

## H<sub>2</sub> naturel

**Isabelle Martinez<sup>1</sup>, Isabelle Moretti<sup>2</sup>, Eric Deville<sup>3</sup> et les membres du GP2 de l'ANCRE<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Université de Paris, Institut de physique du globe de Paris, CNRS, F-75005 Paris, France

<sup>2</sup> E2S UPPA, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64012 Pau, France

<sup>3</sup> IFP Energies Nouvelles, 92852 Rueil-Malmaison, France

<sup>4</sup> Groupe programmatique GP2 – Energies fossiles/géothermie/métaux critiques – Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Énergie

### Rôle de l'H<sub>2</sub> naturel dans la transition énergétique

La transition vers un monde de l'énergie décarbonée est ralentie par divers problèmes majeurs et bute sur des faits : les énergies alternatives telles que l'éolien, le solaire et les énergies marines sont intermittentes et présentent un facteur de charge (rapport entre énergie électrique effectivement produite et énergie théorique pour un fonctionnement à la puissance nominale sur une période donnée) en général inférieur à 30%. De plus, la mobilité des personnes et des biens est encore ultra majoritairement basée sur les énergies fossiles. Par ailleurs le stockage électro-chimique de l'énergie dans des batteries, qui a l'avantage d'être utilisable pour la mobilité, contient beaucoup de puissance mais peu d'énergie : les batteries ne peuvent fonctionner à leur puissance nominale que peu de temps, moins d'une heure en général. De plus, ce stockage n'est guère neutre d'un point de vue environnemental. L'hydrogène est apparu dans ce paysage comme un moyen efficace de stocker sur le long terme l'énergie électrique sous forme de gaz via l'électrolyse de l'eau. Toute l'industrie s'est donc mise en ordre de bataille pour que le P2G (Power to Gas<sup>1</sup>) et le P2G2P (Power to Gas to Power<sup>2</sup>) fonctionnent aussi vite que possible (création de Hydrogen Council<sup>3</sup> en 2017, montée en puissance d'Hydrogen Europe<sup>4</sup>, accroissement de l'activité de l'AFHYPAC<sup>5</sup>...). Mais l'H<sub>2</sub> n'est pas juste un vecteur énergétique, c'est aussi un carburant sans carbone. Sa combustion ne libère que de l'eau et il est très dense énergétiquement en masse (33KWh/kg contre 15,2 pour le méthane) bien que beaucoup moins en volume (3 kWh/m<sup>3</sup> contre 11 pour le méthane et 10<sup>5</sup> pour l'essence). Enfin, il permet de lier les réseaux énergétiques gaziers et électriques qui ont chacun leurs avantages. Néanmoins l'H<sub>2</sub> manufacturé par vaporéformage à partir du méthane reste moins cher que celui issu des électrolyseurs et ce même aux heures où l'électricité ne vaudrait rien (il existe aujourd'hui un facteur 4 entre l'H<sub>2</sub> produit à partir du méthane qui coûte 2€/kg contre 8€/kg en sortie des électrolyseurs<sup>6</sup>). Par ailleurs la boucle P2G2P a une efficacité d'environ 35% si l'on prend en compte le

---

<sup>1</sup> P2G : Power to Gas, nom classiquement donné dans l'industrie au fait de transformer une énergie électrique en gaz, soit de l'H<sub>2</sub> soit du méthane de synthèse.

<sup>2</sup> P2G2P : Power to Gas to Power, nom donné dans l'industrie au fait de transformer de l'énergie électrique en gaz pour pouvoir la stocker puis de la retransformer en électricité. Le couple électrolyseur/pile à combustible répond à cette logique.

<sup>3</sup> <http://hydrogencouncil.com>

<sup>4</sup> <https://hydrogeneurope.eu>

<sup>5</sup> [www.afhypac.org](http://www.afhypac.org)

<sup>6</sup> <https://www.shell.com/energy-and-innovation/new-energies/hydrogen.html>

rendement des électrolyseurs et celui des piles à combustibles. Beaucoup de centres de recherche travaillent à faire évoluer ces chiffres mais d'autres sources d'hydrogène, en particulier si la mobilité H<sub>2</sub> se développe, seraient donc les bienvenues. Ces sources existent bien:

- A partir du méthane on peut manufacturer de l'H<sub>2</sub> par procédé plasma. Un produit secondaire est alors du noir de carbone qui peut aussi être vendu, plus ou moins cher selon sa pureté. La première réalisation industrielle est en train d'être terminée aux USA (Monolith<sup>7</sup>).
- A partir de l'activité de micro-organismes : comme pour le méthane certaines bactéries se nourrissent de matière organique ou profitent de l'énergie solaire, et génèrent de l'H<sub>2</sub>. Le niveau de maturité (TRL) est autour de 5 : aucun pilote n'a encore été construit même si l'expérience fonctionne en laboratoire ; la piste peut toutefois être explorée (Obeid et al., 2010).
- A partir du syngaz issu de la pyrolyse de matière organique sèche (la 2G du biogaz). Ce gaz contient aussi beaucoup d'H<sub>2</sub> qui peut être concentré par procédé catalytique ou bactérien. Le TRL est autour de 7 : les premiers pilotes sortent de terre, comme WoodHy dans les Landes avec le soutien de l'Ademe et de la région.
- L'oxydation de certains métaux, en particulier le fer, qui dissocie la molécule d'eau et libère l'H<sub>2</sub> qu'elle contient.

Cette dernière réaction se produit dans la nature et est la source de la plupart des émanations connues d'hydrogène natif sur les dorsales médio-océaniques. A terre, de telles émanations commencent à être recherchées ; elles s'avèrent nombreuses dans certains contextes géologiques : ophiolites, cratons (parties anciennes et stables de la lithosphère continentale). La production au Mali depuis 5 ans d'un réservoir d'H<sub>2</sub> découvert par hasard a montré que beaucoup des *a priori* que la communauté avait sur l'hydrogène naturel étaient complètement faux : il existe des accumulations et des roches couvertures pour l'H<sub>2</sub> et la constance de la pression du gaz produit au Mali suggère fortement une recharge en continue (Prinzhofer et al., 2018). Depuis cette découverte, de nombreuses données ont été acquises, ou revues, et les pages suivantes les résumant et montrent que la production d'H<sub>2</sub> natif est possible.

## **H<sub>2</sub> naturel : Etat des Lieux**

Les travaux menés depuis quelques années sont à l'origine d'un changement de paradigme au sujet de l'hydrogène natif: sa présence était jusqu'alors considérée comme très locale, anecdotique en termes de quantité et limitée à des milieux particuliers. Progressivement, on s'aperçoit que la présence de ce gaz dans les milieux naturels s'avère être finalement assez fréquente et localement en quantités qui sont loin d'être négligeables).

C'est avec la découverte, dès les années 1970, des émanations au fond des mers et le long des dorsales médio-océaniques (« fumeurs noirs » ou « fumeurs blancs », Welhan and Craig, 1979) que la communauté scientifique va s'intéresser à l'H<sub>2</sub> et aux autres gaz produits dans ces environnements. L'existence d'un système volcanique induit une circulation hydrothermale mettant en contact, à haute température, l'eau de mer et les roches réduites provenant du manteau terrestre, les péridotites. Ces roches s'oxydent au contact de l'eau de mer dont la réduction produit l'H<sub>2</sub>. Plus spécifiquement, c'est l'oxydation des minéraux riches en Fe<sup>2+</sup> de ces roches, qui réduit l'eau, et

---

<sup>7</sup> <https://monolithmaterials.com>

gène de l'hydrogène. Ce processus a été bien documenté en contexte de serpentinisation des péridotites, au niveau des dorsales océaniques (Figure 1), mais également avec de nombreuses expériences qui ont montré que la production de magnétite est associée à d'importants flux d' $H_2$  quantifiés au-dessus de champs hydrothermaux (Marcaillou et al., 2011 ; Charlou et al., 2002). Néanmoins, ces « fumeurs » présentent l'inconvénient d'être situés en général par grands fonds et très loin des côtes.

