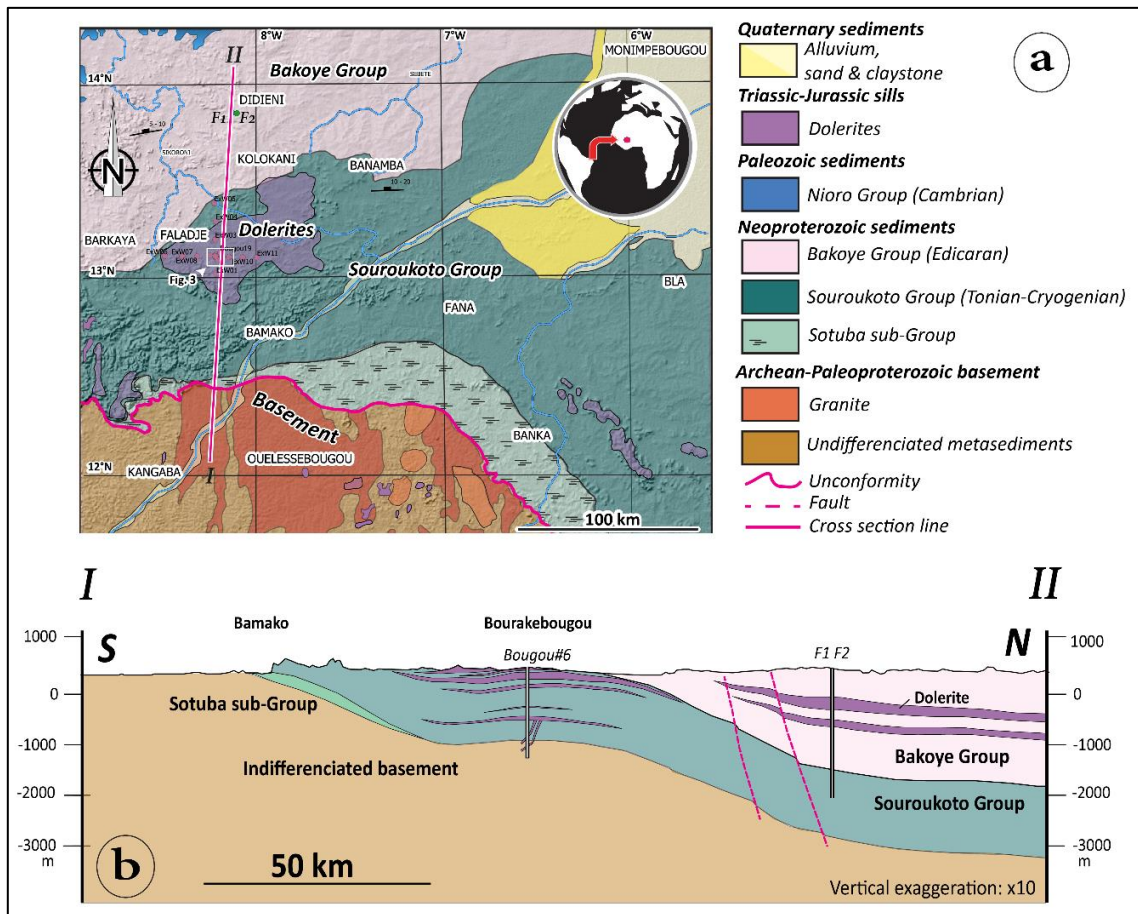


Figure 1: (a) Geological map of the study area designed and modified from the Global Geological Map of Mali (1/1 500 000), DNGM [4], (b) Synthetic and simplified structural section of the study made according to the cross section line in Figure 1(a). The maps were generated using Adobe illustrator CS6 (Version 16.0.0, <https://www.adobe.com/>).

On the simplified structural section of the area (Figure 1b), a flexure of the basin with a depression towards the Taoudeni basin to the north can be observed. The F1 and F2 boreholes drilled north of the study area (Figure 1a and b) did not reach the basement, even though their depths exceeded 2000 m. F1 and F2 essentially crossed the Bakoye Group (Figure 1b). Dolerite sills affect most of the formations and form a dome in the Souroukoto Group that may contribute to trap hydrogen (Figure 1a and b). On the Bourakebougou field, one of the 25 wells (Bougou-6) reached the basement. This well allowed us to make a stratigraphic log of the study area. The sediments correspond to the Souroukoto Group formations mentioned above and comprise banded sandstone-arkosic formations (Figure 2). Some banded sandstone levels in the lower series of Bougou-6 shown in Figure 2 are very rich in iron and

can be considered as 'Banded Iron Formations' (BIF). The detrital levels alternate with dolomitic carbonates, sometimes brecciated, which can be interpreted as 'cap carbonates' (carbonates materializing the end of the glacial periods).

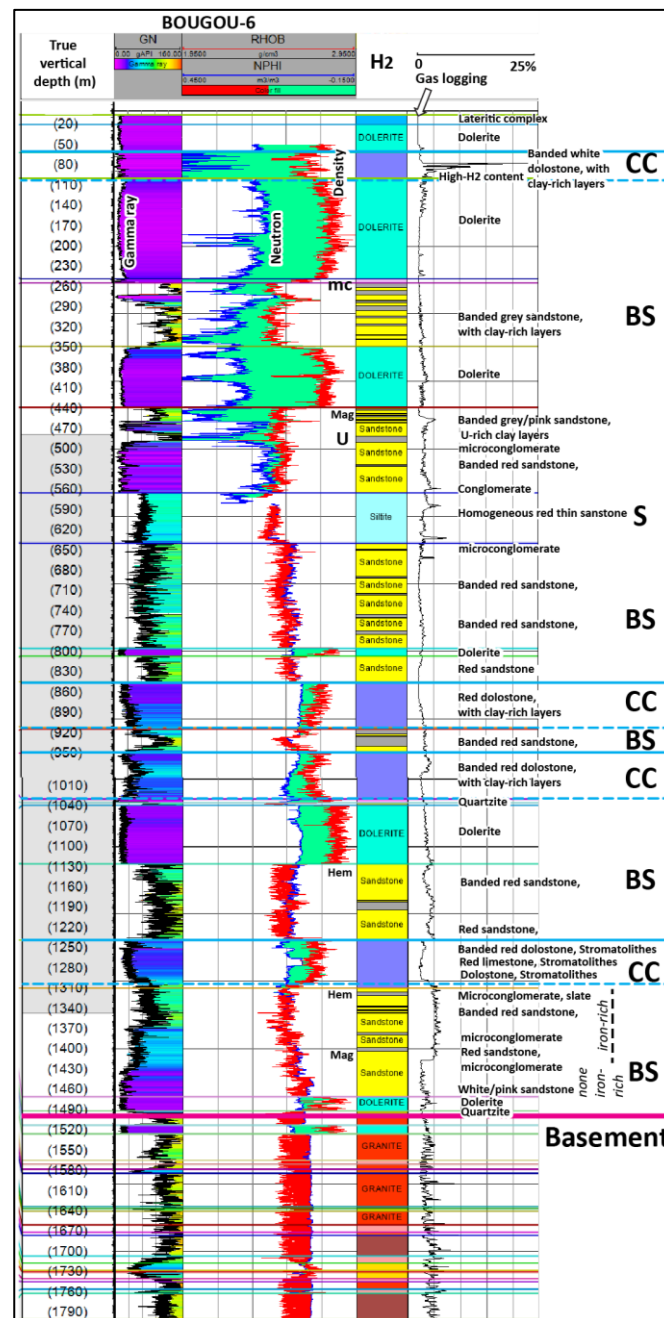


Figure 2: Synthetic stratigraphic log and electric logging of the Bougou#6 borehole, which is the most characteristic of the area studied in the Bourakebougou sector, from the surface to the basement. CC: Cap Carbonate, BS: Banded Sandstone, S: Massive Sandstone, mc: zone of intense contact metamorphism, Mag: Presence of magnetite, U: uranium-rich level, Hem: presence of hematite. The coloured lines correspond to the well tops.

Materials and Methods

This study is based mainly on data collected during Hydroma's 2018 exploration program. The study was performed on data from thirteen boreholes, notably Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-5A, Bougou-6, Bougou-7, Bougou-8, Bougou-9, Bougou-13, Bougou-14, Bougou-18, Bougou-19, Bougou-20 (the position of the wells can be seen in **Figure 3**). All the boreholes were recorded with electrical logs and core data. Twenty-one polished thin sections, Rock-Eval analyses and porosity measurement data were done on twenty-one samples from Bougou-20, Bougou-8, Bougou-18, and Bougou-7. In addition, calcimetric data performed by Exlog with a Bernard calcimeter on 129 samples were also used to identify the different carbonate levels along the deepest well. The Rock-Eval data was carried out at IFPEN and processed by applying the method of Pillot et al. [27] to characterize and quantify carbonate contents in the reservoirs. Porosity measurements were also made at IFPEN, with helium being the gas used for porosity measurements. The polished thin sections were made by the Thin Section Laboratory (TSL) and were all made with impregnation by blue resin. An optical study was performed using a microscope for a petrographic and porosity study at the microscopic scale. An Alizarin coloration was done on a thin section according to the method described by Lindholm & Finkelman [21]. The logging data such as natural gamma-ray GN, bulk density RHOB and Neutron porosity NPHI were corrected, merged, and displayed using Petrel, Geolog and EasyTrace software. The raw data for the logs were provided by Hydroma and were performed by SemmLogging by using their gas chromatograph, gamma, Neutron, and density gamma Probes. In this study, the neutron log was calibrated in a Limestone matrix scale and the density and neutron were displayed in a standard limestone compatible scale.

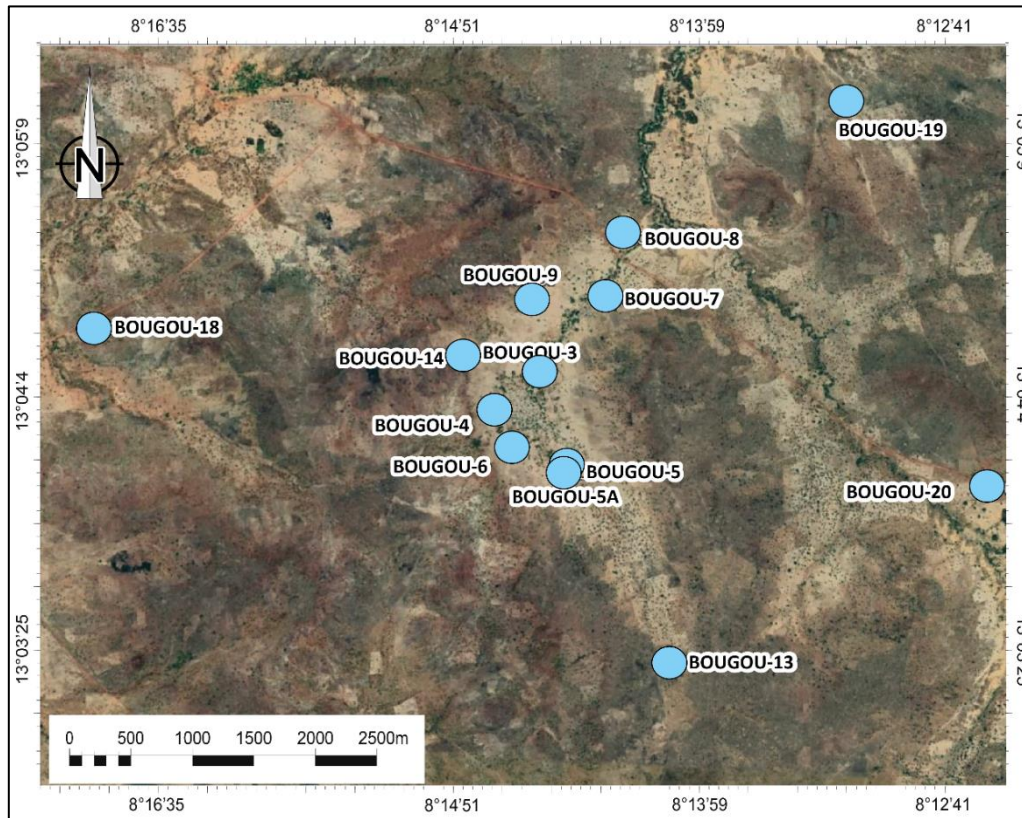


Figure 3: Position map of the thirteen wells used in this study, based on Google Earth satellite imagery of the Bourakebougou area (Mali) (<https://earth.google.com/web/>). The map was prepared using Adobe illustrator CS6 (Version 16.0.0, <https://www.adobe.com/>).

The Borehole Imagery (ABI) performed by SemmLogging was also used to identify the fractures and karstic zones in the reservoirs. The Borehole Imagery data was obtained using a Borehole Tele Viewer with a fixed acoustic transducer and a rotating mirror to scan the borehole walls.

Results

Cores versus gas logging: Where do we find H₂?

To characterize the reservoirs of the Bourakebougou field, the hydrogen accumulation zones were first identified using gas logging data (**Figure 4**). As can be seen in **Figure 4**, on Bougou-19 (an example of a deep well), hydrogen accumulations were respectively found at 3 different depths: between 110 and 150 m, between 330 and 390 m and then between 465 and 520 m. The other two deeper accumulation zones identified by Prinzhofer et al. [28] can be observed on the deepest well of the field (**Figure 2**) respectively between 800 m and 1040 m, and between 1130 and 1460 m (considering that an accumulation corresponds to a zone with a signature > 1 mol% of H₂ in the mudlogging measurement on a thickness of more than 20 meters). The well Bougou-8 presented in **Figure 4** is a shallow well, therefore only the first accumulation zone can be observed on it (**Figure 4**). The first accumulation zone is observed on all the wells and corresponds to the one used to produce electricity. Correlations between several wells have shown that the shallowest reservoir is continuous and fairly horizontal with approximately the same thickness. This will be presented in a following paper (Maiga et al., in progress). At depth, the presence of hydrogen is also observed at the base of the series and in the fractured basement (**Figure 2**). After identifying the various H₂-rich zones, the geologic formations that are present at these zones were determined.

The two types of H₂ reservoirs identified

By calibrating the gas logging data and core images (**Figure 4**), it appears that the accumulation of H₂ occurred primarily within two types of formations: 1) carbonates and 2) sandstones. **Figure 4** shows the different data that allowed this interpretation. From log responses and core descriptions, main lithologies have been identified. One can distinguish: 1) the clay formations, clearly identified on the core images and characterized in the logs by a high GN and low RHOB (**Figure 4**); 2) lower down, the dolerites formations that are clearly identified on the core images and characterized in log by low GN. They have no porosity according to NPHI-RHOB logs and have high values of RHOB; 3) Below the dolerites, we find the carbonates. They are clearly identified in core images, and are characterized by a low GN, by a NPHI-RHOB response which either overlaps or shows a separation. As the logs are calibrated in a limestone matrix scale, the overlap of NPHI-RHOB in carbonates corresponds to calcite and the presence of separation between NPHI-RHOB with NPHI at left corresponds to dolomite; 4) Finally, the deeper sandstones that are well identified in core images are

characterized in logs by a positive neutron density separation and by the density to the left of the neutron. In the sandstone reservoirs located at the base of the series, a clear increase in H₂ in the iron-rich part is observed (**Figure 2**). This raises the question of the possible oxidation of iron-rich levels as a source of H₂. As this study is focused on the characterization of the H₂ reservoirs, a detailed study of these iron-rich formations has not been carried out but the role of banded iron-rich formations in hydrogen generation has been discussed by Geymond et al. [15]. Regarding the basement, the constant increase in H₂ that was observed suggests a probable hydrogen generation. Note that H₂ generation related to radiolysis is not favoured within Neoproterozoic sediments because there is no H₂ increase in the layers with the highest gamma-ray values (uranium-rich; **Figure 2**).

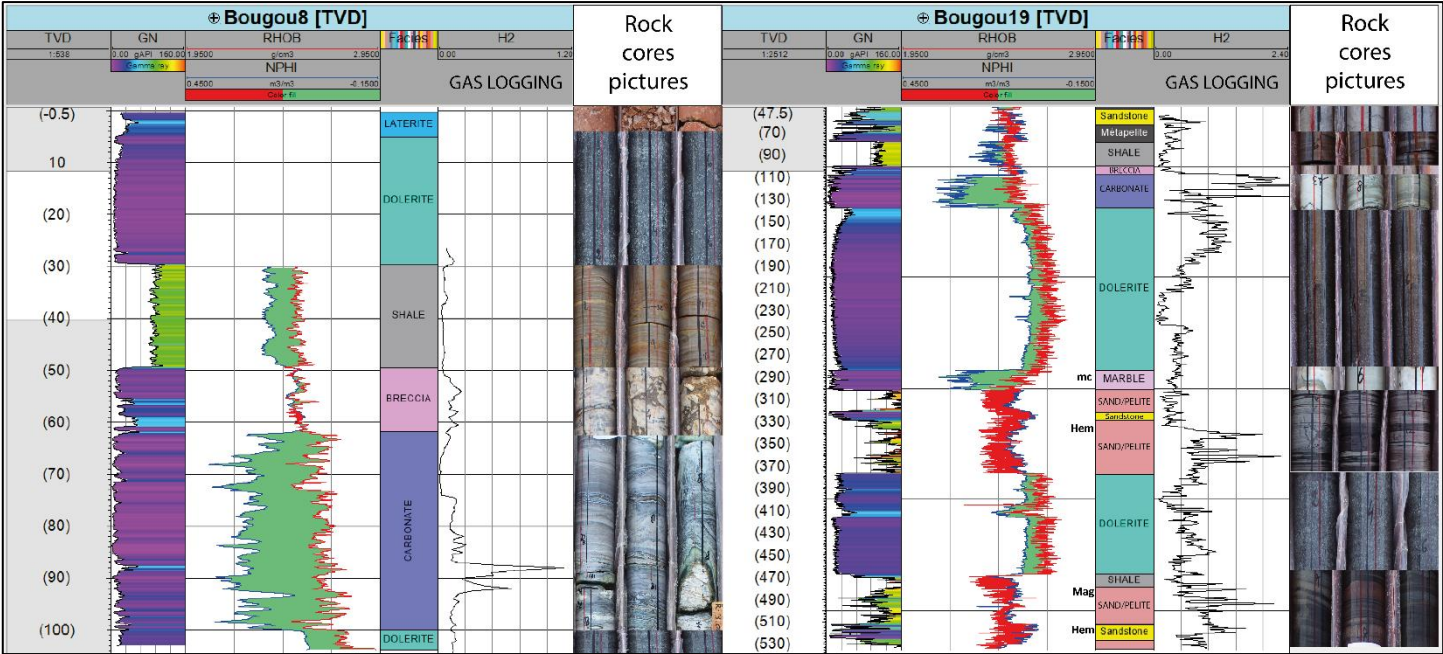


Figure 4: The different data used to identify and characterize the different formations and hydrogen accumulation zones between 0 and 530 m. Track 1 : The true vertical depth, Track 2 : The natural gamma-ray (GN), Track 3 : The density (RHOB) and neutron porosity (NPHI) in limestone matrix scale, Track 4 : The formation’s nature, Track 5: concentration of H₂ from gas logging and Track 6 : cores images. mc : zone of intense contact metamorphism, Mag: Presence of magnetite, Hem: presence of hematite.

Characterization of the reservoirs

The main carbonate reservoir

Macro analysis of sections from Bougou-14, Bougou-5, Bougou-4, Bougou-19 and Bougou-3 has shown that, in the upper dolomitic unit, carbonates are laminated (**Figure 5a to e**) and that several carbonate zones are karstified and present cap carbonates nodules. The karstification is probably due to acid fluids related to CO₂ degassing during the magmatic setting of the doleritic sills (the sourcing magma being rich in dissolved CO₂). Indeed, karstification due to meteoritic fluids is not probable since the upper part of the carbonates is not karstified and the karstification only occurred close to the dolerite intrusions. The core sections close to the dolerite intrusion show cracks (**Figure 5**) which are evidence of carbonate dissolution (thermo-karst). As Bougou-14 and Bougou-5 are about 2 km away from each other, there is indeed a large karstic system in this first reservoir zone. Marble zones are present near the bottom of the upper carbonate unit close to a doleritic sill. The marble zones have been shown in **Figure 9**. These marbles can be interpreted as related to a contact metamorphism which occurred during the intrusion of the sill. The karstic nature and the presence of an aquifer system are also confirmed by Acoustical Borehole Imaging (ABI) (**Figure 6**). As can be seen in **Figure 6**, large voids are observable at different levels of the carbonate reservoirs.

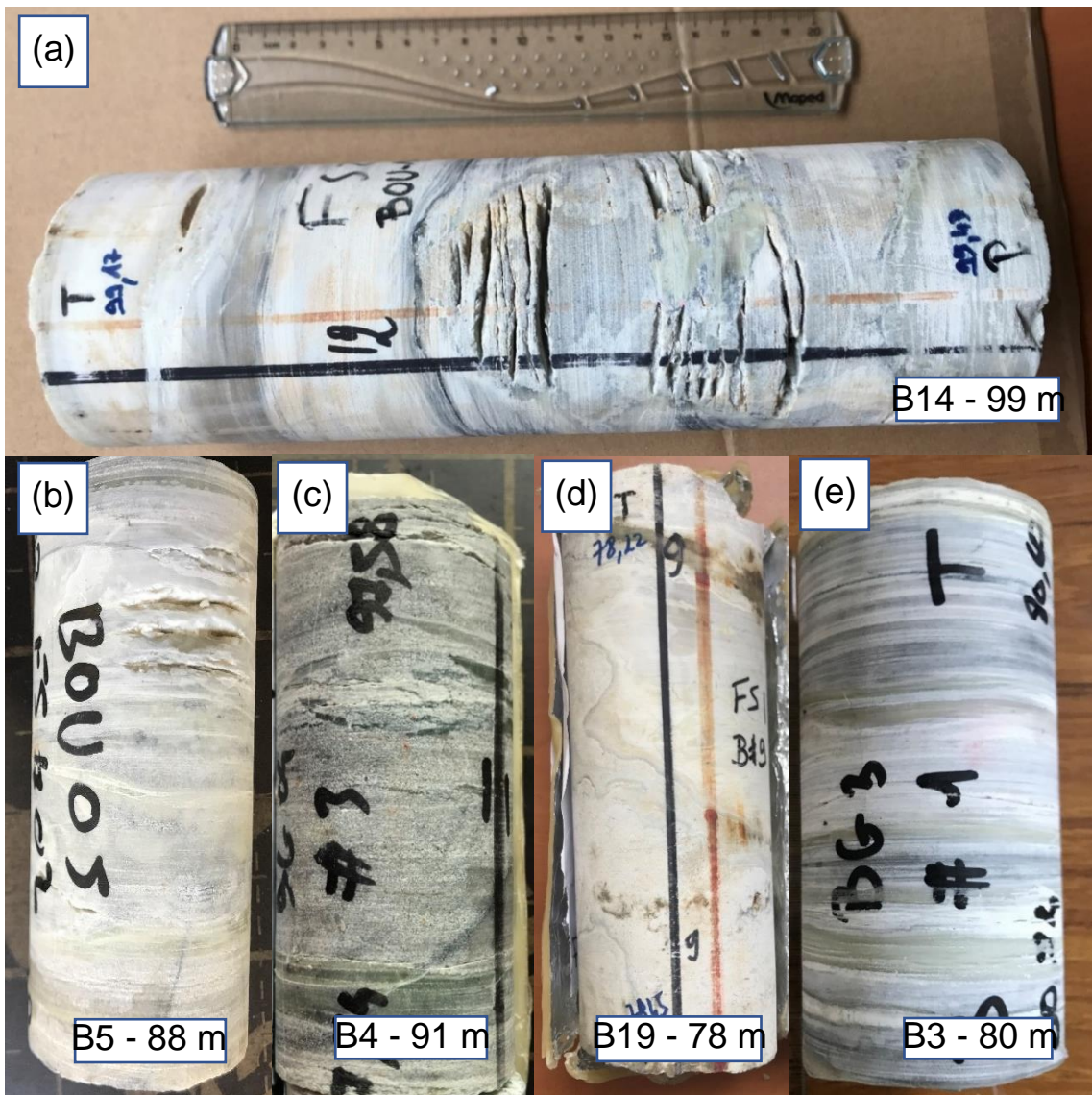


Figure 5: Macroscopic characterization of a karstic carbonate reservoir, cores are from Bougou-14, Bougou-5, Bougou-4, Bougou-19, and Bougou-3.

Figure 6 shows that the hydrogen peaks correspond to these karstic zones. The comparison of the Acoustical Borehole Imagery and the gas logging data on the Bougou-6 well (**Figure 6**) clearly shows that the hydrogen is contained in the karst (**Figure 6**). This is the first time that the H₂ accumulation in a karstified carbonate reservoir has been shown. Note that the amount of 30% shown during the gas logging is exceptionally high because there is always an important amount of air contamination in gas logging records. Compared to oil and gas reservoir systems, the accumulation patterns are therefore very similar.

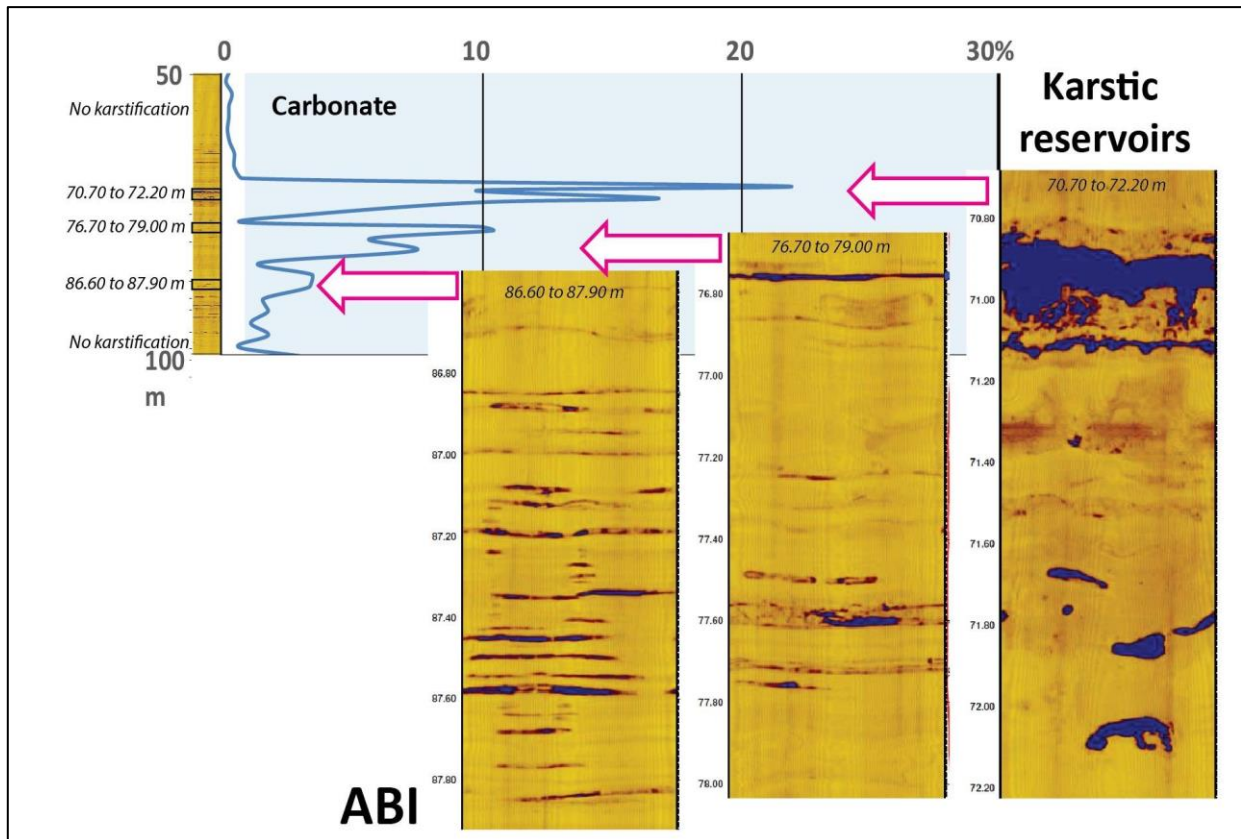


Figure 6: Borehole imagery versus gas logging showing the presence of hydrogen gas within the karstic system.

Rock-Eval and cross-plot analysis of the main carbonate reservoir

The results revealed that the karstified carbonate reservoir containing H_2 is mainly a dolomitic carbonate. Of the 16 samples which were analysed, only 3 were primarily calcite. For example, two graphs corresponding to the results of samples taken from Bougou-3 and Bougou-13, which are about 2.5km from each other, are shown in **Supplementary Fig. S1 - (ANNEXE IV)**. As the different types of carbonates can be identified by the temperature and shape of the peaks (notably the height and area of the peaks) according to Pillot et al. [27], the red and orange peaks are close in both graphs (**Supplementary Fig. S1- ANNEXE IV**) and appear in the temperature range of dolomites. This confirms the dolomitic nature of the karstified carbonate reservoir, and it was also confirmed by electric log analysis. By displaying the density (RHOB) as a function of the neutron porosity (NPHI) for the Bougou-13 well (**Supplementary material Fig. S2 - ANNEXE IV**), it was observed that all the plotted points were close to the dolomite line area with a slight offset. The calcimetric results (**Supplementary Fig. S3 - (ANNEXE IV)**) also confirm that the carbonates are predominantly dolomitic, and that the main reservoir is mainly dolomitic, which is consistent with the results

of the Rock-Eval, logs and the microscopic analysis. Indeed, the dolomitic nature of the carbonate may be interesting for the H₂ preservation as it is preserved in these carbonate rocks without reacting with carbonate carbon to produce methane.

Microscopic and petrophysical analysis of the main carbonate reservoir

The microscopic analysis confirmed the dolomitic nature of the carbonate reservoir at all scales (**Figure 7a, b, c, and d**). This is shown for instance when using alizarin colouring on a thin section of Bougou-8 (63,48 m) (**Figure 7e and f**). Alizarin is a chemical reagent that colours the calcite crystals in pinkish red, the ferriferous dolomites (ankerite) in very light blue, turquoise and/or green and it leaves the non-ferriferous dolomite colourless [21]. Two types of dolomites are observable on the thin sections. As shown in **Figure 7**, a micro-dolomite with a xenotopic texture from Bougou-8 at 63.48 m (**Figure 7a**) in addition to a dolomite matrix with rhombohedral minerals (idiotopic) from Bougou-20 at 96.48 m (**Figure 7b**) are observable in polarized and analysed light. The presence of xenotopic texture with porphyrotopic fabrics indicates the replacing of a precursor limestone [18]. The thin section from Bougou-8 (68.09 m) shows the presence of sulphide (pyrrhotite) in optical microscopy under reflected and non-analysed light (**Figure 7c**). In this same thin section, under reflected and analysed light (**Figure 7d**), there is also evidence for fluid flow which we inferred from the presence of oxide, sulphide, and serpentine (antigorite). These minerals are observed in a fracture (**Figure 7c and d**). Since the thin section has been impregnated with blue resin, this indicates that micro-porosity exists in these rocks. Based on the cross-cutting criteria, we observed a first dolomitized and fractured facies. After fracturing, a fluid circulation took place from which the three phases of calcite, antigorite, and sulphides precipitated. The chronology of these last three phases can be explained as follows: First, an engulfment of calcite by antigorite was observed in several places. This indicates that after the fluid circulation, the calcite precipitated first and then was replaced by antigorite. Finally, the sulphides developed and intersected the antigorites (**Figure 7c and d**). On the coloured part of the thin section (**Figure 7E and F**), a dolomitic matrix with calcite (red) (**Figure 7e and f**) and ferriferous dolomite (ankerite) crystals (blue) can be distinguished (**Figure 7f**). The presence of calcite-filled fractures and opaque crystals was also observed in **Figure 7e and f**.

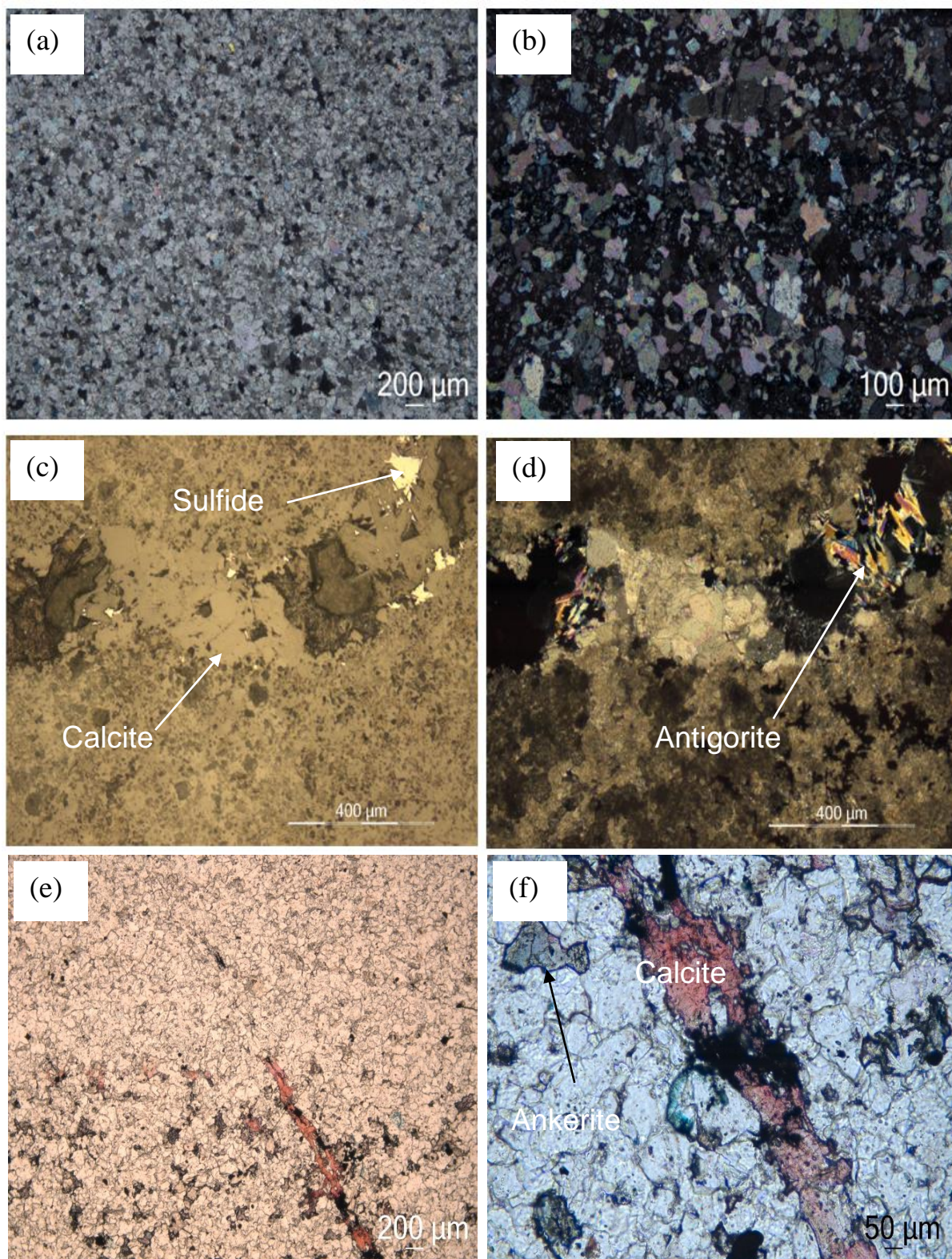


Figure 7: Carbonate reservoir observed by optical microscopy under (a, b, d) polarized and analysed light, (c) reflected and non-analysed light and (d) reflected and analysed light. (a) micro dolomite, (b) rhombohedral dolomite, (c, d) fracture with sulphide, calcite, and antigorite, (e, f) samples with alizarin coloration under unanalysed natural light.

Helium porosity measurements were carried out on 10 samples collected from Bougou-8 and Bougou-20 wells in the dolomitic karstified zone (**Supplementary Table S1 - ANNEXE IV**). The porosities vary between 0.21 and 14.32%. This matrix heterogeneity of the carbonate matrix is consistent with the karstified nature of the dolomitic reservoir. However, porosity measurements on core plugs in a karstified reservoir are not representative of the whole formation which is controlled by a dual porosity between the porosity of the matrix and the large-scale porosity of the karstic voids.

Sandstone reservoirs

In Bougou-19 (one of the deep wells of the field, **Figure 4**) and in Bougou-6 (the stratigraphic and deepest well of the field, **Figure 2**), the H₂-rich zones correspond to zones of iron-rich fine sandstone (**Figure 2**) and sandstones with magnetite and hematite (**Figure 2, Figure 4**). Some sandstones are also dolomitic-rich. In the borehole imagery, the deepest sandstones show numerous fractures in the lower part of the Bougou-6 well.

Microscopic and petrophysical analysis of the sandstone reservoirs

Microscopic observation of thin sections from samples from Bougou-19 and Bougou-20 provided more details on the sandstone reservoirs of the Bourakebougou field (**Supplementary Fig. S4 - ANNEXE IV**). Across a thin section from Bougou-19 well at a depth of 517 m, the porosity is filled with fine minerals (**Supplementary Fig. S4 - ANNEXE IV**). These fine minerals correspond to a serpentine which has recrystallized after an initial phase of partial dissolution of the quartz grains. Associated with these small minerals, secondary quartz recrystallized in the porosity (**Supplementary Fig. S4 - ANNEXE IV**). Disregarding the diagenetic siliceous cement, the grains have rounded and blunt shapes. This indicates transport by an erosive agent (wind or water). Helium porosity measurements were performed on 7 samples collected from Bougou-18 and Bougou-20 in the sandstone reservoir zones (**Supplementary Table S2 - ANNEXE IV**). These results show the homogeneity of the porosity values both at several depths and from several wells. The porosity ranges from 4.52 to 6.37%. This homogeneity is consistent with the matrix nature of the porosity of these sandstones. The porosity values shown in **Supplementary Table S2 - ANNEXE IV** cannot be considered as a fully statistical dataset. These values only serve to screen the reservoir properties along the fairly homogeneous sandstone system (**Figure 2**).

Hydrogen presence identification by logging tools

Cross-plot analysis of the electric logs in the uppermost carbonate reservoir zone has shown a shift with respect to the classical dolomitic line (**Supplementary material Fig. S2 - (ANNEXE IV)**). This shift reflects an abnormal increase in neutron porosity (NPHI). This is due either to the presence of shale or of hydrogen gas since they would affect the neutron values and then the interpreted porosity (increasing artefact). The neutron tool records the number of collisions between neutrons emitted by a source and the hydrogen atoms present in the rocks around the well. The neutron log is therefore a measure of the concentration of hydrogen atoms (sum of the H atoms in H₂, H₂O and OH) contained in both the pore fluids and in minerals. As in the first karstified reservoir of the Bourakebougou field, there is, indeed free hydrogen gas, it is then coherent that the neutron porosity becomes overexcited because of the quantity of hydrogen atoms counted. This can be directly observed by comparing a well with a high amount of hydrogen to another well with a low amount of hydrogen. In the case of the Bourakebougou field, the well with the highest concentration is the Bougou-6 well and the one with the lowest concentration is Bougou-13. By comparing these two wells (**Figure 8**), it can be clearly observed that the Bougou-6 well shows higher values of neutron for the same formation compared to the Bougou-13 well. Therefore, the effect of the presence of H₂ on the neutron tool is confirmed. Furthermore, from the sonic log (**Figure 8**), a decrease of P-wave velocity in the main reservoir zone is also observed due to the presence of a gas phase. It is consistent with the previous results.

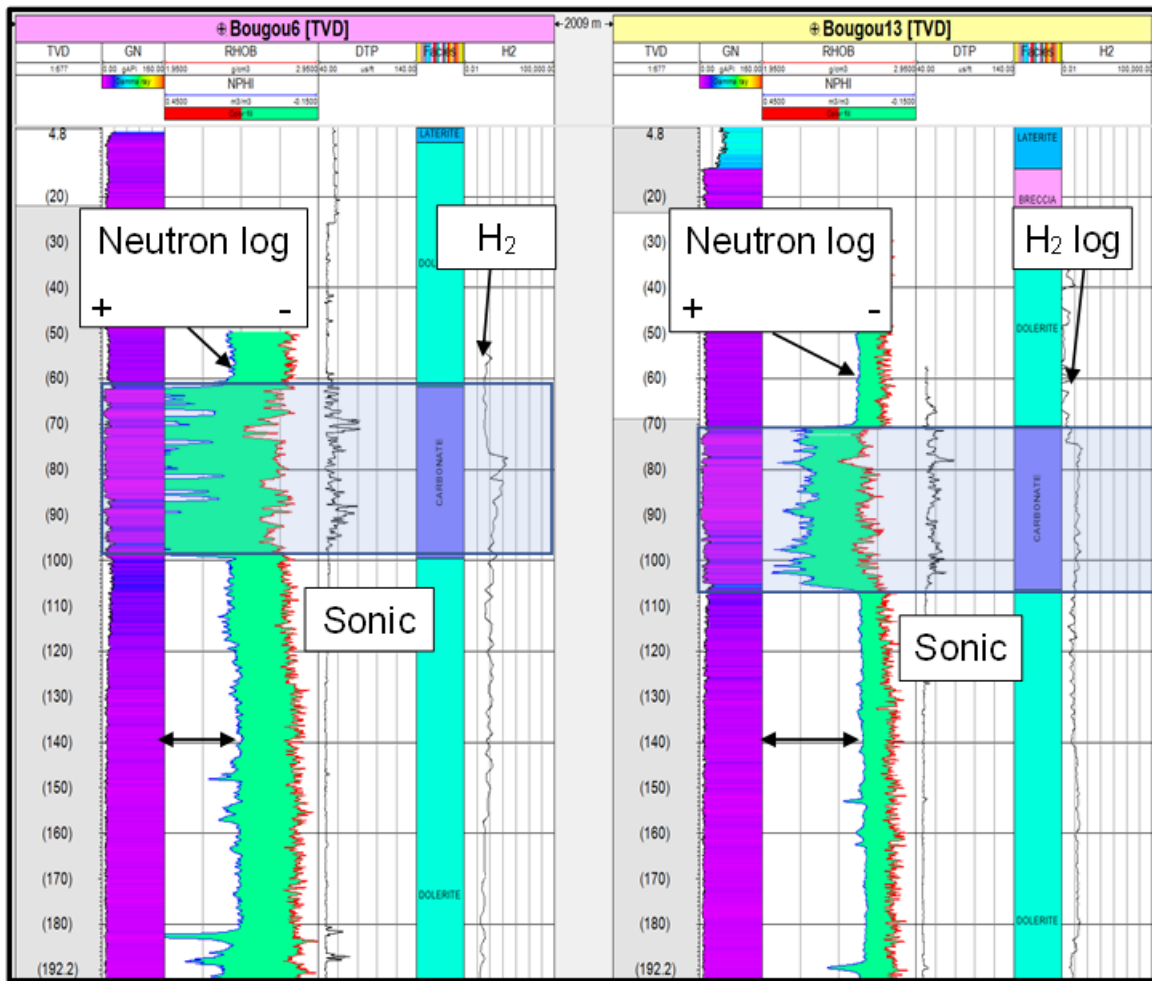


Figure 8: Neutron porosity comparison between a hydrogen-rich well (Bougou-6) and a hydrogen poor well (Bougou-13).

Production Test

The first H₂ reservoir discovered when drilling for water has shown an approximate flow rate of 1500m³ H₂/day. It achieved this flow rate even though it was not a well that had been initially designed for a gas production and even though it had previously been cemented up before the test. By analysing the production data collected since the discovery of this historic well in 1987 up to the present, it was observed that after 11 years of operation to generate electricity, no pressure decline has been recorded as would be expected with a conventional oil and gas reservoir. To date, a pressure increase (from 4.5 to 5 bars) has been observed. This shows that the H₂ accumulation is progressively recharged by a dynamic system. In the uppermost carbonate reservoir, water plays a role of barrier in the shallow aquifers below the water table in which H₂ must necessarily migrate in gaseous form (because of its almost zero solubility at low pressure that makes diffusion less and less efficient toward the surface). This

could explain why there is essentially the presence of free gas in very shallow reservoir, and no large accumulation of free gas discovered at depth. Knowing the temperature profile on the well that reached the basement (Bougou-6), using the pressure and temperature diagram containing the saturation curves according to Baranenko & Kirov [2] (modified) (**supplementary Fig. S5 - (ANNEXE IV)**), it is possible to calculate the amount of hydrogen that can be stored in water versus depth. According to the available solubility measurements (cf. compiled from Baranenko and Kirov [2], **supplementary Fig. S5 - ANNEXE IV**), hydrogen can be dissolved in very large quantities at depth. With pure water, it is only possible to store $\sim 0.0214 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ STP} / \text{m}^3$ of water at the surface, whereas the possible stored volume of gas at the base of the well Bougou-6 is $\sim 3 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ STP} / \text{m}^3$ of pure water. This implies that at a shallow depth and with a higher salinity in the wells, hydrogen should mostly be in a gas phase. This is consistent with the previous results on the presence of a gas phase in the uppermost main shallow reservoir. In the reference well Bougou-6, which is the richest in hydrogen and in which neutron anomalies have been highlighted in all the upper formations (**Figure 8**), a neutron-density cross plot (**supplementary Fig. S6 - ANNEXE IV**) shows that anomalies in sandstone reservoirs are present from the uppermost reservoir down to a depth of 795 m. Below this depth, there are no neutron anomalies corresponding to H_2 -rich free gas, indicating that hydrogen is mainly dissolved in water but H_2 is indeed also present at depth in important quantities as demonstrated by the gas logging results. This has been illustrated by a synthetic diagram in discussion (Fig.9). The presence of free gas phase has been assumed only in the first three upper reservoirs out of the five that have been previously identified [28].

Discussion

The presence of oxides, sulphide, and serpentine in the carbonates is a result of past fluid circulation. The presence of mixed carbonates, particularly magnesian and ferrous carbonates (including ankerite), is also an evidence of fluid circulation. This circulation of hydrothermal fluids could be associated to contact metamorphism during the emplacement of the dolerite sills and the karstification of the carbonate could be as well related to acidic fluid circulation associated to magmatic degassing caused by the basic intrusions (**Figure 9**). This could explain the characteristics of the main H₂-bearing carbonate reservoir in Bourakebougou.

The results of gas logging, well imagery and production testing have shown that hydrogen at shallow depth is in the form of free gas in the porosity (mainly karstic voids in carbonates) and not trapped within the matrix of the carbonate. This suggests a conventional type of reservoir where it is indeed the voids that are filled with gas. However, unlike conventional oil and gas reservoirs, the accumulation processes are probably mainly controlled by a dynamic system. It is not just the volume of free gas present at time *t* that can be produced and that corresponds to the reserve in place. The potential of the field should not be considered simply as a static accumulation volume of free gas but also according to the degassing potential that is fed by a source of dissolved gas at depth and recharged progressively. The decrease of pressure towards the surface is responsible for a degassing process within the porosity at shallow depths. The residence time of H₂ in the subsurface remains unknown so far. Because hydrogen is highly mobile and reactive, this residence time as a gas phase is expected to be relatively short but this would require further investigation and modelling. Potentially, one way to estimate the H₂ recharge would be to monitor, before, during and after production, the quantity of dissolved H₂ in the aquifers below the free gas zone. The free gas zone has been estimated to be about 800 m-thick, below H₂ is considered to be mostly in dissolved form.

Indeed, in the uppermost carbonate and sandstones reservoirs, there is obviously the presence of a free gas phase whereas the gas may be mostly dissolved at depth especially in the deeper sandstone reservoirs and degassed in the rising drilling fluids during the gas logging process (**Figure 9**).

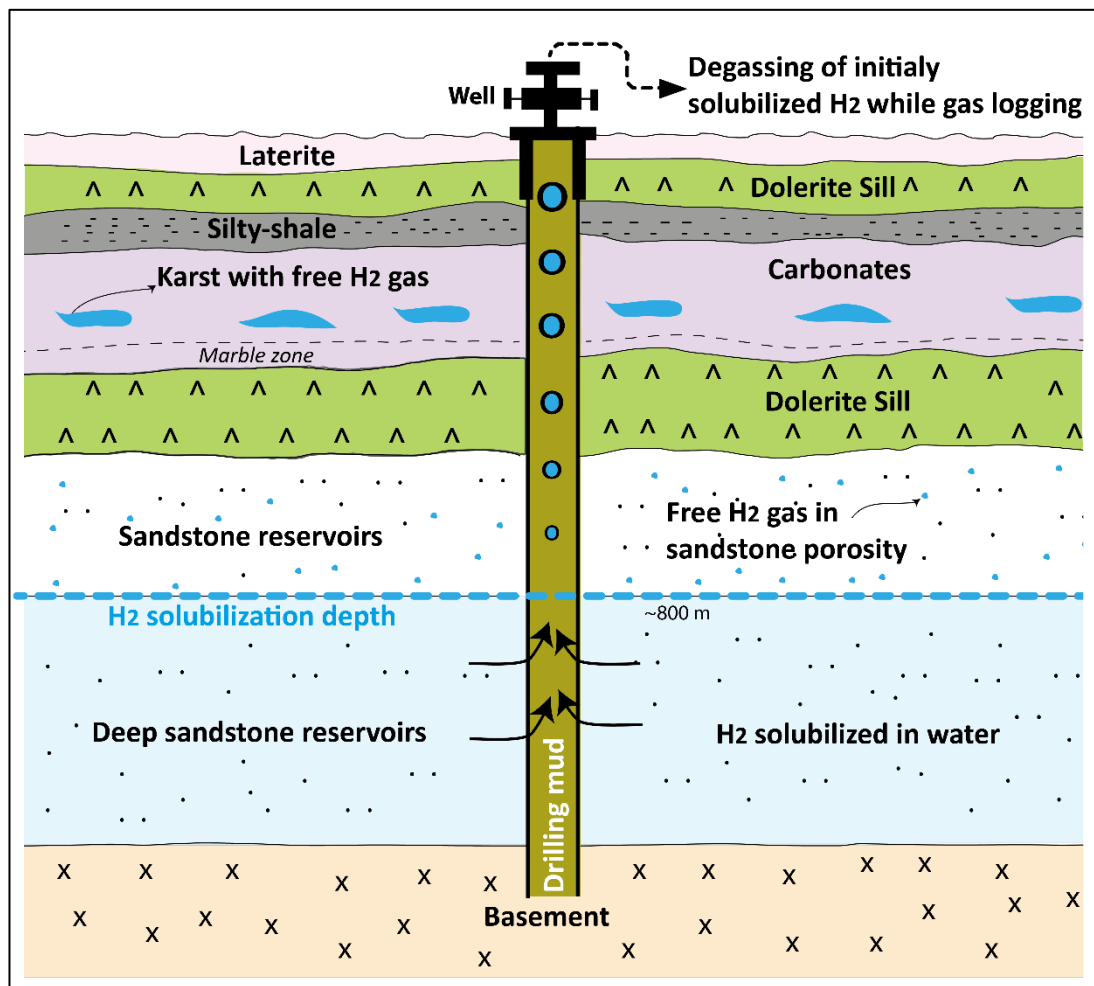


Figure 9: Synthetic diagram showing the presence of a free gas phase in the uppermost carbonate and sandstones reservoirs, with the gas mostly dissolved at depth especially in the deeper sandstone reservoirs then degassed in the rising drilling fluids. It also shows the dolerite intrusions and the marble location. The diagram was generated using Adobe illustrator CS6 (Version 16.0.0, <https://www.adobe.com/>).

