

APPROCHES MULTI- ISOTOPIQUE POUR IDENTIFIER LES SOURCES DES FLUIDES HYDROTHERMAUX ET LA CHALEUR ASSOCIÉE DANS LE RIFT KIVU-TANGANYIKA, BRANCHE OCCIDENTALE DU SYSTÈME DU RIFT EST AFRICAIN (REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE DU CONGO ET BURUNDI)

MÉMOIRE PRÉSENTÉ COMME EXIGENCE PARTIELLE À LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE DE L'ATMOSPHÈRE

PAR

KAMBALE KAVYAVU Wisdom

Juin 2025

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL Service des bibliothèques

<u>Avertissement</u>

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Un grand merci à mon superviseur de recherche, Daniele Luigi Pinti, merci beaucoup pour le soutien et l'implication dans toutes les phases de cette recherche. Souviens-toi une fois de plus que cette recherche restera encrée dans l'histoire de la prospection de la géothermie de la branche ouest du Rift Est Africain. Malgré tes occupations et charges au sein du Geotop, tu as accepté de jeter un regard sur les manifestations géothermales au cœur de l'Afrique et me donner confiance pour amorcer cette recherche. Votre savoir-faire sous un climat de collaboration scientifique et partage des connaissances m'a permis le premier pas dans un laboratoire reconnu pour les gaz rares. Tu es parmi ceux qui font de moi une personne et mon séjour à tes cotés est une valeur ajoutée dans ma profession.

En seconde place je remercie l'ambassade de la République Démocratique du Congo au Canada (Ottawa) pour avoir soutenu financièrement ma formation sans quoi, cette recherche n'aurait eu lieu. Ceci démontre combien cette représentation diplomatique se soucie de la formation et de la promotion de la relève au sein de la jeunesse enthousiaste de se former dans la diaspora.

Une chaleureuse reconnaissance de ma part est adressée aux comités de pilotage de la géothermie de la République Démocratique du Congo et du Rwanda pour l'accessibilité aux différentes installations. Vous trouverez au terme de ce document l'apport de cette recherche dont vous êtes bénéficiers, autant des recommandations ou perspectives.

Merci à mes collègues Congolais et Burundais pour votre participation à la collecte des échantillons sur le terrain. Vous avez fait des sacrifices pour participer à l'échantillonnage des sources thermales vu les aires de travail.

Un grand merci à la doctorante Camila Paz Poblete González de "Universidad de Concepción" au Chili. Ses commentaires et orientations techniques concernant la méthode d'échantillonnage utilisée ont été de grand succès pour cette recherche.

ii

REMERCIEMENTS	II
TABLE DES MATIÈRES	III
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	X
RÉSUMÉ	XII
CHAPITRE I : INTRODUCTION	14
I.1 ORGANISATION DU MEMOIRE I.2 PROBLEMATIQUE DE LA RECHERCHE I.3 OBJECTIFS ET METHODES CHAPITRE II :	14 14 18 22
APPROCHES MULTI- ISOTOPIQUE POUR IDENTIFIER LES SOURCES DES FLUIDES HYDROTHEI ET LA CHALEUR ASSOCIÉE DANS LE RIFT KIVU-TANGANYIKA, BRANCHE OCCIDENTA SYSTÈME DU RIFT EAST AFRICAIN (REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE DU CONGO ET BURUNDI)	RMAUX ALE DU
RESUME EN FRANÇAIS	23
MULTI-ISOTOPIC APPROACH TO IDENTIFY SOURCES OF HYDROTHERMAL FLUIDS ASSOCIATED HEAT IN THE CENTRAL WESTERN BRANCH OF THE EAST AFRICAN RIFT S (DEMOCRATIC REPUBLIC OF CONGO AND BURUNDI)	AND SYSTEM 25
ABSTRACT	20 27
 2.1 INTRODUCTION 2.2 GEOLOGICAL AND TECTONIC SETTINGS	29 32 43 43 49 50 52
2.5.4. Geothermometry	
 2.5.5. Spatial distribution of helium and relationship with the tectonics of WBEARS 2.6 CONCLUSIONS 2.7 ACKNOWLEDGEMENTS 	60 63 64

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE III : DISCUSSION	65
3.1 La chimie des eaux	. 65
3.2 L'ORIGINE DES RECHARGES ET CHALEUR DES SOURCES THERMALES KIVUCIENNES	74
3.3 AGE ET CYCLE GEOTHERMIQUE	75
3.4 LIMITATIONS ET PISTES DE RECHERCHES	79
3.5 APPORTS SCIENTIFIQUES DE LA RECHERCHE	79
CHAPITRE IV : CONCLUSIONS	81
REFERENCES	85
APPENDICE	97