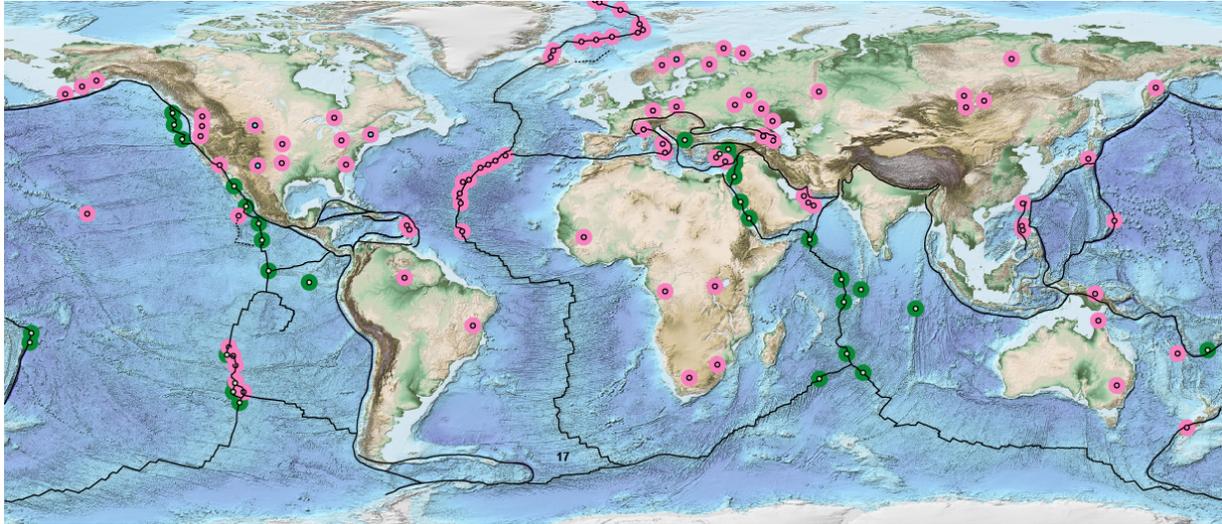


Figure 1 : En rose, localisation d'émanations contenant de l' $H_2$  naturel associé au méthane; les points verts représentent eux des émanations de méthane abiotique, donc potentiellement issu de la réaction entre une source d' $H_2$  profond et du  $CO_2$ .

D'autres environnements géologiques ont alors été étudiés sur les continents: les grands massifs terrestres de péridotite, où un contexte tectonique particulier expose ces roches d'origine mantellique à l'altération par les eaux météoriques (Monnin et al., 2014 ; Chavagnac et al., 2013a, b). Les ophiolites d'Oman, de Nouvelle-Calédonie, des Philippines et de Turquie émettent bien des flux d' $H_2$  naturel (Vacquand et al., 2018 ; Deville et Prinzhofer, 2016). D'autres émanations d' $H_2$  se rencontrent au cœur des continents et notamment dans leurs parties les plus anciennes : les cratons précambriens, qui constituent, du fait de leur importance à la surface de la Terre, de l'accessibilité de la ressource et du nombre d'émanations déjà identifiées, des objets de premier intérêt (Figure 1). Par exemple, le forage très profond de Kola (Russie, Ikorsky et al., 1999) était connu pour sa production étonnamment élevée de  $H_2$ ; plusieurs massifs de roches intrusives plutoniques situés sur la péninsule de Kola contiennent des inclusions fluides riches en  $H_2$  (Nivin, 2019). Des flux d' $H_2$  ont également été recensés au sein de dépressions circulaires (structures surnommées « ronds de sorcières ») dans l'ouest de la Russie (Larin et al., 2014), dans les Carolina Bays à l'est des Etats-Unis (Zgonnik et al., 2015), dans les plaines du Kansas (Guélard et al., 2017) et au Brésil (Prinzhofer et al., 2019). Une de ces émanations dans le Minas Gerais (Brésil) a été équipé de capteurs permanents développés par Engie (Moretti et al., 2018) et un monitoring des flux de gaz a pu être effectué (Prinzhofer et al., 2019). Enfin, toujours dans un contexte de craton ancien, au Mali, de l' $H_2$  a été découvert fortuitement dans un forage dédié initialement à la recherche d'eau. Ce forage, qui produit de l' $H_2$  pur à 96%, maintenant mis en production depuis 5 ans, a été suivi de plusieurs dizaines d'autres dans les alentours qui ont tous montrés la présence d' $H_2$  dans le mudlogging et l'augmentation de ce

pourcentage sous les dolérites. Cette découverte montre (1) qu'une production d' $H_2$  sur le long terme est possible et (2) qu'il existe bien des roches couvertures pour l' $H_2$  (Prinzhofer et al., 2018).