At depth, in the Bougou-6 well, within the deep sandstone reservoir, there is a clear constant increase in H_2 content in the iron-rich sandstones ('BIF'-type) located at the base of the stratigraphic series (1300 to 1410 m, **Figure 2**). The presence of iron-rich formations notably BIF are known to be potential sources to generate H_2 by iron oxidation [15]. Indeed, BIFs have an oxidation potential when they have significant contents in Fe^{II} . Here, the Fe^{II} is either completely oxidized to Fe^{III} or there is still Fe^{II} that is generating H_2 . In the sandstone reservoirs, the presence of magnetite, and serpentine (**Supplementary Fig. S4 - ANNEXE IV**) also indicates that at a period there was H_2 generation in this zone (for example fayalite + water \rightarrow magnetite + serpentine + H_2). A recent study done by Geymond et al [14] also shows that magnetite may also generate H_2 at low temperature. This also suggests a possible

present-day generation of hydrogen. The question is: are we dealing with a genesis zone or a first deep reservoir in the Neoproterozoic sequence?

The logging results indicate that the neutron tool is affected by the presence of hydrogen when it is present as a gas phase but shows a non-anomalous behaviour when the hydrogen is present in a dissolved form. When characterizing the reservoir, the presence of an offset in the neutron density cross plot showing the dolomitic nature of the carbonates in the first reservoir was observed (**Supplementary Fig. S2 - ANNEXE IV**). In the oil and gas industry, there are two main hypotheses for interpreting this type of shift in a neutron-density cross plot. The first hypothesis is that the shift is due to the presence of a significant amount of clay in the reservoir and the second is that it is due to a gas effect. In this case study, this shift is linked to the presence of gas and not to the argillosity because the maximum value of the gamma-ray in the reservoir zone (35 gAPI) is not high enough to cause such a shift, whereas the gamma-ray interval varies between 0 and 250 gAPI for all the formations. Therefore, among the hypotheses, the second hypothesis is the one that is the most plausible. This interpretation is supported by the fact that there is a decrease in the P-wave velocity (through the sonic) indicating the presence of free gas in the reservoir zone (**Figure 8**). As the main gas detected is hydrogen, it can be concluded that the neutron anomaly observed in the results is related to the presence of hydrogen. An analysis of the drilling mud parameters was done to observe if there was any hydroxyl component in the water or in the cores that could affect the neutron tool, but no evidence of a significant amount of hydroxyl was established.

Conclusion

In the Bourakebougou field, the 25 wells that have been drilled have all discovered H₂ in the upper carbonate reservoir. This suggests that this karstic reservoir is mostly connected in the whole area, but further correlation and interconnection studies will confirm this.

The shallowest main H₂-bearing reservoir is primarily made of dolomitic carbonates (cap carbonates from the Neoproterozoic glacial episode). These predominantly dolomitic carbonates are extensively karstified and the largest accumulations of hydrogen are found within this karst system which extends over the field.

In the Bourakebougou field, the presence of H₂ has also been observed at depth, notably in certain sandstone reservoirs and in the fractured basement. The hydrogen would be mainly in

dissolved form at these depths and would outgas both in the upper sandstones and in the uppermost karstic carbonate reservoir because of its low solubility in water at shallow depths.

The shallow reservoirs would therefore represent the best potential zones for producing hydrogen, the free gas being retained by a very efficient seal which corresponds to dolerite intrusions.

Beyond gas logging, the neutron is the best candidate to attest and identify the presence of hydrogen. The presence of hydrogen generates a neutron anomaly by overestimating neutron porosity values.

The increase in pressure between the discovery period and today, knowing that the reservoir has been exploited to supply electricity for a decade, demonstrates that the hydrogen system is a dynamic system that is recharged while producing. Therefore, an assessment in the sense of a dynamic model should be considered to define an exact finite volume of gas in terms of reserve and in terms of rate of production.

Furthermore, the presence of serpentine and antigorite in the porosity of the dolomitic and sandstone reservoirs in addition to a clear increase in H₂ in the iron-rich part of the sandstone reservoirs at the base of the series in Bougou-6 and in the fractured basement, raises the question of whether hydrogen generation is occurring in situ in these lithological units (iron oxidation being a classical process for natural H₂ production).

Data availability

All data generated or analysed during this study are included in this published article and in its supplementary materials.

Acknowledgement

We would like to express our thanks to HYDROMA for the PhD scholarship and for the dataset provided to perform this study. Furthermore, we thank IFP School and IFPEN for the technical support.

V – 2. Article 2

Trapping processes of large volumes of natural hydrogen in the subsurface: The emblematic case of the Bourakebougou H₂ field in Mali.

Maiga, Omar¹ – omar.maiga223@gmail.com – Corresponding author.

Deville, Eric¹ – eric.deville@ifpen.fr,

Laval, Jérôme¹ – Jerome.laval@ifpen.fr,

Prinzhofer, Alain² - prinzhofer2@gmail.com,

Diallo, Aliou Boubacar³ - abdor@hydroma.ca,

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.131>

¹IFP Energies Nouvelles (IFPEN), IFP-SCHOOL, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France,

²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil,

³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

ABSTRACT

Most of the ongoing discussions about natural hydrogen (H₂) exploration focus on surface hydrogen occurrences and generation processes. However, the trapping process is the most critical issue with regard to both discovering significant accumulations of hydrogen in the subsurface and providing profitable clean energy production for humankind. The extremely high mobility of hydrogen molecules is due to their very small size that confers very diffusive properties, and this results in frequent surface seepages that have recently been recorded worldwide. During this study, we performed a detailed characterization of the caprocks (dolerites) that retain hydrogen in the Bourakebougou natural H₂ field. Our investigation on the sealing capacity of these dolerites revealed that their thickness is important in addition to the density and size of their fractures. The role of aquifers has also been highlighted as contributing to the retention of H₂ in subsurface. Indeed, hydrogen being poorly soluble in water at low pressure and temperature conditions, it is less likely to diffuse easily to the surface at shallow depth. This study highlights that the exploration of H₂ fields should not be based only on the presence of an H₂ generation process, but also based on the presence of a very efficient trapping system.

Keywords: Natural hydrogen; Trapping systems; Dolerite seals; Bourakebougou; Mali.

Introduction

In the race to reduce CO₂ emissions, hydrogen has emerged as a strong candidate to help us achieve our transition toward clean and renewable sources of energy. Over the last few decades, research has shown that natural H₂ exists in many parts of the world, either in the form of surface seepages [1] or sometimes in the form of subsurface accumulations [2,3]. This has overturned the previous misconception that natural hydrogen accumulation is non-existent or inaccessible. The question now is whether natural H₂ can be produced for energy or other purposes (fertilizer, etc.). Some major advances have been done on the Bourakebougou field such that natural hydrogen has been used to produce electricity during several years [2,3]. Today, if we want to explore and produce natural H₂, the main issue is not so much locating H₂ seepages nor having a perfect understanding of how H₂ is generated, but the key to tapping into H₂ reservoirs is knowing how it can accumulate and be preserved in the subsurface. Understanding trapping systems is essential for successful exploration and production of gas fields. In the oil and gas industry, one of the main challenges for many years was to understand and characterize the different types of traps [4] [5] [6] [7] [8]. These studies allowed us to understand that various types of traps exist, notably stratigraphic traps [10] [11] [6] [7], structural traps [8] [12] [9] [13] and combinations of both stratigraphic and structural traps [14] [15] [16]. Today, the formations that are known to play the role of seals are typically poorly permeable sedimentary rocks like shale [17] [18] [19] [20], mudstone [21,22], and salt [23,24]. More specifically, it has also been shown that dolerite rocks can play the role of seal in natural hydrogen fields [2,3].

However, despite major advances in manufactured H₂ development (e.g., electrolysis [25–27]), its retention has so far proven to be very problematic in both its transport and storage. Nevertheless, many studies have been carried out on the underground storage of hydrogen in geological structures such as depleted oil and gas fields [28], deep aquifers and artificial caverns in saline structures [29]. Salt caverns have been considered the most suitable as they have been used for a long time and they have excellent sealing properties. Yet, studies still show these salt caverns present some security risks related to H₂S microbial generation in the presence of sulphate [30]. Another security risk mentioned is linked to the injection/extraction management of hydrogen in salt caverns [29]. But in the mid-term, the main problem is

actually the size of the salt caverns, as they are small compared with the volumes of gas that could be stored in aquifers and/or depleted reservoirs.

We focused this study on hydrogen being trapped in a natural way (i.e., without any human intervention). The chosen case study is the Bourakebougou H₂ field in Mali. As was done before in the oil and gas industry, this study aims to characterize what is found to be a natural hydrogen trapping system and to understand which rocks can retain and preserve hydrogen in the subsurface, even though hydrogen, being the smallest molecule, is very mobile and this molecule is also very reactive (notably compared to hydrocarbons in subsurface). Thus, we address a detailed characterization of the caprocks in the Bourakebougou field using borehole imagery, thin sections, logs, and thickness maps. The purpose of this study is to provide a reference when evaluating the potential of other natural hydrogen fields throughout the world, and to better understand the relationship between hydrogen migration pathways and caprocks.

II. Geological context

The Bourakebougou field is in the southern part of the Taoudeni Basin, Mali. This part of the Taoudeni Basin was affected by several massive dolerite intrusions (**Fig. 10**). Baratoux et al., [31] dated some of the dolerite sills sampled in the southern part of the Taoudeni Basin at 200 ± 3 Ma, which is consistent with the development of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) [31]. The thickness and density of these dolerites vary throughout the basin, but they are assumed to be the thickest in the H₂ field area (**Fig. 10a, b**). The analysis and mapping of the outcrops allowed us to delineate the intrusions (**Fig. 10 b**). Studies made on the field notably by Prinzhofer et al., [2] and Maiga et al., [3], also highlighted the presence of these dolerites sills and characterized them as playing the role of caprock in the natural hydrogen system. The formations in which these sills have been intruded are sedimentary rocks composed of Neoproterozoic sediments, notably sandstones and carbonates[3] (**Fig. 10a**). These carbonates and sandstones (**Fig. 10a**) are the reservoir rocks of the field[3]. The dolerite sills also intrude the Pre-Neoproterozoic basement (**Fig. 10a**), which is composed of granite, granodiorite and syenite [3]. The thickest dolerite intrusions are located in the center of an antiform [3]. Moreover, studies made on the field notably by Prinzhofer et al., [2] and recently Maiga et al., [3] have revealed the presence of subsurface hydrogen gas accumulation in the Res#1 and #2 reservoirs (**Fig. 10a**) and the presence of dissolved H₂ at greater depths (Res#3 to #5). Reservoir investigations also revealed the presence of serpentine and ankerite in the main reservoir Res#1, and magnetite in addition to

banded iron formations in the deeper reservoirs (Res#2 to Res#3). This has suggested the presence of H₂ generation in these reservoirs, or the presence of a genesis potential. In addition to the investigations carried out on these reservoirs, the studies also showed the presence of hydrogen in the dolerites. Finally, the dynamism of the hydrogen system was highlighted, as well as the impact of the dolerites on karstification and the presence of exotic minerals [3]. The intrusion of the dolerites triggered a contact metamorphism associated with a circulation of hydrothermal fluid that affected the formations.

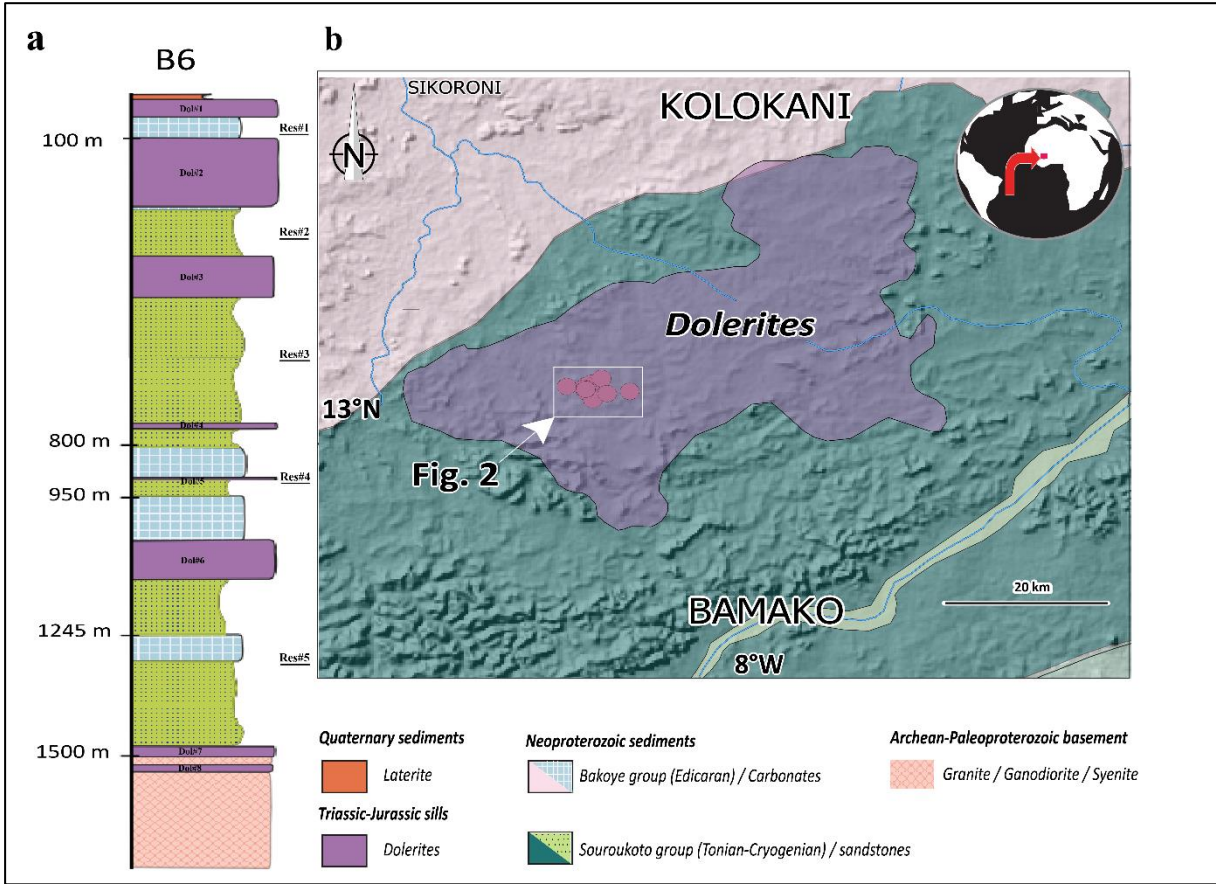


Fig. 10 - a) Synthetic stratigraphic log of the deepest well of the area (Bougou#6), (b) Simplified geological map of the study area modified from Maiga et al., [3].

III. Materials and Methods

The study focuses mainly on data from thirteen boreholes, notably Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-5A, Bougou-6, Bougou-7, Bougou-8, Bougou-9, Bougou-13, Bougou-14, Bougou-18, Bougou-19, Bougou-20. **Fig. 11** shows the position of the wells. All the boreholes were recorded with electrical logs and core data. The lithostratigraphic correlation was done using gamma ray, neutron, and density logs. The correlation lines are shown in **Fig. 11**. Borehole imagery (ABI) performed with borehole televiewer was also used to identify the fracture systems in the dolerites. In addition, the thickness map of the dolerites and all the formations above the main and upper carbonated main H₂ reservoir was done with the Petrel software using a convergence method and well tops. The well tops have been transferred to an isochore point then made as surface. Helium porosity and permeability measurements were also made at IFPEN, an optical study was performed using a microscope for a petrographic characterization of seal rocks at the microscopic scale.

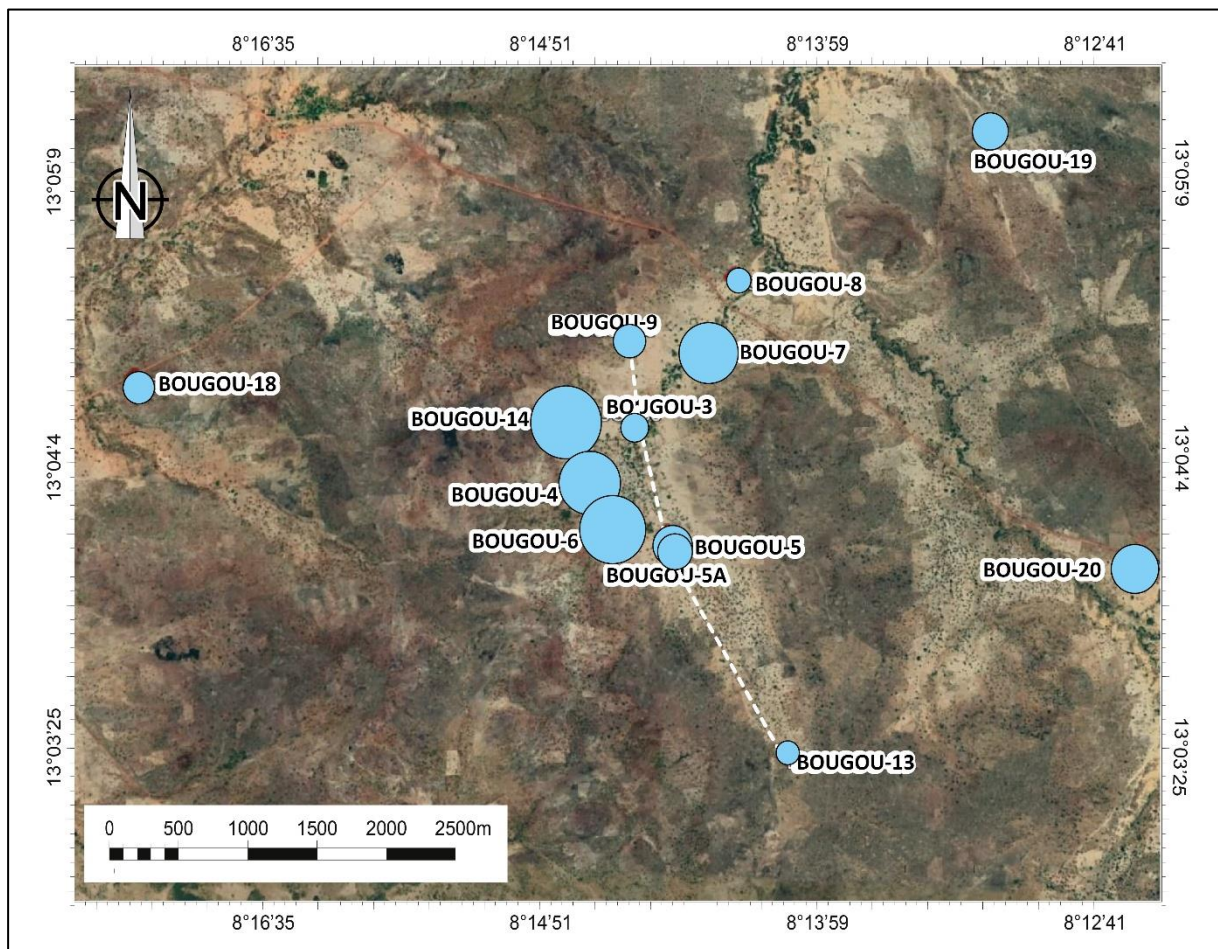


Fig. 11 - Position map of the thirteen wells used in this study with the average content of hydrogen detected during the gas logging (blue circle) and correlation line.

IV. Results

1. Lithostratigraphic correlation

To understand the lateral evolution of the Bourakebougou field caprock, well correlations were performed to define the lateral extent of the formation. The results of the North-South correlation using five wells in the Bourakebougou field (from Bougou-9 well to Bougou-13, over 2543 m) are shown in **Fig. 12** (the position of the wells can be seen in **Fig. 11**). The correlation is based on three different tools: the gamma ray (GN), the neutron porosity (NPHI) and the density (RHOB) logs. The litho-stratigraphic correlation (**Fig. 12**) shows that the upper dolerite sill (Dol#1) is extensive, and its thickness varies through the area covered by the wells. Moreover, a succession of a brecciated zone accompanied by a silt-pelitic layer covers the whole reservoir under the dolerite sill. In the southern-most part and between Bougou-5a and Bougou-13, a shift of the brecciated layer and the disappearance of the silt-pelitic layer is observed, thus, leaving the dolerite (Dol#1) in direct contact with the dolomitic reservoir. We suspect there is the presence of either a fault or a step in the intrusive setting of the doleritic sill. This may explain why the Bougou-13 well no longer has a high content of hydrogen as shown by Maiga et al., [3]. Concerning the dolerite (Dol#2) below the main carbonate H₂-reservoir (Res#1), we observe that the sill is also extensive and horizontal with a relatively constant thickness (**Fig. 12**).

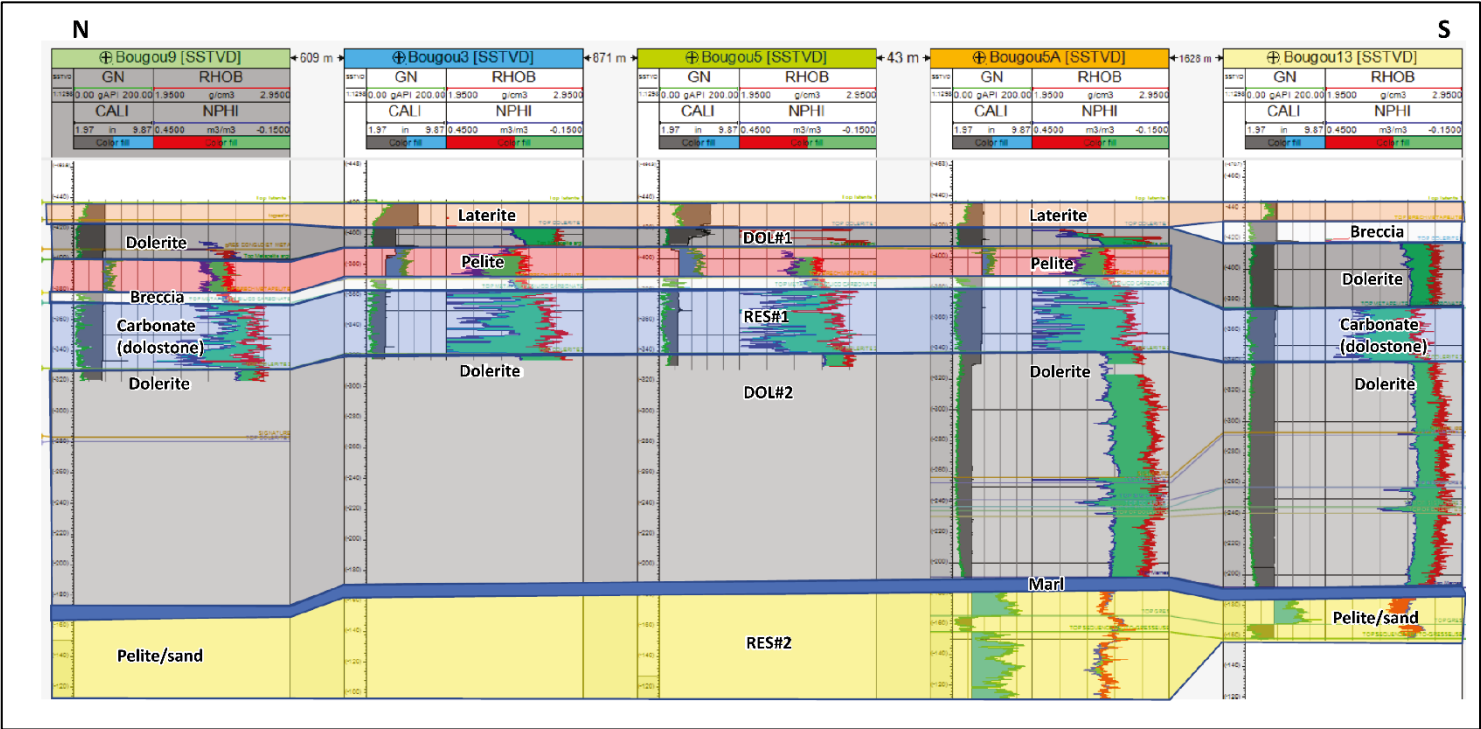


Fig. 12 - North to South litho-stratigraphic correlation of 5 wells in the Bourakebougou field.

These dolerites (Dol#1 and #2), along with numerous other deeper dolerites (Dol#3, #4, #6, #7 and #8, **Fig. 10a**) [3], whose thickness varies between a minimum of 100 m and a maximum of 150 m, constitute several barriers to the migration of H₂ from the deep source to the shallower main reservoir (Res#1). Furthermore, as shown in the North-South correlation (**Fig. 12**), the geometry of the geological formations exhibits an antiformal shape (see simplified synthetic structural section of the Bourakebougou study area [3]). In a structural antiform caprock, the gas accumulation is trapped below the base of the seal and laterally the gas column decreases to be equal to zero at the spilling point. By displaying the average value of the hydrogen concentration (gas logging values) in several wells (**Fig. 11**), we observe that there is indeed a grouping of H₂-rich wells in the center of the antiform, with the less H₂-rich wells located on its flanks.

2. Acoustic borehole Imagery (ABI)

On the Acoustic Borehole Imagery (ABI), the presence of fractures can be observed within the dolerites (**Fig. 13**). The dolerites above the main H₂-bearing carbonate reservoir clearly show many fewer fractures when compared to the dolerites below it (**Fig. 13**). Some fractures are indeed present in the uppermost dolerite (Dol#1), but they are only locally slightly open fractures, and their density and continuity are not such that they allow hydrogen to migrate freely (unsaturated fractured medium). The deepest dolerites (Dol#2 to #8) are fractured enough to create a connected network of fractures (saturated fractured medium **Fig. 12**, **Fig. 13**) and the fractures are systematically open, which allows the hydrogen to migrate from depth into the upper reservoirs. Dolerite being a very hard and massive rock, it is worth wondering if, in the dolerites, hydrogen could have been possibly produced by drilling bit metamorphism. However, above the carbonate reservoir, there are zones in the poorly fractured massive dolerite where there is no evidence at all of H₂, which means that the efficiency of H₂ generation during drilling seems negligible compared to the global amount of natural hydrogen. Note also that typical breakouts created while drilling are commonly seen within dolerite rocks on well imagery (**Supplementary material Fig. A1 – ANNEXE V**). By measuring the orientation of these breakouts, we were able to estimate the strike of the horizontal stresses of the region (minimum horizontal stress N70-250° and a maximum horizontal stress N160-380°), which is consistent with the known geomechanically conditions in West-Africa [32].

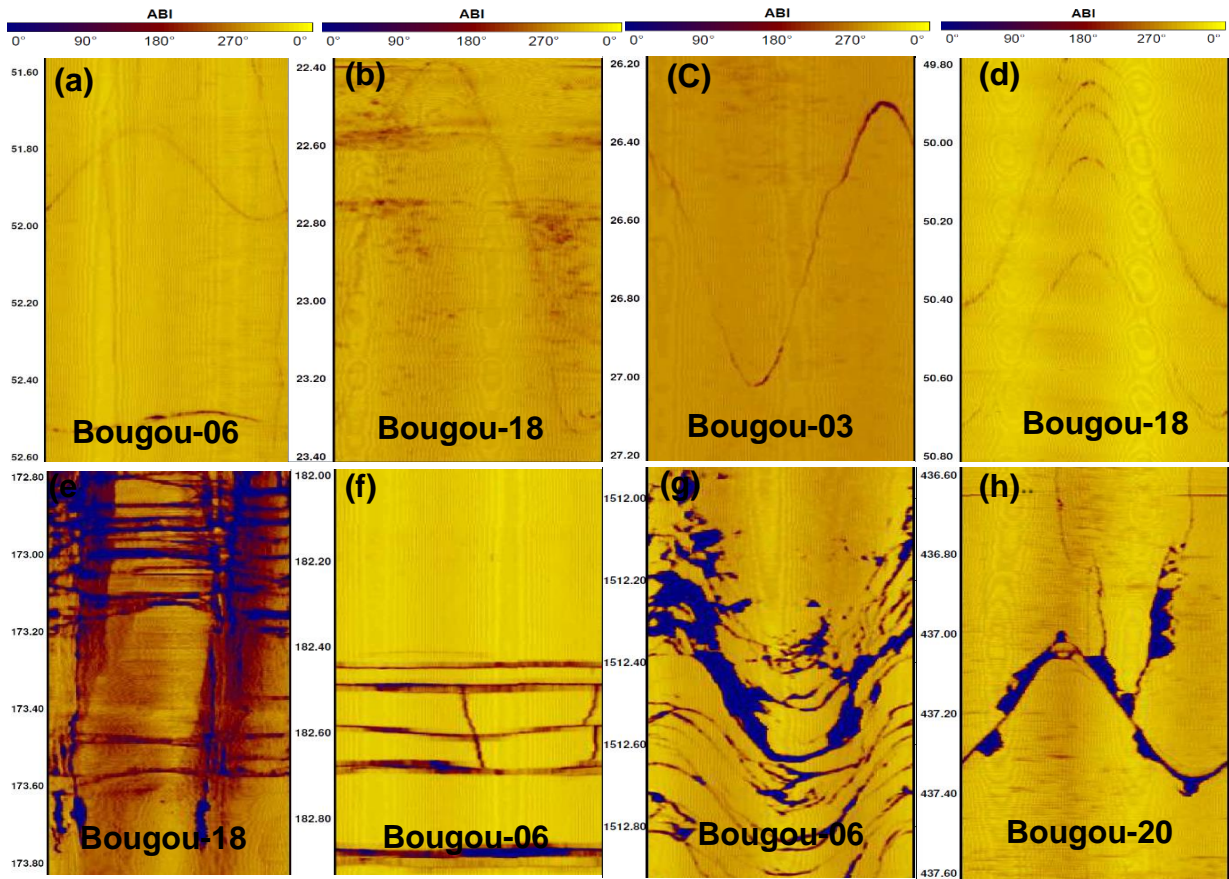


Fig. 13 - Acoustical Borehole Imagery (ABI) showing fracture zones in the wells Bougou-6, Bougou-18, Bougou-3, and Bougou-20. The dolerites below the main reservoir are much more fractured compared to the ones above the main reservoir. (a-d) correspond to dolerite formations above the first reservoir zone different wells and (e-h) to dolerites below the main reservoir zones in different wells.

Furthermore, above the field, at ground level (laterite), there is no strong evidence of the presence of hydrogen, except at one location in the village of Gassola (200 km from Bourakebougou) [2]. This absence of hydrogen in laterite zones could be explained by the fact that hydrogen is consumed very quickly in laterites. Indeed, laterites are rich in oxidized iron easily reduced by H_2 and are the place of intense microbiological activity (especially in tropical climates) [33]. Consequently, when the hydrogen reaches the lateritic zone, it is either consumed by microorganisms (archeas) or it reacts and reduces the iron oxides to produce water. This absence of hydrogen at ground level in the H_2 field area is a key point to mention in the perspective of future exploration of H_2 . However, just above the field, there is no H_2 seeping circular structure like those observed globally by Zgonnik et al., [1] Frery et al., [34] Moretti et al., [35] Larin et al., [36] and by Prinzhofer et al., [2] close to Segou, Mali. This fact shows the presence of an efficient trapping system in the Bourakebougou area.

3. Thickness maps

3.1 Dolerite thickness versus H₂ accumulation

In the Bourakebougou field, the thickness of the upper dolerite sill (Dol#1) varies between 15 and 50 m. **Fig. 14** shows that there is a correlation between the thickness of the dolerite caprock and the H₂ gas trapping. This can be seen in **Fig. 14**, where the H₂-rich wells are in the thickest zones of the dolerite sill. The results also highlight that below a thickness of 20 m, the dolerite appears to be less effective in trapping H₂ (**Fig. 14**). Above 20 m in thickness and up to 55 m, the dolerite is significantly more efficient in terms of H₂ retention. A microscopic analysis was carried out on the dolerite seal above the main carbonate H₂-reservoir (Dol#1) and on the dolerite below it (Dol#2). The results show that the mineralogy of these dolerites is dominated by plagioclases and pyroxene (**Supplementary material Fig. B1 - ANNEXE V**). There are also biotite and opaque minerals. Comparing the two dolerite thin sections, we observe that the dolerite above the main reservoir (Dol#1) had smaller minerals (**Supplementary material Fig. B1 - ANNEXE V**) compared to the more fractured dolerite below the main reservoir (Dol#2) (**Supplementary material Fig. B1 - ANNEXE V**). Furthermore, as shown in **Fig. 12**, in several wells, there is the presence of a silty-shale layer below the main dolerite caprock.

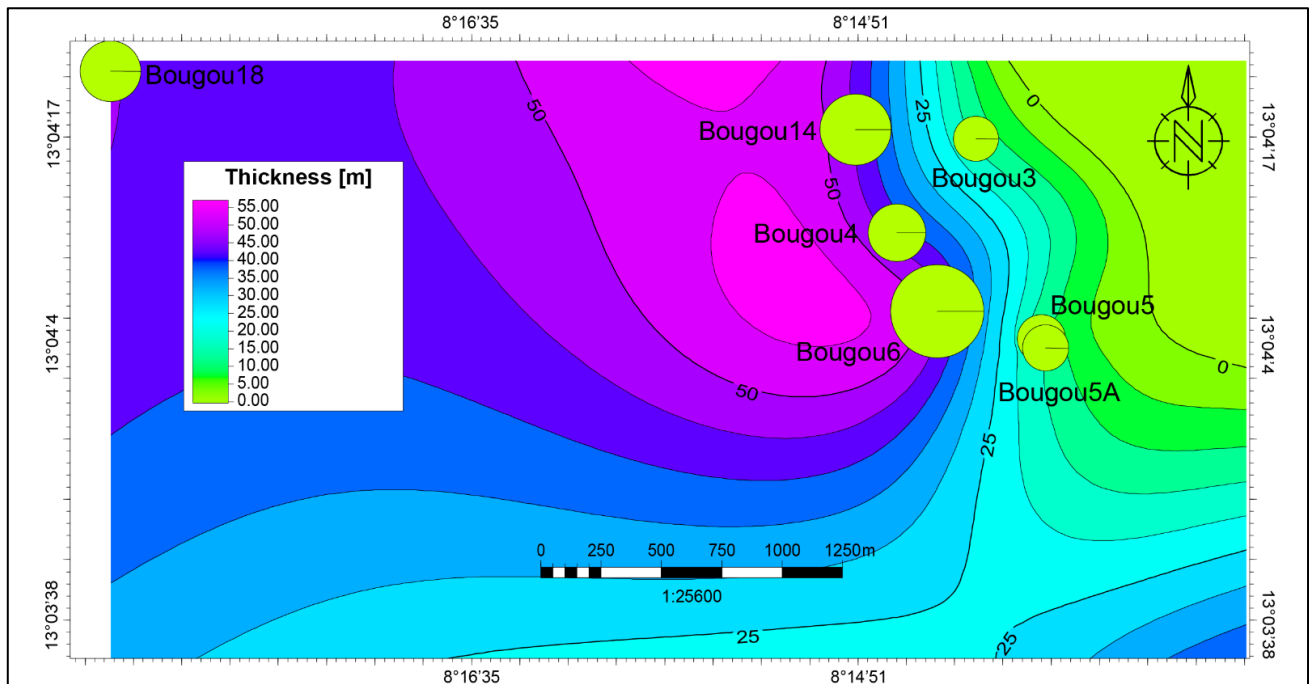


Fig. 14 - Thickness map of the dolerite caprock (Dol#1) located above the main reservoir; the size of the green circles is proportional to the average content of hydrogen detected during gas logging.

3.2 Petrophysics analysis of the dolerites

Helium porosity and permeability measurements were carried out on three samples collected from Bougou-6 in dolerite sills located both above and below the main reservoir (**Table 1**). These measurements show that the dolerite above the main reservoir is less porous compared to the fractured dolerite below the main reservoir (**Table 1**). This result is also consistent with the mineralogical results. The porosity of the main sill is 0.39 and in the dolerite below the main reservoir porosity is 3.25. The measurements have shown that these dolerites are not permeable (**Table 1**).

Well ID	Depths (m)	Porosity (%)	Permeability (%)
Bougou-6	55.5	0.39	impermeable - diffusive regime
Bougou-6	211.7	3.25	impermeable - diffusive regime
Bougou-6	220.65	3.03	impermeable - diffusive regime

Table 1 - Porosity and permeability measurement values on three samples from Bougou-6.

3.3 Silty shale thickness versus H₂ accumulation

To characterize the silty shale layer below the main dolerite and to understand its role in H₂ trapping, a thickness map (**Fig. 15**) and mineralogical analysis were also carried out (**Supplementary material Fig. C1 - ANNEXE V**). Surprisingly, the results show that in a silty clay formation, which is supposed to be more efficient according to its sealing properties for oil and HC gas, there is an anti-correlation between the thickness of the formation and its capacity to stop hydrogen from migrating. This can be observed in **Fig. 15**, where the H₂-rich wells are in the thinnest zones of this layer. A similar conclusion was reached regarding the breccias layer. This means that these layers have no longer any impact in hydrogen trapping. A thin section analysis from samples taken in Bougou-7 and Bougou-8 shows the presence of a shaly matrix with some quartz grains (**Supplementary material Fig. C1 - ANNEXE V**).

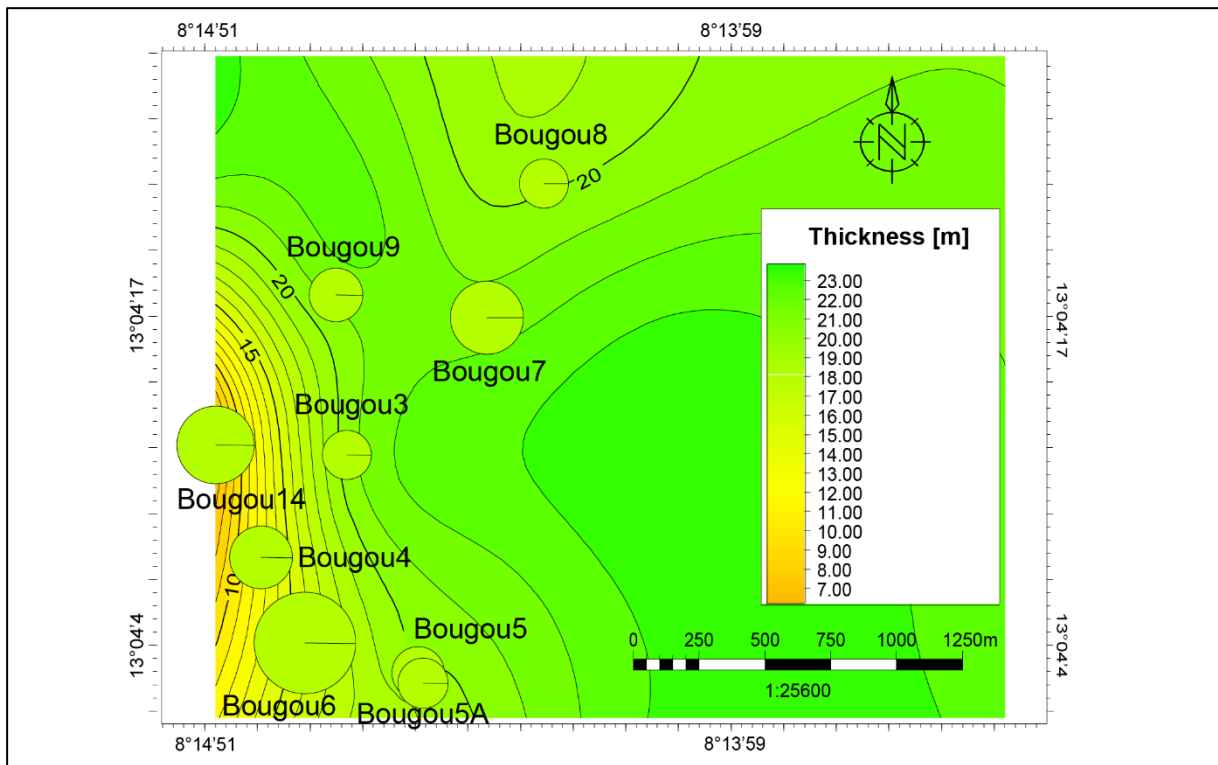


Fig. 15 - Thickness map of the silty-clay formation located below the dolerite (Dol#1) caprock; the size of the green circles is proportional to the average content of hydrogen detected during gas logging.

V. Discussion

The antiform shown by Maiga et al., [3] favors the trapping of H₂. Indeed, the H₂-richest wells (**Fig. 11**) correspond to the middle of the antiform zone. Borehole imagery has shown that the dolerite rocks above the main uppermost carbonate H₂ reservoir are very moderately or not at all fractured in wells where H₂ content is high (**Fig. 13**). So, the low density of fractures within the dolerite seal obviously plays an essential role in the H₂ trapping. The increasing thickness of the dolerite sills forming the seal above the H₂ reservoirs also contributes to the trapping process.

The available data indicates that there is still a presence of hydrogen through dolerites at depth below the upper main H₂ reservoir, even though dolerites which are massive and locally poorly fractured.

In most of the wells, the presence a brecciated zone accompanied by a silt-pelitic layer immediately above the main H₂-rich reservoir has no impact in the hydrogen trapping processes. Therefore, only the dolerite formations are assumed to play a role in the gas trapping as no trapping would be possible without their presence.

When comparing a natural hydrogen sealing system to what is known in the oil and gas industry, we surprisingly observe that a silty clay formation which is supposed to be more efficient in its sealing properties has no impact in the trapping of hydrogen.

In the lower part of the Neoproterozoic sedimentary pile, thanks to gas logging results and electric log study, Maiga et al., [3] have shown that H₂ is largely present but mainly dissolved in water below 800m. Such H₂-bearing aquifers probably also have a role in the diffusion processes of H₂ at depth. Indeed, Fick's classical law of diffusion expresses a linear relationship between the flow of matter and its concentration gradient, such that,

$$J_j = -D_{ij}\nabla c_j \quad (1)$$

J_j is the diffusion flux of the substance j (H₂ in this case), D_{ij} is the diffusion coefficient or [diffusivity](#) of i in j (H₂ in water here) and c_j is the concentration of j (concentration of H₂ in water here). H₂ is not very soluble at low pressure and temperature (notably at atmospheric pressure and standard conditions), whereas it is much more soluble at depth (at P=175 bar and T=58,82°C at the base of the Neoproterozoic series is ~3m³ H₂ STP can be dissolved in 1 m³ of water). If the concentration of H₂ is low, the diffusive flux in the water necessarily becomes low too. This leads to a tendency for H₂ to be retained (diffusion difficulties), which favors the formation of free gas if the deep flow of H₂ (the recharge shown

in Maiga et al., [3]) is greater than the diffusion possibilities at shallow depths. Indeed, in the upper part of the Neoproterozoic sedimentary pile, Maiga et al., [3] have shown that the presence of H₂ is mainly as free gas above 800 m. Therefore, the preservation of H₂ at very shallow depths in carbonate reservoirs (rich in carbon) is probably favored by the fact that the efficiency of H₂ retention by dolerites allows the accumulation of essentially free gas poor in water, which is not favorable to H₂ consumption by hydrogenotrophic organisms notably methanogens (H₂ needs to be dissolved in water to be consumed by microorganisms).

VI. Conclusion

In the Bourakebougou field, dolerite plays a fundamental role in storing and trapping Hydrogen. The migration of H₂ from depth to subsurface is controlled by the dolerite's density of fractures, porosity, and structure.

The free gas in the upper reservoirs is retained by a thick doleritic sill that has a very low density of fractures. This dolerite creates a very efficient seal that does not allow hydrogen to escape as surface seepage. The dolerite layer at shallow depths contrasts with the dolerite at depths mainly with respect to the density of their fractures and porosities. The deep layer has a high density of fractures, which allows the hydrogen to rise into the shallow main reservoir, while the shallow doleritic sill, which is mainly free of fractures, seals it.

In hydrogen systems, the quality of the seal plays a crucial role in the trapping, storage, and accumulation of hydrogen. Therefore, when evaluating the potential of a natural hydrogen field, the presence of a very efficient accumulation system should be considered.

This study also repudiates the misconception that the absence of surface hydrogen seepage indicates the absence of a hydrogen reservoir below. The fact is that efficient accumulation systems are effective at trapping hydrogen and that hydrogen accumulation can exist below surfaces where there is no hydrogen seepage. This must be considered when exploring for natural hydrogen.

Finally, areas of the Earth where massive intrusions of dolerites or similar rocks are found within Neoproterozoic sediments may be worth investigating.

Acknowledgement

We would like to express our thanks to HYDROMA for the PhD scholarship and for the dataset provided to perform this study. Furthermore, we thank IFP School and IFPEN for the technical support.

CHAPITRE VI : Modélisation du réservoir principal du champ de Bourakèbougou.

Ce chapitre présente les résultats de la modélisation 3D du réservoir principal de Bourakèbougou. L'objectif de cette étude est de pouvoir dans un premier temps caractériser fidèlement la surface du réservoir notamment sa géométrie, sa topographie et son architecture mais aussi de pouvoir dans un deuxième temps comprendre comment se distribuent les différents faciès au sein de ce dernier ceci dans le but de pouvoir comprendre son évolution latérale et verticale ainsi que ses hétérogénéités.

VI – 1. Introduction

A ce stade du manuscrit, les réservoirs d'hydrogène du champ de Bourakèbougou ont été caractérisés de manière macroscopique et microscopique (Chapitre 3 et 4). Ces caractérisations nous ont permis de comprendre et de déterminer la nature des roches réservoirs (carbonate et grès) ainsi que des roches couvertures (dolérites). Elles nous ont aussi permis de caractériser au mieux les différents faciès sédimentaires et d'approfondir les connaissances géologiques de la zone (Chapitre 4). L'ensemble de ces résultats a pu être obtenu grâce à des analyses ponctuelles d'échantillons et aussi grâce à des analyses diagraphiques. Cependant pour réaliser un modèle 3D de ces réservoirs, il est important de caractériser de manière continue les différentes formations géologiques dans le but de pouvoir y appliquer des simulations. Dans ce chapitre de thèse, nous proposons donc de caractériser plus en détail et de manière continue le réservoir principal (cible principale dans le cadre d'une production industrielle) afin de déterminer son architecture et ses hétérogénéités latérales et verticales. Pour cela, nous allons passer par différentes étapes et utiliser un certain nombre de méthodes de modélisations largement validées dans le domaine du Oil and Gas.

VI – 2. Méthodologie

Pour modéliser le réservoir principal dans lequel le maximum d' H_2 a été observé, nous allons passer par deux grandes étapes. La première étape consistera à modéliser la géométrie du réservoir (son toit, sa base et son ossature). Pour cela nous allons, à partir des données de puits, appliquer des méthodes d'interpolation pour combler les zones entre les puits. Ensuite, lorsqu'on aura modélisé la géométrie du réservoir, nous allons passer à l'étape suivante qui est la modélisation des faciès du réservoir. Pour cela nous allons nous servir des données de diagraphies (mesure continue) et ces données seront analysées, classées et regroupées suivant leur ressemblance en familles d'électro-faciès, cela à l'aide d'outils statistiques et probabilistes. Une fois ces familles d'électro-faciès obtenues, la dernière étape consistera à construire la géométrie du corps du réservoir et à peupler les faciès aux endroits où ils se trouvent. Pour cela trois composantes seront essentielles, notamment : 1- La carte de probabilité d'occurrence, 2 – La courbe de proportion verticale et 3 - La variographie

VI – 3. Modélisation de la géométrie du réservoir principal :

VI – 3.1. Construction du toit et de la base du réservoir

Afin de modéliser le toit du réservoir principal, nous nous sommes servis principalement du sommet des formations géologiques (Wells tops). Ces sommets de formations, notamment ceux indiquant la limite supérieure du réservoir ont été utilisés dans le logiciel Petrel© pour réaliser le modèle 3D de la surface du réservoir sur tout le champ. En utilisant l'outil "Make Surface" de Petrel, la surface du réservoir a été construite sur la base des têtes de puits issues de Bougou 3, Bougou 4, Bougou 5, Bougou 5A, Bougou 6, Bougou 7, Bougou 8, Bougou 9, Bougou 13, Bougou 18, Bougou 19, Bougou 20.

En fait, lors de la construction du modèle, les sommets des formations sur les 13 puits ont servi dans un premier temps de points de référence clés pour définir l'étendue et la forme de la surface du réservoir. Ensuite, la méthode d'interpolation convergente avancée de Petrel a été utilisée pour combler les lacunes entre les sommets des diverses formations. La méthode convergente se base sur le concept de convergence, où ce sont les sommets de formations voisins qui influencent les valeurs interpolées. La prise en compte des données des puits voisins permet donc d'assurer une transition progressive et une cohérence dans la représentation de la surface du réservoir entre les puits.