LISTE DES FIGURES

Figure 3. Coupe latérale du bloc Nyiragongo - Ubwari le long du Rift avec la position, par rapport à la tectonique et le volcanisme des sources échantillonnées pour cette étude. Dessin originel de l'auteur.....20

Figure 7. Images of sampled geothermal springs in the DRC and Burundi. Katana, Lwiro and Nyangezi are around Bukavu city while Katogota, Runingu, Uvira are in Congolese Ruzizi basin and Ruhwa, Cibitoke, Ruhagarika are in the Burindian Ruzizi sides. Muyange and Muhweza are slightly distal eastern the rift and located Burundi /Bururi. Mugara, Kabezi and Pemba, Kichula are respectively on the eastern and western shore of Tanganyika Lake. Lac noir and lac verte are in North Kivu (volcano craters) close to the Kivu Lake.

Figure 9. **a**) ²⁰Ne/²²Ne vs. ²¹Ne/²²Ne ratios and **b**) ⁴⁰Ar/³⁶Ar vs. ³⁸Ar/³⁶Ar ratios. The dashed lines represent isotopic variations of atmospheric Ne and Ar caused by mass-dependent fractionation (MDF). Bururi is composed of the Muhweza and Muyange springs; North Kivu: Lac Vert and Lac Noir; Ruzizi: Ruhwa,

Figure 10. Ternary plot Cl - SO₄ - HCO₃ (Giggenbach and Goguel, 1989) of the sampled spring waters. 49

Figure 19. Diagramme de Schoeller des éléments majeurs dans les échantillons d'eau des rifts du Kivu et du
Tanganyika
Figure 20. Diagramme de Schoeller des éléments traces dans les échantillons d'eau des rifts du Kivu et du
Tanganyika
Figure 21. Rapports Cl-Li des eaux thermales du KTR. La symbologie est la même qu'ailleurs dans le texte
(Fig.11)
Figure 22. Corrélation inter isotopique, ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs ³ He/ ⁴ He pour comprendre et regrouper les différents
réservoirs géothermaux Kivuciens, légende identique à Fig. 15
Figure 23. Diagramme ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr Vs Sr/Li pour identifier la source des fluides hydrothermaux dans le système
géothermal du Kivu75
Figure 24. Application des rapports analytiques empiriques : Na/K-activité aux eaux thermales du KTR en
fonction de la température. La symbologie est la même qu'ailleurs dans le texte et les numéros renvoient à
la Figure 1377

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Sample location, physical parameters and dissolved ions (in mg/L) in thermal springs,cold springs and lake water
Tableau 2: Noble gas elemental and isotopic composition, stable isotopes of water (δ^2 H, δ^{18} O) and Sr (87 Sr/ 86 Sr)
Tableau 3 : Proportions of helium from the three potential sources: air (ASW), mantle, and crust

LISTE DES APPENDICES

APPENDICE 1 : Éléments en trace analysés dans les eaux thermales et froides des rifts Kivu -	-
Fanganyika 4	97

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ANGs : Atmospheric Noble Gases

ASW: Air Saturated Water

³⁶Ar: Argon-36

³⁸Ar: Argon-38

⁴⁰Ar: Argon-40

ARS : Advanced Research System

BOSREA : Branche Ouest du Système du Rift Est-Africain ou WBEARS en Anglais

CAMW: Central Africa Meteoric Water Line

CDD : Compact Discrete Dynode

cc/g : centimètre cube par gram d'eau

ccSTP : centimètre cube à la Température et Pression Standard (0°C, 1 atmosphère)

ccSTP/cc: centimètre cube à la Température et Pression Standard per centimètre cube de gaz

ccSTP/g: centimètre cube à la Température et Pression Standard per gram d'eau

CH4: Méthane

CO₂ : Dioxyde de Carbone

CE : Conductivité Électrique

CIMKAT : Cimenterie de Katana

EARS : Est African Rift System

He : Hélium

³He : Hélium-3

⁴He : Hélium-4

GMWL : Global Meteoric Water Line

GRAM : Laboratoire des Gaz Rares à Montréal

CAMWL : Central Africa Meteoric Water Line

DMM : Depleted MORB-type Mantle

DRC : Democratic Republic of Congo

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

HDPE : Polyéthylène à Haute Densité

KMVP : Kamituga Mwenga Volcanic Province

KTR : Kivu and Tanganyika Rift

LAE : Laboratoire d'Analyses Environnementales

Ma: Millions d'années

MAAT: Mean Annual Air Temperature

MC-ICP-MS : Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Milli-Q : solution de purification d'eau du laboratoire