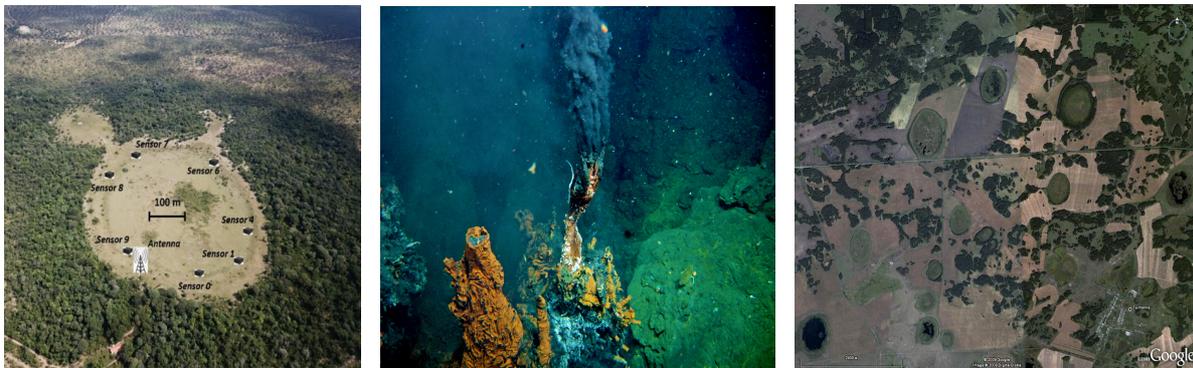


Figure 2 : Exemple de dépression circulaire d'où émanent des flux d' $H_2$  (ici Minas Gerais, Brésil, Prinzhofer et al., 2019) ; cheminées hydrothermales et fumeurs noirs riches en  $H_2$  et  $CH_4$  sur la dorsale Pacifique (photo IFREMER) ; ronds de sorcière dans la région de Moscou (Borisoglebsk, Larin et al., 2014, images GoogleEarth).

### **H2 naturel : Mécanismes de production (et de consommation)**

Il existe plusieurs processus responsables de la production d' $H_2$  dans les milieux naturels: (a) la radiolyse de l'eau, c'est à dire la dissociation de la molécule d'eau sous l'effet de la désintégration radioactive de l'U, Th et K (b) le dégazage magmatique (c) la réaction de l'eau sur les surfaces minérales lors du broyage minéral (ou cataclase) au niveau de failles tectoniques (d) l'hydrothermalisme ou l'altération de minéraux riches en fer (avec oxydation du  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ ) et (e) l'activité bactérienne en sub-surface. En contexte océanique, la réaction d'altération des minéraux riches en fer a été bien décrite et est maintenant acceptée comme à l'origine de la production d' $H_2$  observée. Les flux d' $H_2$  produits aux événements via cette réaction ont été estimés en 2010 à 0,34 Tg  $H_2$ /an (Cannat et al., 2010) puis réévalués à la hausse en 2016 avec une valeur estimée à 2,4 Tg  $H_2$ /an (Worman et al., 2016). On peut ajouter à cette valeur plusieurs fractions mal connues : celle de l' $H_2$  directement transformée en  $CH_4$  par réaction avec le  $CO_2$ , lui aussi largement observé et mesuré au niveau des rides médio-océaniques ; ou alors la fraction consommée par des bactéries présentes dans ces environnements qui utilisent l' $H_2$  comme source d'énergie.

En contexte continental, dans des zones où à priori la présence de roches mafiques/ultramafiques (celles présentes sur le plancher océanique) n'est pas connue, aucune réaction universelle de production de l' $H_2$  n'a été clairement identifiée, à cause sans doute de la diversité des roches. Une partie de la communauté scientifique estime que là aussi, l'altération est le premier mécanisme abiotique capable de produire des flux importants d' $H_2$  sur de larges échelles spatiales, puis vient la radiolyse qui se superpose souvent à l'altération sur les roches précambriennes de la croûte continentale (Sherwood Lollar et al., 2014). Sur les zones intra-cratoniques, anciennes et stables, plusieurs lithologies et phases minérales ont été invoquées. C'est le cas par exemple des intrusions granitiques hyperalcalines de Lovozero, Khibiny (Péninsule de Kola, Russie) Ilimaussaq (Groenland), et Strange Lake (Canada) (Potter et al., 2013). Ce sont aussi sans doute des granites hyperalcalins identifiés récemment dans les forages effectués au Kansas, qui sont à l'origine de la