Ainsi grâce aux 13 puits du champ qui sont en général très peu distants les uns des autres, la surface du réservoir a été reconstruite en intégrant les variabilités spatiales de sa topographie (*Figure 37*). Ce modèle 3D de la surface du réservoir donne un aperçu de la forme, des caractéristiques structurelles potentielles du réservoir dans la zone d'étude. Lorsque l'on applique des exagérations verticales (*Figure 37. B, C*), on observe mieux les ondulations et les zones en creux de cette surface. Ce qu'il en ressort principalement est le fait qu'on retrouve les hauts sommets du réservoir au niveau de la partie centrale et sud de la zone et les zones de faible altitude vers les flancs nord-est et sud-ouest.

Les mêmes approches et méthodes ont été utilisées afin de modéliser la surface de la base du réservoir, les résultats sont présentés sur la *Figure 38*. Ces deux surfaces (*Figure 37, Figure 38*), nous fournissent la géométrie, l'ossature globale du réservoir pour laquelle nous allons par la suite attribuer différents faciès.

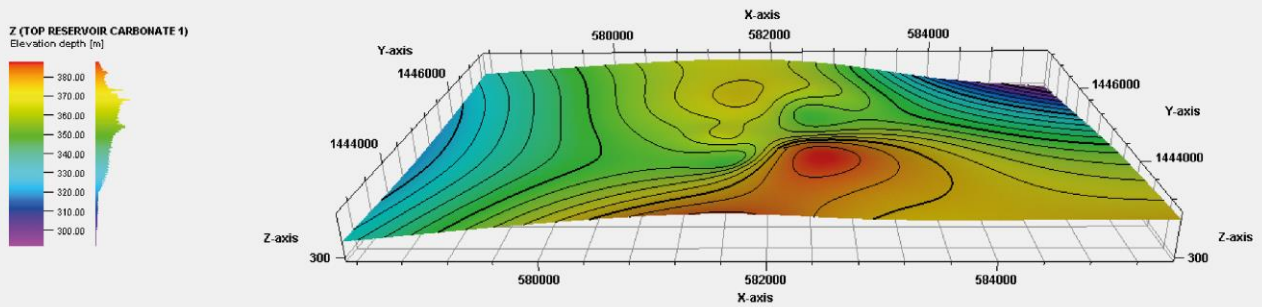
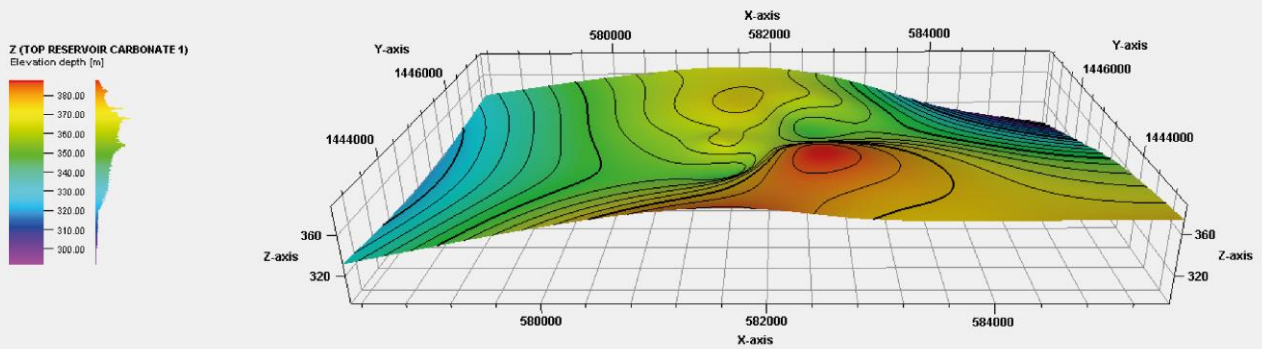
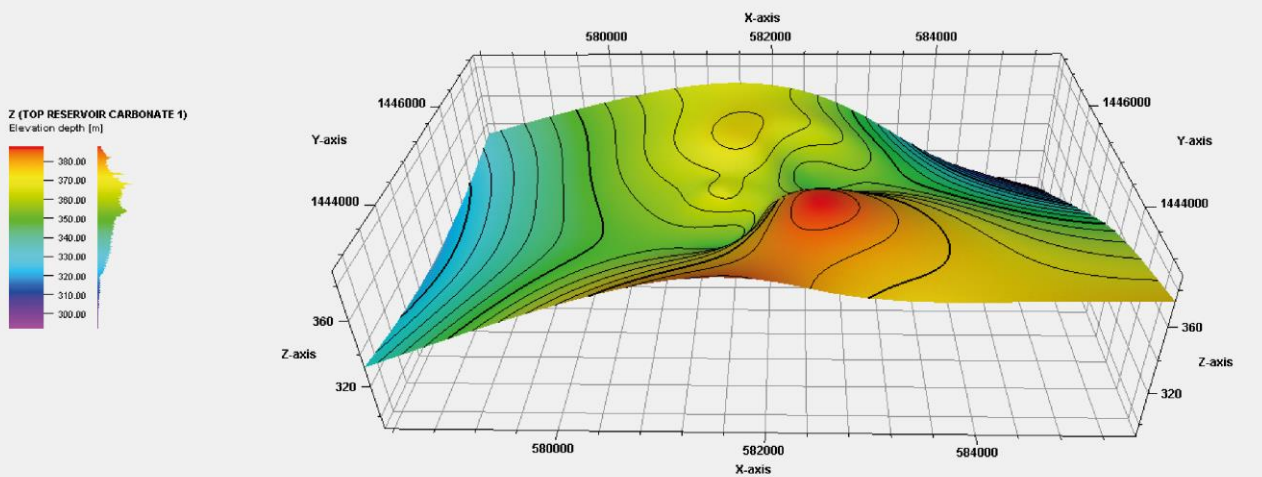
A**Surface map of the main carbonate reservoir****B****Surface map of the main carbonate reservoir (vertical exaggeration x2)****C****Surface map of the main carbonate reservoir (vertical exaggeration x4)**

Figure 37 : A) Modèle 3D du toit du réservoir principal, B) Modèle 3D du toit du réservoir (exagération verticale X2) ; C) Modèle 3D du toit du réservoir (exagération verticale X4).

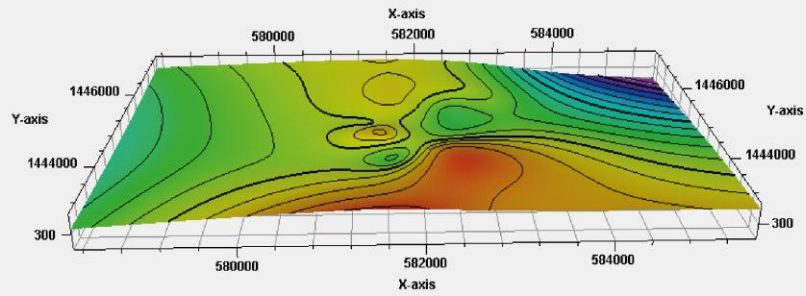
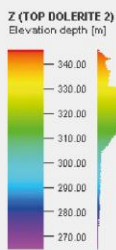
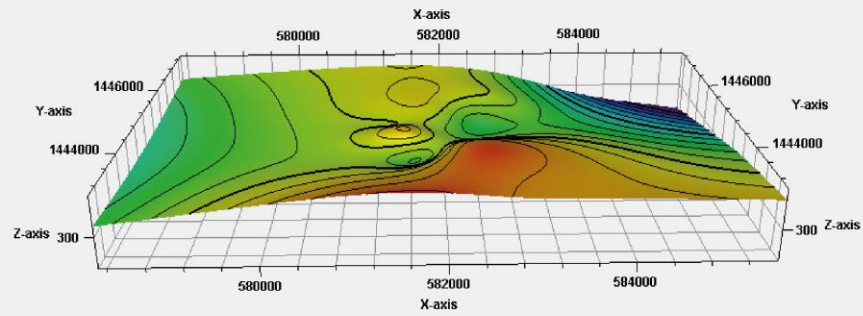
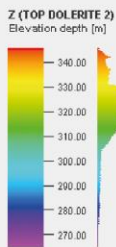
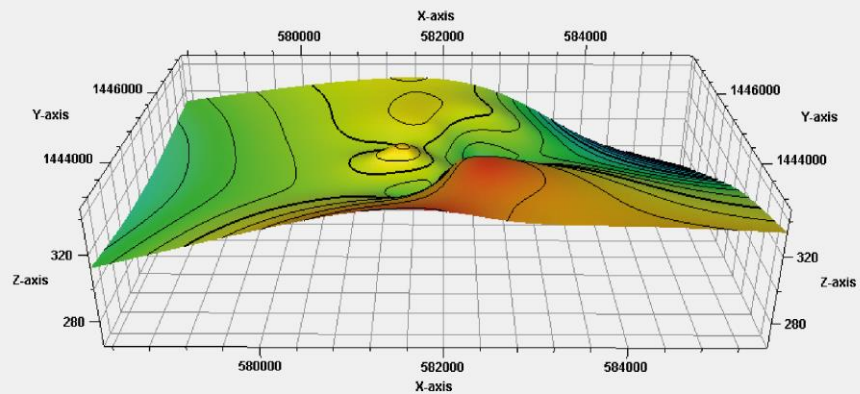
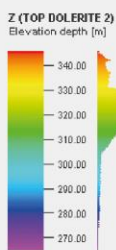
A**Base map of the main carbonate reservoir****B****Base map of the main carbonate reservoir (vertical exaggeration x2)****C****Base map of the main carbonate reservoir (vertical exaggeration x4)**

Figure 38 : A) Modèle 3D de la base du réservoir principal, B) Modèle 3D de la base du réservoir (exagération verticale X2) ; C) Modèle 3D de la base du réservoir (exagération verticale X4).

IV – 3.2. Construction de la grille 3D du réservoir principal

Après avoir obtenu la surface et la base du réservoir, nous avons utilisé ces derniers afin de créer la grille d'environnement 3D dans laquelle les faciès et propriétés seront établis. En utilisant ces deux surfaces comme données d'entrée, ceci nous permet de contraindre l'épaisseur et les limites de la grille.

Ainsi à l'aide de l'outil simple grille de Petrel nous avons pu générer l'espace physique entre le toit et la base du réservoir en cellules de taille égale (*Figure 39. A*). En termes de dimension et de taille de la grille, la zone d'intérêt, qui est d'une superficie de 31,68 Km², a été divisée en 144 cellules dans la direction X, 88 cellules dans la direction Y et 100 cellules dans la direction Z ce qui fait un total de 1 267 200 cellules (*Figure 39. A*).

Le but du modèle de réservoir est de reproduire la stratification et d'obtenir une distribution spatiale des propriétés des roches dans le réservoir. Nous avons procédé à la stratification (layering) du réservoir afin de représenter au mieux la disposition verticale des lithologies de roches à l'intérieur du réservoir.

IV – 3.2.1. Stratification du réservoir (Layering)

L'épaisseur moyenne du réservoir étant d'environ 40m, nous avons calculé 100 couches (layers) afin d'obtenir une résolution de 0.4m nous permettant d'intégrer les plus petites variations. Le résultat du layering est observable sur la *Figure 39. B, C*.

A ce stade, on dispose d'un modèle de la structure globale de la zone d'intérêt. Les prochaines étapes consisteront à générer les électro-faciès, à 'upscaller' les résultats obtenus dans la grille 3D et à disperser les électro-faciès dans cette grille. Entre ces dernières étapes nous procéderons également à des contrôles qualité (QC) mais aussi à l'utilisation de méthode d'interpolation comme le krigeage ordinaire et l'interpolation convergence.

Afin d'obtenir le modèle le plus représentatif de la réalité, nous allons nous servir des cartes d'occurrence, des courbes de proportion verticale (VPC), de la variographie et des cubes de probabilité pour contraindre le modèle.

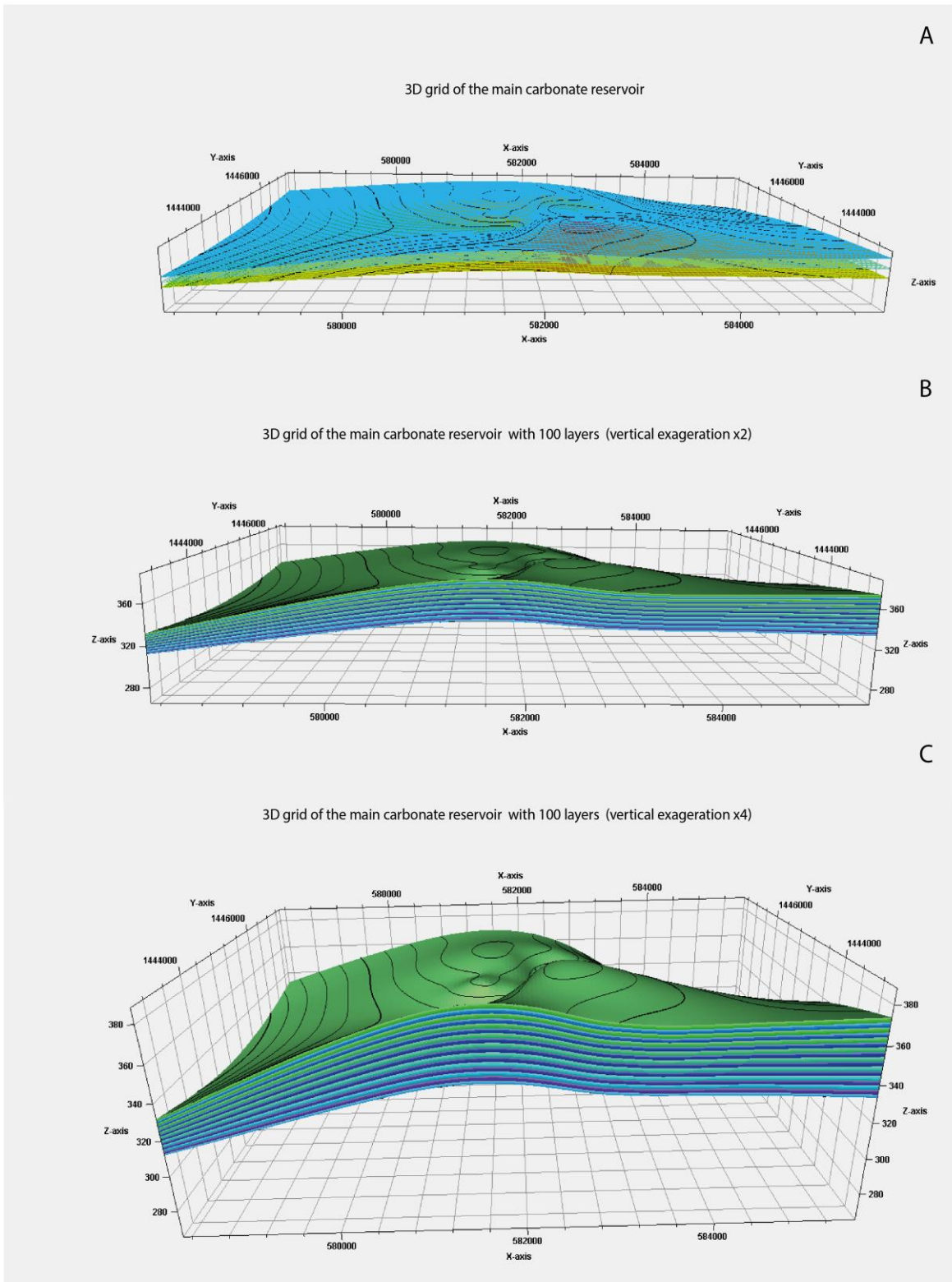


Figure 39 : A) Grille 3D du réservoir principale constituée de 12672000 cellules et de 100 layers, B) Même grille 3D (Exagération X2) ; C) Même grille 3D (Exagération X4).

VI – 4. Modélisation des faciès au sein du réservoir principal :

VI – 4.1. Calcul et détermination des différents électro faciès

Afin de modéliser les faciès au sein du réservoir principal carbonaté, nous avons utilisé le logiciel Petrel pour générer des électro-faciès qui par la suite ont été implémentés au sein d'un modèle 3D très détaillé. Pour rappel, un électro-faciès se définit comme un ensemble de mesures de profondeur présentant le même comportement diagraphique. Il est aussi défini comme étant l'ensemble des réponses diagraphiques qui caractérisent un lit et permettent de le distinguer des autres lits (Serra et Abbott 1980 ; Doveton, J.H. 2021). Afin de réaliser ces électro-faciès, nous avons commencé par rassembler les données de six puits différents, notamment les logs de gamma ray, de neutron et de densité, qui sont essentiels pour caractériser une formation. Les puits utilisés pour ce calcul d'électro-faciès sont les puits Bougou 5, Bougou 7, Bougou 8, Bougou 9, Bougou 13, Bougou 14, Bougou 18, Bougou 19 et Bougou 20.

Ces puits ont été choisis en raison de leur positionnement sur le champ (pour une meilleure représentativité) mais aussi suivant leur réussite à un contrôle qualité (QC) préalable. Ce QC a consisté à afficher l'ensemble des données et à évaluer si elles présentaient des anomalies ou des incohérences. Il a également consisté à réaliser une série de cross-plots des différents logs les uns en fonction des autres. Le résultat des puits sélectionnés est observable sur la *Figure 40. A, B*. Sur les deux cross-plots Neutron/Densité et Densité/Gamma ray, l'ensemble des puits sélectionnés ont plus ou moins les mêmes gammes de valeurs. Ceci est une étape très importante car elle permet d'éviter lors du calcul des électro-faciès, la création de groupes correspondant à des anomalies.

Une fois le QC établi (*Figure 40. A, B*) nous nous sommes servis de la méthode neutral network non supervisée du logiciel Petrel pour identifier, classer et regrouper les points qui ont statistiquement les mêmes comportements sur la *Figure 40. C, D*. Ces nouveaux groupes correspondent à nos électro faciès et cinq classes/familles d'électro-faciès ont pu être distinguées à l'aide de cette méthode.

En fonction de nos connaissances préalables du réservoir, l'étude des carottes ainsi que les caractéristiques pétro-physiques issues des logs, nous avons assigné aux cinq électro-faciès des caractéristiques conformément aux lithologies présentes dans le réservoir.

Elles ont été définies comme suit : (Selon la densité, la porosité et l'argilosité des roches) :

0- Vuggy Limestone; 1- Argillaceous Limestone; 2- Low Porous Dolostone; 3- Mid Porous Dolostone; 4- High Porous Dolostone.

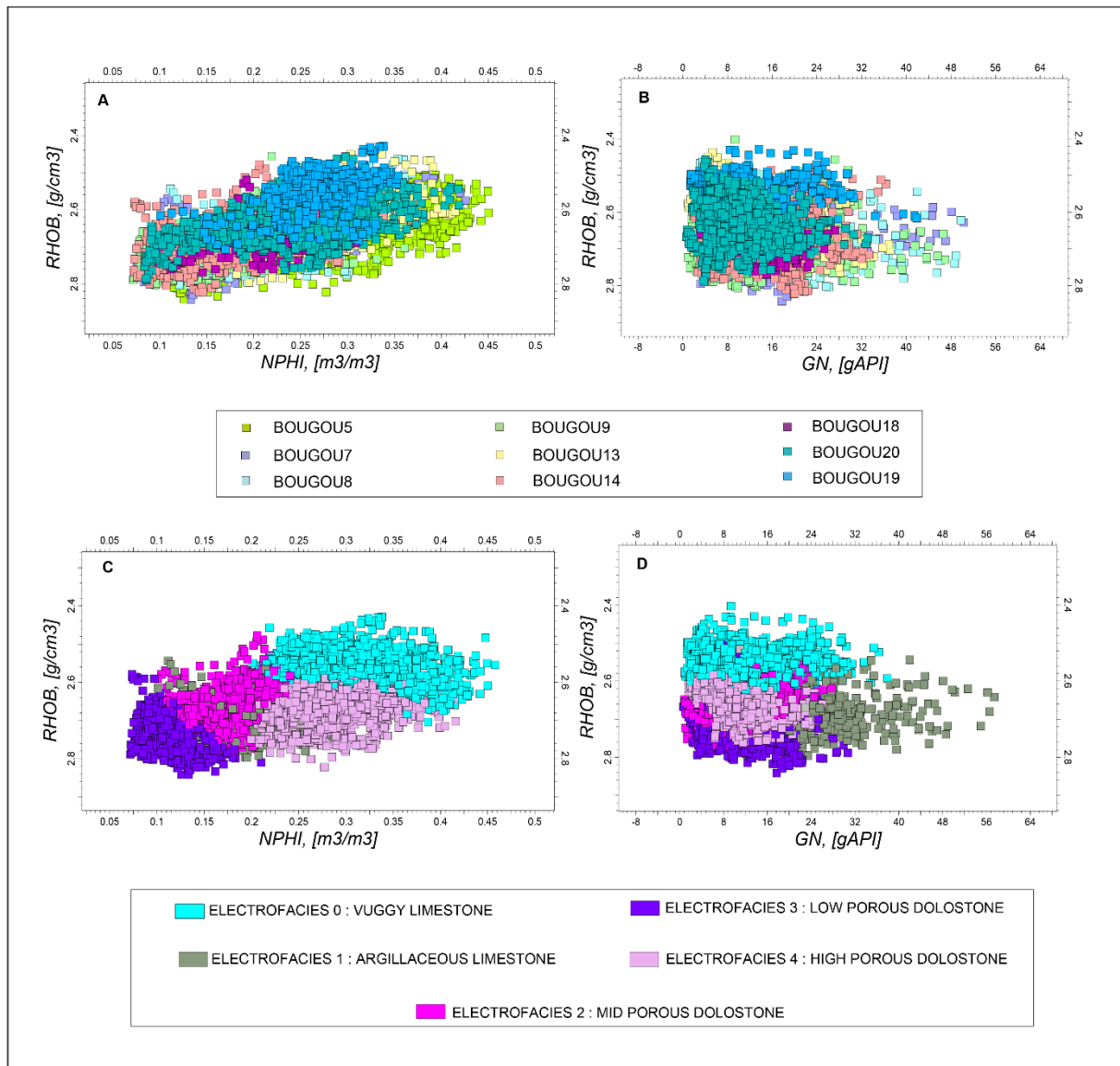


Figure 40 : A) Cross plot Densité RHOB versus Neutron NPHI des données de puits sélectionnées pour le calcul des électro faciès, B) Cross plot Densité RHOB versus Gamma-Ray (GN) des données de puits sélectionnées pour le calcul des électro-faciès ; C) Cross plot Densité RHOB versus Neutron NPHI des données de puits montrant les familles d'électro-faciès obtenue après calcul, Cross plot Densité RHOB versus Gamma-Ray (GN) des données de puits montrant les familles d'électro-faciès obtenues après calcul.

Après la définition et l'assignation d'une propriété à chaque électro-faciès, nous avons généré des 'pie charts' afin de pouvoir visualiser la proportion de chacun des cinq électro-faciès dans l'ensemble des puits (*Figure 41*). Pour cela, nous nous sommes servis de l'outil (fraction) de Petrel qui, en se basant sur les valeurs des électro-faciès, a attribué des proportions à chaque faciès. De plus, les faciès étant générés, nous les avons représentés également en fonction de la profondeur dans chaque puits (*Figure 41*). Cette étape nous a permis d'obtenir un aperçu clair des pourcentages d'électro-faciès dans chaque puits et d'observer comment ils se positionnent verticalement dans les puits. Ainsi, il a été possible d'identifier les différents pôles qui sont présents sur le champ, notamment là où se trouvent les pôles les plus argileux, les pôles les plus dolomitiques etc.

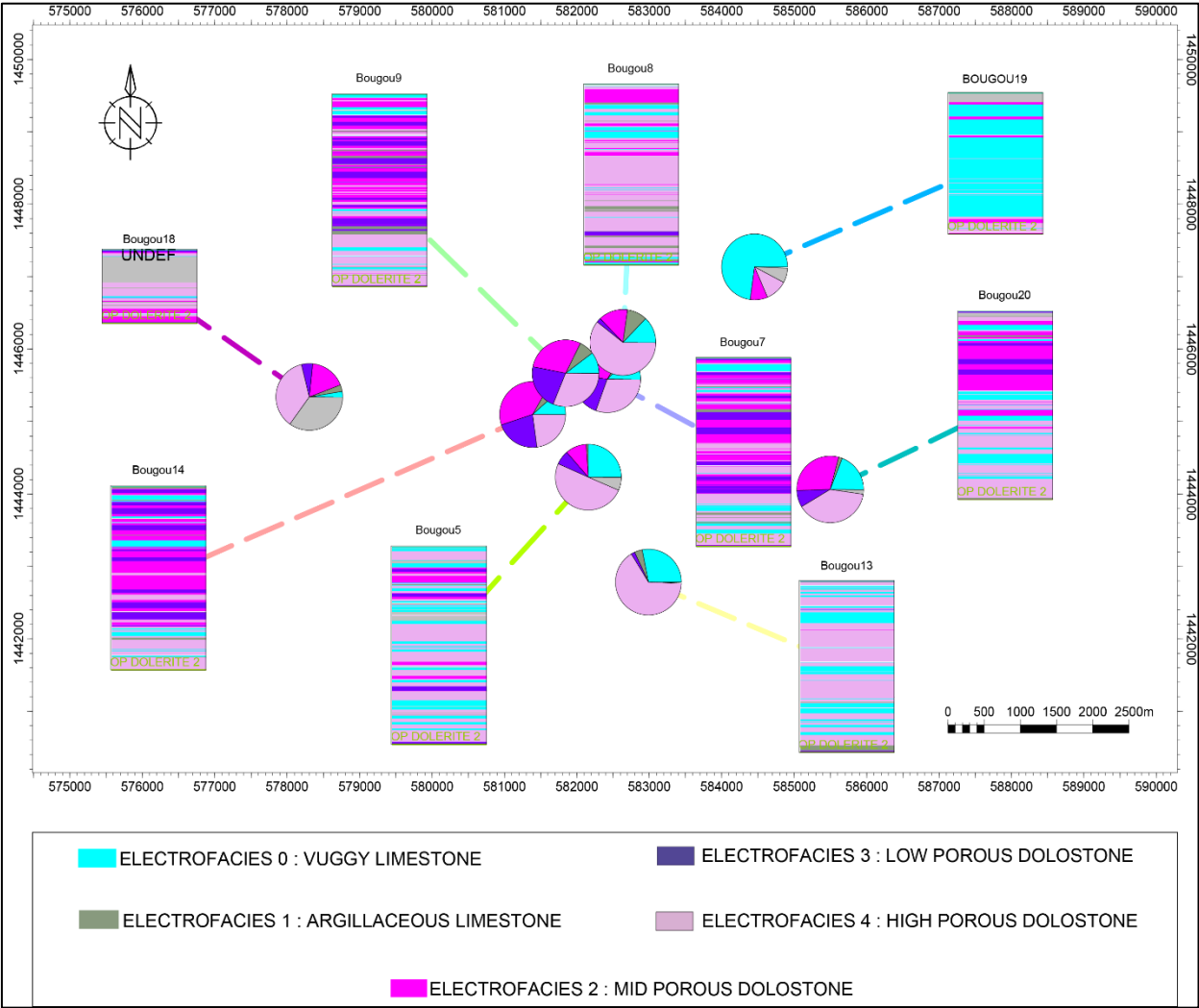


Figure 41 : Carte de synthèse des pourcentages de faciès représenté en pie chart et représentation en fonction de la profondeur.

L'analyse des pie charts a permis de comprendre un certain nombre d'éléments sur le champ. Tout d'abord, on observe la présence de trois faciès majoritaires qui sont la dolomie très poreuse, la dolomie moyennement poreuse, et le calcaire à vug, puis deux faciès minoritaires qui sont la dolomie peu poreuse et le calcaire argileux (*Figure 41*).

Ensuite, on observe une organisation générale de telle sorte que les puits les plus riches en dolomie sont situés à l'ouest et au centre et les puits les plus riches en calcaire sont plutôt situés à l'est de la zone étudiée. On observe également que les puits les plus argileux sont plutôt présents au centre et à l'ouest avec une absence à l'est de la zone étudiée.

De manière plus détaillée, les puits situés au centre montrent le plus de faciès peu poreux avec une disparition vers le nord et le sud. La proportion de calcaire à vug diminue vers l'est et on a un enrichissement en argile vers le nord-nord-est avec une diminution des quantités de dolomies peu et moyennement poreuse vers le sud.

En synthèse, ce que l'on peut déduire de l'étude de ces pie charts, c'est que la zone montre 3 pôles principaux. Un pôle calcaire qui se dégage plutôt sur les puits situés à l'est de la zone, un pôle dolomitique qui se dégage plutôt sur les puits situés à l'ouest de la zone et enfin, un pôle argileux un peu flou qui semble être présent vers l'ouest.

VI – 4.2. Interpolation des électro-faciès en carte d'occurrence (Evolution latérale des faciès)

À partir de ces pie charts représentant graphiquement le pourcentage de chaque faciès au niveau de chaque puits, nous nous sommes servis de la méthode convergente de Petrel (méthode détaillée lors de la construction de la surface et la base du toit du réservoir) afin de prédire comment les électro-faciès évoluent latéralement entre les puits. Ceci a permis d'obtenir des cartes d'occurrence pour chaque faciès (*Figure 42 à 43*). Ces cartes montrent les zones préférentielles où chaque faciès est le plus susceptible de se trouver et celles-ci représentent une des bases de notre modèle 3D puisqu'elle fera partie des éléments principaux qui nous permettront de contraindre ce dernier afin d'obtenir la plus grande représentativité.

En faisant les cartes d'interpolation pour l'ensemble des faciès, on a pu comprendre comment les électro-faciès se répartissaient géographiquement et latéralement. Cela nous aide à déterminer l'évolution latérale pour savoir comment les faciès évoluent.

Après avoir déterminé où se situent géographiquement et latéralement les différentes classes d'électro-faciès, nous nous sommes intéressés à l'évolution et à l'organisation verticale des électro-faciès dans le réservoir. Ceci est la deuxième composante importante pour construire notre modèle car on pourra déterminer dans quel layer les différents faciès se peuplent et comment ils s'organisent verticalement. Pour estimer cette évolution verticale, nous nous sommes servis de l'outil data analyses de la fonction property modeling de Petrel pour générer les courbes de proportions verticales.

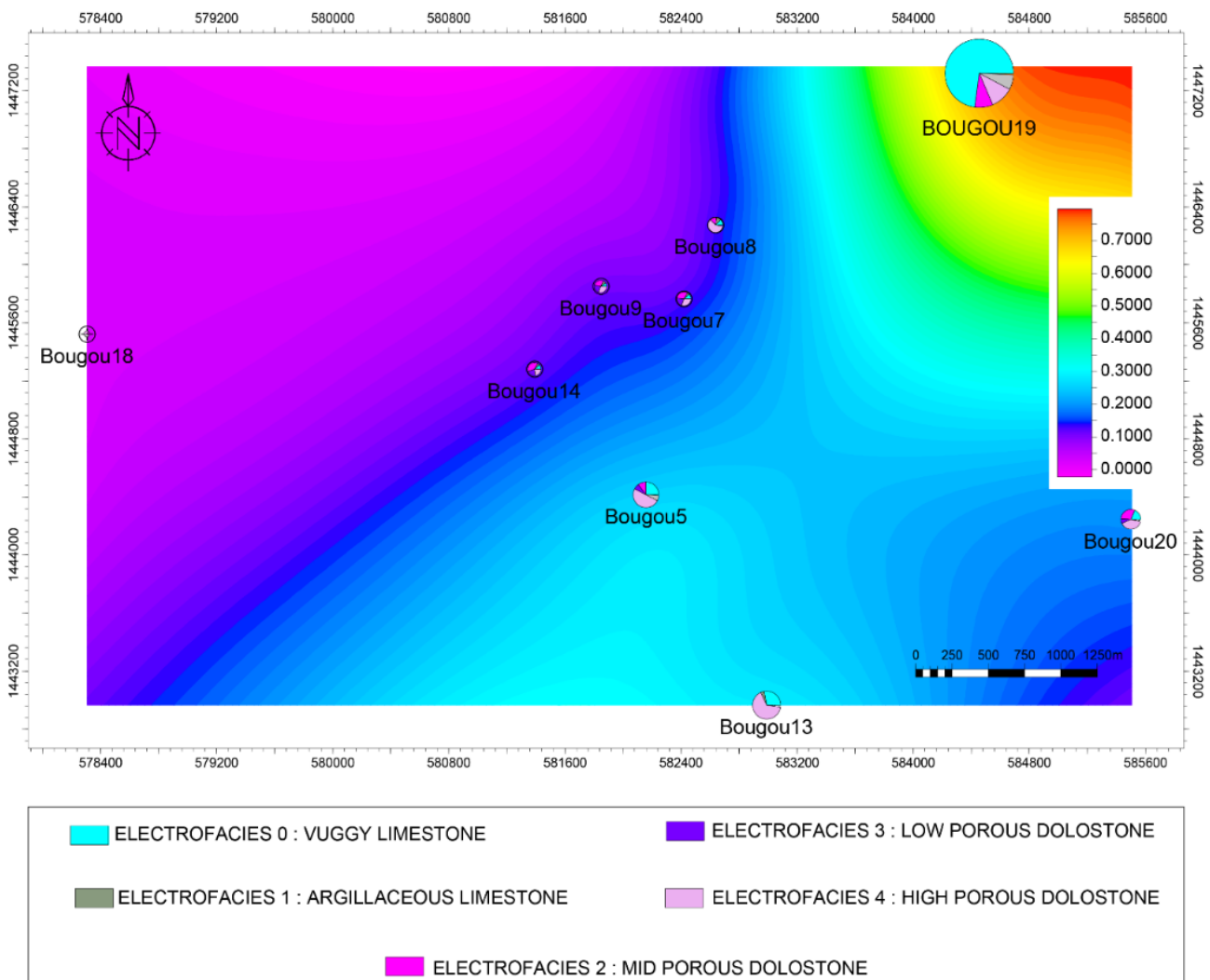


Figure 42 : Carte d'occurrence du faciès Vuggy Limestone.

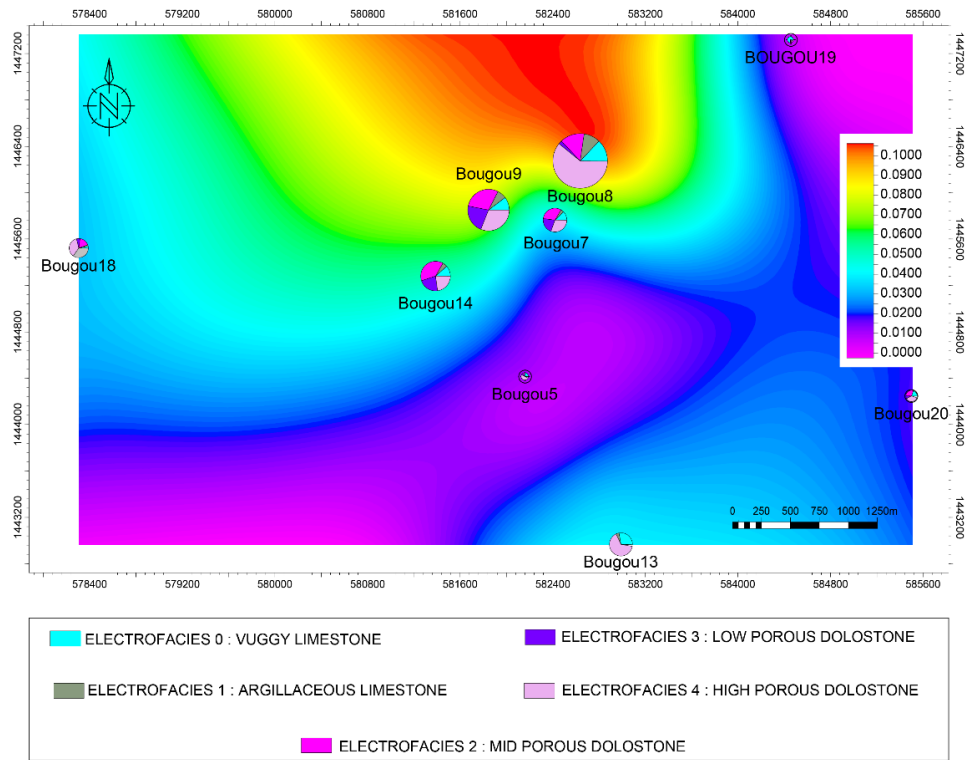


Figure 43 : Carte d'occurrence du faciès Argillaceous Limestone.

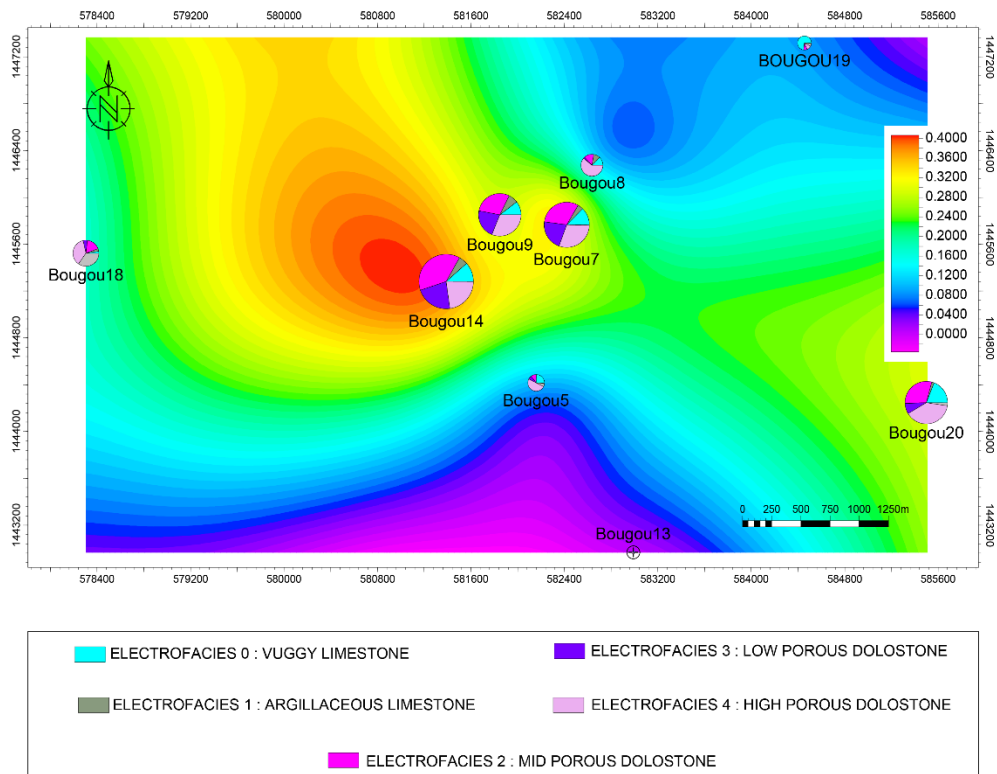


Figure 44 : Carte d'occurrence du faciès Low Porous Dolostone.

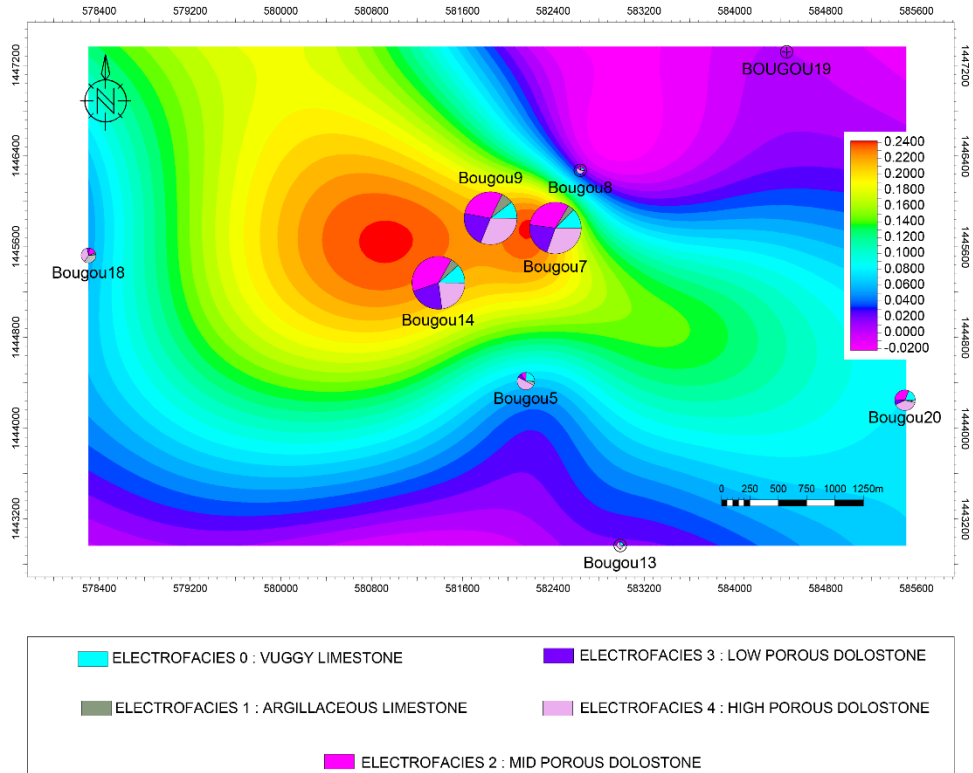


Figure 45 : Carte d'occurrence du faciès Low Porous Dolostone.

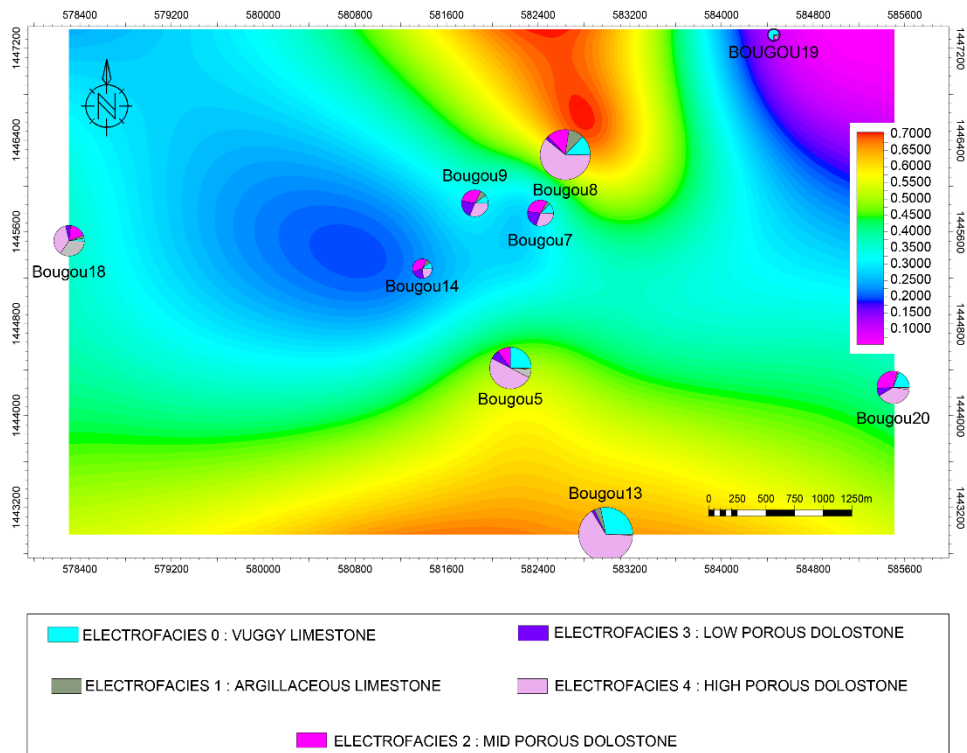


Figure 46 : Carte d'occurrence du faciès High Porous Dolostone.

VI – 4.3. Courbe de proportion verticale (Evolution verticale des faciès) :

Avant de générer les courbes de proportions verticales, nous avons d’abord ‘upscallé’ les données de puits et d’électro-faciès dans la grille d’environnement 3D que nous avons créée. Pour cela, nous nous sommes servis de l’outil ‘upscaling’ (méthode most of) de Petrel. Ce travail nous a permis d’upscaler nos électro-faciès pour les adapter à la résolution de la grille et ainsi obtenir une représentation par rapport aux différents layers constituant le modèle.

Avant de procéder à la génération de la courbe de proportion verticale (VPC) (*Figure 48*), nous avons effectué un QC de l’étape ‘upscaling’ afin de voir si l’on conservait bien les proportions de faciès lors du changement d’échelle entre la résolution log et celle de la grille mais aussi si le layering était assez fin pour pouvoir représenter les variations. En affichant les propriétés des électro-faciès ‘upscalés’, on obtient un histogramme à 2 barres (*Figure 47*), la différence entre ces barres est que la barre rose matérialise la propriété vue aux logs, la barre verte la propriété après ‘upscaling’ dans la grille.

En effet, les deux quantifient le pourcentage de faciès que l’on gagne ou perd dans le changement d’échelle entre la résolution log et l’échelle de la grille. On observe, c’est qu’on a une très bonne représentation des faciès après ‘upscaling’ et les 100 layers prédéfinis sont très adaptés car on arrive à représenter la variabilité verticale dans le puits. Ainsi, nous pouvons avec confiance procéder à la réalisation des prochaines étapes.

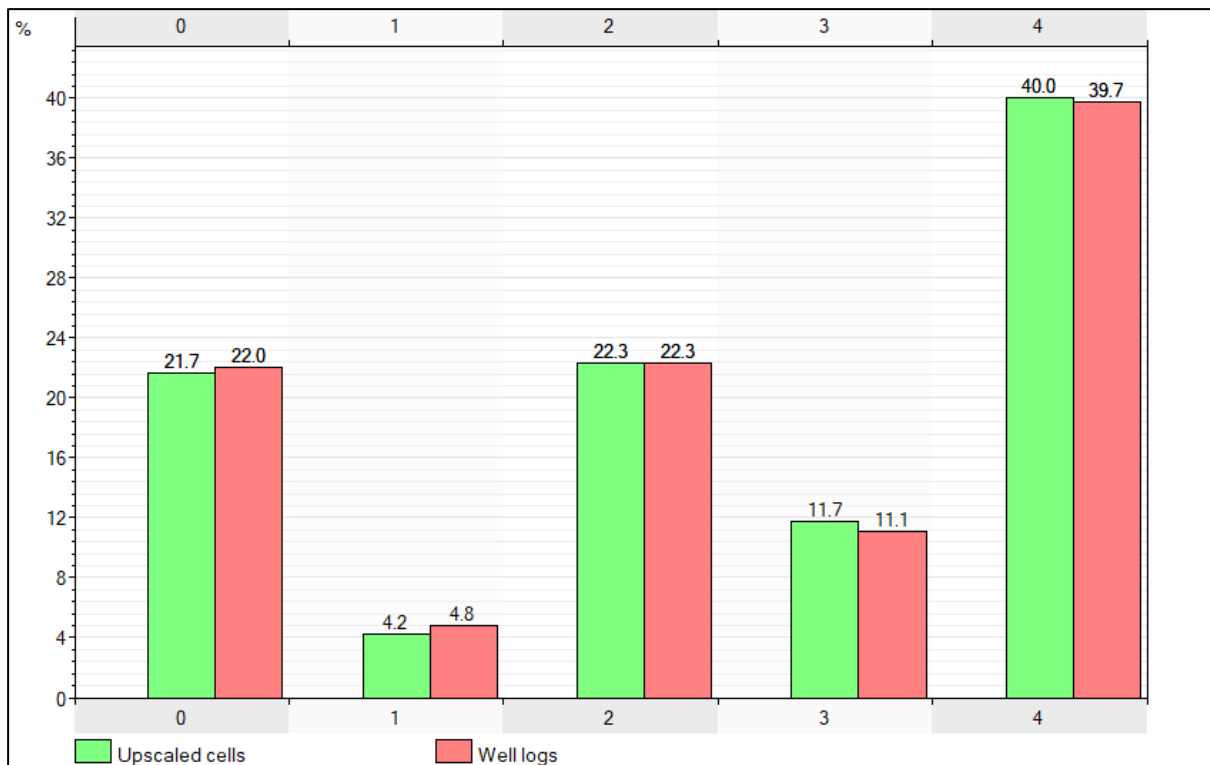


Figure 47 : Diagramme de contrôle qualité avant et après upscaling des faciès dans la grille.

A l'aide de l'outil data analysis, nous avons donc généré les courbes de proportion verticale des électro-faciès (Figure 48). Ceci nous a permis d'obtenir l'organisation verticale des faciès dans le réservoir. Ce que l'on observe sur le résultat (Figure 48), c'est que globalement les faciès les plus poreux sont plutôt situés à la base et que l'on évolue vers des valeurs de moins en moins poreuses au sommet. Cette VPC nous permet grâce aux calculs géostatistiques de réassigner préférentiellement les électro-faciès aux endroits adéquats. Par exemple, la VPC nous montre une décroissance du faciès high porous dolostone vers le haut du réservoir. Cette tendance sera donc respectée lors de la distribution 3D des faciès. Ainsi le Trend modeler va peupler les faciès dans les layers où ils sont effectivement représentés. A ce stade nous sommes arrivés à représenter la variabilité latérale et verticale des électro-faciès sur le champ. Nous allons donc procéder à l'analyse des corrélations puis à la construction du modèle.