MRC : Matériaux de Référence Certifiés

MKVP: Mwenga-Kamituga Volcanic Province

N₂: Azote

NG : Noble Gas

Ne : Néon

²⁰Ne : Néon-20

²¹Ne : Néon-21

NE : Northeast

NSERC: Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada

NW : Northwest

PVC : Polychlorure de Vinyle

RDC : République Démocratique du Congo

RVP : Rungwe Volcanic Province

R/Ra : Rapport isotopique de l'hélium

Rc/Ra : Rapport isotopique de l'hélium corrigé de la composante atmosphérique

SCLM : Sub-Continental Lithospheric Mantle

SMOW : Standard Mean Oceanic Water

SKVP : South Kivu Volcanic province

SREA : Système du Rift Est-Africain

SW: Southwest

µS/cm : Microsiemens par centimètre

UNIGOM : Université de Goma, RDC

VPDB : Vienna PeeDee Belemnite

VSMOW : Vienna Standard Mean Oceanic Water

VVP : Virunga Volcanic Province

RÉSUMÉ

Les ressources géothermiques sont réputées pour être une source d'énergie propre. En effet, elles figurent dans la liste des énergies vertes et donc peuvent aider à la transition énergétique et participer à l'effort de contraindre les changements climatiques. Chaque continent dispose de nombreux champs géothermiques, où des fluides sont réchauffés par des magma ou tout simplement par le gradient géothermique de la croûte terrestre. Sur le continent africain, les anomalies de température ainsi produites sont présentes partout, mais la grande majorité se situent le long du Système du Rift Est Africain (SREA). Le but de cette maîtrise est celui d'identifier les sources des fluides géothermales et l'origine de la chaleur associée le long de la branche ouest du SREA, entre lac Kivu et le nord du lac Tanganyika en amont de la presqu'ile d'Ubwari. Nombreuses sont les sources thermales échantillonnées pour ce travail dans la République Démocratique du Congo et le Burundi, à cheval de l'axe du rift. En comparaison avec la branche est du SREA, très peu des données sur les manifestations géothermales existent pour la branche ouest, et aucune étude détaillée sur les isotopes des gaz rares, du strontium, ou des isotopes stables de l'eau n'ait été réalisée. Pour ce faire, nous avons sélectionné 15 sources thermales, 2 lacs volcaniques dans la chaine des Virunga et 2 lacs de fossé d'effondrement (Kivu et Tanganyika) et la source du Nil Blanc au Burundi. Les sources thermales et les lacs volcaniques ont été étudiés par les isotopes des gaz rares (He, Ne, Ar), et avec les lacs de rift et les sources, 20 échantillons ont été analysés pour la chimie des ions majeurs et traces, les isotopes stables (δ^2 H, δ^{18} O, 3 He/ 4 He) et les isotopes radiogéniques (87Sr/86Sr).

Les lacs et les sources thermales sont riches en bicarbonate, sodium et potassium. La concentration du Sr²⁺ et son rapport isotopique (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) varie entre 0,70362 et 0,77520 justifiant que ces eaux ont subi d'intenses réactions eau-roche pendant leur séjour dans des plutons acides et/ou des

couches métamorphiques du socle précambrien d'Afrique. Associé à ces teneurs radiogénique de Sr on observe des anomalies d'argon radiogénique confirmant que le circuit de ces eaux thermales est profond et atteigne le socle. La haute teneur en Sr^{2+} est une substitution avec le Ca^{2+} des couches carbonatées dont témoignent les travertins aux alentours des certaines résurgences. Les isotopes stables décrivent quant à eux la recharge des eaux météoriques dans les réservoirs géothermaux. Les valeurs de δ^2 H et δ^{18} O varient entre -22,2 et -10,4‰ vs SMOW et entre -4,81 et -2,69 ‰ vs SMOW, respectivement pour les eaux thermales et entre 13,7 à 27 ‰ vs SMOW et entre 2,21 à 4.62 ‰ vs SMOW pour les eaux lacustres et quant à la source du Nil blanc rentre dans la catégorie des sources thermales (-15,1 ‰ vs SMOW et -3,79 ‰ vs SMOW) toutes étant des eaux souterraines. Le fluide hydrothermal de la source de Pemba montre des signatures isotopiques de l'eau identiques aux eaux lacustre, une singularité. Le rapport isotopique d'hélium (³He/⁴He) montre que les réservoirs sont dominés par des fluides à ~ 87% crustale contre 13% d'origine mantellique. La majorité des sources thermales sont situées le long des failles bordant le rift qui facilitent probablement leur recirculation en profondeur et le réchauffement par gradient géothermique.

Mots-clés : Hélium radiogénique, Strontium radiogénique, Gaz nobles, Système du Rift-Est Africain, Rift Kivu, Nyiragongo, Lac Tanganyika.