forte production d'H<sub>2</sub> dans cette région (Guelard, 2017). Dans le cas du Mali, les roches productrices ne sont pour l'instant pas connues. Dans les bassins sédimentaires enfin, il existe plusieurs sources potentiels d'H<sub>2</sub>: citons par exemple la dégradation thermique de certains carbonates riches en fer (la sidérite : FeCO<sub>3</sub>, Milesi et al., 2015) ou bien la dégradation précoce de la matière organique. Dans ces contextes, il n'est pas facile d'évaluer les flux globaux associés car les points d'émissions ne sont pas facilement identifiables au contraire des fumeurs en contexte océanique. Les mesures ponctuelles sur les « ronds de sorcières » montrent néanmoins des flux importants : plus de 600kg/jour pour la structure de quelques centaines de mètres de large monitorée au Brésil (Prinzhofer et al., 2019) et jusqu'à 2400 kg/jour pour une des structures décrites dans la région de Moscou (Verevskoye, Larin et al., 2014). La seule tentative d'estimation de flux globaux (Sherwood Lollar, 2014) suggère qu'ils seraient du même ordre de grandeur que les flux océaniques. Il est cependant clair que nous n'avons pas identifié clairement toutes les sources et tous les puits d'H<sub>2</sub>, rendant cette évaluation peu précise.

Ces processus d'altération et de réaction fluide/roche, abiotiques, sont aussi en compétition avec de nombreux mécanismes biologiques en subsurface; l'activité bactérienne pouvant soit consommer l'H<sub>2</sub> produit par exemple lors de la méthanogenèse, soit contribuer directement ou indirectement à la production d'H<sub>2</sub>. Séparer les signaux pour mieux quantifier les flux de production et de consommation reste un enjeu pour la recherche. De nouveaux outils se développent notamment en géochimie comme la mesure des « clumped isotope » (molécules doublement substituées en isotopes lourds) sur l'H<sub>2</sub> et les gaz associés, CH<sub>4</sub> principalement (Young et al., 2017). Enfin, une fois produit le di-hydrogène peut réagir avec d'autres gaz, ce qui est le cas par exemple en présence de CO<sub>2</sub>, pour former du méthane, souvent associé aux émanations d'H<sub>2</sub>.

### **Axes de recherche :**

La place de l'H<sub>2</sub>, dans le nouveau mix énergétique est prometteuse surtout s'il n'est pas cher. L'H<sub>2</sub> natif ne pourra qu'être moins cher que l'H<sub>2</sub> manufacturé à partir de méthane car ce procédé nécessite beaucoup d'énergie, et produit du CO<sub>2</sub> qui devra être traité. Les axes que nous proposons visent donc conjointement à mieux comprendre les systèmes de génération, transport et accumulation d'H<sub>2</sub> dans le sous-sol, à promouvoir la naissance d'une industrie française dans ce domaine et à quantifier le potentiel en H<sub>2</sub> du territoire français. Ces travaux permettront aussi de monter en compétence sur la thématique du stockage souterrain d'H<sub>2</sub> en précisant les interactions eau/H<sub>2</sub>/roche et biosphère profonde/H<sub>2</sub>.

#### Comprendre le fonctionnement des « systèmes H<sub>2</sub> »

Comme pour les systèmes pétroliers, génération, transport et accumulation sont à préciser.

Génération : Dans le cas d'interactions fluide/roche, la cinétique des réactions, en particulier d'oxydation du Fe<sup>2+</sup> dans les minéraux, susceptibles de générer de l'H<sub>2</sub> devra être précisée. Ces études peuvent se faire en grande partie en laboratoire via de l'expérimentation haute pression haute température couplée à de la modélisation.

Transport : le mode de transport (dissous et/ou gazeux) reste à préciser ainsi que l'interaction de l'H<sub>2</sub>, chimique et biologique avec le milieu avoisinant. Il est crucial de mieux comprendre et identifier les microorganismes générant ou consommant l'H<sub>2</sub>, pour être capable d'interpréter les données de surface mais aussi pour le stockage souterrain d'H<sub>2</sub> indépendamment de son origine. Les travaux

récents de Ranchou-Peyruse et al. (2019) mettent en évidence, dans l'exemple d'un stockage de gaz de ville enrichi en H<sub>2</sub>, le contrôle sur le type de micro-organismes présents même plusieurs dizaines d'années après la fin du stockage, impactant en retour l'évolution des fluides dans le réservoir.