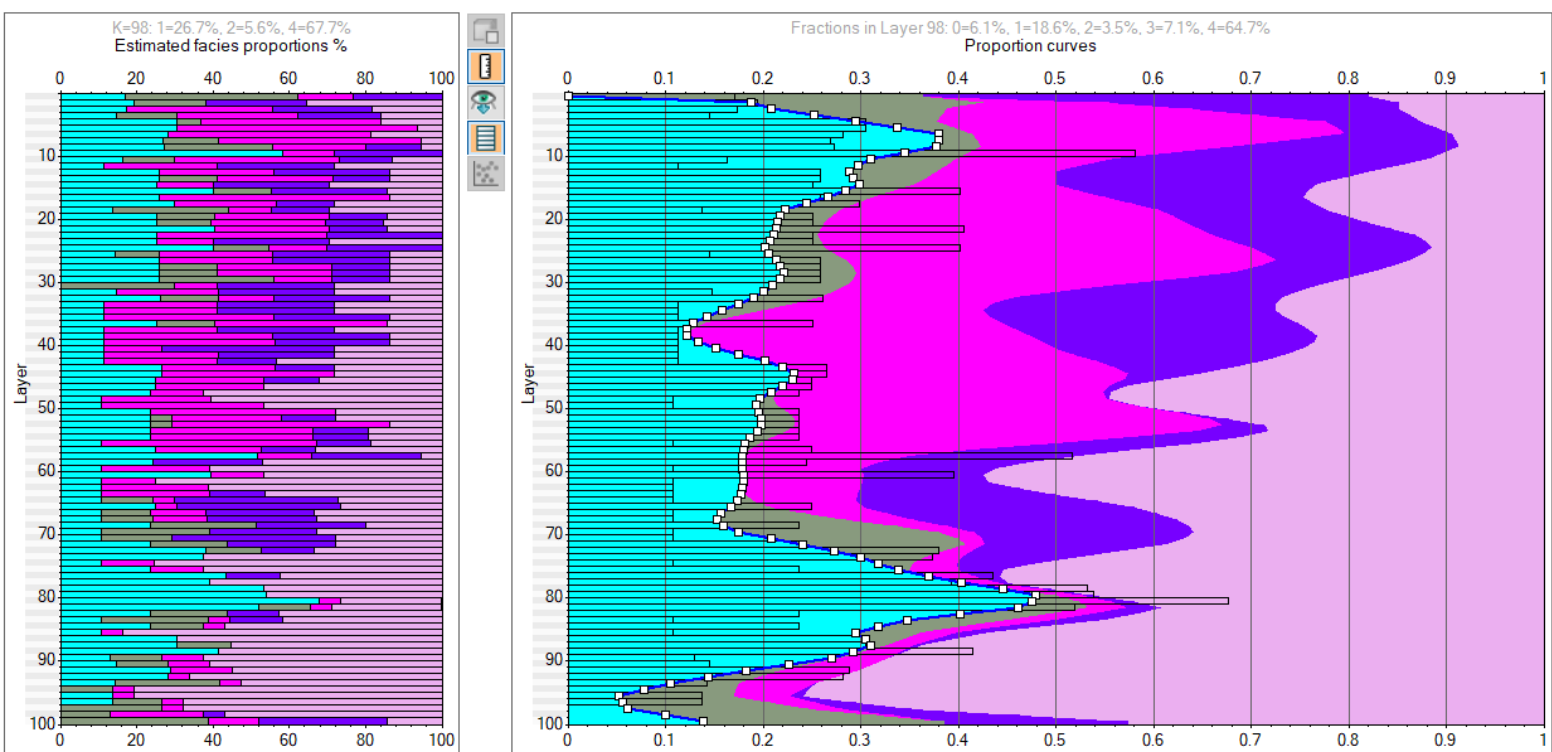


Figure 48 : Courbe de proportion verticale des faciès du réservoir principal de Bourakébougou, le bleu correspond au vuggy limestone (électro-faciès 0), le vert foncé à la argillaceous limestone (électro-faciès 1), le violet fuchsia au mid porous dolostone (électro-faciès 2), le violet foncé au low porous dolostone (électro-faciès 3) et enfin le violet clair au high porous dolostone (électro-faciès 4).

VI - 4.4. Analyse variographique

VI – 4.4.1. Carte d'anisotropie (axe majeur et mineur de corrélation)

Comme initié dans la méthodologie, pour réaliser un modèle 3D cohérent d'un champ, il est nécessaire de disposer de : 1 - La carte de probabilité, 2 - La courbe de proportion verticale et 3 - La variographie. En effet, avec ces 3 informations, on peut déduire la variabilité latérale, la variabilité verticale et la distance de corrélation maximum entre les différents puits.

Pour obtenir la distance de corrélation maximum entre les différents puits, nous nous sommes servis de la variographie qui est un outil permettant d'analyser la variation spatiale et de quantifier la corrélation entre les points voisins d'un modèle 3D.

Pour cela, nous avons tout d'abord déterminé l'orientation des variations à travers une carte d'anisotropie (*Figure 49*). Cette carte a été réalisée grâce à l'outil Variogramme de Petrel auquel on a donné un nombre de paires (6) et une distance d'investigation (3000m). Cela nous a permis de déterminer la direction majeure (Major Range) et mineure (Minor range). Entre autres, l'axe où nos électro-faciès sont connectés et l'axe où on observe une variation de faciès.

En effet, le major range décrit l'orientation et la distance maximale à laquelle les données sont corrélées et le minor range l'orientation et la distance minimale à laquelle les données montrent une corrélation. Ce que nous montre donc la carte c'est que les électro-faciès sont connectés selon l'axe NNW-SSE et varient suivant l'axe NE-SW (*Figure 49*). Une fois ces orientations obtenues, nous avons pu déterminer les distances maximales et minimales de corrélation (*Figure 50*)

VI - 4.4.2. Variogramme expérimental (distance de corrélation maximale et minimale)

Comme on peut le voir sur la courbe du major range, on atteint le plateau à environ 2500m et sur celle du minor à environ 1000 m (*Figure 50*). Ces deux valeurs correspondent respectivement à la distance maximale et minimale. Ce qu'elles traduisent c'est que dans une direction, on peut changer de faciès tous les 1000m et dans une autre tous les 2500m. Ces

informations sont très importantes car elles nous permettront d’avoir un modèle beaucoup plus précis.

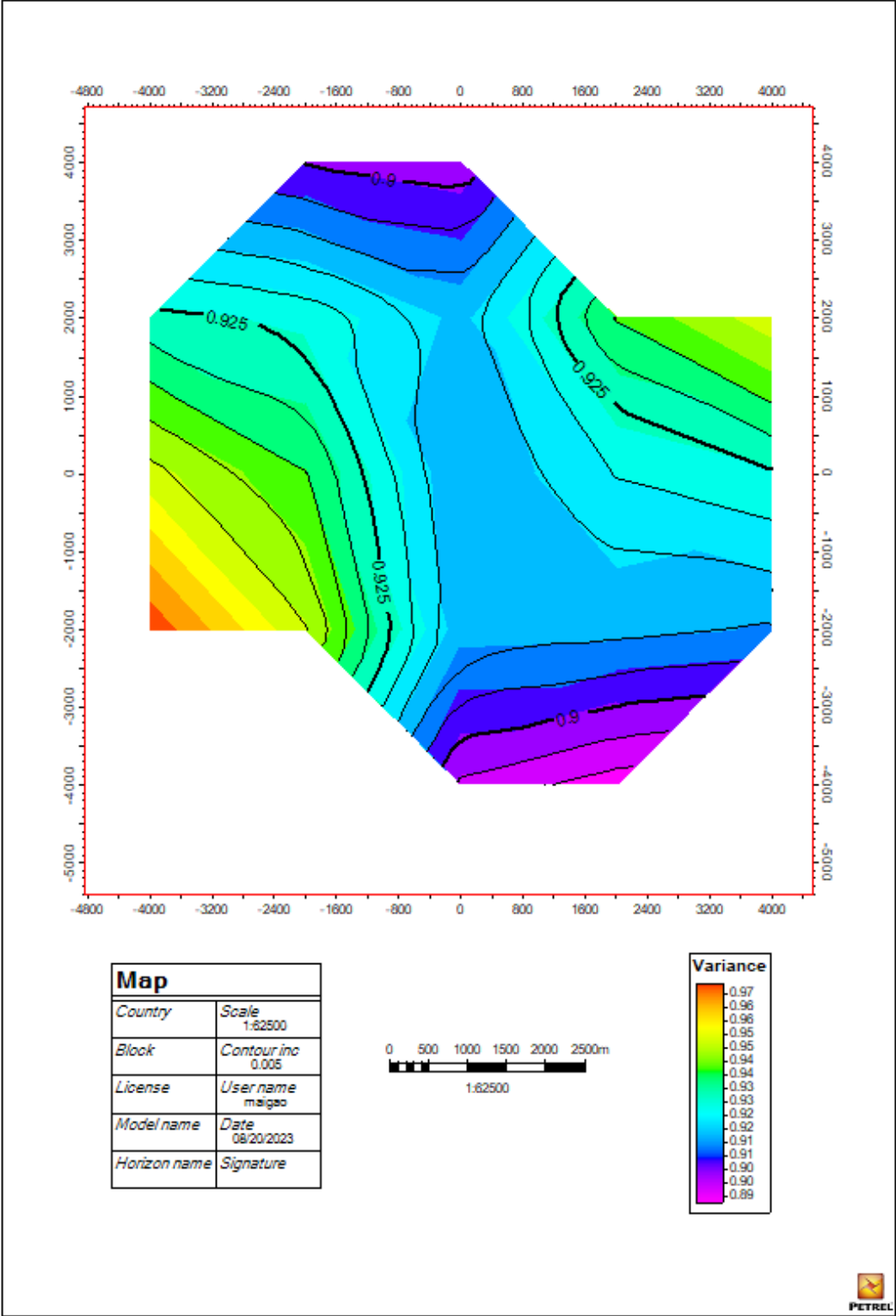


Figure 49 : Carte de variographie des différents faciès du champ de Bourakèbou.

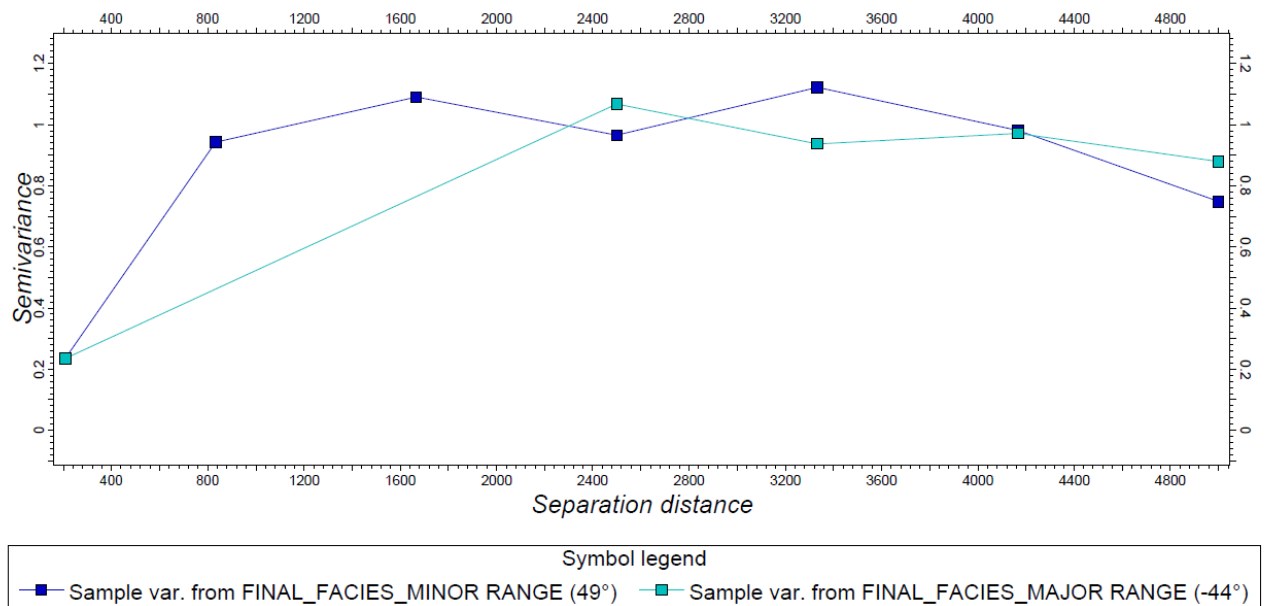


Figure 50 : Courbes du variogramme expérimental.

VI – 5.1. Cube de probabilité

A l'aide de toutes ces données, nous avons généré les cubes de probabilité pour chacun des cinq faciès. Ces cubes déterminent la probabilité d'occurrence de chaque faciès, c'est à dire quelle est à l'échelle du champ, la probabilité de trouver du Vuggy Limestone, du Argilaceous Limestone, du Mid Porous Dolostone, du Low Porous Dolostone et le High Porous Dolostone. Pour réaliser ces cubes de probabilité, nous nous sommes servis de l'outil Trend modeling de Petrel où nous avons divisé le champ suivant un sectoring de 40 cellules par 40 cellules. Une fois cela fait, nous avons interpolé les données par un krigeage ordinaire qui a permis de souligner les tendances (Figure 51).

VI – 6.1. Distribution et modélisation des faciès

Ainsi en guidant notre modèle avec ces composants (Variogramme, VPC, cube de probabilité), nous avons pu modéliser les faciès du réservoir principal de Bourakèbougou (Figure 52).

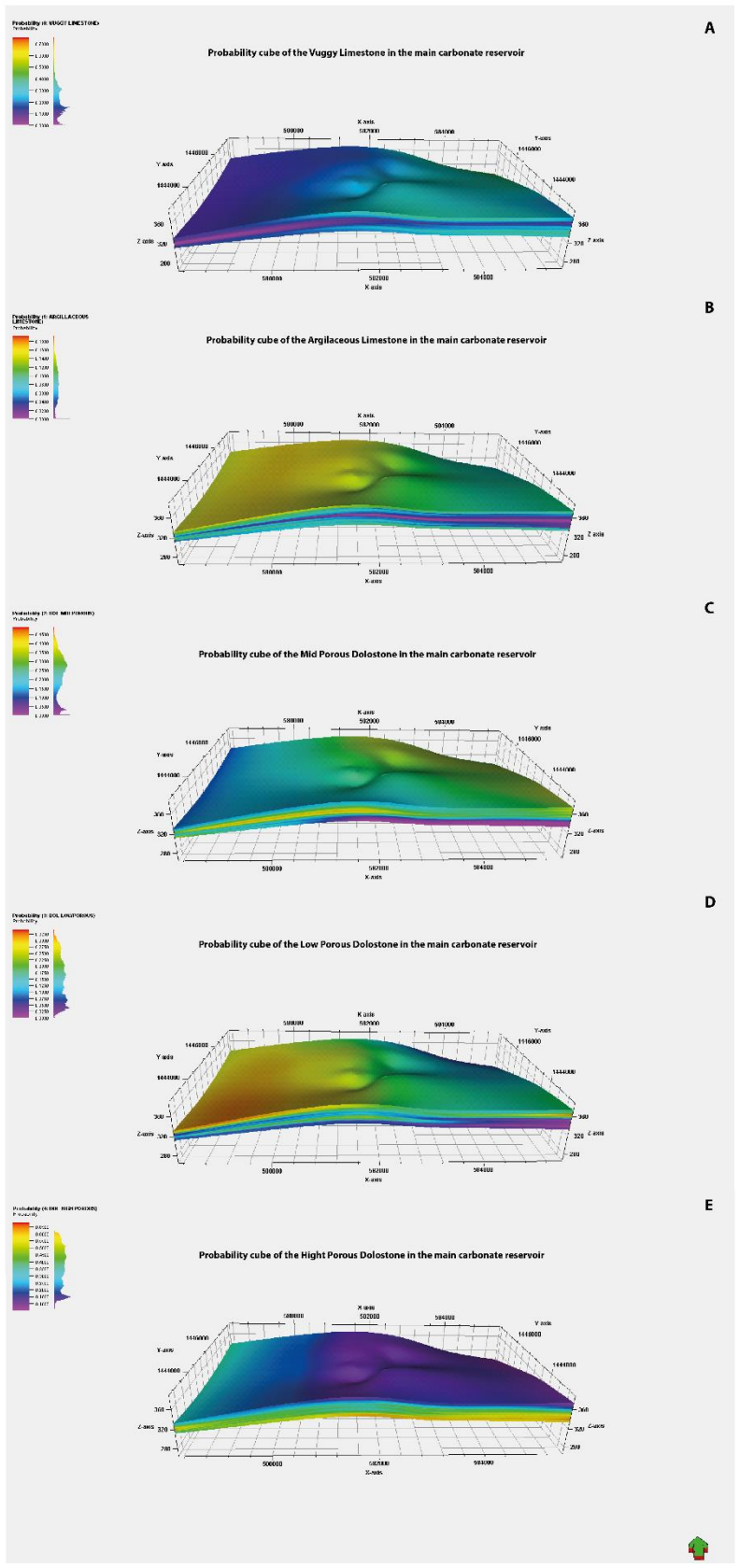


Figure 51 : Cube de probabilité des différents électro-faciès obtenus sur le champ de Bourakèbougu.

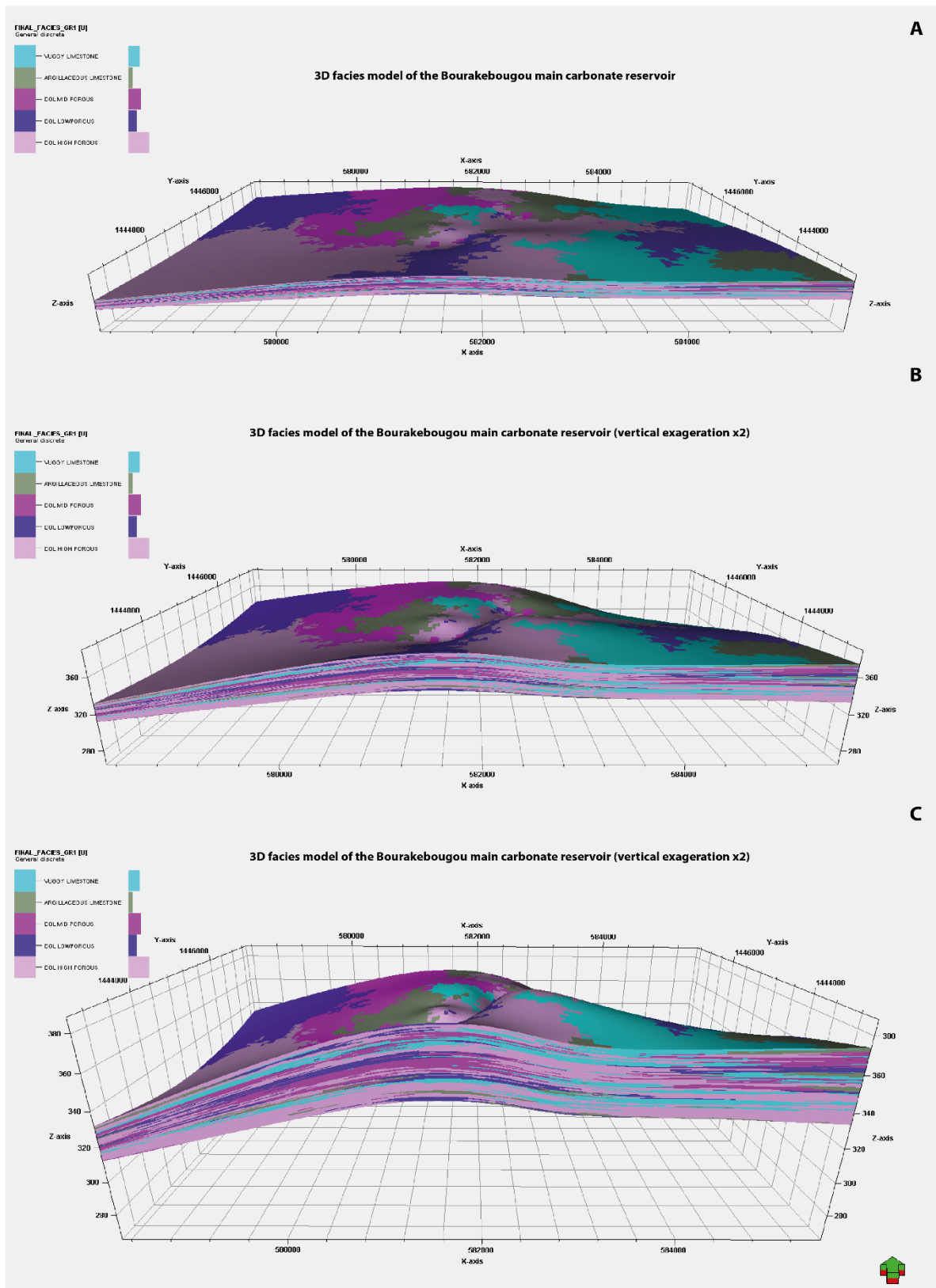


Figure 52 : A) Modèle de faciès 3D du réservoir principal de Bourakèbouougou, B) Modèle de faciès 3D du réservoir principal de Bourakèbouougou (Exagération X2), C) Modèle de faciès 3D du réservoir principal de Bourakèbouougou (Exagération X4).

Pour finir, nous avons effectué un dernier QC de notre modèle. Pour cela, nous avons utilisé l'outil data analysis pour observer l'avant et l'après modélisation des faciès (*Figure 53*).

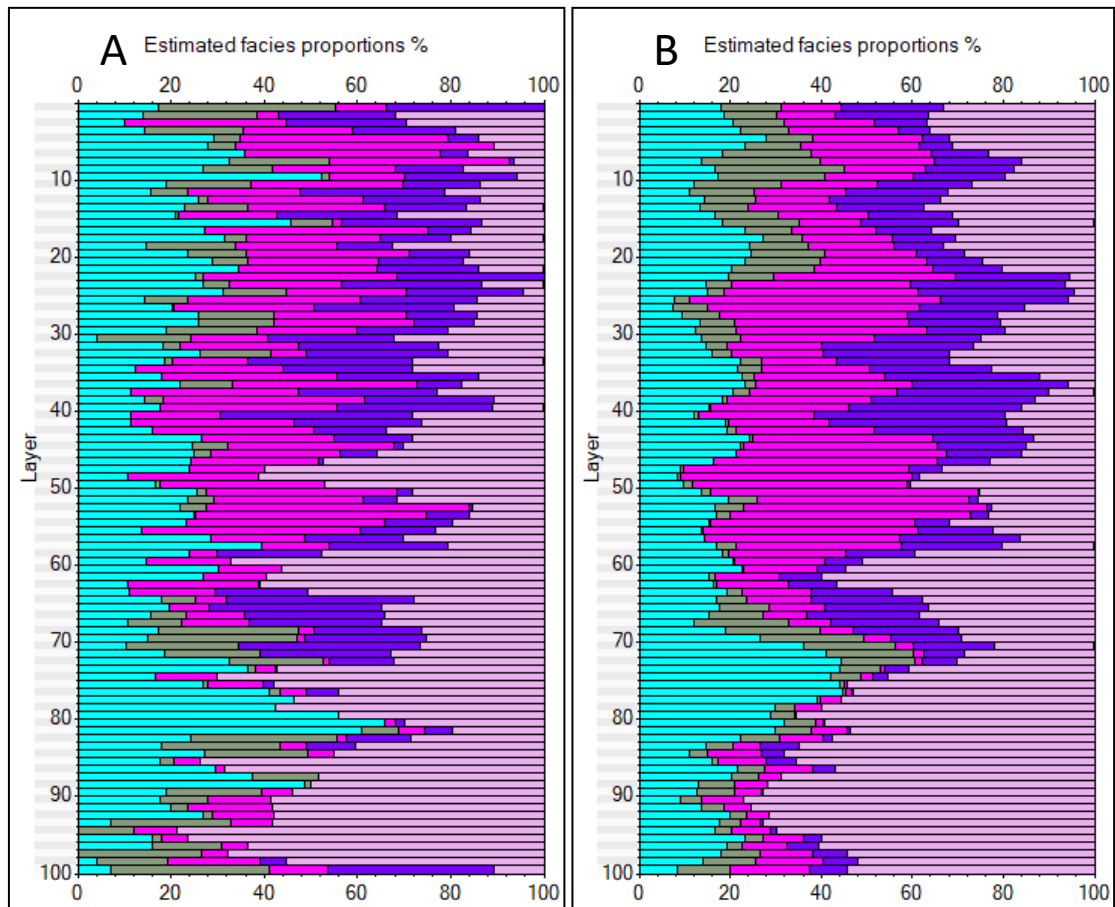


Figure 53 : Contrôle qualité du modèle 3D de faciès, A) Données uniquement aux puits avant modélisation, B) propriétés après modeling. Le bleu correspond au vuggy limestone (électro-faciès 0), le vert foncé à la argillaceous limestone (électro-faciès 1), le violet fuchsia au mid porous dolostone (électro-faciès 2), le violet foncé au low porous dolostone (électro-faciès 3) et enfin le violet clair au high porous dolostone (électro-faciès 4).

Afin de savoir si l'on a respecté les probabilités des faciès à être au bon endroit, ce que l'on observe sur la *Figure 53*, c'est que l'on respecte l'organisation verticale avec notamment la décroissance du faciès vuggy vers le top, le faciès low porous plutôt vers les faciès du haut et les autres sont plutôt erratiques. Ceci paraît correct car on respecte l'évolution verticale et latérale.

CHAPITRES VII :

*Caractérisation géophysique – Etude
préliminaire.*

VII – 1. Introduction et travaux préliminaires

Lors de la première campagne d'exploration du bloc 25, HYDROMA a effectué une série de travaux géophysiques notamment de sismique passive, et des levés aériens de magnétisme et de gravimétrie. Ces levés géophysiques ont permis de mettre en évidence la présence d'une anomalie de Bouguer négative sur la zone des forages étudiés jusqu'aux puits F1, F2, anomalie négative entourée d'anomalies fortement positives notamment à l'ouest des forages étudiés (*Figure 54*).

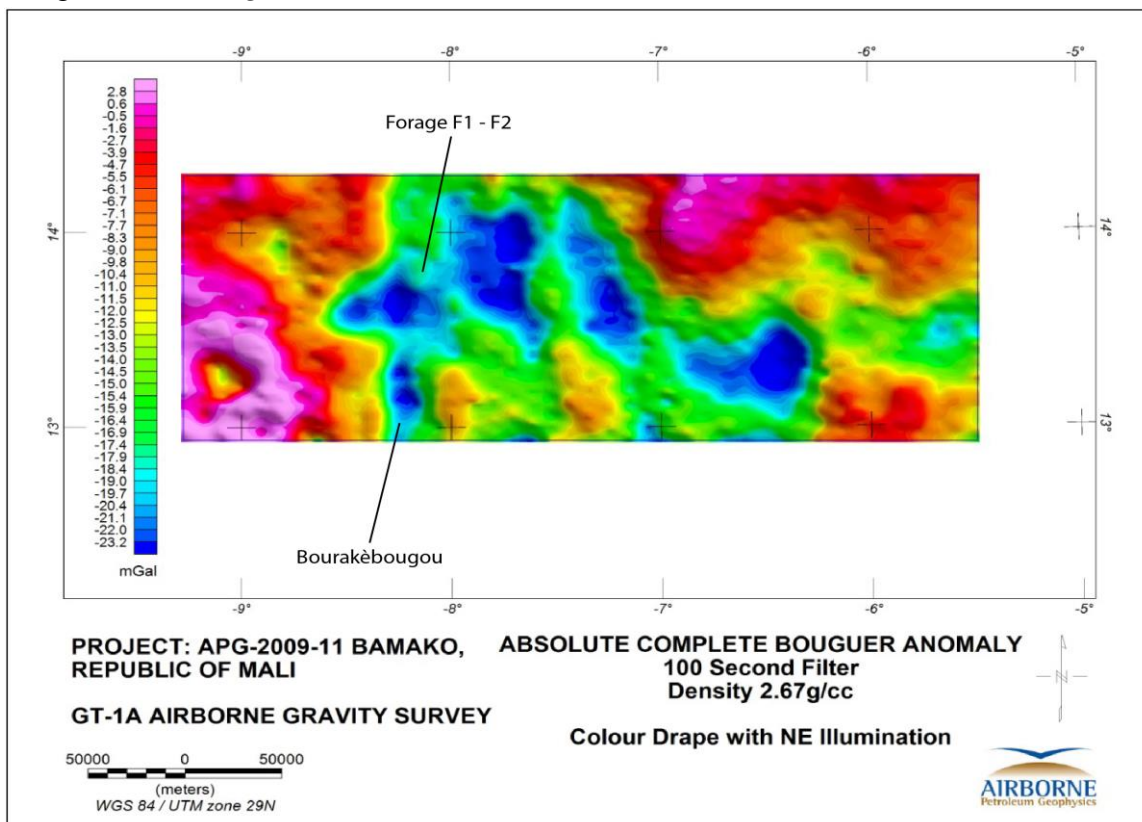


Figure 54 : Carte d'anomalie de Bouguer complète du bloc 25 détenu par HYDROMA.

De plus, autour du village de Bourakébougou, onze lignes sismiques est-ouest de 1000 mètres de long et séparées d'environ 100 m ont été acquises (*Figure 55*). Cinq de ces 11 lignes passent par des puits, il s'agit notamment de la ligne 2, 4, 6, 7 et 11. (*Figure 55*). L'interprétation d'une des lignes (ligne 6) qui passe par le puits historique (Bougou-1) utilisé pour la production d'électricité a été réalisée par les partenaires de la société HYDROMA.

Cette première interprétation a abouti à une carte montrant des anomalies d'amplitude, dont l'une correspond au niveau du réservoir historique (*Figure 56*). Ces anomalies ont été interprétées comme des Bright spots (*Figure 56*) matérialisant la présence de gaz libre.

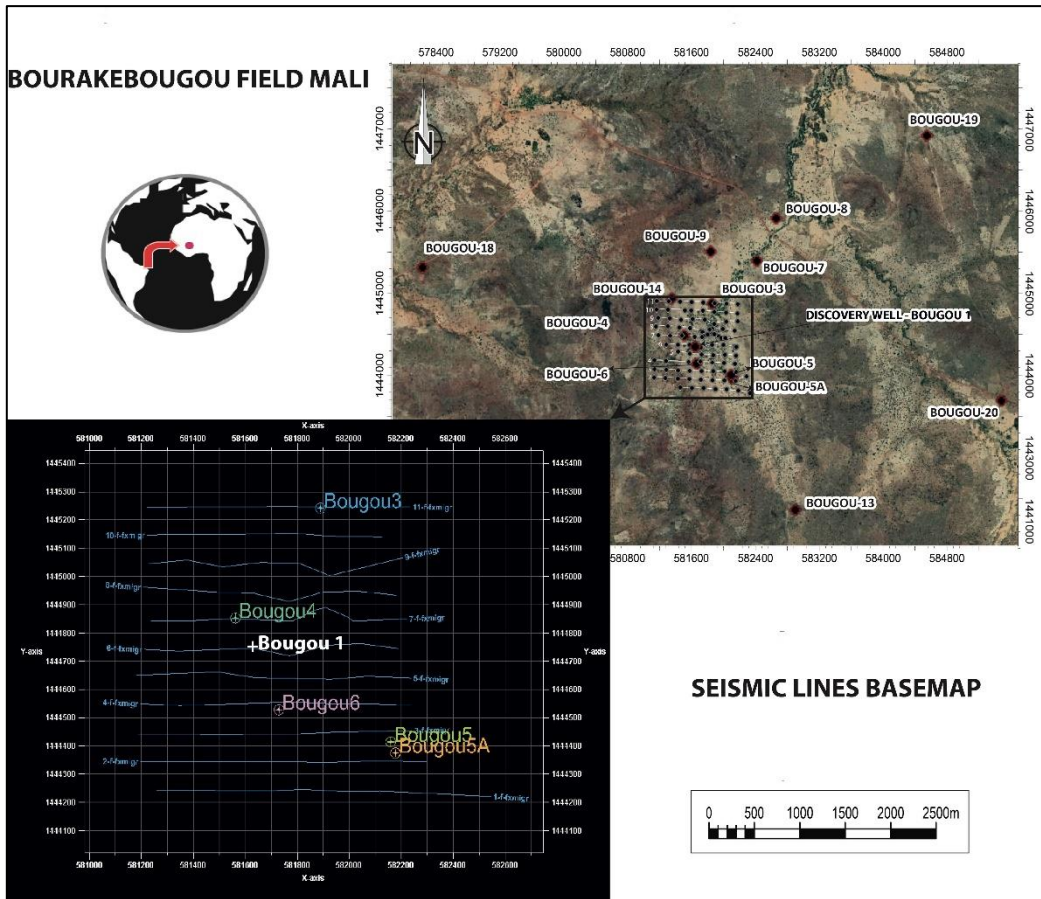


Figure 55 : Plan de position des puits et des 11 lignes sismiques orientées est-ouest.

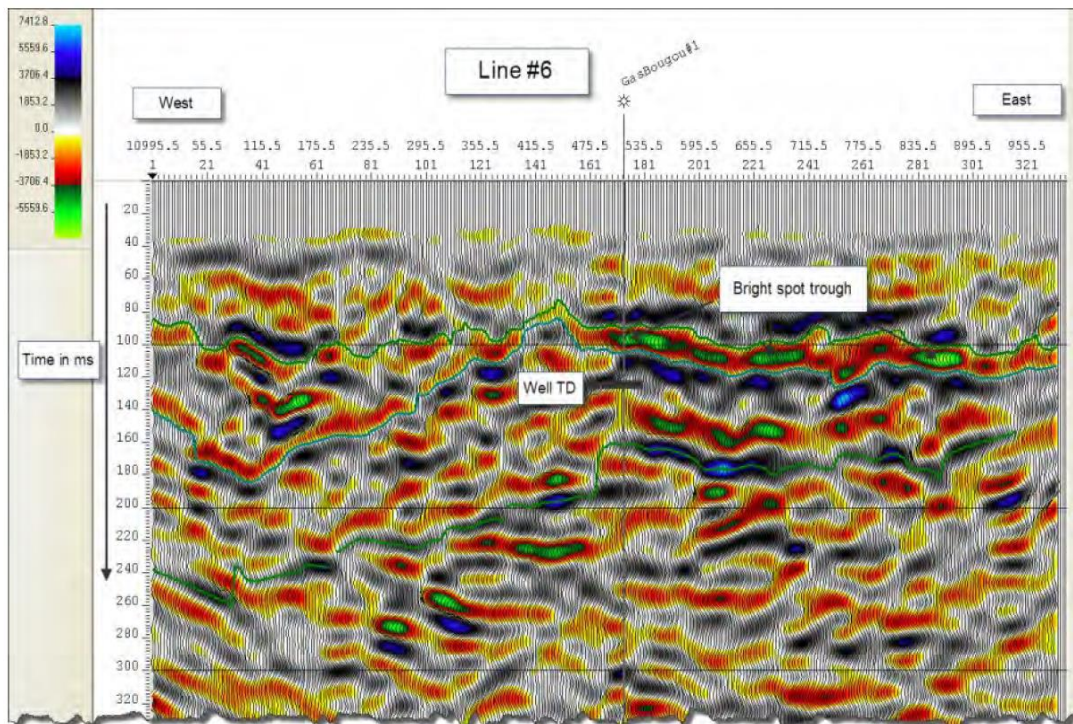


Figure 56 : Ligne sismique#6 qui passant par le forage historique (Bougou-1) utilisé pour produire de l'électricité (Rapport Chapman Petroleum - Brière 2012).

En l'absence de check shot, la sismique n'a pas pu être calée de manière précise au niveau des différents réflecteurs sismiques. Dans cette étude, nous avons donc tenté d'effectuer dans un premier temps ce travail de calage au puits des différentes lignes sismiques. Pour cela, nous avons réalisé des sismiques synthétiques au puits et essayé de recalibrer les réflecteurs visibles sur les lignes sismiques. Nous avons aussi pu identifier sur chaque ligne sismique des Bright spots probablement liés à la présence de gaz libre.

VII – 2. Résultat des travaux de thèse :

VII – 2.1. Sismique synthétique

En utilisant les données de diagraphie, en particulier le sonic P (DTp), il est possible de générer des sismiques synthétiques sur tous les puits à l'aide du logiciel EASYTRACE. Pour ce faire, nous avons d'abord calculé la vitesse de l'onde P (VP) à l'aide de l'équation :

$$(3) \quad VP = \left(\frac{1e6}{DTp} \right) * 0.3048 \quad \begin{array}{l} \text{Où, VP est en m/s} \\ \text{DTp en us/ft} \end{array}$$

La *Figure 57* montre la vitesse de l'onde P calculée (VP_from_DTp). L'impédance acoustique a ensuite été calculée à partir de VP et du logarithme de la densité RHOB grâce à l'équation :

$$(4) \quad Ip = RHOB * Vp \quad \begin{array}{l} \text{Où RHOB est exprimé en} \\ \text{kg/m}^3, \\ \text{Vp en m/s; Ip en Kg/m}^2/\text{s} \end{array}$$

L'impédance acoustique est appelée IP_from_VP_RHOB sur la *Figure 58*. La sismique synthétique ne pouvant être réalisée que dans le domaine temporel, nous avons converti IP en temps pour calculer le coefficient de réflectivité. Cette conversion a été rendue possible par l'utilisation d'une loi de vitesse (DTlaw_from_DTP sur la *Figure 57*) qui nous a permis d'obtenir une correspondance entre le temps et la profondeur. A partir de l'IP en temps, le coefficient de réflectivité (RC_Time) a été calculé à l'aide de la formule 5. Le résultat est affiché sur la *Figure 58* avec un temps fixé à 0,1 ms.

$$(5) \quad RC_n = \frac{IP_{n+1} - IP_n}{IP_{n+1} + IP_n}$$

Ou Rc_n correspond au Coefficient de réflectivité (RC) à partir de l'impédance acoustique (IP).

L'étape finale du calcul d'une sismique synthétique est la convolution de la série de coefficients de réflectivité avec une ondelette. Nous avons utilisé comme signal source un Ricker de fréquence centrale 500 Hz. La *Figure 59* montre le sismogramme synthétique obtenu pour le puits Bougou 5. A travers un graphique de corrélation, nous présentons les sismogrammes synthétiques réalisés sur les puits Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-7, Bougou-8 et Bougou-9 (*Figure 60*) qui sont les puits peu profonds du champ. Le puits Bougou-6 a une profondeur de 1800 m, la fréquence de 500 Hz semble trop grande pour permettre d'observer des variations significatives. Nous avons donc testé des signaux Ricker de fréquences plus basses pour ce puits, 50 et 100 Hz. Les trois sismogrammes obtenus pour Bougou-6 sont présentés sur la *Figure 61*. Comme nous avons utilisé la convention SEG pour la représentation sismique, les hard kicks rouges sur les sismogrammes synthétiques correspondent à une augmentation vers le bas des impédances acoustiques tandis que les soft kicks bleus correspondent à une diminution vers le bas de l'IP.

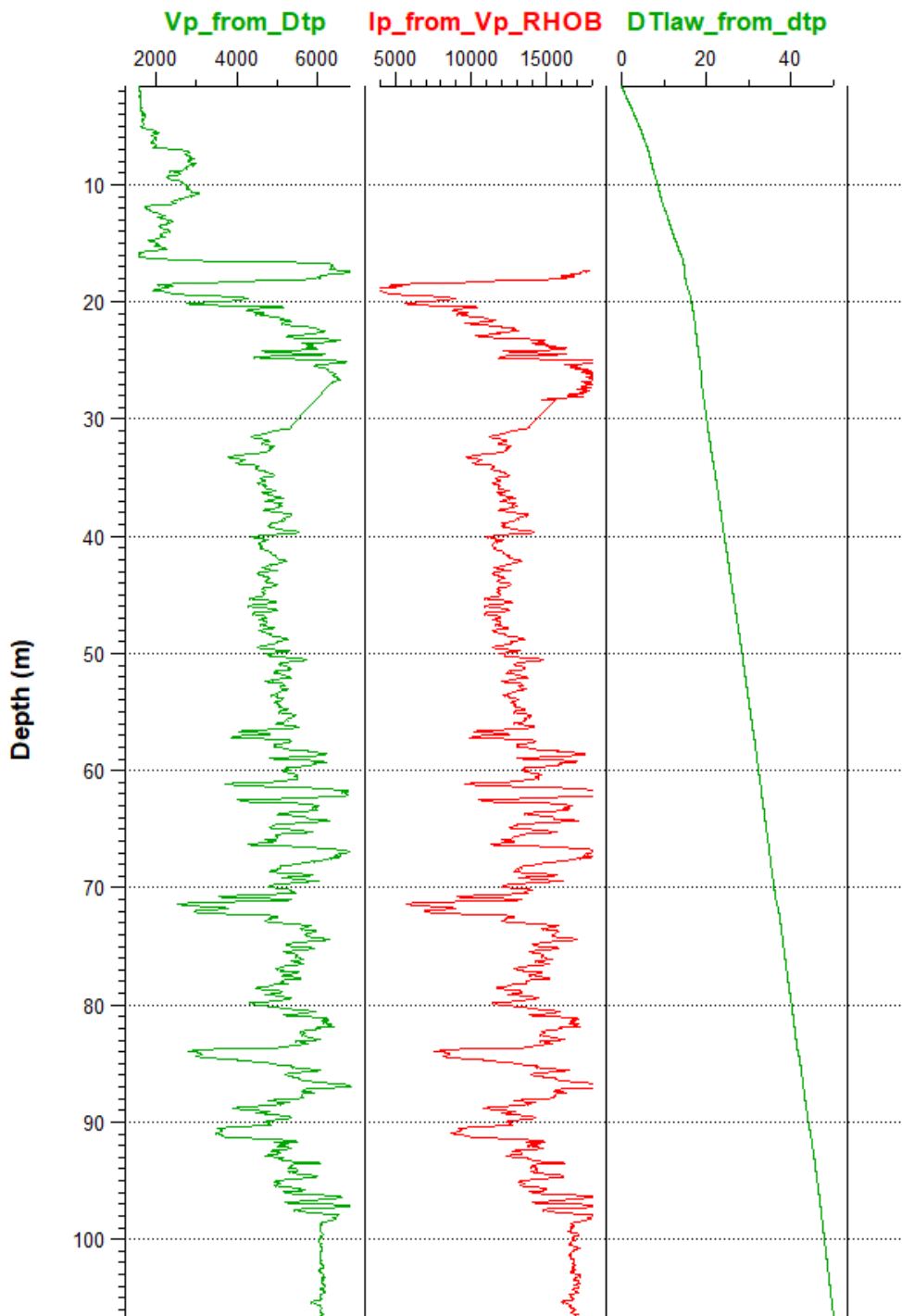


Figure 57 : Log de la vitesse à partir du sonic, de l'impédance acoustique à partir de la vitesse et de la densité et de la loi de vitesse à partir du log sonic sur le puits Bougou-5.

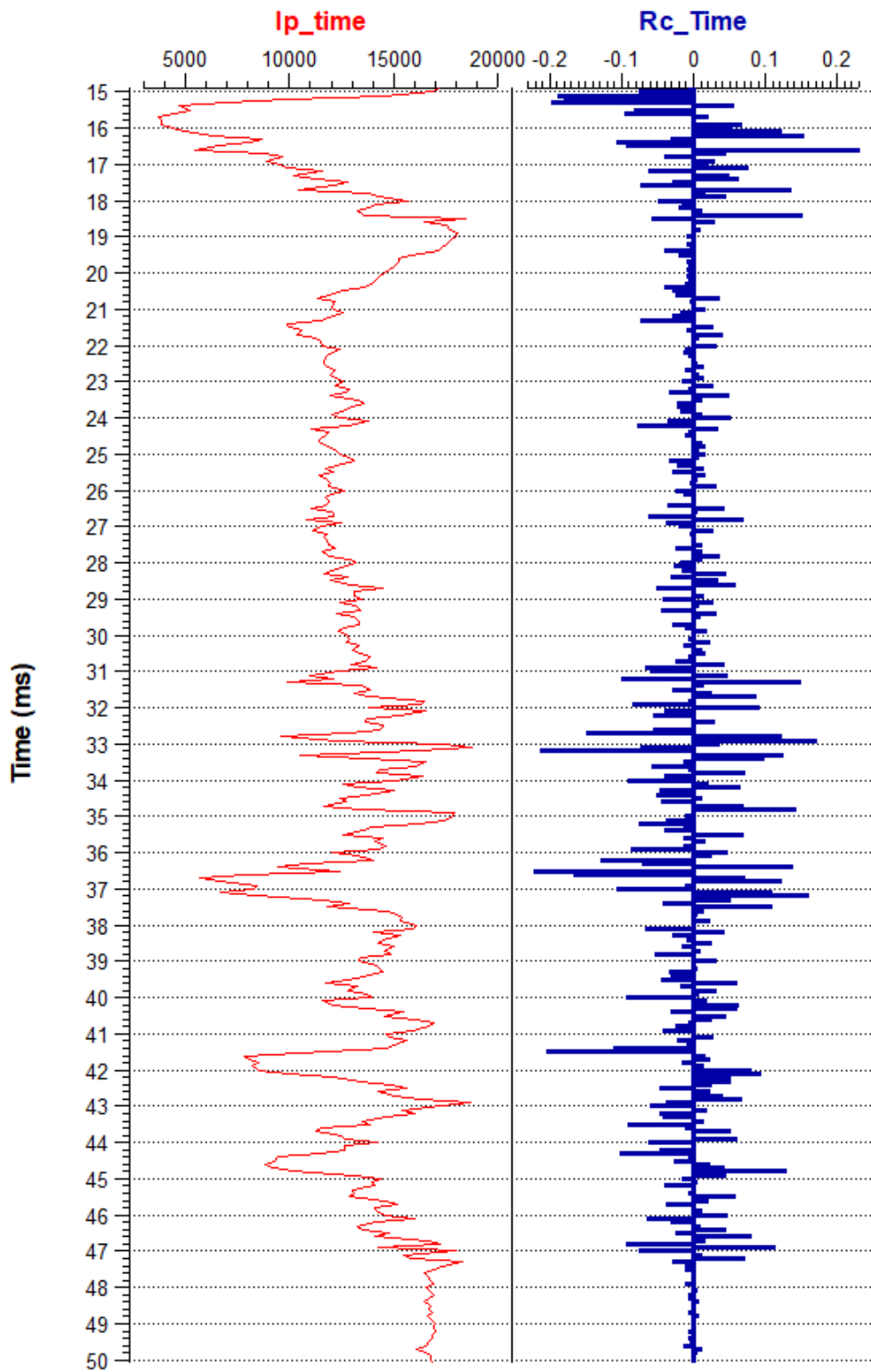


Figure 58 : Log de l'impédance acoustique en temps et coefficients de réflexion pour le puits Bougou-5.

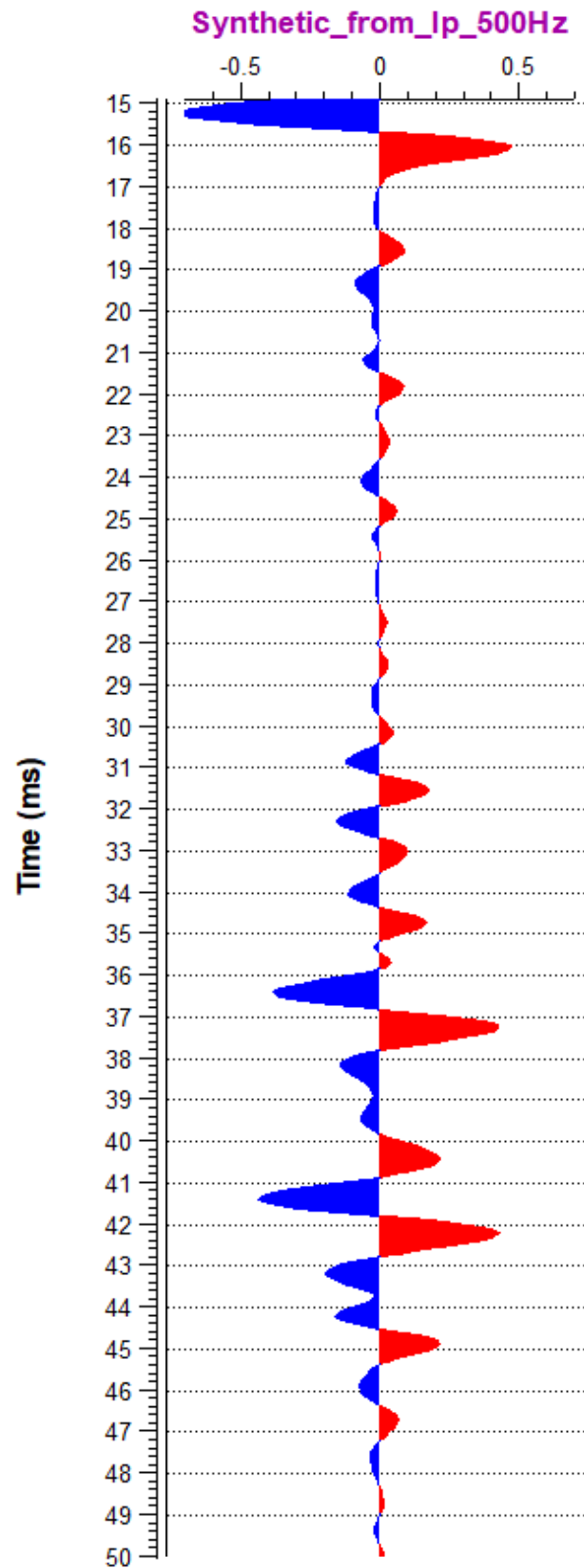


Figure 59 : Sismique synthétique réalisée sur le puits Bougou-5 avec un signal de type Ricker (500Hz).