Chapitre I : INTRODUCTION

I.1 Organisation du mémoire

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le chapitre 1 est une brève introduction présentant la problématique visée, l'état des connaissances dans la zone d'étude, les objectifs de ma recherche et les méthodologies appliquées pour la réalisation de mes objectifs de recherche. Le chapitre 2 est rédigé sous forme d'article scientifique pour soumission au journal international avec comité des pairs *'Journal of Volcanology and Geothermal Research ''*. Dans ce chapitre, les résultats plus probants obtenus grâce à la chimie des ions, les isotopes stables de l'eau et ceux des gaz rares et les isotopes radiogéniques du Sr sont présentés et discutés sur le plan scientifique. Pour

des raisons éditoriales, ce chapitre est rédigé en anglais.

Le chapitre 3 est une brève discussion en Français des résultats obtenus et enrichie par des diagrammes et données qui n'ont pas été intégrés dans l'article scientifique.

Une courte conclusion rappelant les points forts de la recherche et les perspectives avec des recommandations pour compléter cette recherche.

I.2 Problématique de la recherche

Les zones de rift sont des laboratoires géologiques naturels pour la compréhension des nombreux processus reliés à la tectonique des plaques (volcanisme, séismicité, formation des fonds océaniques etc.). Nombreux sont aussi les ressources naturelles qui se trouvent comme des hydrocarbures, des minerais, des fluides hydrothermaux etc. Ces zones sont caractérisées par une croûte continentale amincie fortement tectonisées avec des failles normales profondément enracinées favorisant d'intenses infiltrations des eaux superficielles (voire eaux de pluie) qui se réchauffent par les anomalies de température liées directement au magmatisme ou par un gradient géothermique anormalement élevé. Elbarbary et al., (2022) montre que le socle africain contient d'intrusions anorogéniques et les produits extrusifs qui comprennent les roches magmatiques phanérozoïques à l'ouverture récente liées au rift.

Dawson (2008) décrit le système du Rift Est-Africain (SREA), l'un des endroits géologiquement les plus étudiés d'Afrique, comme l'exemple d'extension continentale la plus étendue et active à l'heure actuelle sur la planète et son extension s'accompagne d'une sismicité, d'un amincissement de la croûte et, dans certains secteurs, de magmatisme. Ce rift possède deux branches : celle orientale et celle occidentale.



Figure 1. Carte simplifiée de l'Afrique avec les grandes structures le caractérisant. Le rectangle noir montre la zone de travail au centre de la Branche Ouest du Rift Est Africain ou WBEARS en anglais.

La Branche Ouest du System du Rift Est Africain est une vallée d'effondrement qui va du Nord du massif de Ruwenzori (NW de l'Ouganda) jusqu'au rift Rukwa (SW de la Tanzanie) sur une longueur de ~2100km et une largeur moyenne de ~65km (Fig. 1). Cette dépression est recoupée par des champs volcaniques situés sur ou à proximité de l'axe du rift. Ce rift est caractérisé par une séismicité intense au nord et au centre relié au volcanisme actif. Le rift Kivu, du lac Edouard à la plaine de Ruzizi est parsemé des volcans, comme le Nyiragongo et le complexe volcanique du Virunga. L'architecture géologique du socle du Sud-Kivu est constituée d'un socle précambrien parfois fracturé recouvert d'une couche d'altération (Rhubango, 2024). La plaine de Ruzizi et la fosse de Tanganyika sont sismiquement et volcaniquement passives mais tectoniquement actives avec des nombreuses manifestations thermales à la surface.

La branche ouest compte environs 32 bassins tectoniques répartis sur trois sections principales (Chorowicz, 2005) et est bordée par des systèmes des longues failles frontalières (Ebinger et al., 1989). Dans l'entièreté de la branche occidentale du SREA, Makuku (2019) inventorie la majorité des sources thermales de la RDC ; Boutakoff (1933) étudie la relation des sources thermo-minérales du Kivu avec les grandes fractures radiales comme témoins de la tectonique; Passau (1933) identifie les sources thermales dans la province orientale; Christopher (2024) explique que les sources thermales de la vallée Albertine sont directement liées aux failles profondes qui délimitent le rift principal, ou encore aux intersections de failles majeures. Tedesco et al. (2010) analyse la chimie des gaz dans les sources thermales pour comprendre les sources du volcanisme de la Province Volcanique du Virunga; enfin Bärenbold et al. (2020) étudie les émissions gazeuses du lac Kivu pour comprendre les processus de formation et maturation de méthane et les risques d'éruptions limniques possibles du Lac Kivu. Boudoire et al. (2022) utilisent les isotopes de la CO₂ (δ^{13} C) pour montrer que sous la ville de Goma, les gaz qui s'échappent des fractures ne sont pas d'origine magmatique mais plutôt superficiels. Les manifestations géothermales du coté Burundais restent moins étudiées par les scientifiques.