Accumulation : le cas du Mali montre que des roches volcaniques (dolérites) peuvent être des couvertures efficaces (Prinzhofer et al., 2018) ; le stockage en cavité saline (Panfilov, 2016 ; Tarkowski, 2019) montre que le sel en est une autre. Les capacités des argiles pour ralentir ou limiter un flux d'H<sub>2</sub> restent à préciser et les travaux entrepris pour les stockages souterrains de déchets radioactifs devraient permettre d'avancer plus rapidement (Truche et al., 2018)

### Industrie

La tenue des appareils de forages et la gestion des incidents sont à étudier ainsi qu'une géophysique de type diagraphie adaptée à l'H<sub>2</sub>. Les capteurs d'H<sub>2</sub> restent par ailleurs chers et sont en nombre très limités même si Engie vient de développer un capteur permanent ParHys (Moretti et al., 2018).

### Potentiel national

En France, de l'H<sub>2</sub> naturel a été détecté dans les Alpes, les Pyrénées et en Nouvelle Calédonie. Les zones de suture, où l'on rencontre d'anciennes roches de la croûte océanique, sont potentiellement des sources d'H<sub>2</sub>. Néanmoins la cartographie complète de ces zones et l'évaluation des ressources potentielles reste entièrement à faire. Dans l'optique d'une valorisation conjointe de la température et des gaz dissous, les zones à forts gradients comme le graben du Rhin et les volcans de la Réunion ou des Antilles peuvent aussi présenter un potentiel à préciser.

## **Conclusions**

Plus qu'un simple vecteur d'énergie, le di-hydrogène continental naturel peut-il être une source d'énergie primaire renouvelable ? Cette question importante, qui est une conclusion logique pour cette synthèse, reste sans réponse et nécessite un programme de recherche vigoureux sur certains des processus décrits précédemment. Notamment, il faut mieux comprendre comment l'H<sub>2</sub> se forme, comment il migre dans le sous-sol, et comment il peut s'accumuler. L'identification des sources et des puits, sur le terrain et via des expériences de laboratoire, permettra de quantifier les flux et d'estimer le réel potentiel en termes de ressource. Des efforts de recherche importants sont nécessaires pour lever les verrous existants, techniques comme économiques, mais si la faisabilité de l'exploitation de l'H<sub>2</sub> naturel se confirme, l'enjeu en vaudra la chandelle !

## **Références**

- Cannat M., Fontaine, F. and Escartin X. (2010). Serpentinization and Associated Hydrogen and Methane Fluxes at Slow Spreading Ridges, Geophysical Monograph Series.
- Charlou J.L., Donval J.P., Fouquet Y., Jean-baptiste P. and Holm, N. (2002). Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). Chemical Geology 191, 345–359.
- Chavagnac V., Ceuleneer G., Monnin C., Lansac B., Hoareau G., and Boulart C. (2013), Mineralogical assemblages forming at hyperalkaline warm springs hosted on ultramafic rocks: A case study of