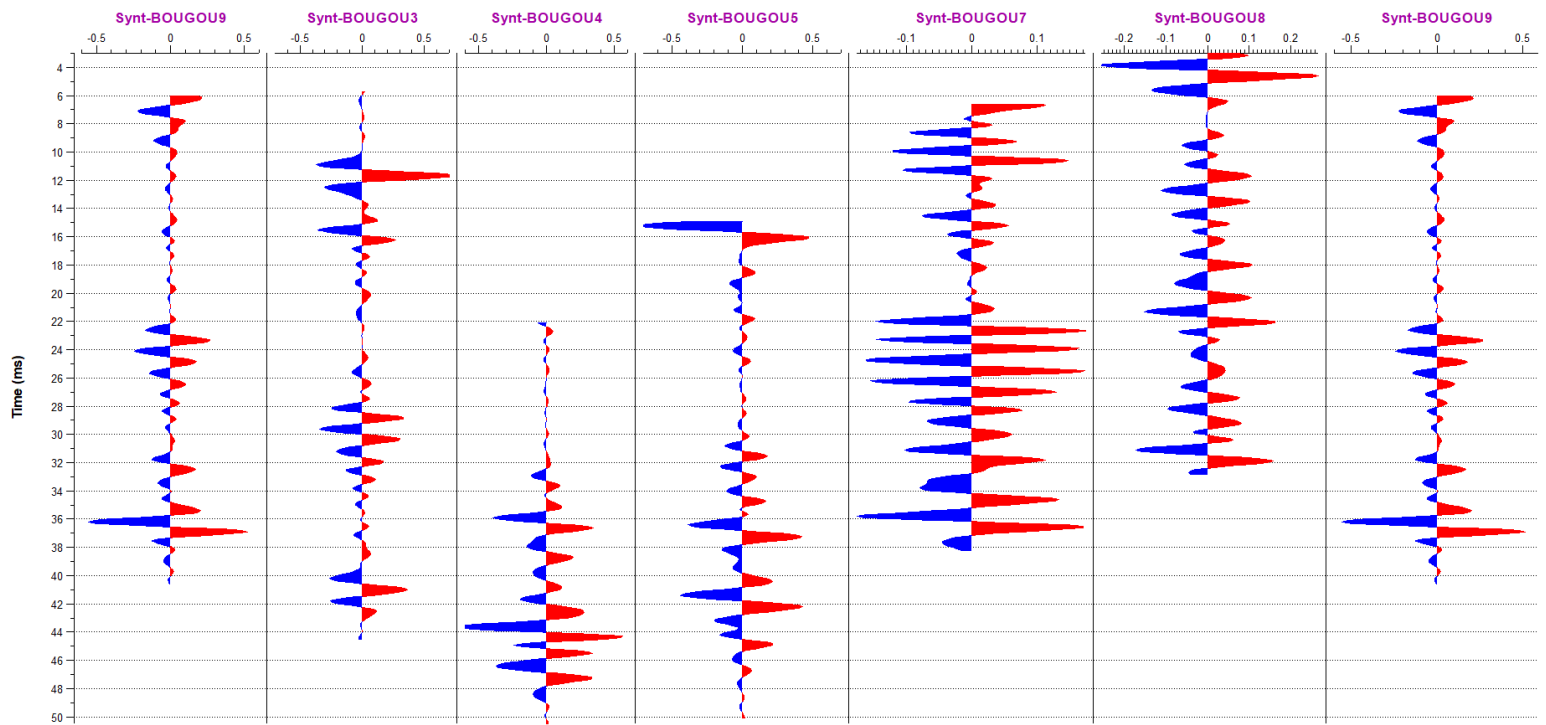


Figure 60 : Sismiques synthétiques calculées en temps sur les puits Bougou-9, Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-7, Bougou-8, Bougou-9 en utilisant une ondelette de convolution de type Ricker (500 Hz).

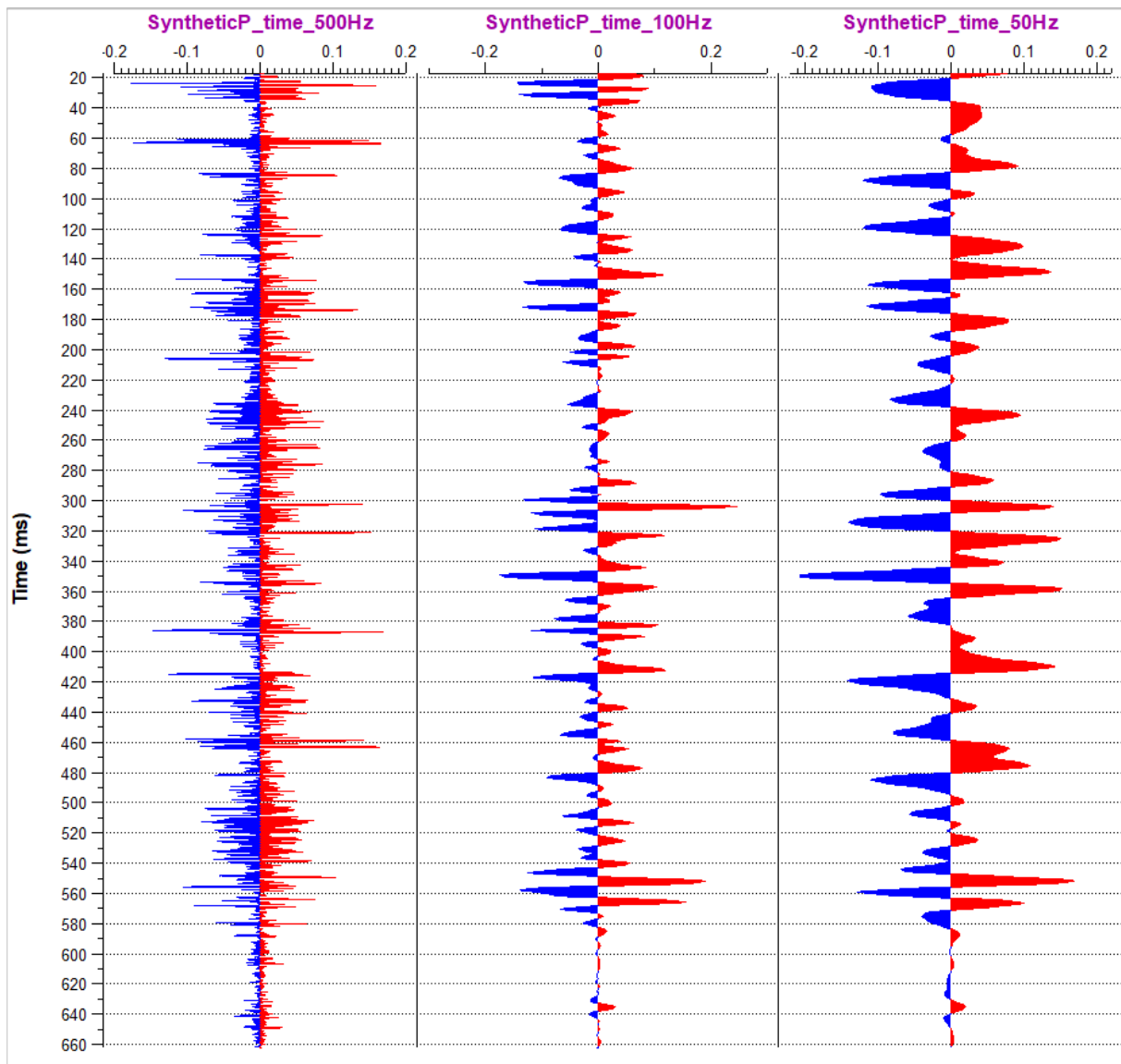


Figure 61 : Sismiques synthétiques calculées en temps sur le puits bougou-6 en utilisant une ondelette de convolution de type Ricker avec une fréquence centrale variable (500Hz ; 100Hz, 50Hz).

Après avoir calculé les sismiques synthétiques de chaque puits à partir des logs, nous les avons exportés sur Petrel et cela nous a permis de déterminer que la meilleure fréquence centrale de l'ondelette pour la convolution était de 50 Hz. Ainsi, nous avons tenté de calibrer les données sismiques avec les puits. Pour cela, nous nous sommes servis de la ligne 4 par laquelle passe le puits Bougou 6 (Figure 62). Les résultats nous montrent un calage qui n'est pas parfait car il nous manque une donnée cruciale à la réalisation du calage, à savoir un résultat de Check shot. Afin de pallier ce manque, nous avons tout de même tenté d'effectuer des lois de Vitesse/profondeur (Tableau 4).

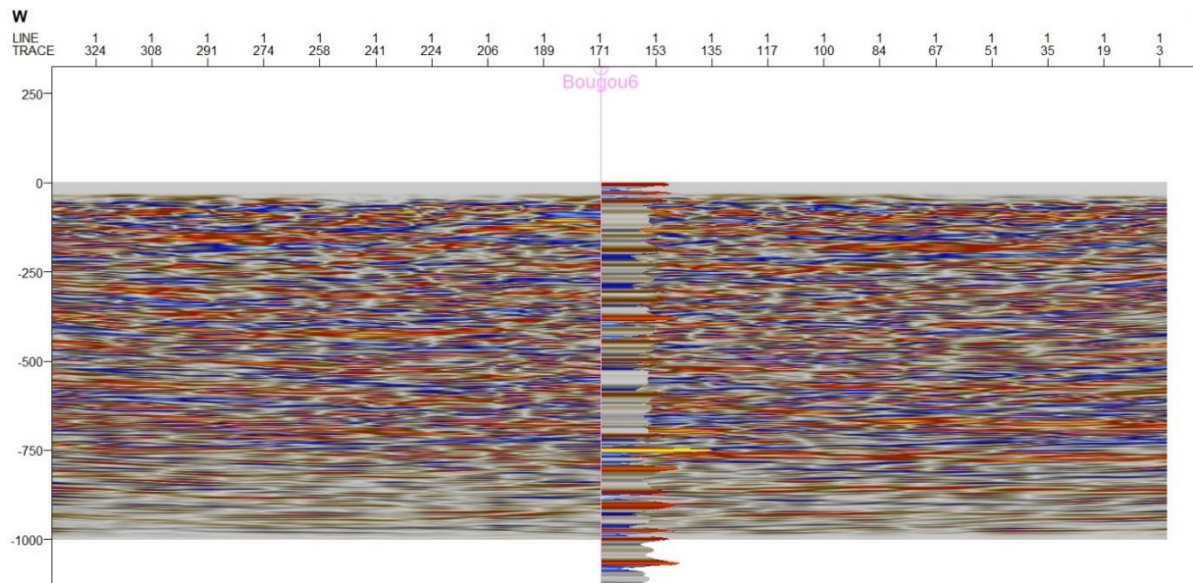


Figure 62 : Carte de la ligne sismique 4 avec la sismique synthétique effectuée sur le puits Bougou-6.

Prof	Elev	T (msTWT)	Reflecteur ID	WELL ID	Prof	Elev	T (msTWT)	Reflecteur ID	WELL ID
0	415	31	SURFACE	BOUGOU6	0	437	32	SURFACE	BOUGOU5
20	395	46	LATERITE	BOUGOU6	17	420	51	LATERITE	BOUGOU5
62	353	74	DOLERITE	BOUGOU6	30	407	62	DOLERITE	BOUGOU5
100	316	108	CARBONATE	BOUGOU6	50	487	75	PELITE	BOUGOU5
254	161	252	DOLERITE	BOUGOU6	57	381	82	BRECCIA	BOUGOU5
353	62	348	GRES/PELITE	BOUGOU6	91	346	115	CARBONATE	BOUGOU5
					108	329	123	DOLERITE(TD)	BOUGOU5
Prof	Elev	T (msTWT)	Reflecteur ID	WELL ID	Prof	Elev	T (msTWT)	Reflecteur ID	WELL ID
0	437	34	SURFACE	BOUGOU4	0	422	33	SURFACE	BOUGOU3
10	427	48	LATERITE	BOUGOU4	18	405	48	LATERITE	BOUGOU3
25	412	62	PELITE	BOUGOU4	31	391	62	DOLERITE	BOUGOU3
51	386	89	DOLERITE	BOUGOU4	51	371	82	PELITE	BOUGOU3
58,1	379	94	PELITE	BOUGOU4	58	364	92	BRECCIA	BOUGOU3
102	335	117	RESERVOIR	BOUGOU4	99	322	108	CARBONATE	BOUGOU3
111	126	129	DOLERITE(TD)	BOUGOU4	105	317	123	DOLERITE(TD)	BOUGOU3
Prof	Elev	T (msTWT)	Reflecteur ID	WELL ID					
0	427	30,77	SURFACE	BOUGOU5A					
17	421	46,15	LATERITE	BOUGOU5A					
31	405	58,46	DOLERITE	BOUGOU5A					
50	387	72,31	PELITES	BOUGOU5A					
56,3	380	76,92	BRECCIA	BOUGOU5A					
98,5	339	107,69	CARBONATES	BOUGOU5A					
248	189	163,08	DOLERITE	BOUGOU5A					

Tableau 4 : Tableau de conversion temp - profondeur des lignes passant par les puits Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-5A, Bougou-6.

Ne disposant pas d'un calage direct entre la sismique et les puits, nous avons effectué l'interprétation des lignes sismiques sur lesquelles on pouvait observer des formations bien reconnaissables (notamment en distinguant les dolérites massives des carbonates) (*Figure 63*, *Figure 64*). Il a été ainsi possible d'identifier certaines interfaces. En comparant les bright spots observés lors des études précédentes et durant ce travail de thèse, nous avons également procédé à un QC afin de savoir si les bright spots identifiés correspondent réellement à des anomalies générées par l'hydrogène en phase gaz libre ou à des intrusions doléritiques. Cela est nécessaire car les bright spots peuvent ne pas être liés à la saturation en gaz. Les contrastes lithologiques étant extrêmement importants dans la zone d'étude, notamment du fait des intrusions de sills au sein des formations sédimentaires, il est fort probable qu'ils affectent les coefficients de réflectivité et donc induisent des réflecteurs sismiques. En utilisant la ligne 6 qui passe par le puits principal Bougou-1 (*Figure 65*), on a pu observer que l'anomalie observée correspondait bien à des anomalies de gaz, celle-ci se différenciant nettement des intrusions doléritiques

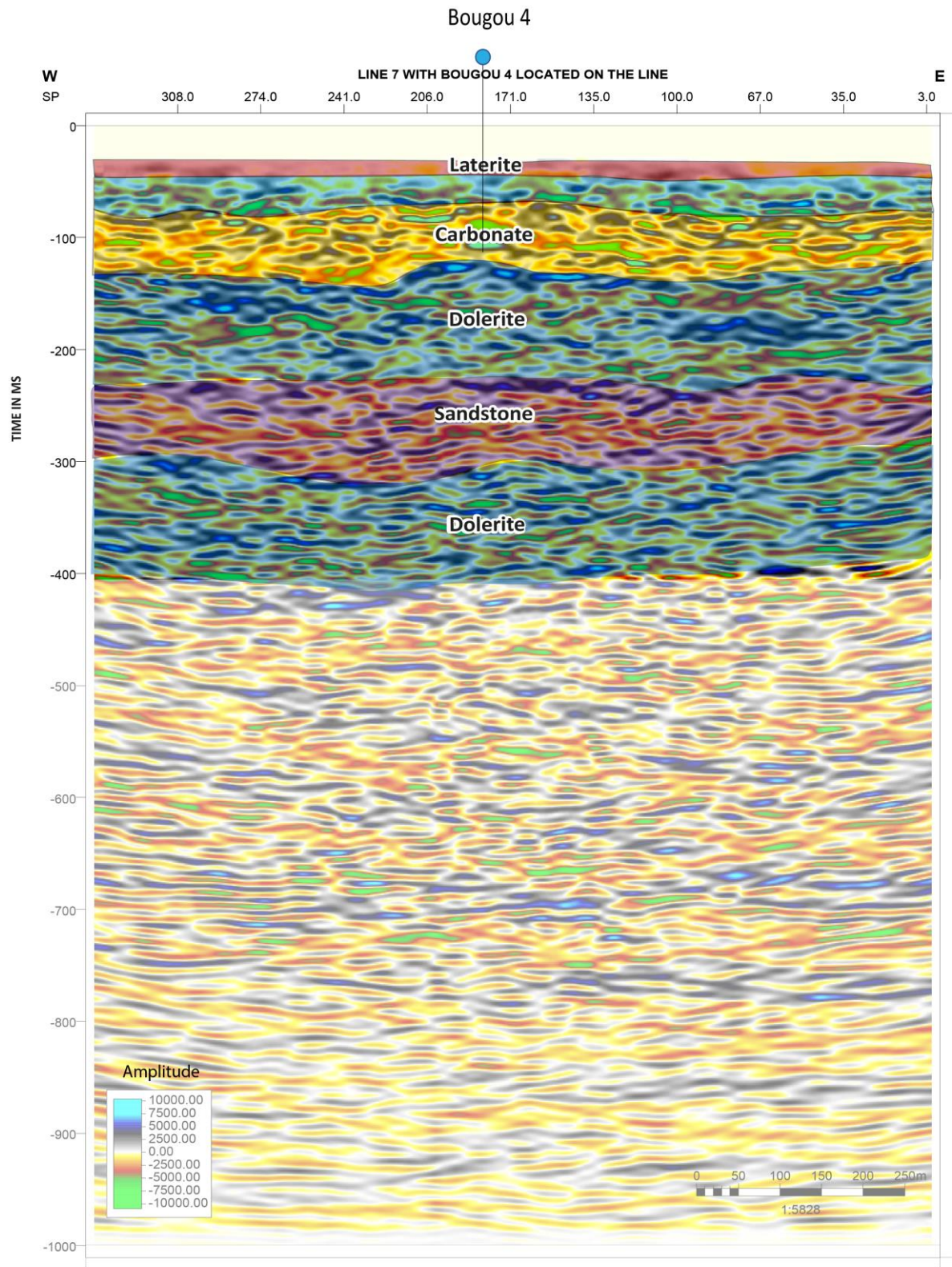


Figure 63 : Interprétation sismique de la partie haute de la ligne sismique 7 croissant le puits Bougou-4.

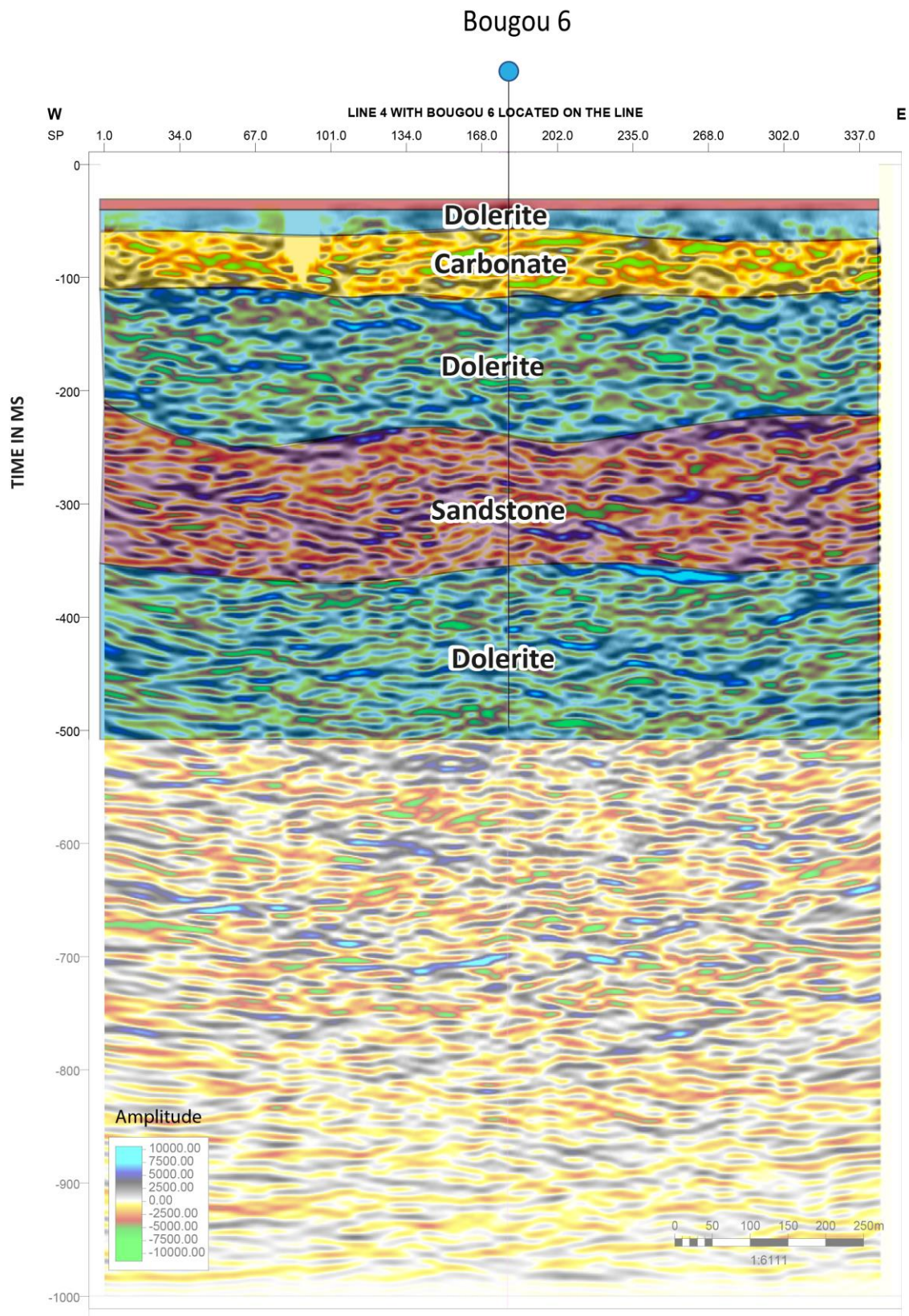


Figure 64 : Interprétation sismique de la partie haute de la ligne sismique 4 croisant le puits Bougou-6.

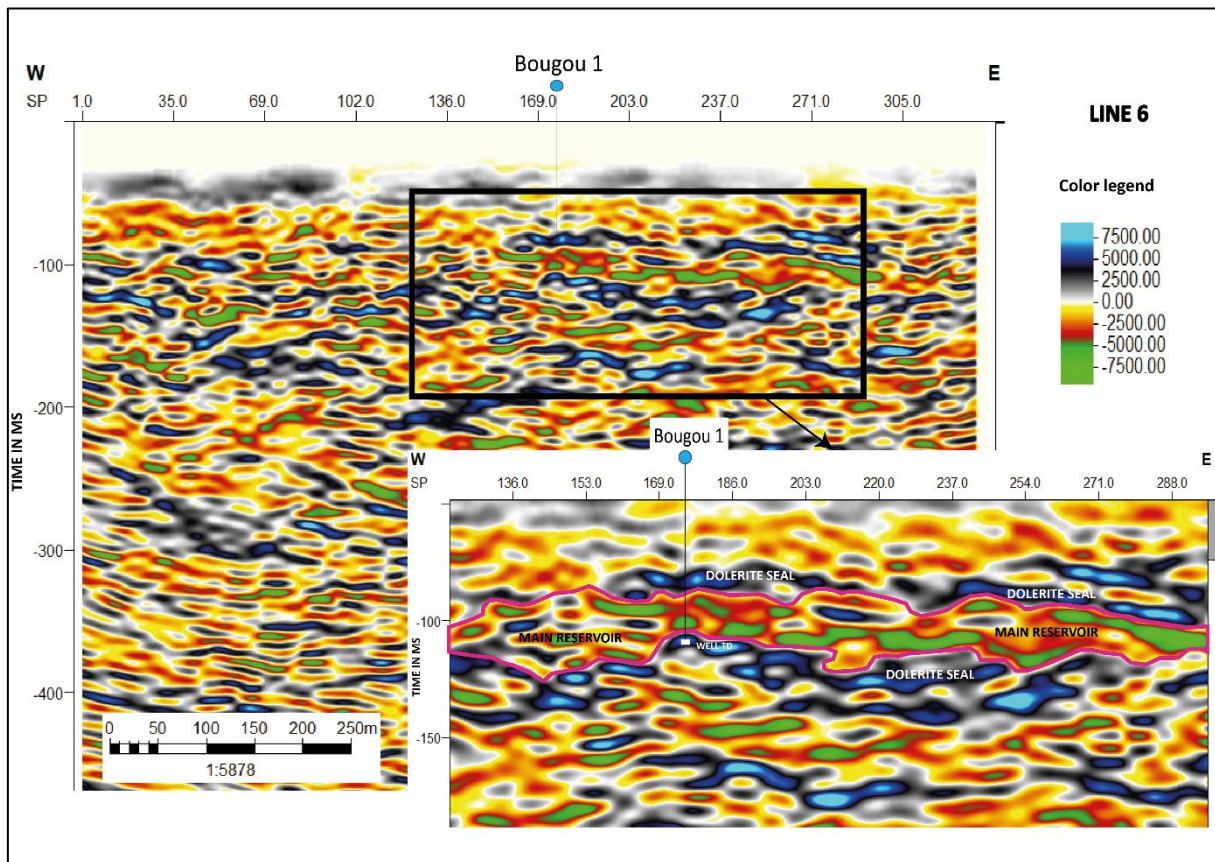


Figure 65 : Ligne sismique 6 croisant la position du puits Bougou-1. L'agrandissement montre les anomalies de gaz (Bright Spot marqué par des fortes amplitudes négatives dans le réservoir) et les différentes formations jusqu'au fond du puits. Les valeurs de la légende correspondent à l'amplitude.

VIII - Discussion :

VIII – 1. Corrélation entre les données géophysiques et diagaphiques :

Approche multi - analytique pour la caractérisation des réservoirs d'hydrogène naturel

Les travaux de recherche effectués sur les données diagaphiques et de production nous ont permis de mettre en évidence la présence de gaz libre en subsurface jusqu'à des profondeurs d'environ 800 m. A partir de cette profondeur, l'H₂ se trouverait principalement sous forme dissoute et dégazerait pendant la production dû à la diminution de pression et donc de solubilité. Il existe effectivement une recharge en gaz des réservoirs supérieurs lors de la production. Plus on produit, plus on stimule la remontée et le dégazage. Ceci est confirmé par les données de production montrant une augmentation de pression après une décennie d'exploitation. Cette dynamique et caractéristique du système d'hydrogène est probablement observable sur les données géophysiques. En effet, sur les données géophysiques, on a pu observer que les Bright spots (anomalies liées à la présence d'hydrogène) n'étaient présents que dans la partie supérieure des lignes et qu'ils disparaissaient avec la profondeur. Ceci peut être lié soit simplement à une atténuation du signal revenant de la profondeur, soit au fait que le gaz est effectivement principalement présent sous forme dissoute en profondeur. Ceci confirmerait notre vision sur la manière dont fonctionnerait le système hydrogène. Cette dynamique globale du système d'hydrogène semble également être supportée par la présence de diverses sources potentielles qui ont été identifiées soit au sein du réservoir principal carbonaté (serpentine, ankérites etc.), soit au sein des réservoirs gréseux riches en fer et magnétite, ainsi que des sources potentielles profondes. L'absence de Bright spot en profondeur ne signifie pas l'absence d'un système hydrogène car ce dernier pourrait en effet se trouver sous forme dissoute.

VIII – 2. Source principale d'hydrogène (Roches du socles ou couvertures sédimentaires du Néoprotérozoïque ?)

L'analyse des gaz prélevés sur le champ de Bourakèbougou, notamment durant la thèse de Guélard (2016) et présentés dans le papier Prinzhofer et al. 2018, a montré que la composition du gaz du champ de Bourakèbougou était exceptionnellement riche en H₂ (98 %). Par la suite, les études menées par Maïga et al. 2023 (Nature SR), ont également montré qu'après plusieurs années de production, aucune baisse de pression n'avait été observée, mais plutôt une augmentation de la pression. Aujourd'hui, la présence d'hydrogène a été confirmée dans l'ensemble des 25 puits, mais aussi dans les nouveaux puits forés lors de la campagne 2022 (Diallo et al. 2022). Ces éléments mettent donc en évidence la présence d'un fort potentiel de genèse, accumulation et de préservation d'hydrogène dans l'ensemble de la zone. Dans l'étude des réservoirs, nous avons également souligné la présence de BIF, serpentine et magnétite et ont soulevé la question d'un éventuel processus de production d'H₂ *in situ* dans les zones de réservoir (Maïga et al. 2023). De manière qualitative, des analyses XRF sur des échantillons à différentes profondeurs permettent de mettre en évidence la richesse des sédiments néoprotérozoïques et des formations du socle en Fer (Fe) (*Figure 66*). Par ailleurs au-delà des roches du socle et de la couverture sédimentaire, les roches doléritiques étant donné leur composition (le plus souvent riche en fer) pourraient également présenter un potentiel de genèse d'hydrogène.

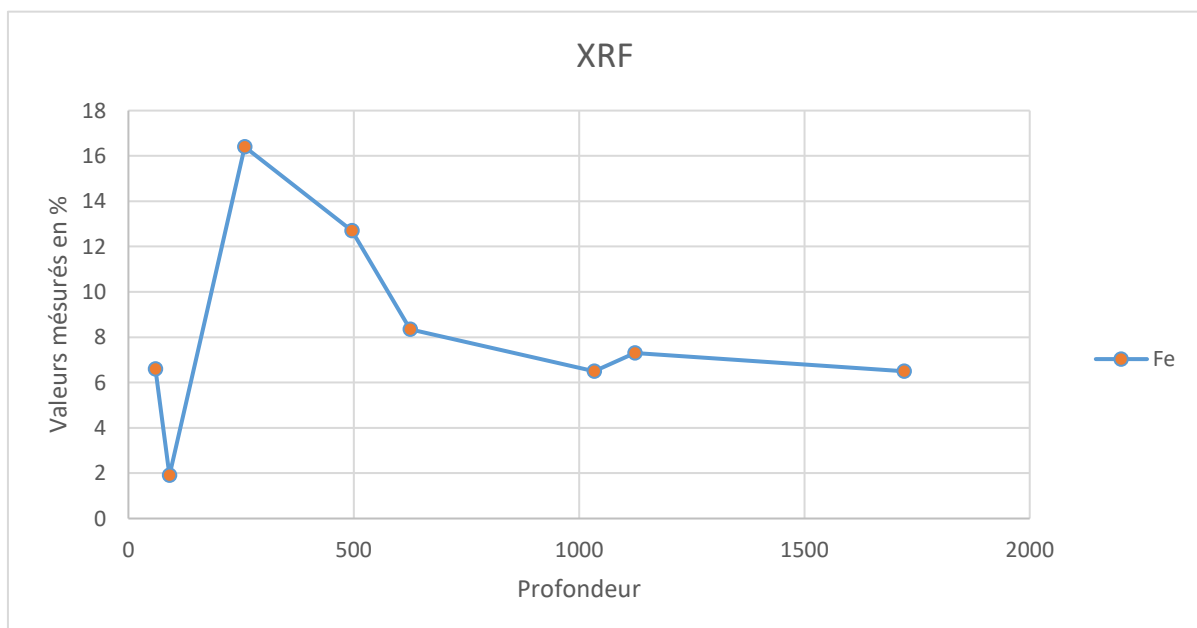


Figure 66 : Pourcentage de Fer (Fe) mesuré à l'aide d'un pistolet XRF.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES :

Grâce à une étude de corrélation des données recueillies sur les différents forages (carottes, diagraphies, imagerie de puits), les travaux de recherche réalisés durant cette thèse ont permis, d'actualiser le schéma structural et la coupe structurale générale de la zone et de fournir un modèle sédimentaire cohérent de la région de Bourakébougou.

Les données de forage des puits Bougou-6 et F2, nous ont aussi permis, d'une part, de construire des logs stratigraphiques montrant les lithologies présentes dans le bassin mais aussi, d'autre part, d'effectuer une première corrélation entre les parties nord et sud du bassin.

L'étude sédimentologique a permis d'identifier trois séquences majeures de grès-carbonate et une séquence mineure. Les niveaux détritiques alternent avec des carbonates dolomitiques, parfois bréchiques. Certains de ces niveaux carbonatés peuvent être interprétés comme des 'cap carbonates' (carbonates matérialisant les fins de période glaciaire).

Les sédiments détritiques comprennent des formations grés-arkosiques rubanées, et certains niveaux de grès rubanés dans la série de Bougou-6 sont très riches en fer et peuvent être considérés comme des "Banded Iron Formations" (BIF).

L'étude des données de forage a par ailleurs permis de bien caractériser les zones réservoirs. Le réservoir principal le moins profond qui contient de l'H₂ correspond à des carbonates dolomitiques (cap carbonates). La nature dolomitique de ces réservoirs a été confirmée par les résultats de Rock-Eval, calcimétrie et microscopie. Ces carbonates sont, en grande partie, karstifiés (thermo-karst).

Les roches réservoirs de la zone d'étude se composent de sédiments d'âge néoprotérozoïque (Tonien-Cryogénien-Édiacarien, entre 1000 et 542 Ma) qui correspondent à des cycles gréseux/carbonatés de dépôts glaciaires (période de 'Snow-Ball Earth' comprenant notamment les glaciations Sturtienne et Marinoenne). L'âge néoprotérozoïque de ces formations a également été confirmé par comparaison avec d'autres secteurs où des datations étaient disponibles et par des nouvelles datations radiogéniques (620 +/- 100 Ma) réalisées pendant ce travail de thèse.

Les résultats d'analyse isotopique s'accordent avec l'existence de séquences glaciaires mais ces résultats sont aussi perturbés thermiquement à proximité des intrusions doléritiques.

Les mesures pétrophysiques ont montré la grande hétérogénéité des porosités des carbonates (résultats variables entre 0,21 et 14,32%). Ceci est parfaitement compatible avec la nature karstique des réservoirs dolomitiques. Par ailleurs, certains réservoirs, notamment les plus profonds, sont des roches gréseuses poreuses. Les mesures pétrophysiques ont montré des valeurs beaucoup plus homogènes que celles des carbonates (porosités comprises entre 4,52 et 6,37 %). Ceci est parfaitement compatible avec la nature matricielle de la porosité de ces grès.

Les teneurs en H_2 obtenues par le gas logging se sont révélées être les plus élevées dans le réservoir carbonaté supérieur. La présence d' H_2 a également été observée en profondeur, notamment dans certains réservoirs gréseux et dans le socle fracturé. On notera que l'on observe une claire augmentation de l' H_2 dans la partie riche en fer des réservoirs gréseux à la base de la série (BIF). Ce qui a permis de proposer un lien entre ces BIFs en base de série et l'origine de l' H_2 .

L'analyse des données de forage a permis de révéler l'importance des sills de dolérites intrusifs dans les sédiments précambriens (leur âge est attribué au Trias-Jurassique contemporain du développement de la CAMP, la Central Atlantic Magmatic Province). Les datations de veine de carbonate manifestation contemporaines des intrusions ont permis de confirmer cela (210 Ma). En termes de volume, ces sills représentent plus de la moitié des formations traversées en forage dans les 100 premiers mètres autour de Bourakébougou. Leur mise en place s'accompagne d'un métamorphisme de contact important. On notera que la zone où l' H_2 a été découvert correspond à une vaste antiforme et une zone où les dolérites affichent leurs plus grandes épaisseurs. Elles jouent donc un rôle très important dans le piégeage de l' H_2 .

Les signatures diagraphiques de la présence d' H_2 dans les réservoirs ont été clarifiées (anomalie neutron) et mises en corrélation avec les résultats de gas logging. L'anomalie neutron révèle la présence d'hydrogène gazeux libre en surestimant les valeurs de porosité neutronique. De plus, ces analyses couplées aux données de production ont permis de mettre en évidence que le système hydrogène est un système dynamique qui se recharge avec la production.

Les études géophysiques ont confirmé que les anomalies de type "Bright spots" identifiées sur les lignes déjà traitées correspondent bien à des anomalies générées par l'hydrogène en phase gazeuse libre et non à des intrusions de dolérite. Les Bright spots sur les lignes diminuent avec la profondeur. Ceci montre une cohérence avec ce qui est observé en diagraphie. En effet, comme démontré par l'étude diagraphique, l'H₂ se trouve en phase dissoute en profondeur (vers 800 m).

Enfin, en ce qui concerne les sources de l'H₂, l'étude a révélé la présence de plusieurs sources à l'échelle régionale et locale. La présence de serpentine, d'ankérite, de magnétite et de BIF dans les réservoirs de la série sédimentaire suggère la présence de sources multiples. Des sources d'H₂ dans le socle archéen sont également très probables. On notera également que l'H₂ a envahi la porosité du réservoir carbonaté principal sous forme d'une phase gaz. Le peu d'eau dans ce réservoir peu profond pourrait aider à comprendre pourquoi l'H₂ y est bien préservé sans être affecté par une importante consommation microbienne, notamment par des méthanogènes (le gaz montre de très faibles teneurs en méthane), puisque les microorganismes ont besoin d'eau pour vivre.

En perspective, afin d'obtenir un contexte géologique beaucoup plus précis, il faudrait procéder à plus de datations dans les carbonates, notamment les zones non affectées ni par les dolérites, ni par des apports détritiques, ceci au vu de ce travail qui a permis d'identifier les zones susceptibles de ne pas être affectées par le métamorphisme de contact induit par les intrusions. L'analyse d'autres isotopes, outre que le ¹³C et ¹⁸O, pourraient également apporter plus de compréhension sur l'effet du métamorphisme ainsi que les différents processus de fractionnement.

Dans la caractérisation des réservoirs, il serait intéressant d'effectuer des prélèvements de fluide afin de procéder à des mesures de pH et des mesures d'H₂ dissous dans les fluides profonds.

D'un point de vue géophysique, l'acquisition de check-shots permettrait de pouvoir fidèlement caler la sismique et les puits afin de pouvoir réaliser plus d'analyse structurale notamment l'identification des failles et de la structure d'ensemble afin d'améliorer le modèle 3D.

Enfin, pour réaliser des études de simulation de réservoir, il faudrait envisager plus de mesure et une modélisation pétrophysique afin de comprendre la distribution des

porosités/perméabilités en fonction des faciès. Pour le modèle de faciès réalisé, l'ajout des nouveaux puits forés ainsi que l'utilisation d'autres méthodes plus poussées (Truncated Gaussian Trends methods par exemple) pourraient être des pistes d'amélioration. On pourrait également tenter d'utiliser la méthode de calcul « supervisée » des électro-faciès afin d'apporter plus d'informations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie chapitre I

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? In: *Chemical Geology*, vol. 71, n° 1-3, p. 211–222. DOI: 10.1016/0009-2541(88)90116-7.

Deville, Eric; Prinzhofer, Alain (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. In: *Chemical Geology*, vol. 440, p. 139–147. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.06.011.

Donzé, Frédéric-Victor; Truche, Laurent; Shekari Namin, Parisa; Lefeuvre, Nicolas; Bazarkina, Elena F. (2020) Migration of Natural Hydrogen from Deep-Seated Sources in the São Francisco Basin, Brazil. In: *Geosciences*, vol. 10, n° 9, p. 346. DOI: 10.3390/geosciences10090346.

Flude, Stephanie; Warr, Oliver; Magalhaes, Nivea; Bordmann, Vincent; Fleury, Jean-Marc; Trindade, Ricardo et al. (2019) Deep crustal source for hydrogen and helium gases in the São Francisco Basin, Minas Gerais, Brazil. AGU Fall Meeting.

Guélard, J.; Beaumont, V.; Rouchon, V.; Guyot, F.; Pillot, D.; Jézéquel, D. et al. (2017) Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 18, n° 5, p. 1841–1865. DOI: 10.1002/2016GC006544.

Larin, Nikolay; Zgonnik, Viacheslav; Rodina, Svetlana; Deville, Eric; Prinzhofer, Alain; Larin, Vladimir N. (2015) Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. In : *Natural Resources Research*, vol. 24, n° 3, p. 369–383. DOI : 10.1007/s11053-014-9257-5.

Monnin, C. ; Chavagnac, V. ; Boulart, C. ; Ménez, B. ; Gérard, M. ; Gérard, E. et al. (2014) Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). In: *Biogeosciences*, vol. 11, n° 20, p. 5687–5706. DOI: 10.5194/bg-11-5687-2014.

Moretti, Isabelle; Geymond, Ugo; Pasquet, Gabriel; Aimar, Leo; Rabaute, Alain (2022) Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 84, p. 35588–35607. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.135.

Moretti, Isabelle; Prinzhofer, Alain; Françolin, João; Pacheco, Cleuton; Rosanne, Maria; Rupin, Fabian; Mertens, Jan (2021) Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a Brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 5, p. 3615–3628. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.026.

Neal, C.; Stanger, G. (1983) Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. In: *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 66, p. 315–320. DOI: 10.1016/0012-821X(83)90144-9.

Prinzhofer, Alain; Moretti, Isabelle; Françolin, Joao; Pacheco, Cleuton; D'Agostino, Angélique; Werly, Julien; Rupin, Fabian (2019) Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 12, p. 5676–5685. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.119.

Prinzhofer, Alain; Tahara Cissé, Cheick Sidy; Diallo, Aliou Boubacar (2018) Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 42, p. 19315–19326. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.

Vacquand, Christèle ; Deville, Eric ; Beaumont, Valérie ; Guyot, François ; Sissmann, Olivier ; Pillot, Daniel et al. (2018) Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidence for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 223, p. 437–461. DOI: 10.1016/j.gca.2017.12.018.

Zgonnik, Viacheslav (2020) The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. In: *Earth-Science Reviews*, vol. 203, p. 103140. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103140.

Zgonnik, Viacheslav; Beaumont, Valérie; Deville, Eric; Larin, Nikolay; Pillot, Daniel; Farrell, Kathleen M. (2015) Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the

USA). In: Progress in Earth and Planetary Science, vol. 2, n° 1. DOI: 10.1186/s40645-015-0062-5.

Bibliographie chapitre II

Kuper, M., Maïga, H., & Témé, B. (2002). Commercialisation du riz traditionnel dans le delta intérieur du Niger (Mali). In D. Orange, R. Arfi, M. Kuper, P. Morand, Y. Poncet, & GIRN-ZIT : Gestion Intégrée des Ressources Naturelles en Zones Inondables Tropicales : Séminaire International, Bamako (MLI), 2000/06/20-23 (Éds.), Gestion intégrée des ressources naturelles en zones inondables tropicales (Centre IRD de Bondy ; p. 639-660). IRD.

Traoré et al. (2018) Africa Groundwater Atlas: Hydrogeology of Mali. British Geological Survey. Accessed [date you accessed the information]. En ligne: http://earthwise.bgs.ac.uk/index.php/Hydrogeology_of_Mali.

Sources web :

INSTATA,2020 : [Publications INSTAT| Institut National de la Statistique \(instat-mali.org\)
 <https://www.cairn.info/revue-afrique-contemporaine1-2005-4-page-203.htm>](https://www.cairn.info/revue-afrique-contemporaine1-2005-4-page-203.htm).

Ministère des mines 2019 - [Accueil | ministère des Mines, de l'Énergie et de l'Eau du Mali](#)

<https://sie.uemoa.int/> - [Système d'Information Énergétique de l'UEMOA -SIE UEMOA](#)

https://www.ifdd.francophonie.org/wp-content/uploads/2021/09/Rapport-2019_SIE_UEMOA_Chiffres_Cles_MALI_web.pdf

<https://www.edmsa.ml/societe/a-propos>

<https://hydroma.ca/journee-minieres-et-petrolieres-du-mali-jmp-2021>

Bibliographie chapitre III

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? In: *Chemical Geology*, vol. 71, n° 1-3, p. 211–222. DOI: 10.1016/0009-2541(88)90116-7.

Angino, E. E., Zeller, E. J., Dreschhoff, G. A. M., Goebel, E. D. and Coveney R. M. J. (1990) Spatial distribution of hydrogen in soil gas in central Kansas, USA, in *Geochemistry of Gaseous Elements and Compounds*, edited by E. M. Durrance et al. In: *Theophrastus Publ*, pp. 485– 493, 1990.

Baratoux, Lenka; Metelka, Václav; Naba, Séta; Jessell, Mark W.; Grégoire, Michel; Ganne, Jérôme (2011) Juvenile Paleoproterozoic crust evolution during the Eburnean orogeny (~2.2–2.0Ga), western Burkina Faso. In : *Precambrian Research*, vol. 191, n° 1-2, p. 18–45. DOI : 10.1016/j.precamres.2011.08.010.

Bassot, Jean Pierre (1966) *Étude géologique du Sénégal oriental et de ses confins guinéomaliens...* 40.

Bassot, Jean-Pierre ; Diallo, Mamadou Moktar ; Traoré, Hilarion ; Méloux, Jean (1980) *Extrait de la carte géologique du Mali sur la zone d'étude 1/1 5 00 000 : Mali.* Direction nationale de la géologie et des mines, France. Bureau de recherches géologiques et minières.

Bekker, A.; Slack, J. F.; Planavsky, N.; Krapez, B.; Hofmann, A.; Konhauser, K. O.; Rouxel, O. J. (2010) Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes. In: *Economic Geology*, vol. 105, n° 3, p. 467–508. DOI: 10.2113/gsecongeo.105.3.467.

Boher, Muriel; Abouchami, Wafa; Michard, Annie; Albarede, Francis; Arndt, Nicholas T. (1992) Crustal growth in West Africa at 2.1 Ga. In: *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, n° B1, p. 345. DOI: 10.1029/91JB01640.

Bourdet, Julien ; Piane, Claudio Delle ; Wilske, Cornelia ; Mallants, Dirk ; Suckow, Axel ; Questiaux, Danielle et al. (2023) Natural hydrogen in low temperature geofluids in a Precambrian granite, South Australia. Implications for hydrogen generation and movement in

the upper crust. In: *Chemical Geology*, vol. 638, p. 121698. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121698.

Briere, Denis; Jerzykiewicz, Tomas (2016) On generating a geological model for hydrogen gas in the southern Taoudeni Megabasin (Bourakebougou area, Mali). In: Malcolm Francis et Fiona MacAulay, coord. International Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 3-6 April 2016. Barcelona, Spain, 03 April to 06 April: Society of Exploration Geophysicists and American Association of Petroleum Geologists, p. 342.

Cathles, Lawrence ; Prinzhofer, Alain (2020) What Pulsating H₂ Emissions Suggest about the H₂ Resource in the Sao Francisco Basin of Brazil. In : *Geosciences*, vol. 10, n° 4, p. 149. DOI : 10.3390/geosciences10040149.

Coveney, R. M. Jr., Goebel E. D., Zeller, E. J., Dreschhoff, G. A. M and Angino, E. E. (1987) Serpentinization and Origin of Hydrogen Gas in Kansas. In: *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1987.

Deville, Eric; Prinzhofer, Alain (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. In: *Chemical Geology*, vol. 440, p. 139–147. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.06.011.

Deynoux, Max; Affaton, Pascal; Trompette, Roland; Villeneuve, Michel (2006) Pan-African tectonic evolution and glacial events registered in Neoproterozoic to Cambrian cratonic and foreland basins of West Africa. In: *Journal of African Earth Sciences*, vol. 46, n° 5, p. 397–426. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2006.08.005.

Dia O. (1984) La chaîne panafricaine et hercynienne des Mauritanides face au bassin Protérozoïque supérieur à Dévonien de Taoudéni dans le secteur-clé de Mejeria (Taganet, R.I. Mauritanie) : lithostratigraphie et tectonique : un exemple de tectoniques tangentielles superposées. Thèse Doct. État, Aix-Marseille III, France, 516 p.

Donzé, Frédéric-Victor ; Truche, Laurent ; Shekari Namin, Parisa ; Lefeuvre, Nicolas ; Bazarkina, Elena F. (2020) Migration of Natural Hydrogen from Deep-Seated Sources in the São Francisco Basin, Brazil. In: *Geosciences*, vol. 10, n° 9, p. 346. DOI: 10.3390/geosciences10090346.

Dostal, J.; Dupuy, C.; Caby, R. (1994) Geochemistry of the Neoproterozoic Tilemsi belt of Iforas (Mali, Sahara): a crustal section of an oceanic island arc. In: Precambrian Research, vol. 65, n° 1-4, p. 55–69. DOI: 10.1016/0301-9268(94)90099-X.

Evans, K. A.; McCuaig, T. C.; Leach, D.; Angerer, T.; Hagemann, S. G. (2013) Banded iron formation to iron ore: A record of the evolution of Earth environments? In: Geology, vol. 41, n° 2, p. 99–102. DOI: 10.1130/G33244.1.

Feybesse, Jean-Louis; Billa, Mario; Guerrot, Catherine; Duguey, Emmanuel; Lescuyer, Jean-Luc; Milesi, Jean-Pierre; Bouchot, Vincent (2006) The paleoproterozoic Ghanaian province: Geodynamic model and ore controls, including regional stress modeling. In: Precambrian Research, vol. 149, n° 3-4, p. 149–196. DOI: 10.1016/j.precamres.2006.06.003.

Flude, Stephanie; Warr, Oliver; Magalhaes, Nivea; Bordmann, Vincent; Fleury, Jean-Marc; Trindade, Ricardo et al. (2019) Deep crustal source for hydrogen and helium gases in the São Francisco Basin, Minas Gerais, Brazil. AGU Fall Meeting.

Frery, Emanuelle; Langhi, Laurent; Maison, Mederic; Moretti, Isabelle (2021) Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. In: International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, n° 61, p. 31158–31173. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.023.

Goebel, E. D., Coveney, R. M. J., Angino, E. E. and Zeller, E. J. (1983) Naturally occurring hydrogen gas from a borehole on the western flank of the Nemaha anticline in Kansas. In: Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 67(8), 1324, 1983.

Goebel, E. D., Coveney, R. M. J. Zeller, E. J., Angino, E. E., and Dreschhoff, G. A. M. (1985) Gas Monitoring During Drilling Substantiates Hydrogen Occurrence and Eliminates Corrosion as Source: ABSTRACT. In: AAPG Bulletin, vol. 69. DOI: 10.1306/AD461EF3-16F7-11D7-8645000102C1865D.

Goodwin, A. M. (1996) Principles of Precambrian geology. Estados Unidos: Academic Press. En ligne: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=318145>.

Guélard, J. (2017) Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas IFPEN THESIS. IFPEN THESIS. En ligne: <https://theses.hal.science/tel-01609839/document>.

Guélard, J.; Beaumont, V.; Rouchon, V.; Guyot, F.; Pillot, D.; Jézéquel, D. et al. (2017) Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 18, n° 5, p. 1841–1865. DOI: 10.1002/2016GC006544.

Hammond, N.Q., Robb, L., Foya, S. et Ishiyama, D. (2011) Mineralogical, fluid inclusion and stable isotope characteristics of Birimian orogenic gold mineralization at the Morila Mine, Mali, West Africa. *Ore Geology Review* 39: 218-229.