Figure 2 : Volcans du Virunga : Nyamuragira (N), Nyiragongo (Ny), Mikeno (M), Karisimbi (K), Visoke (V), Sabinyo (S), Gahinga (G), and Muhavura (MhD). D'après Pouclet (1976) modifiée.

Les connaissances géochimiques sur les manifestations géothermales dans la Province Volcanique de Virunga au Nord et la Province Volcanique de Rukwa au sud sont déjà amorcées (e.g., Tedesco et al., 2010 ; Kimani et al., 2021). De tout inventaire chimique et isotopique des manifestations géothermales, la partie du rift entre le lac Kivu et le sud du lac Tanganyika en passant par la presqu'ile d'Ubwari, avec des dizaines de sources géothermales à la surface et /ou sous le lacs sont moins ou pas documentées.

Dans cette partie centrale de la branche, les relations géo thermalisme – tectonique d'une part et géo thermalisme–volcanisme d'autre part demeurent non documentées. La connaissance qualitative d'un champ géothermal est rendue possible par l'analyse des volatils et les éléments majeurs, les isotopes stables (δ^2 H, δ^{18} O, gaz rares) et ceux radiogéniques (Sr) dissouts dans les fluides (eau, fumeroles) du système hydrothermal à la surface (résurgences) ou en profondeur (par puits de forage).

Ce projet de maitrise cherche à mieux comprendre le fonctionnement, les échanges entre les ressources en eaux souterrains et de surface avec les réservoirs géothermaux, et la source de chaleur des eaux thermales comme témoins des réservoirs enfouis potentiels. L'analyse chimique et isotopique des eaux thermales collectées à plusieurs endroits dans le rift Kivu et le nord du rift Tanganyika est une des méthodes utilisées pour identifier les sources des eaux qui rechargent les réservoirs géothermaux, pour quantifier les taux des interactions eau-roches dans le système, et enfin pour identifier et quantifier les contributions atmosphériques, crustales et mantelliques dans ces fluides.

I.3 Objectifs et méthodes

Pour bien évaluer la ressource géothermique, soit pour les applications directes ou pour une production future d'énergie en partant des fluides, il est souhaitable de quantifier la température au réservoir, sa profondeur, la composition chimique des fluides etc. L'objectif général du projet de recherche est de définir la source des fluides et de la chaleur associée des sources géothermales localisés le long du rift Kivu et Tanganyika au centre de la branche ouest du SREA.

En particulier, je souhaite :

- (*i*) Estimer l'apport des eaux de surface au système hydrothermale en utilisant les isotopes stables de l'eau ${}^{2}\text{H}/{}^{1}\text{H}$ ($\delta^{2}\text{H}$) et ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$).
- (ii) Identifier l'origine de la chaleur des eaux thermales : déduite par la température, la chaleur peut être résultat du gradient géothermique régional ou d'une intrusion magmatique circonscrite à une certaine profondeur.
- *(iii)* Quantifier et identifier les origines (mantélique, atmosphérique et crustale) de l'hélium dans les sources thermales : aspect déterminé par voie isotopique (³He/⁴He), qui nous donnera des indications sur l'origine des fluides le contenant et de la possible origine de la chaleur associée.
- (iv) Quantifier les interactions eau-roche afin de vérifier si les fluides ont atteint un équilibre avec les minéraux des roches réservoir et donc pouvoir utiliser de façon correcte les géothermomètres afin de quantifier les températures en profondeur. Grâce aux isotopes du Sr (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) on pourra aussi mieux identifier les processus crustals qui se produisent dans le réservoir.

Afin d'atteindre ces objectifs de recherche et de répondre à la problématique, j'ai mesuré plusieurs traceurs chimiques et isotopiques dans les eaux thermales du rift et les eaux froides (de surface) prises dans les lacs des cônes volcaniques et ceux du rift dans la région transfrontalière entre la République Démocratique du Congo et la république du Burundi (Figs. 3,4).



Figure 3. Coupe latérale de du bloc Nyiragongo - Ubwari le long du Rift avec la position, par rapport à la tectonique et le volcanisme des sources thermales échantillonnées pour cette étude. Dessin originel de l'auteur.



Figure 4. Coupe E-W idéalisée du rift montrant la relation entre les sources thermales du Lac Tanganyika et la tectonique du rift. Dessin originel de l'auteur.