- Oman and Ligurian ophiolites, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 14, 2474–2495.
- Chavagnac, V., Monnin C., Ceuleneer G., Boulart C., and Hoareau G. (2013), Characterization of hyperalkaline fluids produced by low-temperature serpentinization of mantle peridotites in the Oman and Ligurian ophiolites, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 14, 2496–2522.
- Deville E. and Prinzhofer A. (2016) The origin of N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-rich natural gas seepages in ophiolitic context: a major and noble gases study of fluid seepages in New Caledonia. *Chem. Geol.* 440, 139–147.
- Guelard. J., (2017) Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d'une interaction gaz/eau/roche au Kansas. Thèse de l' Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Ikorsky S.V., Gigashvili G.M., Lanyov V.S., Narkotiev V.D., Petersilye I.A. (1999.) The investigation of gases during the Kola superdeep borehole drilling (to 11.6 km). *Geol J.*, 107, 145-52.
- Larin N., Zgonnik V., Rodina S., Deville E., Prinzhofer A. and Larin V. (2014). Natural molecular hydrogen seepage associated with surficial rounded depressions on the European craton in Russia. *Natural Resources Res.*, 24, 369-383.
- Marcaillou C., Munoz M., Vidal O., Parra T., Harfouche M. (2011). Mineralogical evidence for H<sub>2</sub> degassing during serpentinization at 300°C/300 bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303, 281-290.
- Milesi V., Guyot F., Brunet F., Richard L., Recham N., Benedetti M., Dairou J., Prinzhofer A. (2015). Formation of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and condensed carbon from siderite dissolution in the 200-300°C range and at 50 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 154, 201-211.
- Monnin C., Chavagnac V., Boulart C., Ménez B., Gérard M., Gérard E., Pisapia C., Quéménéur M., Erauso G., Postec A., Guentas-Dombrowski L., Payri C., and Pelletier B. (2014). Fluid chemistry of the low temperature hyperalkaline hydrothermal system of Prony Bay (New Caledonia). *Biogeosciences*, 11, 5687-5706.
- Moretti I., D'Agostino A., Werly J., Ghost C., Defrenne D. and Gorintin L. (2018). Pour la Science, special issue in partnership with Engie, march 2018, p. 24-25XXII\_XXVI
- Nivin V. A. (2019). Occurrence Forms, Composition, Distribution, Origin and Potential Hazard of Natural Hydrogen–Hydrocarbon Gases in Ore Deposits of the Khibiny and Lovozero Massifs: A Review. *Minerals*, 9(9), 535.
- Obeid J., Flaus J-M., Adrot O., Magnin J-P. and Willison J.C. (2010). State estimation of a batch hydrogen production process using the photosynthetic bacteria *Rhodobacter capsulatus*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(19): 10719-10724; HAL - cea-00561175, version 1
- Panfilov M. (2016). Underground and pipeline hydrogen storage. *Compendium of Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3> Elsevier Ltd., p. 91-115
- Potter J., Salvi S., Longstaffe F.J. (2013). Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation. *Lithos*, 183-183, 114-124.
- Prinzhofer A., Cissé C. S. T., and Diallo A. B. (2018). Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Prinzhofer A., Moretti I., Françolin J., Pacheco C., D'Agostino A., Werly J. and Rupin F. (2019). Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H<sub>2</sub>-emitting structure, *Internat. Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.119>

- Ranchou-Peyruse M., Auguet J.C., Mazière C., Ximena Restrepo-ortiz C., Guignard M., Dequidt D., Chiquet P., Cézac P. and Ranchou-Peyruse A. (2019). Geological gas-storage shapes deep life, *Environmental Microbiology*, doi:10.1111/1462-2920.14745.
- Sherwood Lollar B., Onstott T.C., Lacrampe-Couloume G., Ballentine C.J. (2014). The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H<sub>2</sub> production. *Nature* 516, 379–382.
- Tarkowski R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and sustainable energy review*, 105, 86-94, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>
- Truche L., Joubert G., Dargent M., Martz P., Cathelineau M., Rigaudier T. and Quirt D. (2018). Clay minerals trap hydrogen in the Earth's crust: evidence from the Cigar Lake uranium deposit, Athabasca. *Earth Planetary Science Letters* 493, p. 186-197.
- Vacquand C., Deville E., Beaumont V., Guyot F., Sissmann O., Pillot D., Arcilla C. and Prinzhofer A. (2018). Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> gas mixtures. *Geochimica Cosmochimica Acta* 223, p. 437-461.
- Welhan J. A. and Craig H. (1979). Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophys. Res. Lett.* 6, 829–831.
- Worman S. L., Pratson L.F., Karson J.A. and Klein E.M. (2016). Global Rates and distribution of H<sub>2</sub> gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 43, 6435–6443, doi:10.1002/2016GL069066.
- Young E.D. and 23 coauthors (2017). The relative abundances of resolved <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>D and mechanisms controlling isotopic bond ordering in abiotic and biotic methane gases. *Geochimica Cosmochimica Acta* 203: 235–264
- Zgonnik V., Beaumont V., Deville E., Larin N., Pillot D. and Farrell K. (2015). Evidences for natural hydrogen seepages associated with rounded subsident structures: the Carolina bays (Northern Carolina, USA). *Prog. Earth Planet. Sci.* 2, 31. <https://doi.org/10.1186/s40645-015-0062-5>.