Hirdes, W.; Davis, D. W.; Lüdtke, G.; Konan, G. (1996) Two generations of Birimian (Paleoproterozoic) volcanic belts in northeastern Côte d'Ivoire (West Africa): consequences for the 'Birimian controversy'. In: *Precambrian Research*, vol. 80, n° 3-4, p. 173–191. DOI: 10.1016/S0301-9268(96)00011-3.

Jerzykiewicz, T. (2012) Rapport fr Geoclastica consulting Ltd pour Hydroma.

Kouamelan, Alain N.; Delor, Claude; Peucat, Jean-Jacques (1997) Geochronological evidence for reworking of Archean terrains during the Early Proterozoic (2.1 Ga) in the western Côte d'Ivoire (Man Rise-West African Craton). In: *Precambrian Research*, vol. 86, n° 3-4, p. 177–199. DOI: 10.1016/S0301-9268(97)00043-0.

Larin, Nikolay; Zgonnik, Viacheslav; Rodina, Svetlana; Deville, Eric; Prinzhofer, Alain; Larin, Vladimir N. (2015) Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia. In: *Natural Resources Research*, vol. 24, n° 3, p. 369–383. DOI: 10.1007/s11053-014-9257-5.

Leila, Mahmoud; Loiseau, Keanu; Moretti, Isabelle (2022) Controls on generation and accumulation of blended gases (CH₄/H₂/He) in the Neoproterozoic Amadeus Basin, Australia. In: *Marine and Petroleum Geology*, vol. 140, p. 105643. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105643.

Leube, Alfred; Hirdes, Wolfgang; Mauer, Rudolf; Kesse, Godfried O. (1990) The early Proterozoic Birimian Supergroup of Ghana and some aspects of its associated gold mineralization. In: *Precambrian Research*, vol. 46, n° 1-2, p. 139–165. DOI: 10.1016/0301-9268(90)90070-7.

Liégeois, J. P.; Claessens, W.; Camara, D.; Klerkx, J. (1991) Short-lived Eburnian orogeny in southern Mali. *Geology, tectonics, U-Pb and Rb-Sr geochronology*. In: *Precambrian Research*, vol. 50, n° 1-2, p. 111–136. DOI: 10.1016/0301-9268(91)90050-K.

Liégeois, J. P.; Sauvage, J. F.; Black, R. (1991) The Permo-Jurassic alkaline province of Tadhak, Mali: Geology, geochronology and tectonic significance. In: *Lithos*, vol. 27, n° 2, p. 95–105. DOI: 10.1016/0024-4937(91)90022-D.

Lin, Li-Hung; Hall, James; Lippmann-Pipke, Johanna; Ward, Julie A.; Sherwood Lollar, Barbara; DeFlaun, Mary et al. (2005) Radiolytic H₂ in continental crust: Nuclear power for deep subsurface microbial communities. In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 6, n° 7, n/a-n/a. DOI: 10.1029/2004GC000907.

Lin, Li-Hung; Slater, Greg F.; Sherwood Lollar, Barbara; Lacrampe-Couloume, Georges; Onstott, T. C. (2005) The yield and isotopic composition of radiolytic H₂, a potential energy source for the deep subsurface biosphere. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, n° 4, p. 893–903. DOI: 10.1016/j.gca.2004.07.032.

Lollar, Barbara Sherwood; Onstott, T. C.; Lacrampe-Couloume, G.; Ballentine, C. J. (2014) The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. In: *Nature*, vol. 516, n° 7531, p. 379–382. DOI: 10.1038/nature14017.

Lollar, Barbara Sherwood; Voglesonger, K.; Lin, L-H; Lacrampe-Couloume, G.; Telling, J.; Abrajano, T. A. et al. (2007) Hydrogeologic controls on episodic H₂ release from precambrian fractured rocks--energy for deep subsurface life on earth and mars. In: *Astrobiology*, vol. 7, n° 6, p. 971–986. DOI: 10.1089/ast.2006.0096.

McKirdy, K. S. Jackson D. M.; Deckelman, J. A. (1984) HYDROCARBON GENERATION IN THE AMADEUS BASIN, CENTRAL AUSTRALIA. In: *The APPEA Journal*, vol. 24, n° 1, p. 42. DOI: 10.1071/AJ83003.

Merdith, Andrew S.; Collins, Alan S.; Williams, Simon E.; Pisarevsky, Sergei; Foden, John D.; Archibald, Donnelly B. et al. (2017) A full-plate global reconstruction of the Neoproterozoic. In: *Gondwana Research*, vol. 50, p. 84–134. DOI : 10.1016/j.gr.2017.04.001.

Milesi, Jean-Pierre (1989) Les minéralisations aurifères de l'Afrique de l'Ouest : leurs relations avec l'évolution lithostructurale au Protérozoïque inférieur. Orléans : Ed. Du BRGM.

Milési, Jean-Pierre ; Ledru, Patrick ; Feybesse, Jean-Louis ; Dommanget, Alain ; Marcoux, Eric (1992) Early proterozoic ore deposits and tectonics of the Birimian orogenic belt, West Africa. In: *Precambrian Research*, vol. 58, n° 1-4, p. 305–344. DOI: 10.1016/0301-9268(92)90123-6.

Milesi et al. (2004) Geological Map of Africa 1:10,000,000, SIG Afrique Project. In 20th Conference of African Geology. Orleans: BRGM.

Monnin, C.; Chavagnac, V.; Boulart, C.; Ménez, B.; Gérard, M.; Gérard, E. et al. (2014) Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). In: *Biogeosciences*, vol. 11, n° 20, p. 5687–5706. DOI: 10.5194/bg-11-5687-2014.

Moretti, Isabelle; Geymond, Ugo; Pasquet, Gabriel; Aimar, Leo; Rabaute, Alain (2022) Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, n° 84, p. 35588–35607. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.135.

Moretti, Isabelle; Prinzhofer, Alain; Françolin, João; Pacheco, Cleuton; Rosanne, Maria; Rupin, Fabian; Mertens, Jan (2021) Long-term monitoring of natural hydrogen superficial emissions in a brazilian cratonic environment. Sporadic large pulses versus daily periodic emissions. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, n° 5, p. 3615–3628. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.026.

Neal, C.; Stanger, G. (1983) Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. In: *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 66, p. 315–320. DOI: 10.1016/0012-821X(83)90144-9.

Newell, K. David; Doveton, John H.; Merriam, Daniel F.; Lollar, Barbara Sherwood; Waggoner, William M.; Magnuson, L. Michael (2007) H₂-rich and Hydrocarbon Gas Recovered in a Deep Precambrian Well in Northeastern Kansas. In: *Natural Resources Research*, vol. 16, n° 3, p. 277–292. DOI: 10.1007/s11053-007-9052-7.

Potrel, A.; Peucat, J. J.; Fanning, C. M. (1998) Archean crustal evolution of the West African Craton: example of the Amsaga Area (Reguibat Rise). U–Pb and Sm–Nd evidence for crustal growth and recycling. In: *Precambrian Research*, vol. 90, n° 3-4, p. 107–117. DOI: 10.1016/S0301-9268(98)00044-8.

Prinzhofer, Alain; Moretti, Isabelle; Françolin, Joao; Pacheco, Cleuton; D'Agostino, Angélique; Werly, Julien; Rupin, Fabian (2019) Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 12, p. 5676–5685. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.119.

Prinzhofer, Alain; Tahara Cissé, Cheick Sidy; Diallo, Aliou Boubacar (2018) Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). In: International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, n° 42, p. 19315–19326. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.193.

Rasse (2010) Carte Géologique du Mali.

Rossi, Pierre ; Deynoux, Max ; Simon, Bernard (1984) Les formations glaciaires du Précambrien terminal et leur contexte stratigraphique (formations pré et postglaciaires et dolérites du massif du Kaarta) dans le bassin de Taoudéni au Mali occidental (Afrique de l'Ouest). In : Sciences Géologiques. Bulletin, vol. 37, n° 2, p. 91–106. DOI : 10.3406/sgeol.1984.1656.

Sangaré, Adama ; Driouch, Youssef ; Salvi, Stefano ; Féménias, Olivier ; Siebenaller, Luc ; Belkasmi, Mohammed et al. Geology of Kalana late-eburnean gold deposit (Birimian, southwestern Mali), p. 25.

Thiéblemont D. (2016) An updated geological map of Africa at 1/10 000 000 scale. In: Paper presented at the 35th International Geological Congress: IGC 2016.: BRGM.

Tian, 田黔宁 (2022) Origin, discovery, exploration and development status and prospect of global natural hydrogen under the background of "carbon neutrality". In: China Geology, vol. 0, n° 0, p. 0. DOI: 10.31035/cg2022046.

Traoré et al. (2018) Africa Groundwater Atlas: Hydrogeology of Mali. British Geological Survey. Accessed [date you accessed the information]. En ligne: http://earthwise.bgs.ac.uk/index.php/Hydrogeology_of_Mali.

Traoré, D.Y., Siebenaller, L., Salvi, S., Béziat, D., Bouaré, M.L. (2016) Progressive gold mineralization along the Syama corridor, southern Mali (West Africa).

Vacquand, Christèle ; Deville, Eric ; Beaumont, Valérie ; Guyot, François ; Sissmann, Olivier ; Pillot, Daniel et al. (2018) Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidence for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 223, p. 437–461. DOI: 10.1016/j.gca.2017.12.018.

Villeneuve, M.; Cornée, J. J. (1994) Structure, evolution and palaeogeography of the West African craton and bordering belts during the Neoproterozoic. In: Precambrian Research, vol. 69, n° 1-4, p. 307–326. DOI: 10.1016/0301-9268(94)90094-9.

Villeneuve, Michel (2008) Review of the orogenic belts on the western side of the West African craton: the Bassarides, Rokelides and Mauritanides. In: Geological Society, London, Special Publications, vol. 297, n° 1, p. 169–201. DOI: 10.1144/SP297.8.

Ward, L. K. (1932) Ward, L.K., 1932a. Inflammable gases occluded in the pre-palaeozoic rocks of South Australia. Geol. Surv. S. Aust Report Book 13/137., 1932

Wells, A. T. (1970) Geology of the Amadeus Basin, Central Australia. Canberra: Bureau of Mineral Resources Geology and Geophysics] (Bulletin // @Department of National Development, Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, 100).

Zgonnik, Viacheslav (2020) The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. In: Earth-Science Reviews, vol. 203, p. 103140. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103140.

Zgonnik, Viacheslav; Beaumont, Valérie; Deville, Eric; Larin, Nikolay; Pillot, Daniel; Farrell, Kathleen M. (2015) Evidence for natural molecular hydrogen seepage associated with Carolina bays (surficial, ovoid depressions on the Atlantic Coastal Plain, Province of the USA). In: Progress in Earth and Planetary Science, vol. 2, n° 1. DOI: 10.1186/s40645-015-0062-5.

Bibliographie chapitre IV

Bowen, Gabriel J. (2010) Isoscapes: Spatial Pattern in Isotopic Biogeochemistry. In: Annual Review of Earth and Planetary Sciences, vol. 38, n° 1, p. 161–187. DOI: 10.1146/annurev-earth-040809-152429.

Brand, Willi A.; Coplen, Tyler B. (2012) Stable isotope deltas: tiny, yet robust signatures in nature. In: Isotopes in environmental and health studies, vol. 48, n° 3, p. 393–409. DOI: 10.1080/10256016.2012.666977.

Craig, Harmon (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. In: Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 12, n° 1-2, p. 133–149. DOI: 10.1016/0016-7037(57)90024-8.

Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation. In: Tellus, vol. 16, n° 4, p. 436–468. DOI: 10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x.

Derry, Louis A. (2010) On the significance of $\delta^{13}\text{C}$ correlations in ancient sediments. In : Earth and Planetary Science Letters, vol. 296, n° 3-4, p. 497–501. DOI: 10.1016/j.epsl.2010.05.035.

Fairchild, Ian J.; Kennedy, Martin J. (2007) Neoproterozoic glaciation in the Earth System. In: Journal of the Geological Society, vol. 164, n° 5, p. 895–921. DOI: 10.1144/0016-76492006-191.

Gonfiantini, Roberto (1986) ENVIRONMENTAL ISOTOPES IN LAKE STUDIES: The Terrestrial Environment, B: Elsevier, p. 113–168.

Halverson, Galen P.; Hoffman, Paul F.; Schrag, Daniel P.; Maloof, Adam C.; Rice, A. Hugh N. (2005) Toward a Neoproterozoic composite carbon-isotope record. In : Geological Society of America Bulletin, vol. 117, n° 9, p. 1181. DOI: 10.1130/B25630.1.

Halverson, G.; Porter, S.; Shields, G. (2020) The Tonian and Cryogenian Periods: Geologic Time Scale 2020: Elsevier, p. 495–519.

Harms j.c., southard j.b. and walker r.g (1982) Structures and sequences in clastic rocks. SEPM Short Course, n. 9.

Hoareau et al. (2023) Protocole pour la préparation des échantillons en vue de la datation U-Pb des carbonates – Version 1.

Hoffman, P. F.; Kaufman, A. J.; Halverson, G. P.; Schrag, D. P. (1998) A neoproterozoic snowball earth. In: *Science*, vol. 281, n° 5381, p. 1342–1346. DOI: 10.1126/science.281.5381.1342.

Hoffman, Paul F.; Lamothe, Kelsey G. (2019) Seawater-buffered diagenesis, destruction of carbon isotope excursions, and the composition of DIC in Neoproterozoic oceans. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 116, n° 38, p. 18874–18879. DOI: 10.1073/pnas.1909570116.

Hood, Ashleigh V. S.; Penman, Donald E.; Lechte, Maxwell A.; Wallace, Malcolm W.; Giddings, Jonathan A.; Planavsky, Noah J. (2022) Neoproterozoic syn-glacial carbonate precipitation and implications for a snowball Earth. In : *Geobiology*, vol. 20, n° 2, p. 175–193. DOI: 10.1111/gbi.12470.

J. L. Kirschvink [in *The Proterozoic Biosphere*, J. W. Schopf and C. Klein, Eds. (Cambridge Univ. Press, New York, 1992), pp. 51–52] extended an idea originally proposed by W. B. Harland (3)

Kaufman, A. J.; Knoll, A. H.; Narbonne, G. M. (1997) Isotopes, ice ages, and terminal Proterozoic earth history. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 94, n° 13, p. 6620–6605. DOI: 10.1073/pnas.94.13.6620.

Knoll, A. H.; Bambach, R. K.; Canfield, D. E.; Grotzinger, J. P. (1996) Comparative Earth History and Late Permian Mass Extinction. In: *Science*, vol. 273, n° 5274, p. 452–457. DOI: 10.1126/science.273.5274.452.

Le Heron, daniel p., marie e. busfield, fred kamona (2010) an interglacial on snowball Earth? Dynamic ice behaviour revealed in the Chuos Formation, Namibia.

Lipar, Matej; Martín-Pérez, Andrea; Tičar, Jure; Pavšek, Miha; Gabrovec, Matej; Hrvatin, Mauro et al. (2021) Subglacial carbonate deposits as a potential proxy for a glacier's former presence. In : *The Cryosphere*, vol. 15, n° 1, p. 17–30. DOI: 10.5194/tc-15-17-2021

Macdonald, Francis A.; Schmitz, Mark D.; Crowley, James L.; Roots, Charles F.; Jones, David S.; Maloof, Adam C. et al. (2010) Calibrating the Cryogenian. In: *Science*, vol. 327, n° 5970, p. 1241–1243. DOI: 10.1126/science.1183325.

Miall, Andrew (2014) The Faciès and Architecture of Fluvial Systems. In: Andrew Miall, coord.: *Fluvial Depositional Systems*. Cham: Springer International Publishing (Springer Geology), p. 9–68.

Miall, Andrew D. (1985) Architectural-element analysis: A new method of faciès analysis applied to fluvial deposits. In: *Earth-Science Reviews*, vol. 22, n° 4, p. 261–308. DOI: 10.1016/0012-8252(85)90001-7.

Miller, Charles B.; Wheeler, Patricia (2012) *Biological oceanography*. 2nd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

Nichols, G. (2009) *Sedimentology and Stratigraphy*. Blackwell Science Ltd., London, 335 p.

O'Leary, Marion H. (1981) Carbon isotope fractionation in plants. In: *Phytochemistry*, vol. 20, n° 4, p. 553–567. DOI: 10.1016/0031-9422(81)85134-5.

Pillot, D.; Deville, E.; Prinzhofer, A. (2014) Identification and Quantification of Carbonate Species Using Rock-Eval Pyrolysis. In: *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, vol. 69, n° 2, p. 341–349. DOI: 10.2516/ogst/2012036.

Porter, Susannah M.; Knoll, Andrew H.; Affaton, Pascal (2004) Chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates from the Volta Basin, West Africa. In : *Precambrian Research*, vol. 130, n° 1-4, p. 99–112. DOI: 10.1016/j.precamres.2003.10.015.

Posamentier, Henry W.; Allen, George P. (1999) *Siliciclastic Sequence Stratigraphy*: SEPM (Society for Sedimentary Geology).

Roberts, Nick M. W.; Drost, Kerstin; Horstwood, Matthew S. A.; Condon, Daniel J.; Chew, David; Drake, Henrik et al. (2020) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) U–Pb carbonate geochronology: strategies, progress, and limitations. In: *Geochronology*, vol. 2, n° 1, p. 33–61. DOI: 10.5194/gchron-2-33-2020.

Rooney, Alan D. Austermann, Jacqueline ; Smith, Emily F. ; Li, Yang ; Selby, David ; Dehler, Carol M. et al. (2018) Coupled Re-Os and U-Pb geochronology of the Tonian Chuar Group, Grand Canyon. In : *GSA Bulletin*, vol. 130, n° 7-8, p. 1085–1098. DOI : 10.1130/B31768.1

Shane Tyrrell, Peter D.W. Haughton, J. Stephen Daly and Patrick M. Shannon (2010) the pb isotopic composition of detrital k-feldspar: a tool for constraining provenance, sedimentary processes and paleodrainage. <http://dx.doi.org/10.1144/0070937>

Shields, G. A. et al. Neoproterozoic glaciomarine and cap dolostone faciès of the southwestern Taoudéni basin (Walidiala Valley, Senegal/Guinea, NW Africa). *C. R. Geosci.* 339, 186–199 (2007).

Stocker, Thomas (2014) *Climate Change 2013. The physical science basis*. New York: Cambridge University Press.

Swanson-Hysell, Nicholas L.; Rose, Catherine V.; Calmet, Claire C.; Halverson, Galen P.; Hurtgen, Matthew T.; Maloof, Adam C. (2010) Cryogenian glaciation and the onset of carbon-isotope decoupling. In : *Science*, vol. 328, n° 5978, p. 608–611. DOI : 10.1126/science.1184508.

Bibliographie chapitre V - Article 1

1. Abrajano, T.A. et al. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales ophiolite, Philippines: deep or shallow origin? *Chem. Geol.* **71**, 211–222. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90116-7) (1988).
2. Baranenko, V.I. & Kirov, V.S. Solubility of hydrogen in water in a broad temperature and pressure range. *Sov. At. Energy.* **66**, 30–34. <https://doi.org/10.1007/BF01121069> (1989).
3. Baratoux, L., Metelka, V., Naba, S., Jessell, M.W., Grégoire M. & Ganne, J. Juvenile Paleoproterozoic crust evolution during the Eburnean orogeny (~2.2–2.0Ga), western Burkina Faso. *Precambrian Res.* **191**, 18–45. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.08.010> (2011).
4. Bassot, J.-P., Diallo, M.M., Traoré, H. & Méloux, J. Extrait de la carte géologique du Mali sur la zone d'étude 1/1 5 00 000. (1980) DNGM, MALI. Numéro OCLC/Identifiant unique : 492787474.
5. Boreham, C. J. *et al.* Hydrogen and hydrocarbons associated with the Neoproterozoic Frog's Leg Gold Camp, Yilgarn Craton, Western Australia. *Chem Geol.* **575**, 120098 (2021).
6. Briere, D. & Jerzykiewicz, T. On generating a geological model for hydrogen gas in the southern Taoudeni Megabasin (Bourakebougou area, Mali), in: International Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 3-6 April 2016. Presented at the International Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 3-6 April 2016, Society of Exploration Geophysicists and American Association of Petroleum Geologists, Barcelona, Spain, pp. 342–342. Search and Discovery Article #42041. <https://doi.org/10.1190/ice2016-6312821.1>; <https://vu.fr/hjFu> (2016).
7. 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.* **191**, 345–359. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00134-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00134-1) (2002).

8. Deville E., Prinzhofer, A., Pillot, D. & Vacquand C. Natural flows of H₂ and associated diagenetic processes of atmospheric CO₂ capture and sequestration: a study in the ophiolites of Oman. In: Proceedings of the offshore mediterranean conference; 2011. OMC 2011 (Paper# ISBN 9788894043686, 9pages) (2011).
9. Deville, E., Prinzhofer, A., Pillot, D., Vacquand, C. & Sissman, O. Peridotite-water interaction generating migration pathways of N₂-H₂-CH₄-rich fluids in subduction context: common processes in the ophiolites of Oman, New-Caledonia, Philippines, and Turkey. *Am Geophys Union Trans.* 2010 [Fall meeting abstract], T13Ae2184D (2010).
10. 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.* **440**, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.011> (2016).
11. Deynoux, M., Affaton, P., Trompette, R. & Villeneuve, M. Pan-African tectonic evolution and glacial events registered in Neoproterozoic to Cambrian cratonic and foreland basins of West Africa. *J. Afr. Earth Sci.* **46**, 397–426. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2006.08.005> (2006).
12. Donzé, F.-V., Truche, L., Shekari Namin, P., Lefeuvre, N. & Bazarkina, E.F. Migration of natural hydrogen from deep-seated sources in the São Francisco basin, *Brazil. Geosciences* **10**, 346. <https://doi.org/10.3390/geosciences10090346> (2020).
13. Frery, E., Langhi, L., Maison, M. & Moretti, I. Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. *Int. J. Hydrog. Energy.* **46**, 31158–31173 (2021).
14. Geymond, U. *et al.* Reassessing the role of magnetite during natural hydrogen generation. *Front. Earth Sci.* **11** (2023).
15. 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> (2022).
16. Guélard, J. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas *IFPEN THESIS.* <https://theses.hal.science/tel-01609839/document> (2017).

17. Guélard, J. *et al.* Natural H₂ in Kansas: Deep or shallow origin? *Geochem. Geophys. Geosystems*. **18**, 1841–1865. <https://doi.org/10.1002/2016GC006544> (2017).
18. Gregg, JM. & Sibley, DF. Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. *J. Sediment Res.* **54**, 908–931. <https://doi.org/10.1306/212F8535-2B24-11D7-8648000102C1865D> (1984).
19. 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.* **24**, 369–383. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5> (2015).
20. Leila, M., Loiseau, K. & Moretti, I. Controls on generation and accumulation of blended gases (CH₄/H₂/He) in the Neoproterozoic Amadeus Basin, Australia. *Mar. Pet. Geol.* **140**, 105643 (2022).
21. Lindholm, R.C. & Finkelman, R.B., Calcite staining; semiquantitative determination of ferrous iron. *J. Sediment. Res.* **42**, 239–242. <https://doi.org/10.1306/74D724FA-2B21-11D7-8648000102C1865D>. (1972).
22. Marcaillou, C., Munoz, M., Vidal, O., Parra, T. & Harfouche, M. Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300bar, *Earth Planet Sci Lett.* **303**, 3–4, 281-290, 0012-821X, <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.01.006>. (2011).
23. Monnin, C. *et al.* Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). *Biogeosciences*. **11**, 5687–5706. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5687-2014> (2014).
24. Moretti, I., Geymond, U., Pasquet, G., Aimar, L. & Rabaute, A. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *Int. J. Hydrog. Energy*. **47**, 35588–35607 (2022).
25. Moretti, I. *et al.* 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 (2021).

26. Neal, C. & Stanger, G. Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman. *Earth Planet. Sci. Lett.* **66**, 315–320. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90144-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90144-9) (1983).
27. Pillot, D., Deville, E. & Prinzhofer, A. Identification and quantification of carbonate species using Rock-Eval pyrolysis. *Oil Gas Sci. Technol - Rev. D'IFP Energ. Nouv.* **69**, 341–349. <https://doi.org/10.2516/ogst/2012036> (2014).
28. Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C. S. & Diallo, A. B. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *Int. J. Hydrog. Energy.* **43**, 19315–19326 (2018).
29. Prinzhofer, A. *et al.* Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. *Int. J. Hydrog Energy.* **44**, 5676–5685 (2019).
30. Rossi, P., Deynoux, M. & Simon, B. Les formations glaciaires du Précambrien terminal et leur contexte stratigraphique (formations pré et postglaciaires et dolérites du massif du Kaarta) dans le bassin de Taoudéni au Mali occidental (Afrique de l'Ouest). *Sci. Géologiques Bull.* **37**, 91–106. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1984.1656> (1984).
31. Shields, G. A. *et al.* Neoproterozoic glaciomarine and cap dolostone facies of the southwestern Taoudéni basin (Walidiala Valley, Senegal/Guinea, NW Africa). *C. R. Geosci.* **339**, 186–199 (2007).
32. Vacquand, C. *et al.* Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidence for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **223**, 437–461 (2018).
33. Welhan, J.A. & Craig, H. Methane, and hydrogen in East Pacific rise hydrothermal fluids. *Geophys Res Lett.* **6**, 829-831. <https://doi.org/10.1029/GL006i011p00829> (1979).
34. Zgonnik, V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: a comprehensive review. *Earth-Sci. Rev.* **203**, 103-140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140> (2020).
35. Zgonnik, V. *et al.* 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** (2015).

Bibliographie chapitre V - Article 2

- [1] Zgonnik V. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews* 2020; 203:103140. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103140>.
- [2] Prinzhofer A, Tahara Cissé CS, Diallo AB. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(42):19315–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.193>.
- [3] Maiga O, Deville E, Laval J, Prinzhofer A, Diallo AB. Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali. *Nature Scientific Reports* 2023;13(1):11876. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38977-y>.
- [4] Biddle KT, Wielchowsky CC. *Hydrocarbon Traps*; 1994. <https://doi.org/10.1306/M60585C13>.
- [5] Counts JW, Amy L, Georgiopolou A, Haughton P. A review of sand detachment in modern deep marine environments: Analogues for upslope stratigraphic traps. *Marine and Petroleum Geology* 2021; 132:105184. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105184>.
- [6] Atkinson C, Renolds M, Hutapea O. Stratigraphic traps in the Tertiary rift basins of Indonesia: case studies and future potential. *SP 2006 ;254(1) :105–26*. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.254.01.06>.
- [7] William McCaffrey, 1. Benjamin Knelle. Process controls on the development of stratigraphic trap potential on the margins of confined turbidite systems and aids to reservoir evaluation. *AAPG Bulletin* 2001;85(6):971–88. <https://doi.org/10.1306/8626CA41-173B-11D7-8645000102C1865D>.
- [8] Nelson RA, Patton TL, Serra S. Exploring for Structural Traps. In: Beaumont EA, Foster NH, editors. *Exploring for Oil and Gas Traps*. American Association of Petroleum Geologists; 1999.
- [9] Laurent Langhi, Julian Strand, Andrew Ross. Stratigraphic and structural trapping frameworks in the central Ceduna Sub-basin. *Marine and Petroleum Geology* 2020; 120:104523. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104523>.

- [10] Busch DA. Stratigraphic Traps in Sandstones-exploration Techniques. American Association of Petroleum Geologists; 1974.
- [11] J. Durwood Pate. Stratigraphic Traps along Northern Shelf of Anadarko Basin: ABSTRACT. In: 1958.
- [12] Osmond JL, Mulrooney MJ, Holden N, Skurtveit E, Faleide JJ, Braathen A. Structural traps and seals for expanding CO₂ storage in the northern Horda platform, North Sea. *AAPG Bulletin* 2022;106(9):1711–52. <https://doi.org/10.1306/03222221110>.
- [13] Jafarian A, Fallah-Bagdash R, Mattern F, Heubeck C. Reservoir quality along a homoclinal carbonate ramp deposit: The Permian Upper Dalan Formation, South Pars Field, Persian Gulf Basin. *Marine and Petroleum Geology* 2017; 88:587–604. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.09.002>.
- [14] Koch J-O, Frischbutter A, Øygard K, Cater J. The 35/9-7 Skarfjell discovery: a genuine stratigraphic trap, NE North Sea, Norway. *PGC* 2018;8(1):339–54. <https://doi.org/10.1144/PGC8.34>.
- [15] Pilcher RS, Kilsdonk B, Trude J. Primary basins and their boundaries in the deep-water northern Gulf of Mexico: Origin, trap types, and petroleum system implications. *AAPG Bulletin* 2011;95(2):219–40. <https://doi.org/10.1306/06301010004>.
- [16] S. J. Jolley, D. Barr, J. J. Walsh, R. J. Knipe. Structurally complex reservoirs: an introduction. *SP* 2007;292(1):1–24. <https://doi.org/10.1144/SP292.1>.
- [17] Best ME, Katsube TJ. Shale permeability and its significance in hydrocarbon exploration. *The Leading Edge* 1995;14(3):165–70. <https://doi.org/10.1190/1.1437104>.
- [18] Katsube TJ, Williamson MA. Effects of diagenesis on shale nano-pore structure and implications for sealing capacity. *Clay miner.* 1994;29(4):451–61. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.4.05>.
- [19] Dewhurst DN, Jones RM, Raven MD. Microstructural and petrophysical characterization of Muderong Shale: application to top seal risking. *PG* 2002;8(4):371–83. <https://doi.org/10.1144/petgeo.8.4.371>.
- [20] Rahman MJ, Fawad M, Mondol NH. Influence of Rock Properties on Structural Failure Probability—Caprock Shale Examples from the Horda Platform, Offshore Norway. *Energies* 2022;15(24):9598. <https://doi.org/10.3390/en15249598>.

[21] Wu T, Fu X, Liu B, Wang H, Xie Z, Pan Z. Mechanical behavior and damage-induced permeability evolution of mudstone and gypsum caprocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2021; 196:108079. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108079>.

[22] Misch D, Siedl W, Drews M, Liu B, Klaver J, Pupp M et al. MINERALOGICAL, BIB-SEM AND PETROPHYSICAL DATA IN SEAL ROCK ANALYSIS: A CASE STUDY FROM THE VIENNA BASIN, AUSTRIA. *Journal of Petroleum Geology* 2021;44(1):25–46. <https://doi.org/10.1111/jpg.12777>.

[23] Zhang G, Qu H, Chen G, Zhao C, Zhang F, Yang H et al. Giant discoveries of oil and gas fields in global deepwaters in the past 40 years and the prospect of exploration. *Journal of Natural Gas Geoscience* 2019;4(1):1–28. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2019.03.002>.

[24] James D. S ELLEY R. C. 1998. *Elements of Petroleum Geology* 2nd ed. xvi + 470 pp. San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press. Price £39.95 (hard covers). ISBN 0 12 636370 6. *Geol. Mag.* 1999;136(3):331–40. <https://doi.org/10.1017/S0016756899362646>.

[25] Pareek A, Dom R, Gupta J, Chandran J, Adepu V, Borse PH. Insights into renewable hydrogen energy: Recent advances and prospects. *Materials Science for Energy Technologies* 2020; 3:319–27. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.12.002>.

[26] Smoliński A, Howaniec N. Hydrogen energy, electrolyzers and fuel cells – The future of modern energy sector. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020;45(9):5607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.076>.

[27] El-Shafie M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results in Engineering* 2023; 20:101426. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>.

[28] Ciotta M, Tassinari C, Larizatti Zacharias LG, van der Zwaan B, Peyerl D. Hydrogen storage in depleted offshore gas fields in Brazil: Potential and implications for energy security. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.209>.

[29] Tarkowski R, Czapowski G. Salt domes in Poland – Potential sites for hydrogen storage in caverns. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43(46):21414–27. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.212>.

[30] Laban MP. Hydrogen Storage in Salt Caverns: Chemical modelling and analysis of large-scale hydrogen storage in underground salt caverns.: the Delft University of Technology; 2020.

[31] Baratoux L, Söderlund U, Ernst RE, Roever E, Jessell MW, Kamo S et al. New U–Pb Baddeleyite Ages of Mafic Dyke Swarms of the West African and Amazonian Cratons: Implication for Their Configuration in Supercontinents Through Time. In: Srivastava RK, Ernst RE, Peng P, editors. *Dyke Swarms of the World: A Modern Perspective*. Singapore: Springer Singapore; 2019, p. 263–314.

[32] Heidbach O, Rajabi M, Reiter K, Ziegler M. *World Stress Map 2016*; 2016.

[33] Deville et al. (Ed.). *Characteristics and distribution of H₂-rich gas seepages in New Caledonia : L'hydrogène naturel état de la recherche en France*, SGF - Société Géologique de France ; 2021.

[34] Frery E, Langhi L, Maison M, Moretti I. Natural hydrogen seeps identified in the North Perth Basin, Western Australia. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46(61):31158–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.023>.

[35] Moretti I, Geymond U, Pasquet G, Aimar L, Rabaute A. Natural hydrogen emanations in Namibia: Field acquisition and vegetation indexes from multispectral satellite image analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022;47(84):35588–607. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.135>.

[36] 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* 2015;24(3):369–83. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9257-5>.

Bibliographie chapitre VI

Doveton, J.H. (2021). Electrofacies. In: Daya Sagar, B., Cheng, Q., McKinley, J., Agterberg, F. (eds) *Encyclopedia of Mathematical Geosciences*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26050-7_99-1

Serra, O, Abbott, HT (1980) The contribution of logging data to sedimentology and stratigraphy. Society of Petroleum Engineers, SPE 9270-MS, 19 p

Bibliographie chapitre VII

Brière, Chuck. Rapport fr Geoclastica consulting Ltd pour Hydroma (2012).

Bibliographie chapitre VIII

Diallo A., Cissé C.S.T., Lemay J., Brière D.J. (2022) La découverte de l'hydrogène naturel par Hydroma, un « Game Changer » pour la transition énergétique, Annales des Mines – Réalités industrielles 2022, 4, 154–160. <https://doi.org/10.3917/rindu1.224.0154>.

Guélard, J. (2017) Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas IFPEN THESIS. IFPEN THESIS. En ligne: <https://theses.hal.science/tel-01609839/document>.

Maiga, O., Deville, E., Laval, J. *et al.* Characterization of the spontaneously recharging natural hydrogen reservoirs of Bourakebougou in Mali. *Sci Rep* **13**, 11876 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38977-y>.

ANNEXES

ANNEXE I : Résultats supplémentaires Rock-Eval

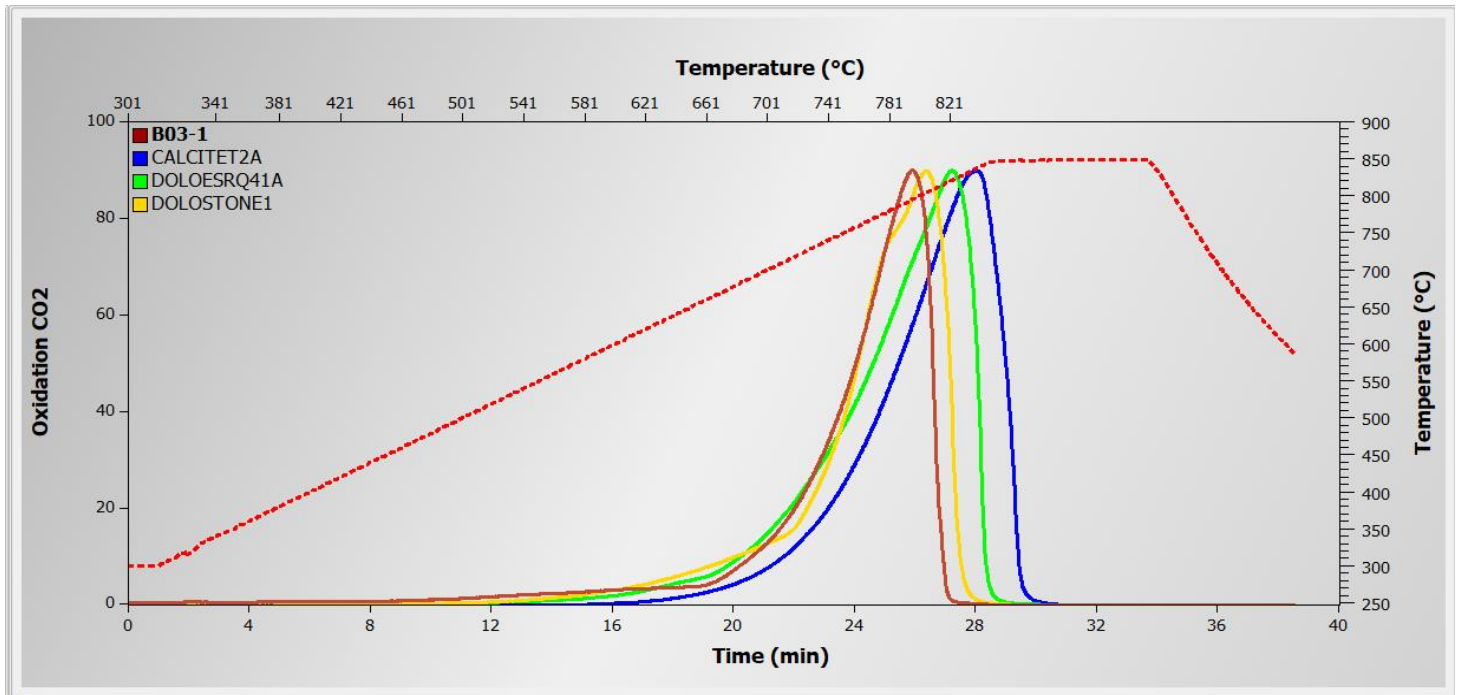


Figure 67 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-3-1.

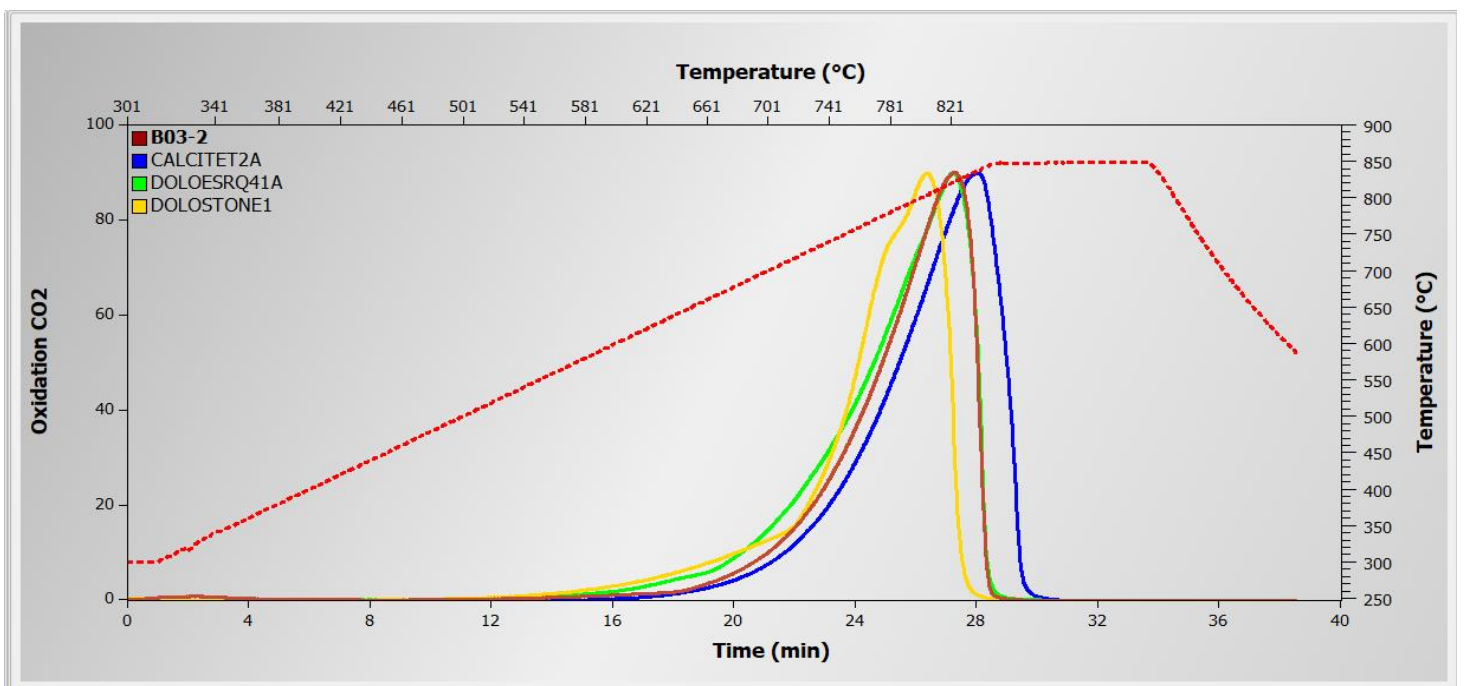


Figure 68 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-3-2.

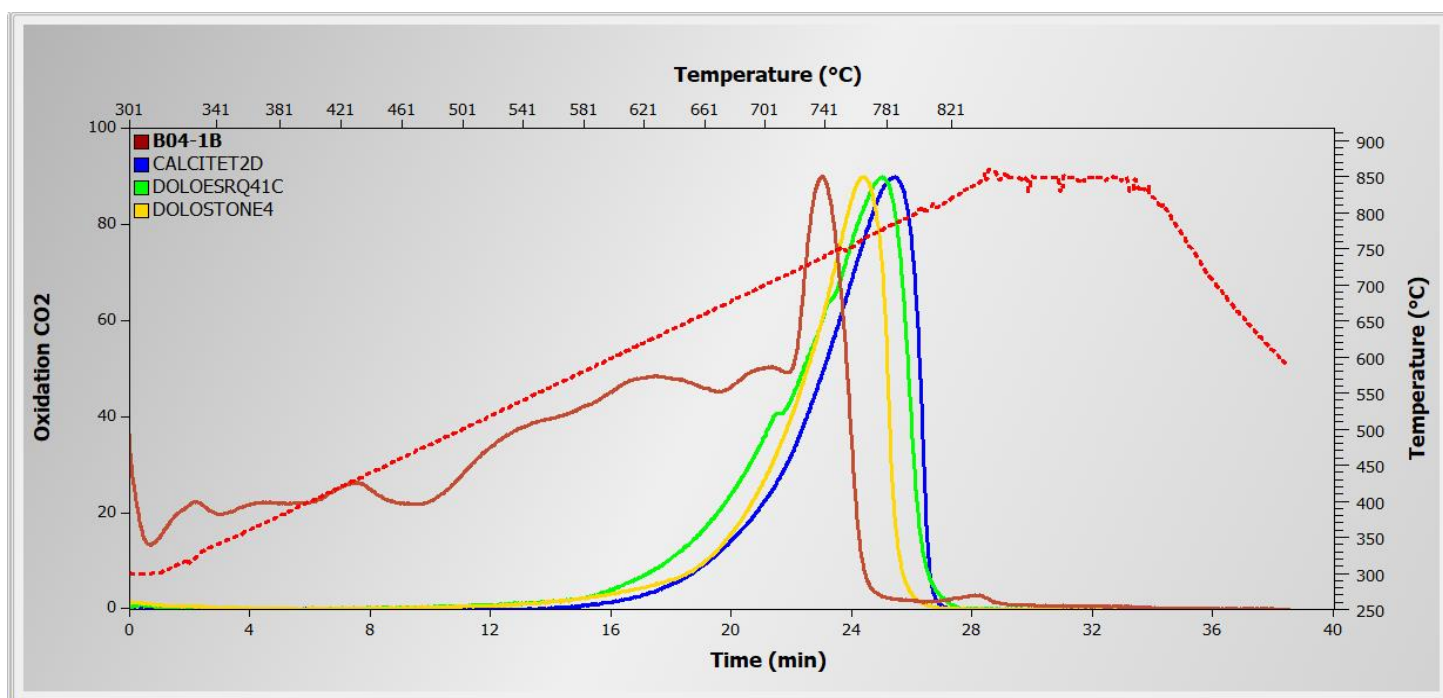


Figure 69 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-4-1B.

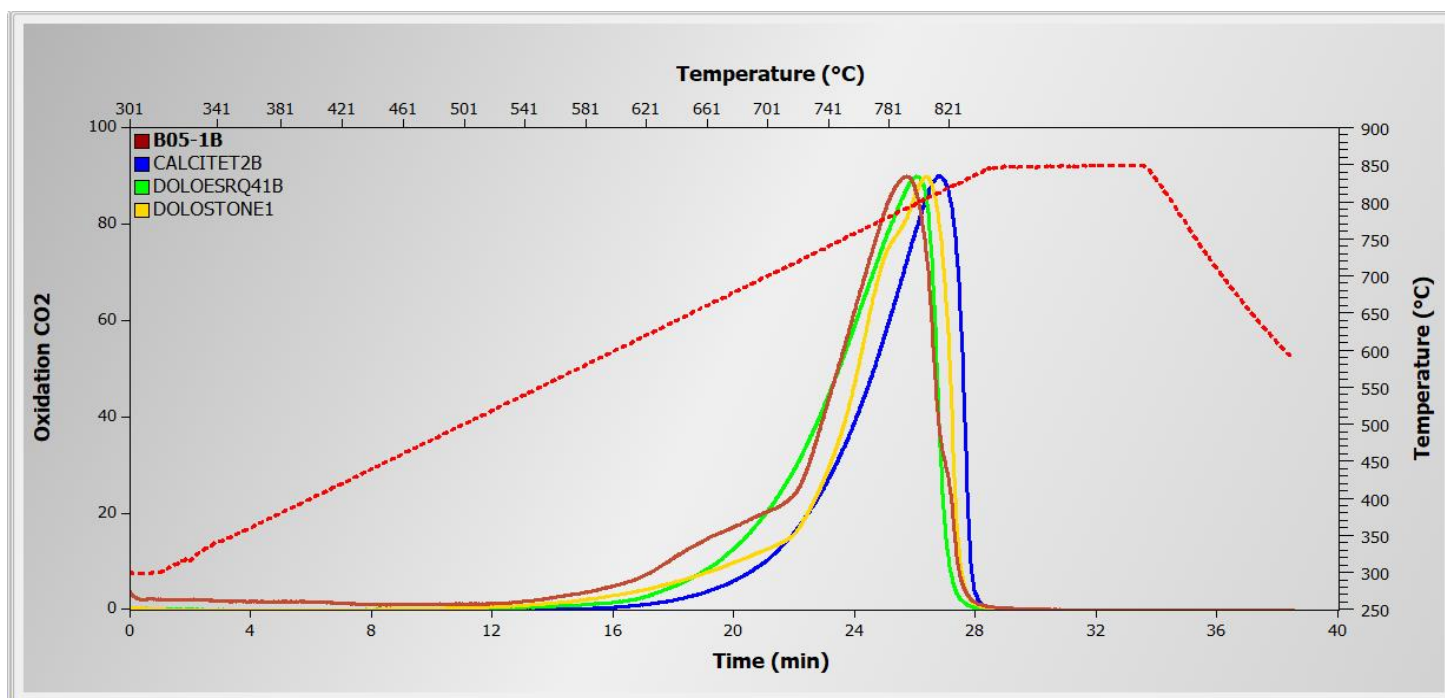


Figure 70 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-5-1B.

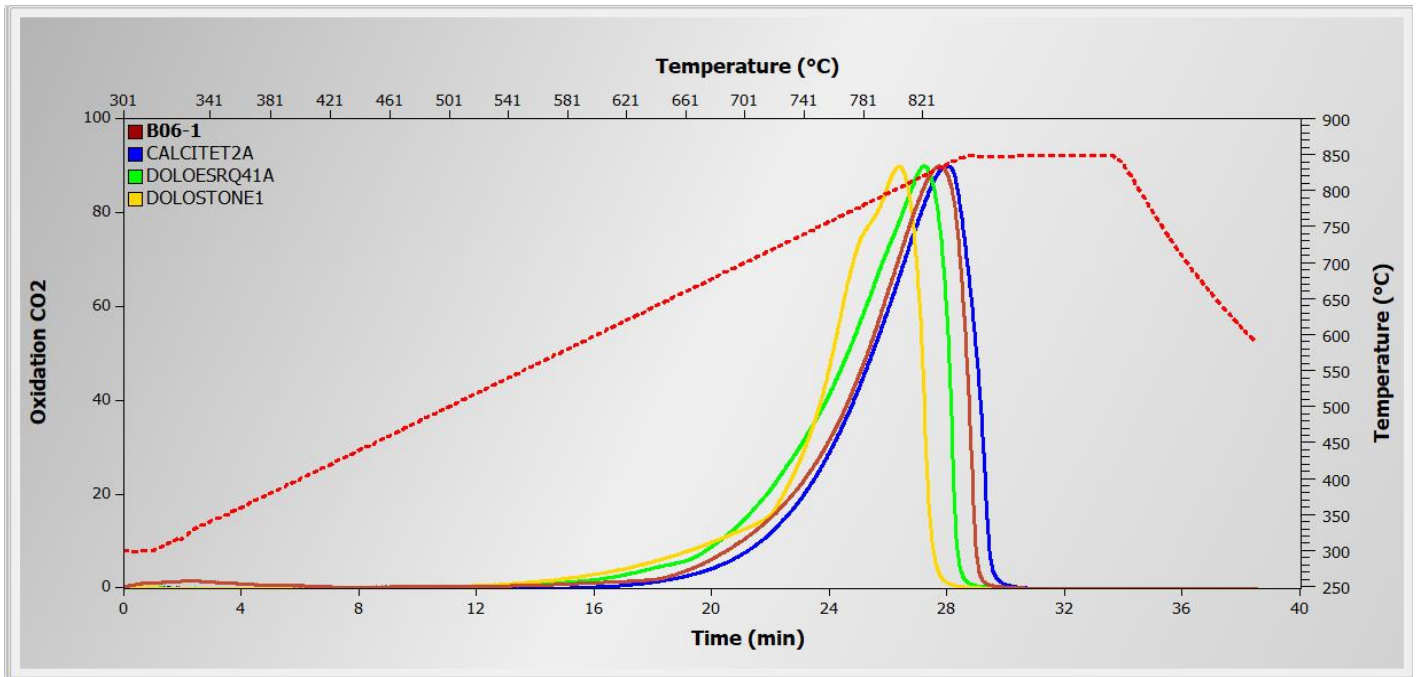


Figure 71 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-6-1.