La chimie des ions majeurs dans les fluides nous a renseigné sur les faciès hydrochimiques en circulation dans le système géothermique. Les faciès hydrochimiques des eaux thermales sont une résultante d'un échange avec la lithologique dans le réservoir ou durant leur migration.

L'analyse isotopique des gaz nobles, particulièrement de l'hélium (³He/⁴He) a été utilisée pour différencier son origine (mantélique, crustale ou atmosphérique) qui peut être un indice de l'origine des fluides mêmes les contenant. L'origine de l'hydrothermalisme (magmatique, crustale,

métamorphique) a été ainsi identifiée en Asie (Qiu et al., 2018; Yokoyama et al., 1999) en Amérique (Craig et al., 1978; Han et al., 2022; Pinti et al., 2017) en Europe (Daskalopoulou et al., 2019; Tedesco et al., 1990) et en Afrique (Kimani et al., 2021a).

Les interactions eau-roches dans les différents réservoirs géothermiques des rifts Kivu et Tanganyika ont été déduites à partir du rapport isotopique du strontium (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) qui est souvent utilisé pour étudier les interactions fluides-roches (Notsu et al., 1990 ; Millot et al., 2012).

CHAPITRE II:

APPROCHES MULTI- ISOTOPIQUE POUR IDENTIFIER LES SOURCES DES FLUIDES HYDROTHERMAUX ET LA CHALEUR ASSOCIÉE DANS LE RIFT KIVU-TANGANYIKA, BRANCHE OCCIDENTALE DU SYSTÈME DU RIFT EAST AFRICAIN (REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE DU CONGO ET BURUNDI)

Ce chapitre est présenté au format d'un article scientifique rédigé en anglais prêt à être soumis au "*Journal of Volcanology and Geothermal Research*". Il présente les résultats des analyses sur la chimie des ions majeurs, mineurs et traces ; les isotopes stables (δ¹⁸O and δ²H) pour déduire l'origine des eaux ; et la composition de gaz rares (He, Ne, Ar) et leurs rapports isotopiques (³He/⁴He, ⁴He/²⁰Ne, ²⁰Ne/²²Ne, ²¹Ne/²²Ne, ⁴⁰Ar/³⁶Ar, ³⁸Ar/³⁶Ar) pour identifier les sources et proportions de fluides d'origine mantélique, crustale et atmosphérique. Le strontium (Sr²⁺, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) a nous permis de quantifier les interactions eaux-roches dans le système géothermique étudie. Des données provenant de la littérature ont été comparés aux nôtres pour mieux comprendre cette étude de cas.

Résumé en Français

La région autour du lac Kivu, au centre de la Branche Occidentale du Système du Rift Est-Africain (République démocratique du Congo ou RDC, Rwanda et Burundi), est caractérisée par de nombreuses sources chaudes, expression superficielle de systèmes géothermiques dans sa profondeur. Aucune n'est présente dans la partie nord (Nyiragongo, côté Nyamulagira) à l'exception du Mayi-ya-Moto (eau chaude). Le lac Kivu n'est entouré que par Rambo, Karisimbi sur la rive orientale et Sake, Kankule (Katana), Kisuma pour les côtés occidentaux. La chimie et les signatures isotopiques des fluides hydrothermaux ont été intensément étudiées au nord du lac Kivu en raison de la présence de l'un des volcans les plus actifs au monde, le Nyiragongo. Cependant, les zones situées le long de la rive sud du lac Kivu, jusqu'au sud du lac Tanganyika, où l'activité du volcanisme est absente, ont été principalement ignorées, même si plusieurs dizaines de manifestations hydrothermales, avec des températures comprises entre 25 et 70°C, se produisent le long d'une région fortement faillée, caractérisée par une sismicité faible à modérée. Cette étude vise à combler cette lacune en échantillonnant 15 sources chaudes, quatre eaux lacustres et une source froide, à la frontière de la RDC et du Burundi. Les isotopes stables de l'eau (δ^2 H et δ^{18} O), les isotopes des gaz rares (He, Ne et Ar), les isotopes du Sr (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr), les ions majeurs et les éléments traces ont été analysés. La plupart des échantillons d'eau sont de type Na-K-HCO₃ et Ca-Mg-HCO₃. Les isotopes stables de l'eau montrent que l'eau est d'origine météorique pour les sources échantillonnées, les échantillons récemment prélevés au cours des 3 dernières années correspondent parfaitement aux précipitations locales. Seuls les échantillons du lac montrent un fort fractionnement isotopique causé par l'évaporation. Les rapports isotopiques de l'hélium (³He/⁴He ou R), normalisés par rapport au rapport atmosphérique (Ra=1.384×10⁻⁶) et corrigés pour la composante atmosphérique (Rc/Ra) varient de 0.056 à 1.987, ce qui suggère un mélange entre une source d'hélium crustale dominante et mantellique

~13%. Sur les côtés est et ouest du rift, Tedesco et al. (2010) trouvent aussi que la signature magmatique diminue de façon dramatique, 0,09 au nord-est et 1,5 sur la rive nord-ouest, de façon similaire dans le nord du Mayi-ya- moto ainsi que dans le sud (Kankule) à côté de Bukavu (Tedesco, 2010). Les rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr varient de 0,7036 au Lac Vert, typique des produits volcaniques mafiques, à 0.7717 dans les sources chaudes, une valeur très radiogénique indiquant probablement une interaction eau-roche avec le socle silicaté protérozoïque de l'Afrique centrale. Le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est en corrélation avec le ⁴⁰Ar/³⁶Ar, ce qui indique une légère contribution crustale en ⁴⁰Ar* détectable dans les eaux des sources thermales. La relation entre les valeurs ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr et R/Ra suggère que les faibles proportions d'hélium magmatique observées dans certains échantillons sont encore liées à des fusions magmatiques en profondeur. Ces résultats contrastent avec ceux de la rive nord du lac Kivu, qui est caractérisée par de l'hélium magmatique, ce qui suggère qu'en allant plus au sud, la chaleur est probablement contrôlée par le gradient géothermique local, avec des fluides circulants probablement plus profondément dans la croûte pour se réchauffant. Cette circulation est probablement facilitée par les failles d'extension du rift africain, où se trouvent la plupart des sources chaudes.

Multi-isotopic approach to identify sources of hydrothermal fluids and associated heat in the central western branch of the East African Rift System (Democratic Republic of Congo and Burundi)

Wisdom K. Kavyavu^{1,2,3} Daniele. L. Pinti^{1*} Bienfait. K. Simisi^{3,4}

¹ Geotop & Département des sciences de la Terre et de l'atmosphère, Université de Québec à Montréal, H2X 3Y7 Canada,

² Département de Géologie, Université de Goma, 43 Rue Eugène SERUFULI, Katindo, Goma, RDC

³ Comité de Pilotage et de Développement des Ressources Géothermales, Goma, DRC,

⁴ Département de Géologie, Université de la Conservation de la Nature et Développement de Kasugho, Nord Kivu, Goma, DRC.

*To whom the correspondence should be sent : wisdomkambale@gmail.com

Prepared for submission to Journal of Volcanology and Geothermal Research

March 2025

Highlights :

- Thermal springs and crater lake water south of Kivu Lake in the African Rift were sampled for chemistry and isotopes.
- Water stable isotopes indicate a meteoric origin and chemistry indicates immature waters.
- A small contribution of mantle-derived helium is found in the northernmost samples, possibly influenced by the Nyiragongo magmatic system.
- Little radiogenic ⁴⁰Ar* anomalies and radiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios typical of African basement suggest that fluids circulate deep, heated by the local geothermal gradient.
- Geothermometers suggest reservoir temperatures higher than 200°C.

ABSTRACT

The area around Lake Kivu, located in the middle of the western branch of the East African Rift System (Democratic Republic of Congo or DRC, Rwanda, and Burundi), is characterized in its southern part by numerous hot springs. None is present in the northern part (Nyiragongo, Nyamulagira side) except the Mayi-ya-Moto (hot water). Lake Kivu is surrounded only by Rambo, Karisimbi on the eastern shore and Sake, Kankule (Katana), Kisuma for the western sides. The Chemistry and isotopic signatures of hydrothermal fluids have been intensely studied in the northern part of Lake Kivu because of the occurrence of one of the world's active volcanoes worldwide, the Nyiragongo. However, the areas along the shore of Lake Kivu, down to the Tanganyika Lake, where active volcanism is absent, have been mainly ignored even if several tens of hydrothermal manifestations, with temperatures between 25 to 70°C, occur along a highly faulted region characterized by low-moderate seismicity. This study plans to fill the gap by collecting 15 hot springs, four lake waters, and one cold spring, bordering DRC and Burundi. Stable isotopes of water (δ^2 H and δ^{18} O), noble gas isotopes of He, Ne, and Ar, Sr isotopes (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr), and major ions and trace elements were analyzed. Most water samples are Na-K-HCO₃ and Ca-Mg-HCO₃ types. Water stable isotopes show that water is meteoric in origin for the sampled springs, samples recently collected in the last 3 years show a perfect match with local precipitation. No fractionation because of the lake and continuous precipitations recharging. Only the lake samples show strong isotopic fractionation caused by evaporation. The helium isotopic ratios (${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ or R), normalized to the atmospheric ratio (Ra=1.384×10⁻⁶) and corrected for the atmospheric component (Rc/Ra) range from 0.056 to 1.987, suggesting a mixing between a dominant crustal source of helium and a maximum of 13% of mantle helium. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios range from 0.7036 from the Lac Vert sample, typical of mafic volcanic products, to 0.7717 in hot