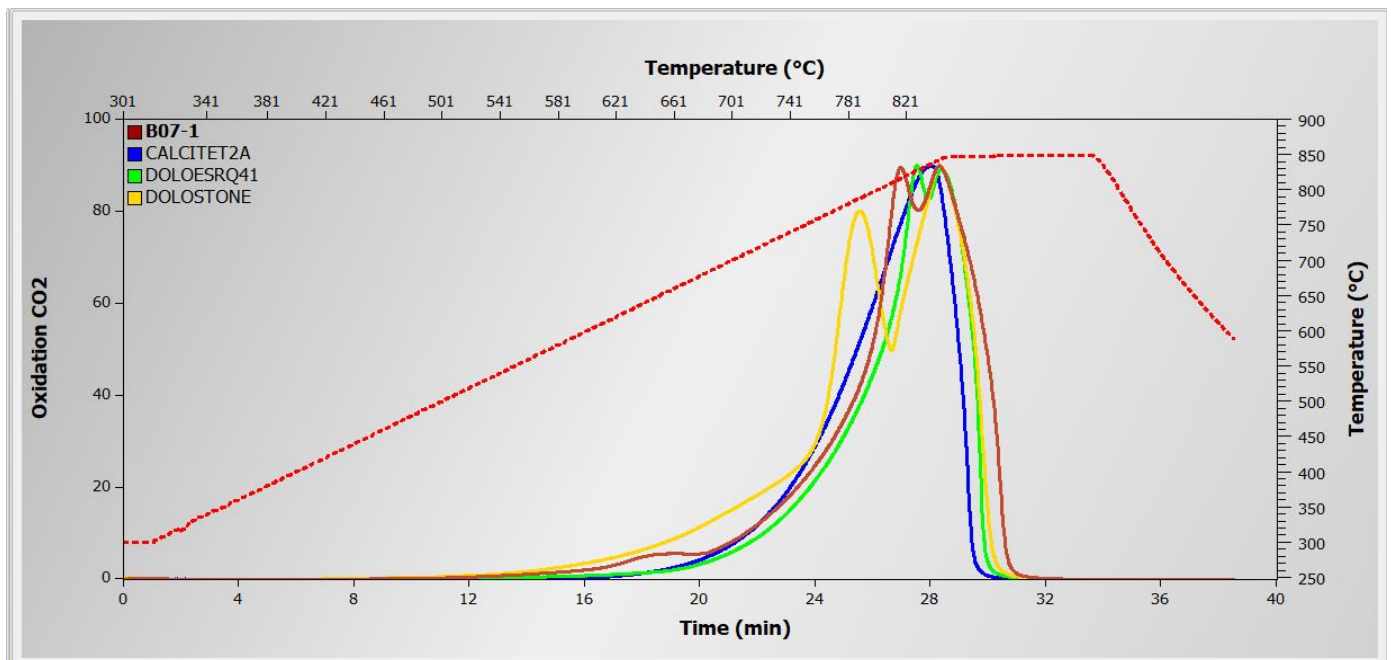


Figure 72 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-7-1.

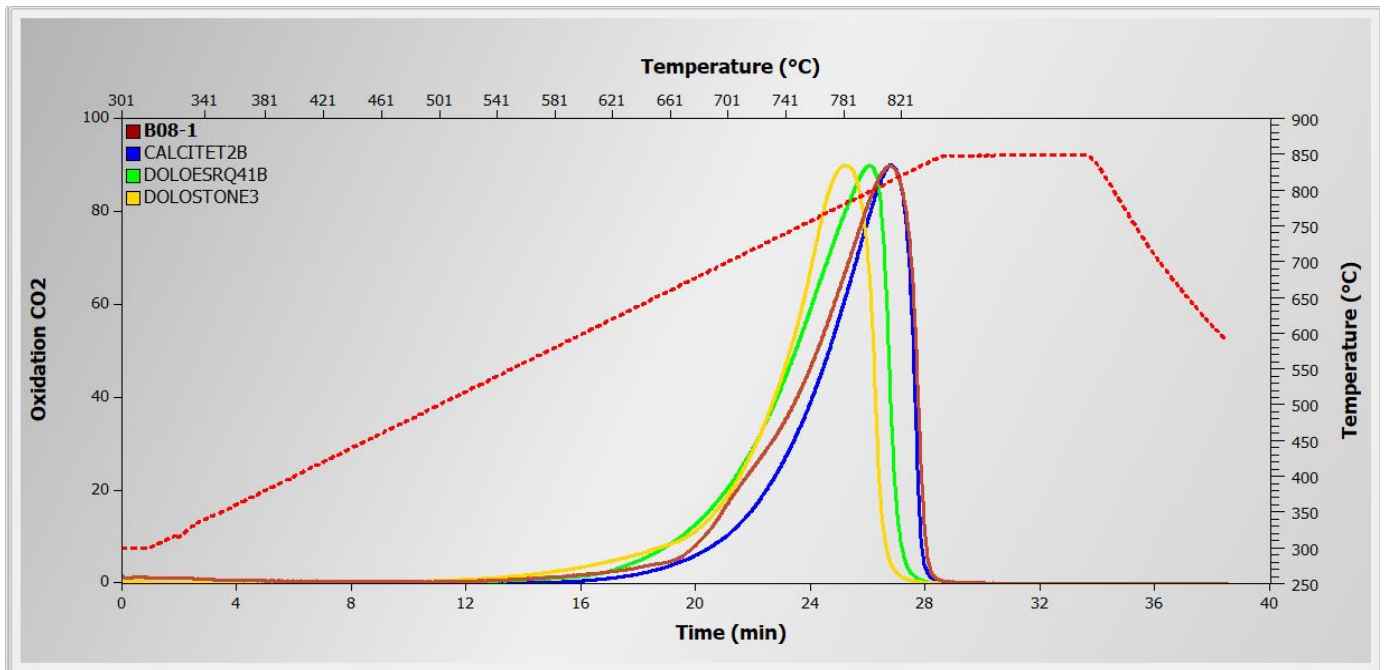


Figure 73 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-8-1.

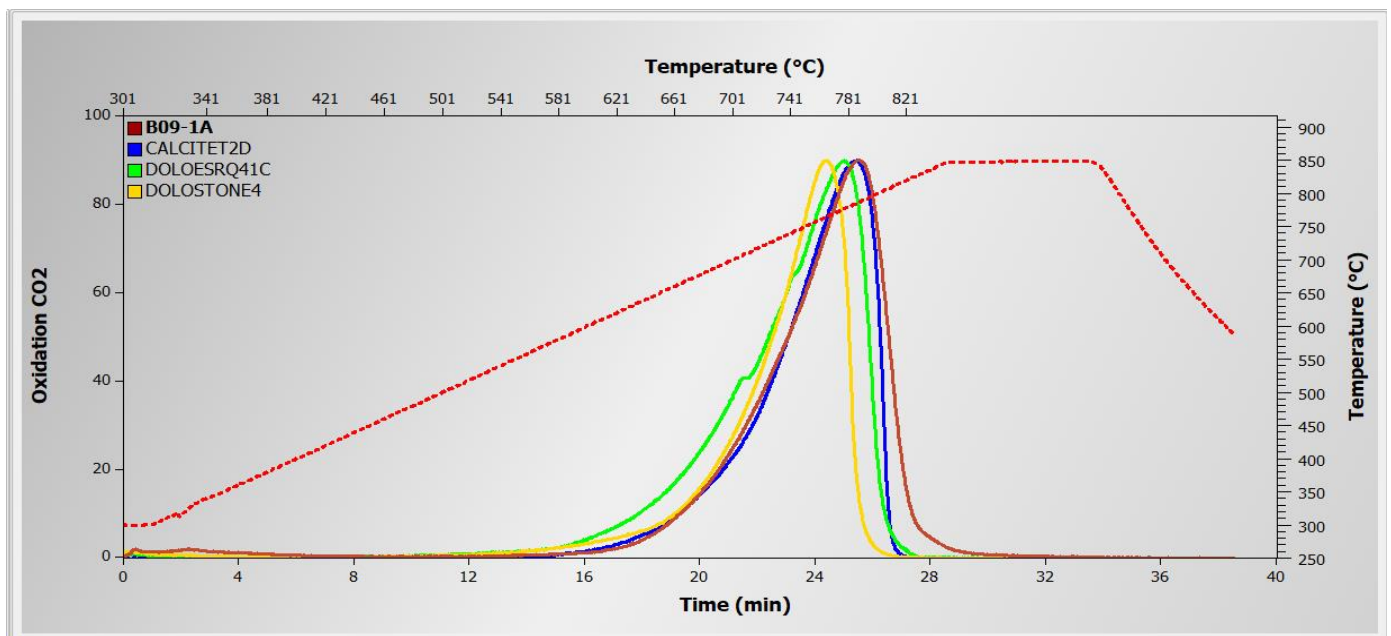


Figure 74 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-9-1A.

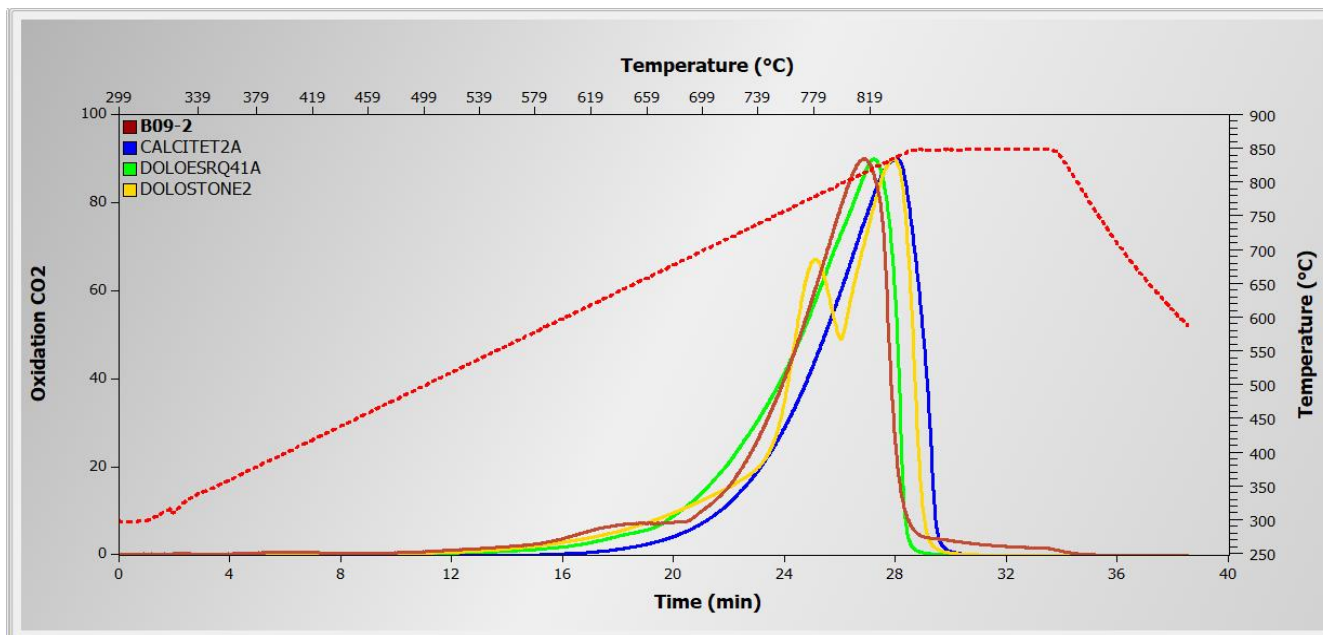


Figure 75 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-9-2.

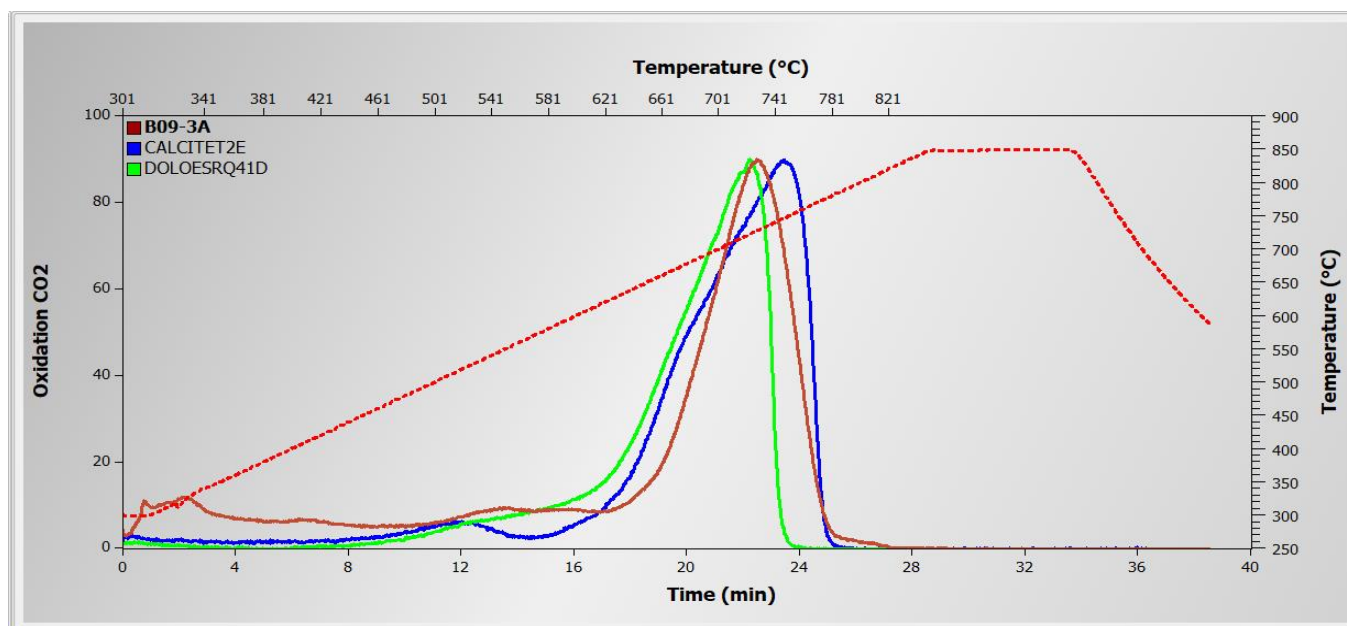


Figure 76 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-9-3A.

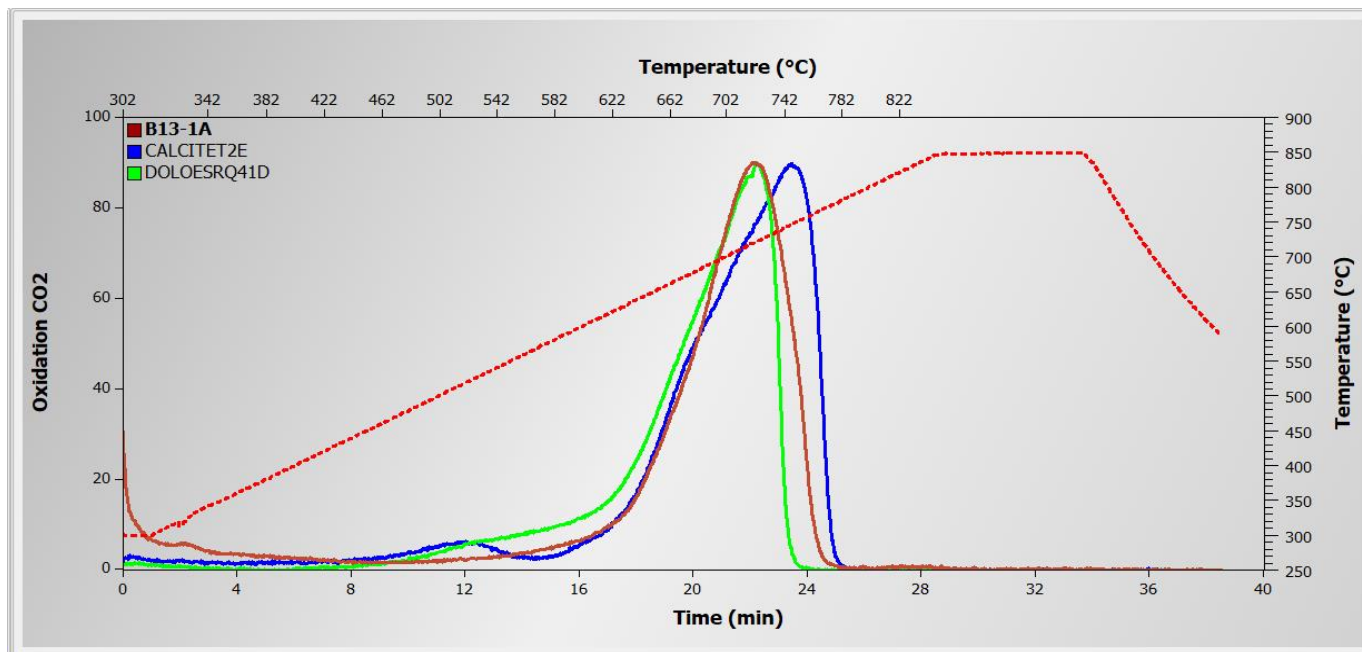


Figure 77 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-13-1A.

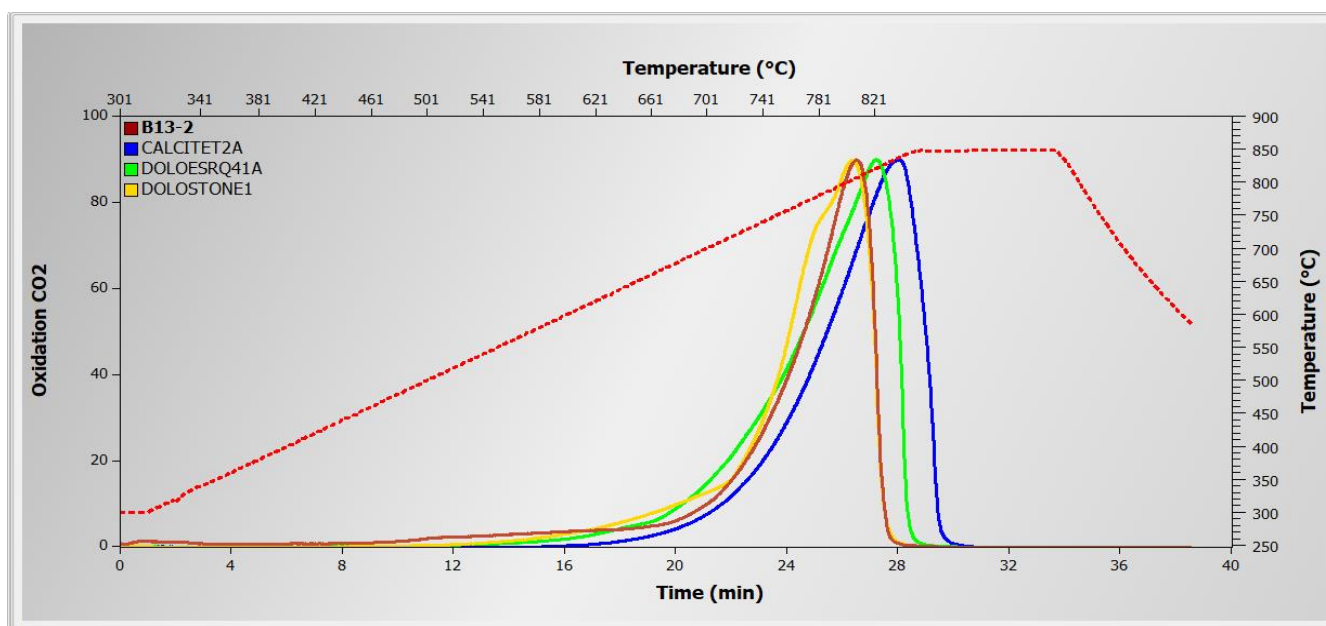


Figure 78 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-13-1A.

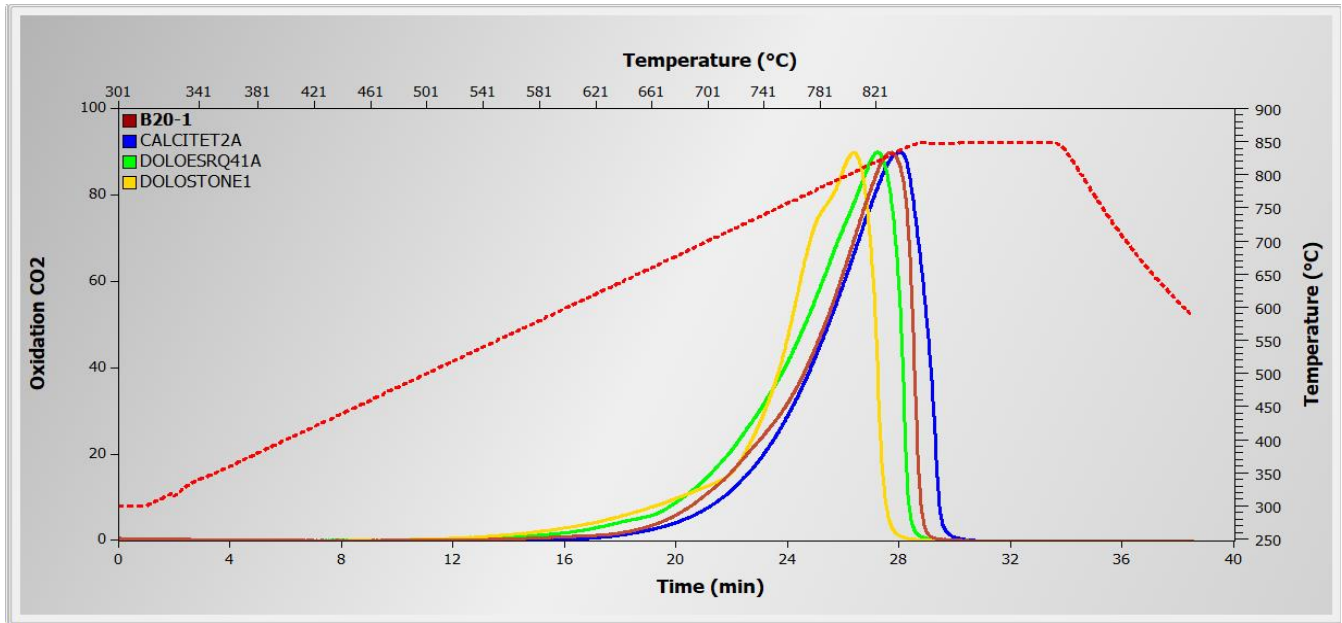


Figure 79 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-20-1.

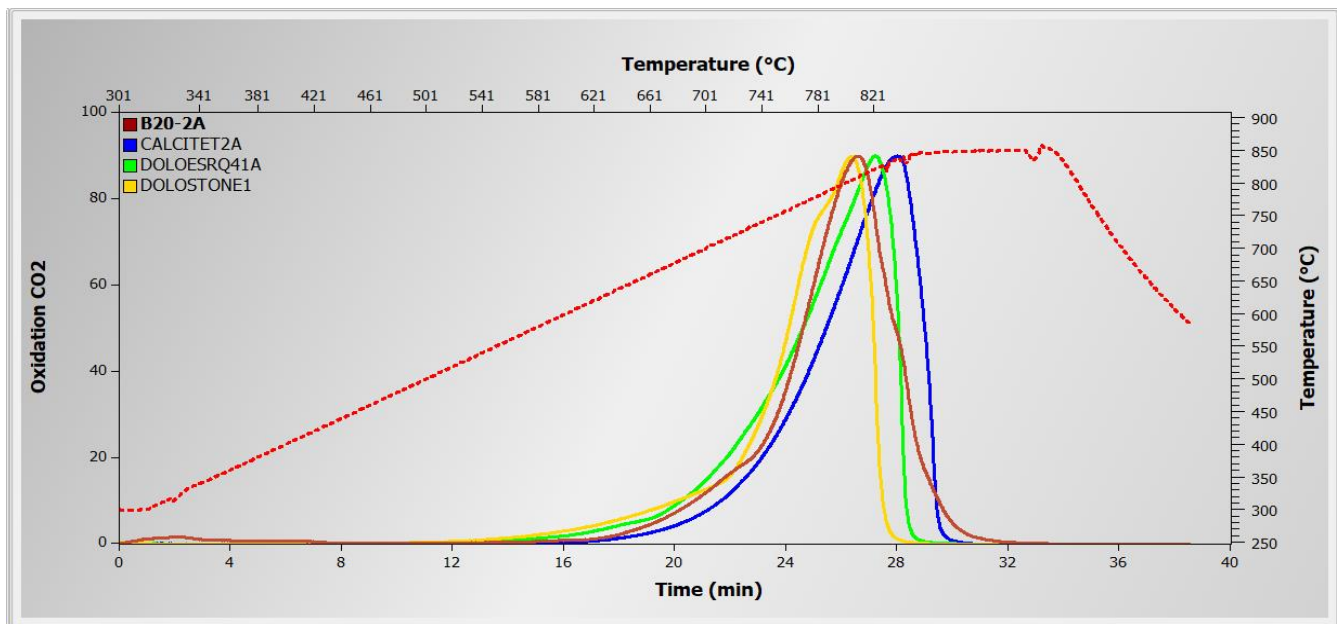


Figure 80 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-2-A.

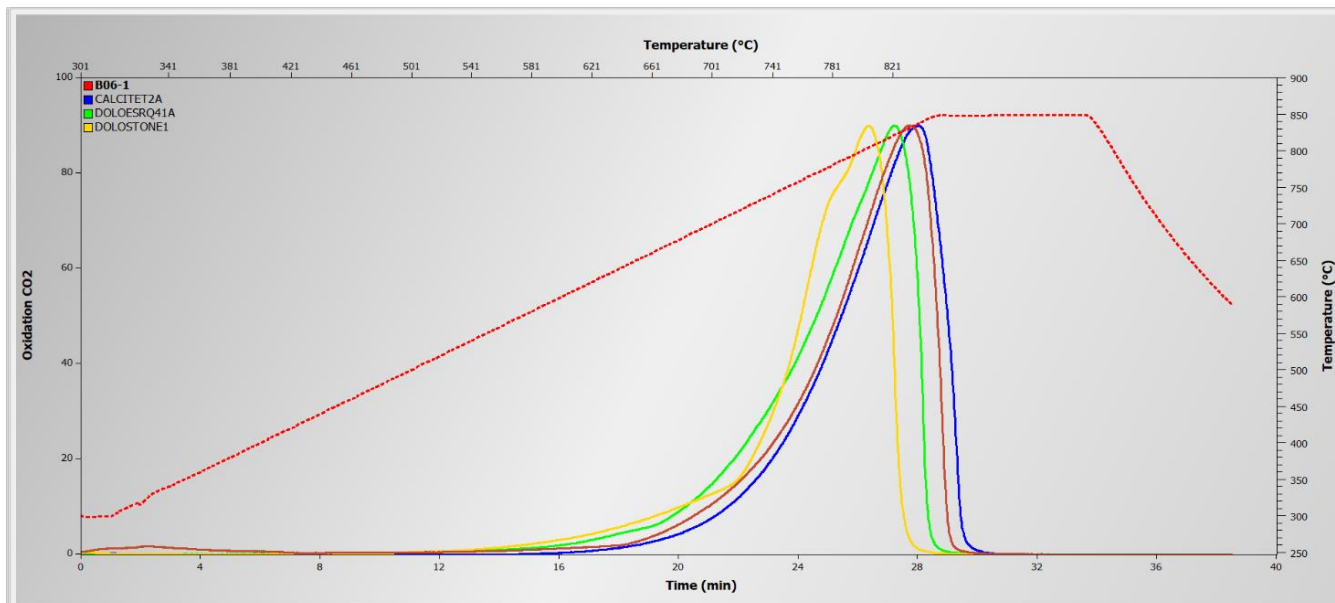








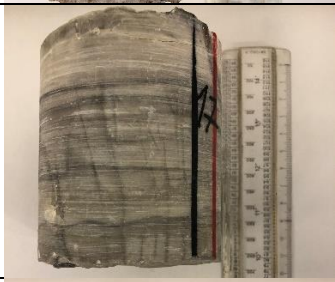











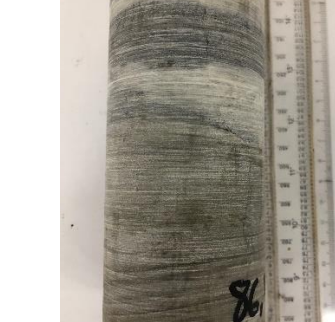
Figure 81 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-6-1.





ANNEXE II : Tableau des faciès :

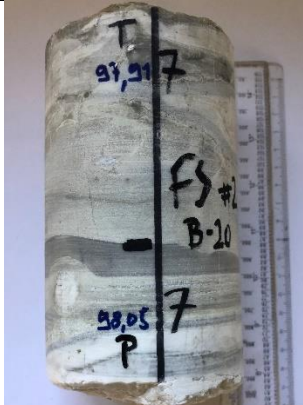




Faciès ID	Well	Description	Depth	Core images
F1	BOUGOU 6	Columnar stromatolite, several centimetres in diameter, 10 to 20 cm of height. Between columns, alternation of nodular dolomudstone laminates and brownish silty clay.	1269.56m	
F2	BOUGOU 6	Fine sandstone to very fine sandstone, presence of current ripples captured by clayey laminae.	1147.68m	
F3	BOUGOU 6	Nodular carbonate.	1034.66m	
F4	BOUGOU 6	Poorly sorted medium to coarse grained iron-rich sandstone with rip up – clast. Mainly quartz grain, organised in mega ripples.	637.45m	
F5	BOUGOU 6	Very coarse grain sandstone, poorly sorted with planar lamination.	543m	



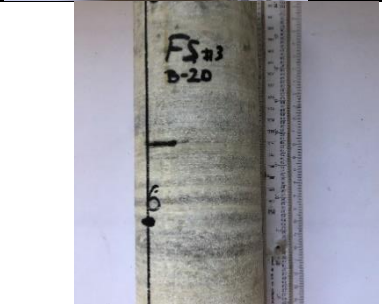

F6	BOUGOU 6	Brownish clay to silty clay with fine laminates (planar). Iron-rich and very micaceous.	496.58m	
F7	BOUGOU 6	Laminated dolostone, centimetric intervals with laminae disruption and formation of rip up clast. Possible tippies structures.	483.73m	
F8	BOUGOU 6	Micro conglomerate to very coarse grain sandstone, poorly sorted with a badly express cross bedding.	468.24m	
F9	BOUGOU 6	Laminated dolomudstone (planar).	75.74m	
F10	BOUGOU 6	Laminated dolostone (planar) with tippy structure and locally nodular.	79.45m	

F11	BOUGOU 6	Dolomudstone alternating with black clay (material showing ripples and waves).	307m	
F12	BOUGOU 8	Fined laminated dolostone with nodular locally.	98.05m	
F13	BOUGOU 8	Laminated dolomudstone.	67.81m	
F14	BOUGOU 7	Massive dolomudstone with faint planar lamination.	91.81m	







F15	BOUGOU 7	Massive dolomudstone with planar lamination at the base.	84.49m	
F16	BOUGOU 7	Planar laminated dolomudstone with local nodular.	71.9m	
F17	BOUGOU 7	Massive dolomudstone.	69.84m	
F18	BOUGOU 5	Planar laminated dolomudstone with locally nodular, the nodules show horizontal crack (thermos karst).	81.83m	
F19	BOUGOU 5	Laminated dolomudstone with local nodules possibly micro biolithic nodular, waves and ripples at the base.	86.83m	

F20	BOUGOU 9	Massive dolostone with faint planar lamination.	93.67m	
F21	BOUGOU 9	Micro biolithic heads in dolomudstone matrix with cavities and concentrated lamination.	78.45m	
F22	Bougou 13	Siltstone with centimetric waves and ripples at the top. Micro biolithic heads (decametric). In heads, concentrate lamination with possible interval cavities.	256m	
F23	Bougou 14	Laminated dolomudstone with presence of horizontal crack in the stromatolites. Presence of Nodular.	99.17m	

F24	Bougou 20	Laminated dolomudstone with stromatolite heads.	97.91m	
F25	Bougou 20	Massive dolomudstone.	92.08m	
F26	Bougou 3	Massive dolomudstone at the top with black silty and carbonated matrix at base.	96.25m	
F27	Bougou 3	Planar dolomudstone with nodular locally.	80.43m	
F28	Bougou 4	Dolomudstone with presence of rip up – clast and nodular locally.	97.74m	

F29	Bougou 5A	Micro conglomerate, BIF-type.	465m	
F30	Bougou 20	Planar dolomudstone with nodular and thermos karst.	102m	
F31	Bougou 20	Massive dolomudstone, with locally nodular and plenty micaceous.	100.84m	
F32	Bougou 20	Nodular silty clay carbonate.	104.60m	

F33	Bougou 5A	Nodular green Carbonate with presence of thermos karst.	75.95m	
F34	Bougou 5A	Fine sandstone with presence of ripples.	512.75m	
F35	Bougou 5A	Poorly sorted medium to coarse grain sandstone, mainly quartz grain organised in mega ripples with small, rounded clast apparent to diamictic. Iron-rich BIF.	258.1m	

Faciès ID	Well	Description	Depth	Core images
FF1	F2	Sandstone with ripples and possible nodules locally.	308.10m	
FF2	F2	Dolomudstone with nodular locally.	983.49m	
FF3	F2	Sandstones with mega ripples/waves.	255.70m	
FF4	F2	Massive carbonate.	1297m	
FF5	F2	Stromatolitic Brownish carbonate.	1950m	
FFF6	F2	Brownish clay to silty clay, fine laminates (planar) with ripples.	1930m	



FF7	F2	Brownish carbonate with rip up clast	1127.46m	
FF8	F2	Dolomudstone with nodules (stromatolites)	2197.05m	
FF9	F2	Dolomudstone with nodules (stromatolites)	2188.85m	
FF10	F2	Brownish clay to silty clay with plenty rip up clasts and big rounded clast apparent to dropstone.	242m	

Tableau 5 : Tableau des faciès observés en carotte sur les puits Bougou 6 et F2

ANNEXE III : Rapport de mission :

Rapport de synthèse de la mission d'échantillonnage F2



AOÛT 2022 - BKO - MALI

MAIGA, Omar

Synthèse des travaux

L'objectif de cette mission était de prélever des échantillons sur l'un des forages stratigraphiques situés au nord de la zone d'étude. Cela afin de vérifier la présence de corrélation entre les carbonates observés sur ce dernier et les réservoirs carbonatés d'hydrogène de Bourakèbougou. Pour se faire, un échantillonnage a été réalisé sur les parties carbonatées du puits F2, notamment 122 échantillons de 2 à 5 cm maximum. Ces échantillons de carbonate ont été identifiés à l'aide de l'acide chlorhydrique et du log stratigraphique, les temps de réaction de l'acide ont été mesurés afin de savoir si c'est plutôt du calcaire ou de la dolomie. En plus de ces échantillons carbonatés, 12 échantillons ont également été prélevés dans les parties doléritiques. La taille de ces échantillons de dolérite varie de 5 à 10 cm. Ces échantillons de dolérite ont été prélevés pour effectuer des datations afin de savoir s'il y aurait également une corrélation entre les couvertures doléritiques du nord et celle de Bourakèbougou au sud. D'un point de vue sédimentologique, les datations radiochronologiques des sills doléritiques et les datations U-Pb ainsi que les analyses isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates échantillonnés sur B6 et F2 permettront de mieux caractériser les glaciations survenues au cours du Néoprotérozoïque. Un sujet qui aujourd'hui est très discuté au sein de la communauté scientifique internationale. Ces résultats permettront de mieux comprendre les processus et l'effet des variations climatiques brutales sur la planète.

Conclusion et recommandations :

J'attire l'attention sur le TEMPS, ce beau travail ne pourra être conclu que si les résultats sont obtenus à temps. Les analyses prévues notamment de datation et d'isotopie nécessitent un travail de longue haleine sur chaque échantillon, du processus de broyage des roches à la stérilisation du matériel jusqu'au reconditionnement. Il est vivement recommandé que les échantillons soient envoyés au plus tard le 01 septembre 2022. Ma thèse devant être soutenue au plus tard en décembre 2023, les résultats ne pourront être intégrables que s'ils sont obtenus à temps car il y aura une période dédiée à la rédaction et l'envoi du manuscrit. Lors de cette

mission, il a été observé la présence de roches prélevées dans le socle sur Bougou-6 et d'autres échantillons caractéristiques du premier réservoir. Ces échantillons avaient déjà été préparés pour être envoyés à Total Energies. Leur envoi permettrait de préciser les origines de l'H₂, notamment savoir quelle est la part des roches et minéraux du socle observés dans les réservoirs dans la génération d'H₂.

Liste et profondeur des échantillons prélevés sur F2

Sample ID	Depth	Well ID	Analysis
1	16,68	F2	Dolomie
2	117,92	F2	NI
3	234	F2	Dolomie
4	236	F2	Dolomie
5	242	F2	Dolomie
6	248	F2	Dolomie
7	254	F2	Dolomie
8	255,2	F2	Dolomie
9	257,59	F2	Dolomie
10	262	F2	NI
11	265,67	F2	Calcaire
12	269	F2	Calcaire

13	271,33	F2	Calcaire
14	272	F2	Dolomie
15	284	F2	Calcaire
16	290	F2	Dolomie
17	303,88	F2	Dolomie
18	308,03	F2	Dolomie
19	313,14	F2	Dolomie
20	969,41	F2	Dolomie
21	974,11	F2	Dolomie
22	974,11	F2	Dolomie
23	978,94	F2	Dolomie
24	983,42	F2	Dolomie
25	988,09	F2	Dolomie
26	988,42	F2	Dolomie
27	992,54	F2	Dolomie
29	996,17	F2	Dolomie
30	1108,7	F2	Calcaire
31	1113,32	F2	Calcaire

32	1122,5	F2	Dolomie
33	1127,46	F2	Dolomie
34	1130,16	F2	Dolomie
35	1131,54	F2	Dolomie
36	1141,8	F2	Dolomie
37	1145,35	F2	Dolomie
38	1149,92	F2	Dolomie
39	1154,34	F2	Dolomie
40	1162,17	F2	Dolomie
41	1166,55	F2	Dolomie
42	1287	F2	Dolomie
43	1293	F2	Dolomie
44	1297	F2	Dolomie
45	1449,92	F2	Dolomie
46	1539,87	F2	Dolomie
47	1544,53	F2	Dolomie
48	1549,12	F2	Dolomie
49	1553,63	F2	Dolomie

50	1562,73	F2	Dolomie
51	1567,34	F2	Dolomie
52	1572,73	F2	Dolomie
53	1577,31	F2	Dolomie
54	1581,96	F2	Dolomie
55	1586,51	F2	Dolomie
56	1590,41	F2	Dolomie
57	1591,2	F2	Dolomie
58	1591,2	F2	Dolomie
59	1620,42	F2	Dolomie
60	1605	F2	Dolomie
61	1609,99	F2	Dolomie
62	1614,13	F2	Dolomie
63	1619,74	F2	Dolomie
64	1708	F2	Dolomie
65	1892,93	F2	Dolomie
66	1899,88	F2	Calcaire
67	1904,56	F2	Calcaire

68	1931,12	F2	Dolomie
69	1936,82	F2	Dolomie
70	1945,95	F2	Dolomie
71	1950,53	F2	Dolomie
72	1955,15	F2	Dolomie
73	1959,5	F2	Dolomie
74	1964,44	F2	Dolomie
75	1969,2	F2	Dolomie
76	1973,69	F2	Dolomie
77	1987,52	F2	Dolomie
78	1992,12	F2	Dolomie
79	1996,74	F2	Dolomie
80	2001,36	F2	Dolomie
81	2005,96	F2	Dolomie
82	2010,52	F2	Dolomie
83	2015,25	F2	Calcaire
84	2019,88	F2	Dolomie
85	2024,55	F2	Dolomie

86	2029,55	F2	Dolomie
87	2034,22	F2	Dolomie
88	2047,79	F2	Dolomie
89	2057	F2	Dolomie
90	2057,03	F2	Dolomie
91	2065,9	F2	Dolomie
92	2070,54	F2	Dolomie
93	2074,33	F2	Dolomie
94	2078,91	F2	Dolomie
95	2083,46	F2	Dolomie
96	2087	F2	Dolomie
97	2092,45	F2	Dolomie
98	2097	F2	Dolomie
99	2106,08	F2	Calcaire
100	2110,71	F2	Calcaire
101	2115,28	F2	Calcaire
102	2115,28	F2	Calcaire
103	2119,27	F2	Dolomie

104	2124,39	F2	Dolomie
105	2129	F2	Dolomie
106	2138	F2	Dolomie
107	2142,38	F2	Dolomie
108	2147,08	F2	Dolomie
109	2152,1	F2	Dolomie
110	2156,73	F2	Dolomie
111	2160	F2	Dolomie
112	2184	F2	Dolomie
113	2188,85	F2	Dolomie
114	2193,14	F2	Dolomie
115	2197,73	F2	Dolomie
116	2198,15	F2	Dolomie
117	2202,29	F2	Dolomie
118	2206,84	F2	Dolomie
119	2211,28	F2	Dolomie
120	2214,84	F2	Dolomie
121	2219,4	F2	Dolomie

122	2225,6	F2	Dolomie
-----	--------	----	---------

Tableau 6 : Liste des échantillons prélevés sur F2 avec les résultats d'attaque à l'acide chlorhydrique.

ANNEXE IV : Supplementary Materiel Article 1 :

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹**French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

Rock-Eval analysis

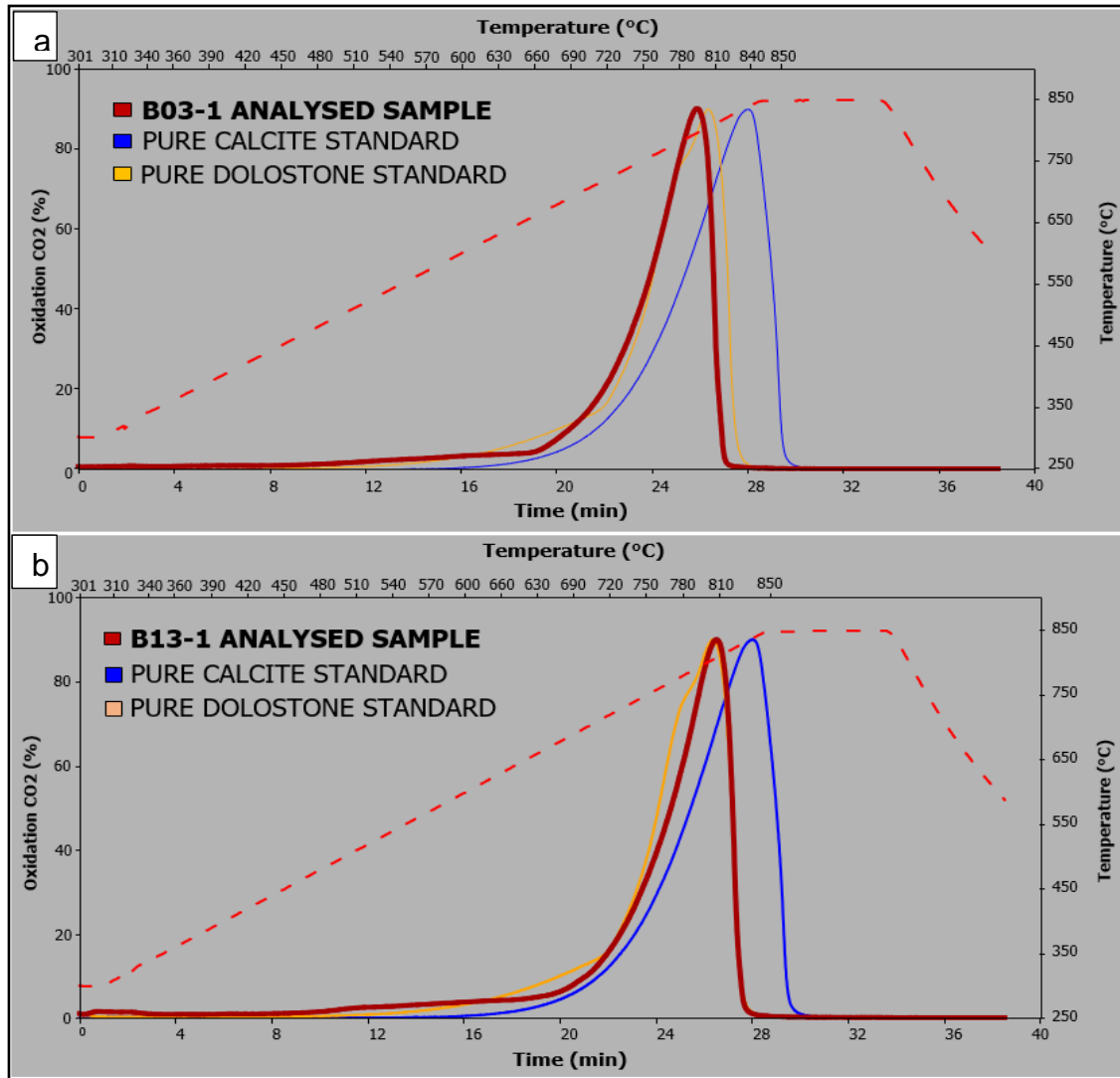


Fig. S1. (a) Results obtained on sample from Bougou-3's karstified carbonate reservoir and on two different pure carbonate standards: dolomite and calcite (b) Results obtained on sample from Bougou-13's karstified carbonate reservoir and on two different pure carbonates standard: Pure dolomite and pure calcite. The graph shows the monitoring of the CO₂ flux emitted by progressive oxidizing thermal decomposition during a programmed heating of the carbonate samples as a function of temperature and time. Each graph shows 3 curves (Red, orange, and blue), the red curve corresponds to the samples analysed named B03-1 (SM-1a) and B13-1 (SM-1b) and the others (Orange and Blue) to pure standard carbonate type used for the identification (SM-1a, b).

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹**French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.
Cross plot analysis

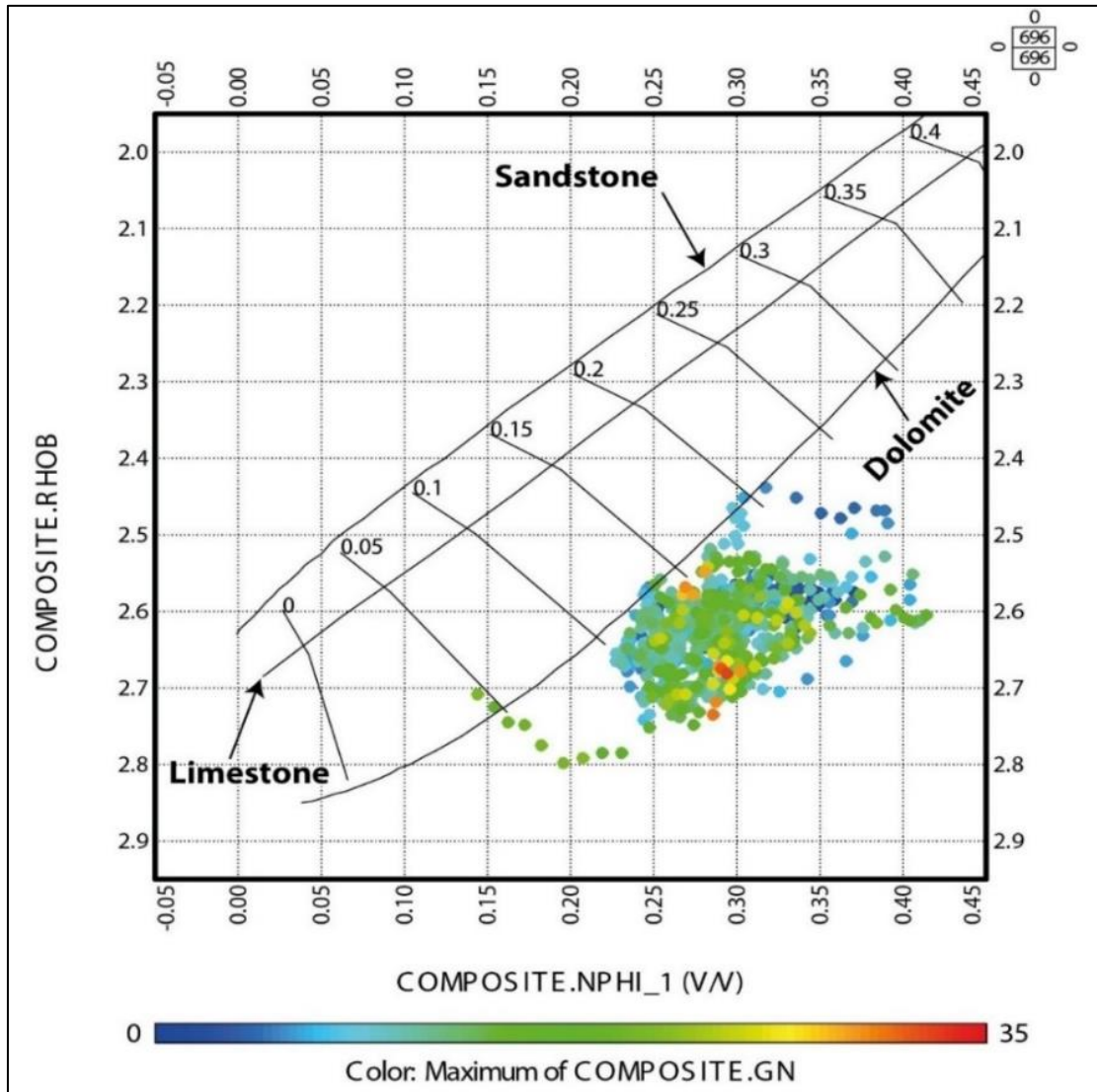


Fig. S2. Cross plot of density log (RHOB) versus neutron porosity log (NPHI) for the Bougou-13 well, the colour table shows the shale contents of the formation.

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹**French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.
Calcimetric analysis

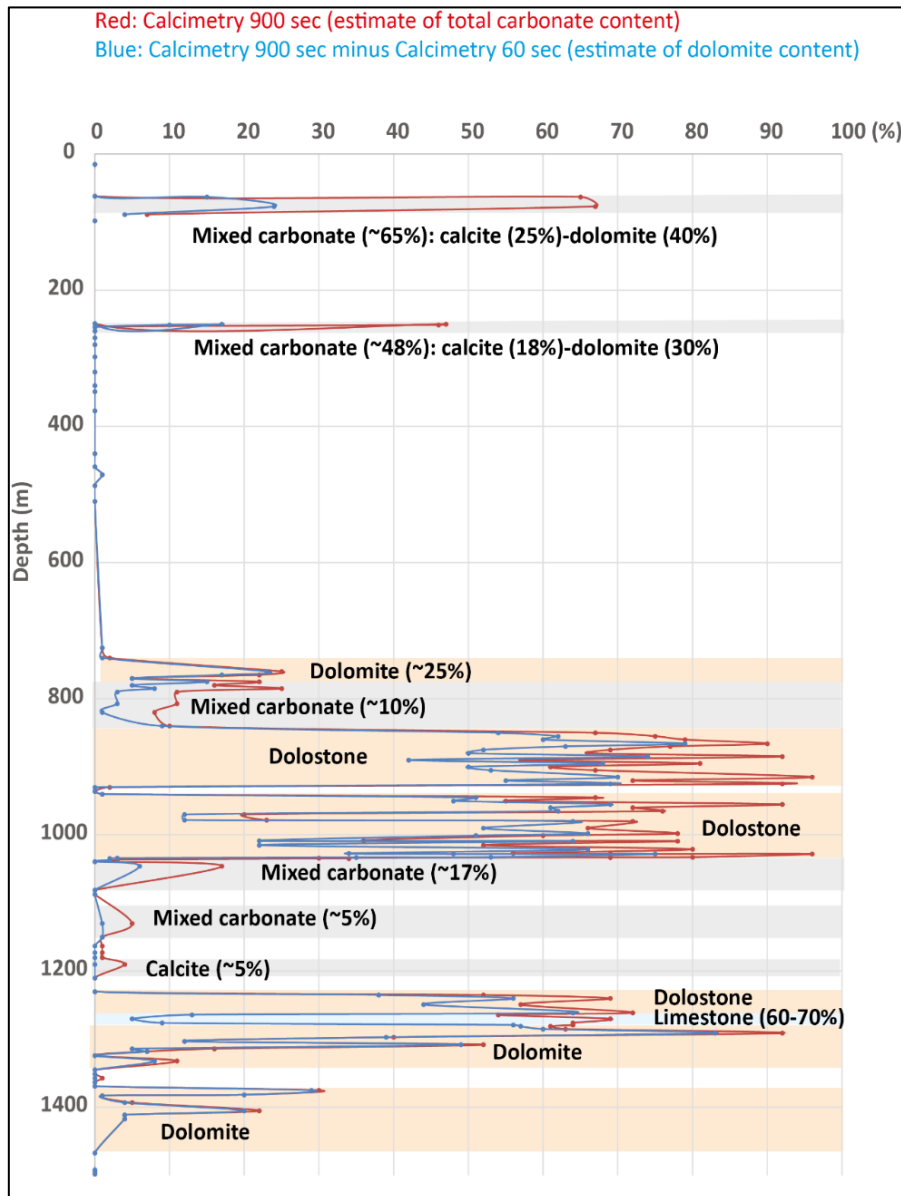


Fig. S3. Results of the calcimetric analysis for hundred and twenty-nine samples along the well that reached the basement (Bougou-6). The red curve shows the estimate of the total carbonate content dissolved after 900 seconds of acid attack. The blue curve corresponds to the total carbonate content dissolved after 900 seconds of acid attack minus the carbonate content dissolved after 60 seconds of acid attack, which provides an estimate of dolomite content.

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹**French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

Petrophysics analysis of the carbonate reservoirs

Well ID	Depths (m)	Porosity (%)
Bougou-8	94.57	1.2
Bougou-8	73.49	1
Bougou-8	68.09	14.3
Bougou-8	63.48	0.2
Bougou-8	83.89	0.3
Bougou-20	93.50	0.8
Bougou-20	87.16	10.7
Bougou-20	96.48	0.7
Bougou-20	62.99	4.6
Bougou-20	64.60	8.9

Table S2. Porosity measurement values on 10 samples from Bougou-8 and Bougou-20

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹**French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

Microscopic analysis of the sandstone reservoirs

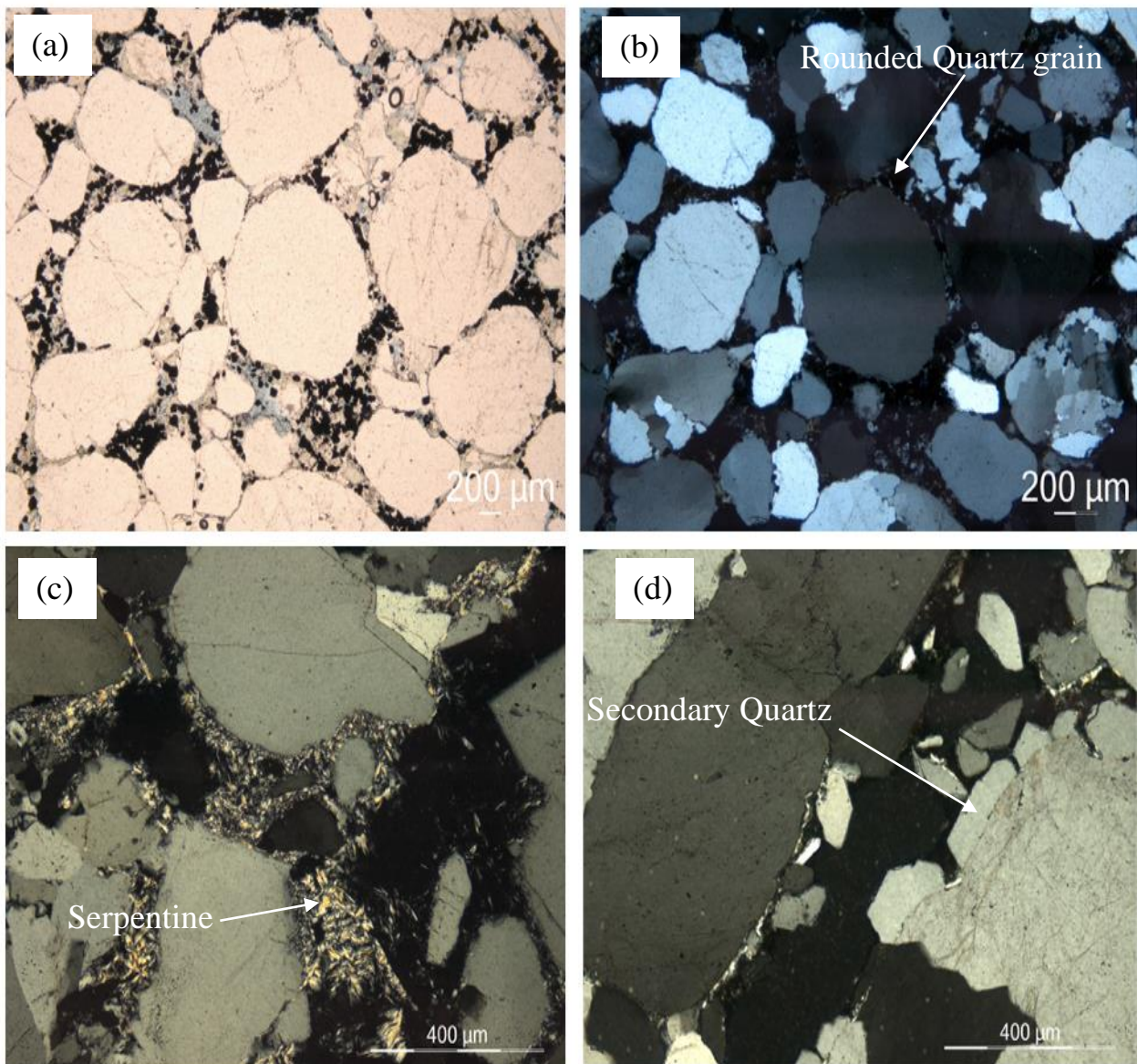


Fig. S4. Sandstone reservoir observed by optical microscopy under (a) polarized and non-analysed light, (b, c, d) polarized and analysed light. (a) and (b) are samples from Bougou-20, 317 m, (c) and (d) are samples from Bougou-19, 517 m.

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, **French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

Petrophysics analysis of the sandstone reservoirs

Well ID	Depths (m)	Porosity (%)
Bougou-18	443,54	4.5
Bougou-18	471,51	5.2
Bougou-20	541,85	6.3
Bougou-20	500,59	6.4
Bougou-20	473,17	4.6
Bougou-20	317,25	5.8
Bougou-20	326,10	5.9

Table S3. Porosity measurement values on 7 samples from Bougou-18 and Bougou-20

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹**French Institute of Petroleum and New Energies**, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

Production Test: Hydrogen storage capacity at shallow depth and at depth

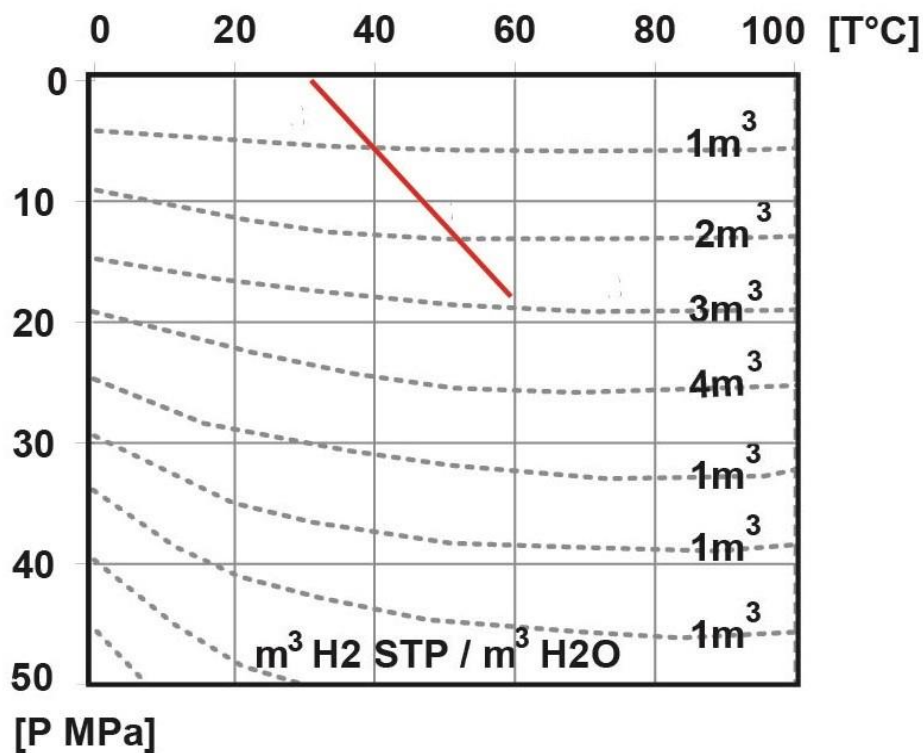


Fig. S5. Pressure versus Temperature diagram compiled from Baranenko et al., (1989). The red line corresponds to the temperature and pressure profile of the deepest well (Bougou-6). The storage capacity of hydrogen is $\sim 0.0214 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ STP} / \text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}$ at atmospheric pressure, whereas the possible stored volume of gas at the base of the well Bougou-6 is $\sim 3 \text{ m}^3 \text{ H}_2 \text{ STP} / \text{m}^3 \text{ pure H}_2\text{O}$.

Characterization of the Bourakebougou Natural Hydrogen Reservoirs in Mali

Scientific Reports,

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author*, Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain²; Diallo, Aliou Boubacar³, ¹French Institute of Petroleum and New Energies, IFP-School, Rueil-Malmaison, France; ²GEO4U, Rio de Janeiro, Brazil; ³HYDROMA INC, Montréal, Québec, Canada.

Cross plot analysis : Free H₂-gas in upper reservoirs and dissolved hydrogen at depth

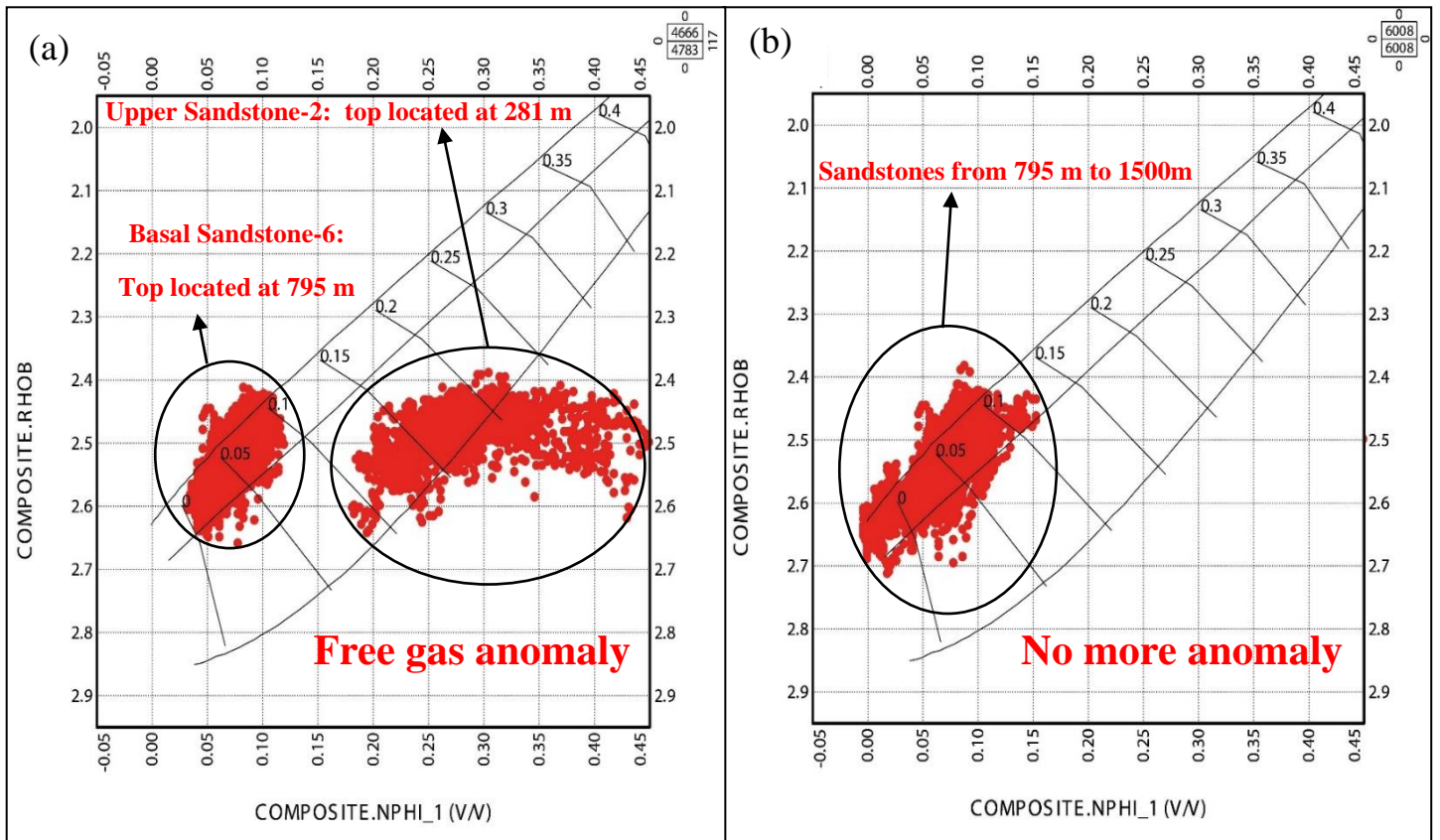


Fig. S6 Cross plot of density log (RHOB) versus neutron porosity log (NPHI) for the Bougou-6 well. (a) Sandstone reservoir between 281 m to 795 m Interval (B) Sandstone reservoir between 795 m to 1500 m Interval

ANNEXE V : Supplementary Materiel Article 2 :

Trapping processes of natural hydrogen in subsurface: The case of the emblematic H₂ field of Bourakebougou (Mali).

International Journal of Hydrogen Energy

Maiga, Omar¹ – omar.maiga@ifpen.fr – IFPEN-IFP-SCHOOL, Rueil-Malmaison, France–Corresponding author,

Deville, Eric¹, Laval, Jérôme¹, Prinzhofer, Alain² ; Diallo, Aliou Boubacar³

Break outs formations

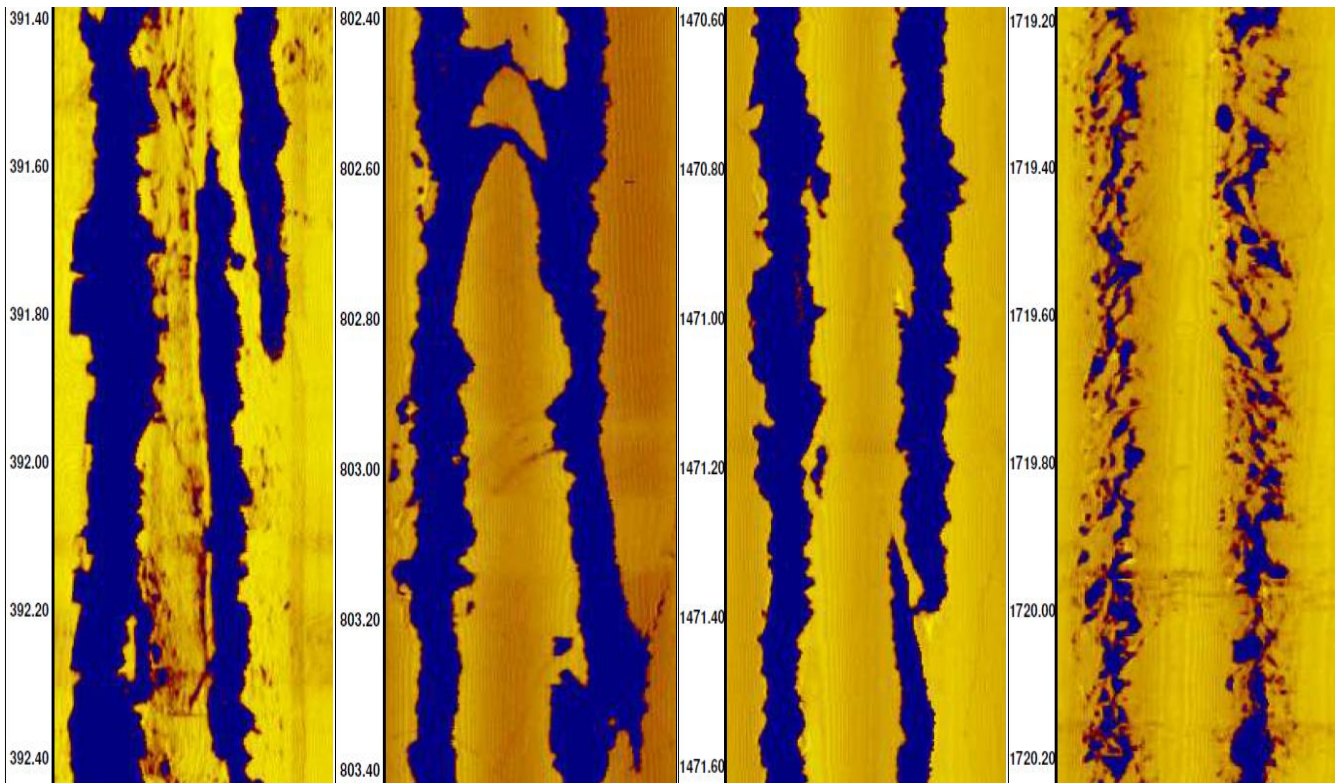


Fig. A1 - Acoustical borehole imagery (ABI) showing breakouts (N70-250°) in the deepest well of the study area Bougou-6. They are well developed in the dolerite and the granitic formations (Basement). These breakouts allow us to measure the orientation of the stress in the region. In a vertical borehole, when we look at the horizontal section, the breakouts are oriented in the direction of the minimum horizontal stress. So, we get a minimum stress of N70-250° and a maximum of N160-380° which is consistent with the direction of convergence between Africa and Europe today.

Mineralogical characterization of the dolerites

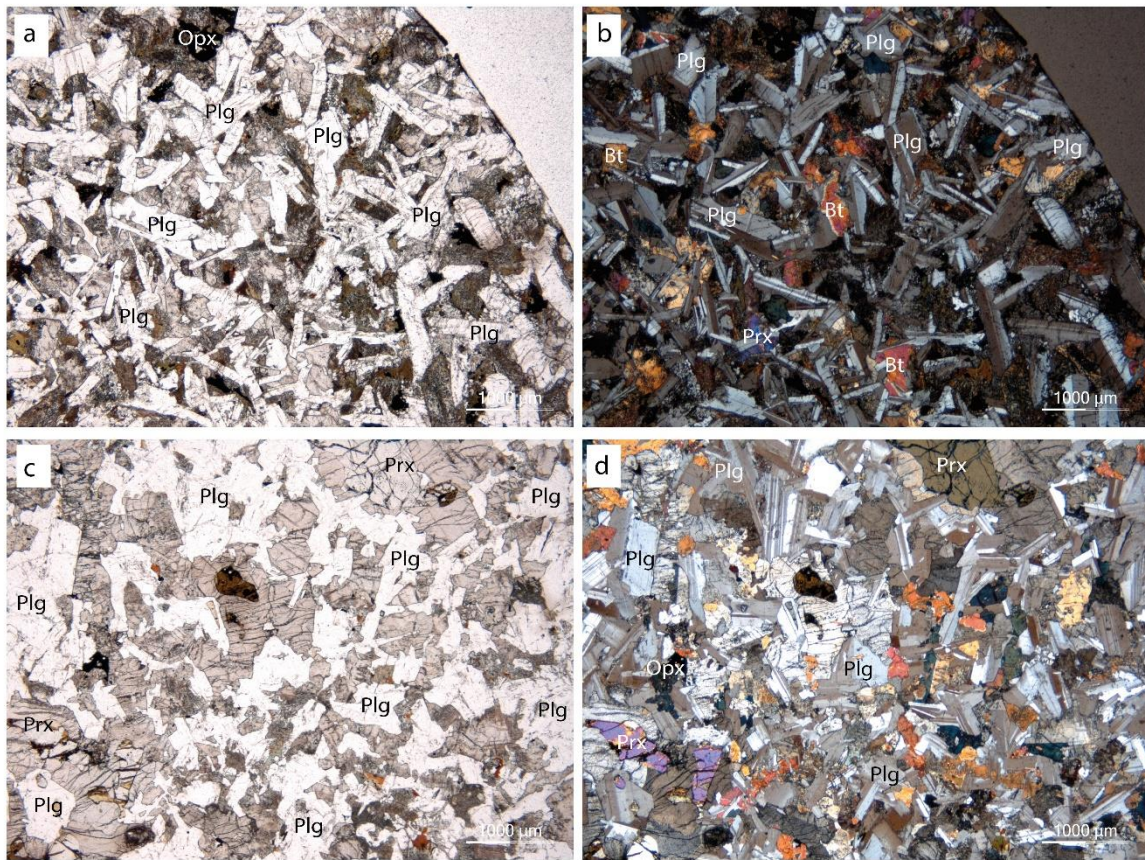


Fig. B1 - Dolerite caprock observed by optical microscopy under (A, C) polarized and non-analyzed light, (B, D) polarized and analyzed light. (a) and (b) are samples from Bougou-6 at 55m, (c) and (d) are samples from Bougou-6 at 211m.

Mineralogical characterization of the silty-clay layer

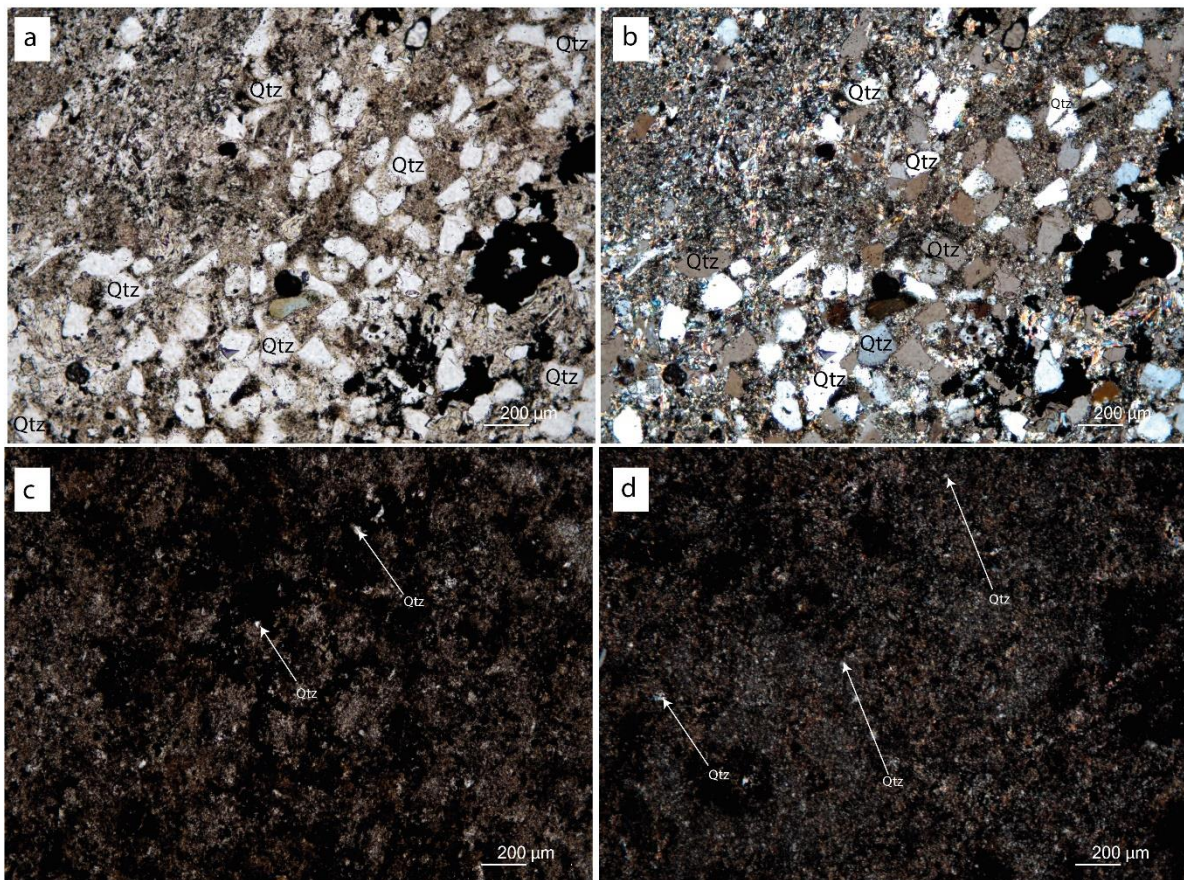


Fig. C1 - Silty-shale layer observed by optical microscopy under (A, B) polarized and non-analysed light, (C, D) polarized and analyzed light. (a) and (b) are samples from Bougou-7 at 35m, (c) and (d) are samples from Bougou-8 at 40m.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

<i>Figure 1 : Carte de la localisation des émanations d'Hydrogène naturel (>10 mol%) (Zgonnik 2020).</i>	10
<i>Figure 2 : Image de la nouvelle campagne de forage 2022 sur le champ de Bourakèbougou - HYDROMA Mali.</i>	12
<i>Figure 3 : Frise chronologique des acquisitions de données réalisées par HYDROMA sur le champ de Bourakèbougou (Mali).</i>	13
<i>Figure 4 : Profil du mudlogging montrant la présence d'H₂ (rose) et de CH₄ (vert), (b) log minéralogique simplifié du puits (Bougou-6) modifié d'après (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018).</i>	14
<i>Figure 5 : Diagramme ternaire avec les proportions relatives d'hydrogène, de méthane et d'azote, pour divers échantillons de gaz contenant de l'hydrogène naturel. Modifié d'après (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018).</i>	15
<i>Figure 6 : Résultats d'analyses isotopes gaz rares montrant que le fluide gazeux riche en H₂ de Bourakèbougou est d'origine crustale et non mantellique, modifiés d'après (Flude et al. 2019).</i>	16
<i>Figure 7 : Coupe transversale schématique du champ gazier de Bourakèbougou, passant par plusieurs puits décrits dans ce travail modifié d'après (Prinzhofer, Tahara Cissé et Diallo 2018).</i>	17
<i>Figure 8 : Évolution de la production et la consommation d'énergie en fonction des années, Évolution de la production et de la consommation d'énergie en fonction des années – SIE – UEMAO (https://sie.uemoa.int/).</i>	21
<i>Figure 9 : Pourcentage des différentes sources d'énergies renouvelables utilisées au Mali, SIE - UEMOA, 2019(https://www.ifdd.francophonie.org/wpcontent/uploads/2021/09/Rapport-2019_SIE_UEMOA_Chiffres_Cles_MALI_web.pdf).</i>	23
<i>Figure 10: Présentation de la Pile à combustion par le fondateur d'HYDROMA Aliou Boubacar Diallo lors de la journée minière et pétrolière du Mali 2021(https://hydroma.ca/journee-minieres-et-petrolieres-du-mali-jmp-2021/).</i>	24
<i>Figure 11 Carte géologique simplifiée du craton ouest Africain montrant les différents grands ensembles qui affectent le Mali.</i>	31
<i>Figure 12 : Carte géologique régionale du Mali ((Rasse 2010).</i>	32
<i>Figure 13 (a) carte géologique de la dorsale de Man (modifiée d'après Milési et al. (2004) et (b) carte géologique du domaine paléoprotérozoïque du Sud du Mali (Waxi 2012 ; Carte géologique de l'Afrique de l'Ouest (www.waxi2.org.) modifiée). Description légende 1=Domaine polyphasé archéen ; 2=Ceintures de roches vertes ; 3=Bassins sédimentaires Birimiens ; 4=Granitoïdes Eburnéens ; 5=Domaine néoprotérozoïque ; 6=Roches Plutoniques Mésozoïques ; 7=Sédiments Fluvio-lacustres Quaternaires ; 8=Chevauchements ; 9=Failles ; 10=Failles supposées ; 11=Frontières ; 12=Gisements d'or du Mali-sud ; 13= Villes. (Modifié d'après (Sangaré et al., nd).</i>	34
<i>Figure 14 : Carte géologique de la zone d'étude modifiée d'après DNGM Mali.</i>	36
<i>Figure 15 : Log synthétique et diagraphiques du puits le plus caractéristique des formations de la zone d'étude, on distingue de la surface au socle BS : Grès rubanés, S : grès massifs, CC : Carbonate (dont des Cap Carbonates).</i>	38
<i>Figure 16 : Coupe structurale simplifiée de la zone d'étude.</i>	39
<i>Figure 17 : Log simplifié des puits F2 et Bougou-6.</i>	40
<i>Figure 18 : Images des échantillons sélectionnés pour datation radiogéniques.</i>	43

Figure 19 : Résultats de l'analyse calcimétrique pour cent vingt-neuf échantillons le long du puits qui a atteint le socle anté-néoprotérozoïque (Bougou-6). La courbe rouge montre l'estimation de la teneur totale en carbonate dissous après 900 secondes d'attaque acide. La courbe bleue correspond à la teneur totale en carbonates dissous après 900 secondes d'attaque acide moins la teneur en carbonates dissous après 60 secondes d'attaque acide, ce qui donne une estimation de la teneur en dolomite.	48
Figure 20 : (A) Résultats obtenus sur l'échantillon du réservoir carbonaté de Bougou-3 et sur deux standards de carbonates purs différents : dolomite et calcite (B) Résultats obtenus sur l'échantillon du réservoir carbonaté karstifié de Bougou-13 et sur deux standards de carbonates purs différents : dolomite et calcite (B) Résultats obtenus sur l'échantillon du réservoir carbonaté karstifié de Bougou-13 et sur deux standards de carbonates purs différents : dolomite pure et calcite pure. Le graphique montre le suivi du flux de CO ₂ émis par la décomposition thermique oxydante progressive lors d'un chauffage programmé des échantillons de carbonate en fonction de la température et du temps. Chaque graphique présente 3 courbes (rouge, orange et bleue), la courbe rouge correspond aux échantillons analysés nommés B03-1 (A) et B13-1 (B) et les autres (orange et bleue) au type de carbonate standard pur utilisé pour l'identification (A, B).	50
Figure 21 : Échantillons des carbonates microbialitiques de type cap carbonates identifiés sur le champ de Bourakèbougou.	56
Figure 22 : Les différents niveaux de carbonates à faciès stromatolitiques identifiés sur le puits Bougou-6.	57
Figure 23 : Les différents types de grès Néoprotérozoïque identifiés sur le champ de Bourakèbougou.	58
Figure 24 : Faciès Néoprotérozoïque observés sur le puits F2.	59
Figure 25 : Corrélations entre Bougou-6 et F2.	60
Figure 26 : Etapes de préparation des échantillons pour les analyses isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$	68
Figure 27 : Profils isotopiques des puits Bougou-6 et F2 montrant les différentes profondeurs affectées par les intrusions doléritiques. Les zones vertes correspondent à l'emplacement des sills, les zones rouges aux différentes profondeurs affectées par les sills et les zones blanches aux zones interprétables en matière de paléoclimat.	70
Figure 28 : Corrélations des valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ dans les zones affectées par des sills doléritiques sur Bougou-6 et F2. L'ensemble des zones montrent des corrélations très mauvaises.	71
Figure 29 : Corrélations des valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ dans les zones non-affectées par des sills doléritiques, l'ensemble des zones montrent de bonnes corrélations.	72
Figure 30 : Interprétation des valeurs isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ non affectées par les sills ; A) sur Bougou-6, B) sur F2.	73
Figure 31 : A) Profils isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sur les zones non-affectées par les intrusions doléritiques du puits Bougou-6, A) Entre 680 et 800m, B) Entre 800 et 920m, C) Entre 1300 et 1440m. Les zones bleues correspondent aux périodes de refroidissement-glaciation et les zones rouges aux périodes de réchauffement.	76
Figure 32 : Profils isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sur les zones non-affectées par les intrusions doléritiques, Entre 1539 et 1620m sur F2. Les zones bleues correspondent au période de refroidissement-glaciation et les zones rouges aux périodes de réchauffement.	77
Figure 33 : Log stratigraphique simplifié montrant les différentes séquences néoprotérozoïques de la zone d'étude (Bougou-6 + F2) sans les intrusions doléritiques.	82
Figure 34 : Modèle d'environnement de dépôt de la zone du Mali (Bourakèbougou) au cours du Néoprotérozoïque.	83

Figure 35 : A) Carte de localisation de la zone d'étude et de la vallée Walidiala, B) carte géologique locale de la Walidiala vallée avec la position des différentes sections, modifié d'après Shields et al. (2007).	84
Figure 36 : A) Comparaison des résultats d'analyse isotopiques ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$) entre les échantillons issus de Bougou 6 (Bourakèbougou - Mali) et de la vallée Walidiala (Sénégal-Guinée) - Échantillons DHI-NSF5-22-89, B) Comparaison des résultats d'analyse isotopique ($\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$) entre les échantillons issus de Bougou 6 (Bourakèbougou - Mali) et de la vallée Walidiala (Sénégal-Guinée) - Échantillons WC NSF5-23-89, b. Shields et al. (2007).	85
Figure 37 : A) Modèle 3D du toit du réservoir principal, B) Modèle 3D du toit du réservoir (exagération verticale X2) ; C) Modèle 3D du toit du réservoir (exagération verticale X4). 128	
Figure 38 : A) Modèle 3D de la base du réservoir principal, B) Modèle 3D de la base du réservoir (exagération verticale X2) ; C) Modèle 3D de la base du réservoir (exagération verticale X4).	129
Figure 39 : A) Grille 3D du réservoir principale constituée de 12672000 cellules et de 100 layers, B) Même grille 3D (Exagération X2) ; C) Même grille 3D (Exagération X4).	131
Figure 40 : A) Cross plot Densité RHOB versus Neutron NPHI des données de puits sélectionnées pour le calcul des électro faciès, B) Cross plot Densité RHOB versus Gamma-Ray (GN) des données de puits sélectionnées pour le calcul des électro-faciès ; C) Cross plot Densité RHOB versus Neutron NPHI des données de puits montrant les familles d'électro-faciès obtenue après calcul, Cross plot Densité RHOB versus Gamma-Ray (GN) des données de puits montrant les familles d'électro-faciès obtenues après calcul.	133
Figure 41 : Carte de synthèse des pourcentages de faciès représenté en pie chart et représentation en fonction de la profondeur.	134
Figure 42 : Carte d'occurrence du faciès Vuggy Limestone.	136
Figure 43 : Carte d'occurrence du faciès Argillaceous Limestone.	137
Figure 44 : Carte d'occurrence du faciès Low Porous Dolostone.	137
Figure 45 : Carte d'occurrence du faciès Low Porous Dolostone.	138
Figure 46 : Carte d'occurrence du faciès High Porous Dolostone.	138
Figure 47 : Diagramme de contrôle qualité avant et après upscaling des faciès dans la grille.	140
Figure 48 : Courbe de proportion verticale des faciès du réservoir principal de Bourakèbougou, le bleu correspond au vuggy limestone (électro-faciès 0), le vert foncé a la argillaceous limestone (électro-faciès 1), le violet fuchsia au mid porous dolostone (électro-faciès 2), le violet foncé au low porous dolostone (électro-faciès 3) et enfin le violet clair au high porous dolostone (électro-faciès 4).	141
Figure 49 : Carte de variographie des différents faciès du champ de Bourakèbougou.	143
Figure 50 : Courbes du variogramme expérimental.	144
Figure 51 : Cube de probabilité des différents électro-faciès obtenus sur le champ de Bourakèbougou.	145
Figure 52 : A) Modèle de faciès 3D du réservoir principal de Bourakèbougou, B) Modèle de faciès 3D du réservoir principal de Bourakèbougou (Exagération X2), C) Modèle de faciès 3D du réservoir principal de Bourakèbougou (Exagération X4).	146
Figure 53 : Contrôle qualité du modèle 3D de faciès, A) Données uniquement aux puits avant modélisation, B) propriétés après modeling. Le bleu correspond au vuggy limestone (électro-faciès 0), le vert foncé a la argillaceous limestone (électro-faciès 1), le violet fuchsia au mid porous dolostone (électro-faciès 2), le violet foncé au low porous dolostone (électro-faciès 3) et enfin le violet clair au high porous dolostone (électro-faciès 4).	147
Figure 54 : Carte d'anomalie de Bouguer complète du bloc 25 détenu par HYDROMA.	150
Figure 55 : Plan de position des puits et des 11 lignes sismiques orientées est-ouest.	151

<i>Figure 56 : Ligne sismique#6 qui passant par le forage historique (Bougou-1) utilisé pour produire de l'électricité (Rapport Chapman Petroleum - Brière 2012).</i>	151
<i>Figure 57 : Log de la vitesse à partir du sonic, de l'impédance acoustique à partir de la vitesse et de la densité et de la loi de vitesse à partir du log sonic sur le puits Bougou-5. ...</i>	154
<i>Figure 58 : Log de l'impédance acoustique en temps et coefficients de réflexion pour le puits Bougou-5.</i>	155
<i>Figure 59 : Sismique synthétique réalisée sur le puits Bougou-5 avec un signal de type Ricker (500Hz).</i>	156
<i>Figure 60 : Sismiques synthétiques calculées en temps sur les puits Bougou-9, Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-7, Bougou-8, Bougou-9 en utilisant une ondelette de convolution de type Ricker (500 Hz).</i>	157
<i>Figure 61 : Sismiques synthétiques calculées en temps sur le puits bougou-6 en utilisant une ondelette de convolution de type Ricker avec une fréquence centrale variable (500Hz ; 100Hz, 50Hz).</i>	158
<i>Figure 62 : Carte de la ligne sismique 4 avec la sismique synthétique effectuée sur le puits Bougou-6.</i>	159
<i>Figure 63 : Interprétation sismique de la partie haute de la ligne sismique 7 croissant le puits Bougou-4.</i>	161
<i>Figure 64 : Interprétation sismique de la partie haute de la ligne sismique 4 croissant le puits Bougou-6.</i>	162
<i>Figure 65 : Ligne sismique 6 croissant la position du puits Bougou-1. L'agrandissement montre les anomalies de gaz (Bright Spot marqué par des fortes amplitudes négatives dans le réservoir) et les différentes formations jusqu'au fond du puits. Les valeurs de la légende correspondent à l'amplitude.</i>	163
<i>Figure 66 : Pourcentage de Fer (Fe) mesuré à l'aide d'un pistolet XRF.</i>	165
<i>Figure 67 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-3-1.....</i>	196
<i>Figure 68 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-3-2.....</i>	196
<i>Figure 69 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-4-1B.</i>	197
<i>Figure 70 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-5-1B.</i>	197
<i>Figure 71 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-6-1.....</i>	198
<i>Figure 72 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-7-1.....</i>	198
<i>Figure 73 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-8-1.....</i>	199
<i>Figure 74 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-9-1A.</i>	199
<i>Figure 75 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-9-2.....</i>	200
<i>Figure 76 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-9-3A.</i>	200
<i>Figure 77 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-13-1A.</i>	201
<i>Figure 78 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-13-1A.</i>	201
<i>Figure 79 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-20-1.....</i>	202
<i>Figure 80 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-2-A.</i>	202
<i>Figure 81 : Résultat d'analyse Rock-Eval sur l'échantillon Bougou-6-1.....</i>	203

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1: Tableau récapitulatif des résultats de datation obtenues sur les puits Bougou-6 et F2.</i>	<i>44</i>
<i>Tableau 2 : Résultats d'analyses Rock-Eval sur les échantillons analysés, 3 analyses ont été exclues du tableau car elles n'ont pas permis d'obtenir des résultats. La dernière colonne du tableau indique le carbonate dominant.</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 3 : Liste de différents cap carbonates avec leur plage de valeur $\delta^{13}C$ identifiés dans la littérature.</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 4 : Tableau de conversion temp - profondeur des lignes passants par les puits Bougou-3, Bougou-4, Bougou-5, Bougou-5A, Bougou-6.</i>	<i>159</i>
<i>Tableau 5 : Tableau des faciès observés en carotte sur les puits Bougou 6 et F2</i>	<i>214</i>
<i>Tableau 6 : Liste des échantillons prélevés sur F2 avec les résultats d'attaque à l'acide chlorhydrique.</i>	<i>225</i>

Résumé

Dans la course pour trouver des moyens de production d'hydrogène propre et bon marché, les puits d'hydrogène naturel de Bourakébougou offrent une solution prometteuse. Non seulement l'un d'entre eux a pu être exploité avec succès pour produire de l'électricité pour le village local, mais ses vingt-quatre puits actuels offrent également une occasion unique aux géo-scientifiques de déterminer les principales caractéristiques des réservoirs d'hydrogène naturel, la nature des roches couvertures et les différents processus qui interviennent dans son accumulation, migration et piégeage dans les roches. Ce travail de recherche présente les études de carottage, diagraphie, géophysique et géochimie qui ont été réalisées pour mieux caractériser la nature des réservoirs d'H₂ de Bourakébougou.

L'étude de la géologie régionale et de l'ensemble de la zone sur la base de l'interprétation des données de forages et des données bibliographiques a dans un premier temps été réalisée. Cela a permis de fournir une nouvelle carte géologique de la zone ainsi qu'une coupe Nord-Sud de l'ensemble du bassin. L'analyse des faciès ainsi que les données de forages ont permis de montrer qu'il existait une corrélation entre les puits stratigraphiques F1 et F2 forés en 2011 à 100 km au nord de Bourakébougou et les puits dans la zone d'étude située plus au sud. Une structure antiforme a également été identifiée autour de Bourakébougou. L'ensemble de ces données ont permis de valider et de fournir un modèle sédimentaire cohérent de l'ensemble de la zone.

Afin d'améliorer le cadre géochronologique entre les différents événements de la zone et caractériser la succession chronologique entre les sédiments et les intrusions, des datations U/Pb ont été réalisées sur les carbonates sur Bougou-6, le puits le plus profond, et sur le puits F2. Les âges obtenus sur certains carbonates ont été largement influencés par l'intrusion de méga-sills de dolérites entre 150 et 210 Ma. Ceci est confirmé par la datation de veines issues des carbonates du réservoir principal de Bougou-6 et du puits F2. Les veines datées, notamment celle dans le réservoir principal contenant de l'H₂ (Bougou-6) a donné un âge d'environ 210 Ma, ce qui correspond à la période de magmatisme dit de la Central Atlantic Magmatic Province (CAMP). Seule la datation d'un carbonate situé à 890m a donné un âge manifestation synchrone du dépôt (620 ± 100 Ma). Cet âge a permis de confirmer l'âge néoprotérozoïque des sédiments et d'établir un lien avec l'événement glaciaire néoprotérozoïque survenu entre 635-710 Ma (Sturtien + Marinoen).

Les analyses de carottes, imageries de puits, diagraphie, rock Eval et calcimétrie ont permis de mettre en évidence que les carbonates supérieurs dans lesquels le maximum d'H₂ est accumulé correspondent majoritairement à des carbonates dolomitiques de type cap carbonates, et que l'ensemble des accumulations d'H₂ se trouvaient dans des cavités karstiques (thermo-karst). Différents faciès classiques du Néoprotérozoïque ont été identifiés le long de la série, notamment des stromatolithes, des microbialites, des grès et des diamictites.

Les roches situées au-dessus du réservoir principal qui font office de couverture, principalement une dolérite, ont été caractérisées afin de savoir quel rôle elles jouaient dans le piégeage de l'H₂. Non seulement les dolérites jouent un rôle important dans le piégeage par leur épaisseur cumulée, mais, plus en profondeur, la présence d'aquifères pouvait également atténuer la migration de l'H₂ en le ralentissant dans sa migration vers la surface.

Les analyses diagraphiques couplées aux données de production ont permis de mettre en évidence que le système hydrogène est un système dynamique qui se recharge de manière spontanée pendant la production, contrairement aux systèmes de réservoir de pétrole et de gaz.

Enfin, l'analyse des données géophysiques a permis d'apporter une compréhension sur la structure globale de la zone et la signature géophysique de la phase gaz.

Mots clés : Hydrogène naturel, Système de réservoirs d'hydrogène, Mali, Energies renouvelables, accumulation d'hydrogène naturel, Exploration et production d'hydrogène naturel.

3D Geological and Geophysical Characterization of a Natural Hydrogen Reservoir System: A Case Study of the Bourakèbougou Field, Mali.

Abstract :

In the race to find clean and inexpensive ways to produce hydrogen, the natural hydrogen wells of Bourakèbougou offer a promising solution. Not only has one of them been successfully exploited to generate electricity for the local village, but its current twenty-four wells also provide a unique opportunity for geoscientists to determine the key characteristics of natural hydrogen reservoirs, the nature of the cap rocks, and the various processes involved in its accumulation, migration, and trapping in the rocks. This scientific research presents core, logging, geophysical, and geochemical studies that have been conducted to better characterize the nature of Bourakèbougou's H₂ reservoirs.

The study of regional geology and the entire area based on drilling data interpretation and bibliographic information was initially carried out. This resulted in a new geological map of the area and a North-South cross-section of the entire basin. Facies analysis and drilling data showed a correlation between stratigraphic wells F1 and F2 drilled in 2011, 100 km north of Bourakèbougou, and the wells in the study area located further to the south. An antiform structure was also identified around Bourakèbougou. All of these data helped validate and provide a coherent sedimentary model for the entire area.

To improve the geochronological framework between different events in the area and to characterize the chronological sequence between sediments and intrusions, U/Pb dating was performed on carbonates from Bougou-6, the deepest well, and well F2. The ages obtained for some carbonates were largely influenced by the intrusion of mega-sills of dolerites between 150 and 210 million years ago (Ma). This was confirmed through dating veins derived from the carbonates of the main Bougou-6 reservoir and well F2. The dated veins, especially the one in the main reservoir containing H₂, provided an age of approximately 210 Ma, corresponding to the period of magmatism known as the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP). Only the dating of a carbonate located at 890m yielded an age that was clearly synchronous with the deposition (620 ± 100 Ma). This age confirmed the Neoproterozoic age of the sediments and established a connection with the Neoproterozoic glaciation event that occurred between 635-710 Ma (Sturtian + Marinoan).

Core analyses, well imaging, logging, Rock Eval, and calcimetry revealed that the upper carbonates in which the highest amount of H₂ is accumulated mainly consist of dolomitic cap carbonates, and all H₂ accumulations are found in karstic cavities (thermokarst). Different Neoproterozoic facies were identified along the sequence, including stromatolites, microbialites, sandstones, and diamictites.

The rocks located above the main reservoir, primarily dolerite, were characterized to understand their role in trapping H₂. It was found that not only do the dolerites play a significant role in trapping due to their cumulative thickness, but the presence of aquifers can also attenuate H₂ migration by slowing it down in its migration towards the surface.

The diagraphic analyses, coupled with production data, have revealed that the hydrogen system is a dynamic system that is spontaneously recharged in H₂-rich gas at the production timescale, unlike oil and gas reservoir systems.

Finally, the analysis of geophysical data provided an understanding of the overall structure of the area and the gas phase geophysical signature.

Keywords: Natural hydrogen, Natural hydrogen reservoir system, Mali, Renewable energy, Natural hydrogen accumulation, Exploration and production of natural hydrogen.