springs, a very radiogenic value likely indicating water-rock interaction with the Proterozoic silicate basement of Central Africa. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr correlates with ⁴⁰Ar/³⁶Ar, indicating a slight detectable crustal ⁴⁰Ar* flavor in hot spring waters. The relation between ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and R/Ra values suggest that observed small proportions of magmatic helium in some samples are still related to magma melts at depth. These results contrast with the northern shore of Lake Kivu, which is characterized by magmatic helium, suggesting that moving further south, the heat is likely controlled by the local geothermal gradient, with fluids likely circulating deeper into the crust and warming up. This circulation is likely facilitated by the extensional faults of the African rift, where most of the hot springs are located.

Keywords: Geothermal resources, Ruzizi basin, Lac Kivu, East Africa rift, Noble Gases, Helium.

2.1 Introduction

The Kivu and Tanganyika rifts (KTR hereafter) are the central section of the western branch of the East Africa Rift System (WBEARS hereafter) between two active volcanic provinces, the Virunga in the north and the Rukwa in the south. These two volcano fields have high-enthalpy geothermal systems whose lateral extension is unknown. Geothermal resources in this highly populated region could make a significant contribution to human daily needs and help move from fossil fuels to green energy sources (Elbarbary et al., 2022). However, these must be appropriately evaluated for possible future exploitation, which is the primary focus of this study.

The WBEARS and, more generally, the East African Rift System is a large depression created by the separation of the Nubian and Somalian plates. The extensional tectonic regime of the area is associated with high heat flow and elevated lithospheric geotherms (Wheildon et al., 1994). These features contribute to developing geothermal fields with conventional deep and convective hydrothermal systems and tens of surface geothermal manifestations, including bubbling pools and thermal springs, primarily distributed along local and regional faults on the margins of the rift (Delvaux et al., 2017). Hot springs in the Kivu-Tanganyika Rift are results of a deep-seated main rift bounding faults and intra-basinal fault intersections (Christopher, 2024) with paleo-springs attested by localized tufa-travertine limestones.

Numerous isotopes systems can be used to evaluate the sources of hydrothermal fluids in crustal settings. Among them are the stable isotopes of water (δ^2 H and δ^{18} O), which can discriminate between a meteoric origin of water, generally the dominant source of hydrothermal fluids (e.g., Hedenquist et al., 1994); magmatic water, either brine injected in the mantle wedge at subduction zones (Giggenbach, 1992) or water exsolved during magma cooling (Norton, 1984).

Deviations of both stable isotopes of water from the meteoric water line in the δ^2 H vs. δ^{18} O Craig's plot (Craig, 1961) can trace either the process of boiling within the geothermal reservoir (e.g., Pope et al., 2016, Nuñez-Hernández et al., 2020) or in case of only an δ^{18} O shift, quantify water-rock isotopic exchanges between hot water and silicate minerals (Craig, 1963). Water-rock interactions can also be traced using the radiogenic isotopes of Sr (87 Sr/ 86 Sr; Notsu et al., 1991, Millot et al., 2012).

Chemically inert, rare noble gases, He, Ne, Ar, Kr, and Xe are widely used to determine hydrothermal fluids' sources, particularly helium isotopes (³He/⁴He) (e.g, Mazor and Truesdell, 1984; Kennedy and Truesdell, 1996; Barry et al., 2013; Pinti et al., 2013, Tedesco et al., 2010). Helium in fluids can be derived from the atmosphere by dissolution into groundwater at the recharge area (Air-saturated or ASW conditions, Pinti et al., 1997); from the mantle by advection from magma intrusions to the hydrothermal convective system (e.g., Han et al., 2022); from the crust by radioactive decay of U and Th contained in rocks (e.g., Kulongoski and Hilton, 2011). These three terrestrial reservoirs have a distinct ³He/⁴He ratio (or R). This ratio, normalized to that of the atmosphere (Ra = 1.384×10^{-6} ; Clarke et al., 1976) or R/Ra is of 8 ± 1 for the Depleted MORB-type mantle (or DMM; Allègre et al., 1995), i.e. is enriched in primordial ³He compared to ⁴He and respect to the atmosphere. This ratio equals 0.02 for the crust, resulting from the dominant production of radiogenic ⁴He from α -decay of U and Th in rocks and a minor amount of ³He from nuclear reactions with ⁶Li (Ballentine and Burnard, 2002). Finally, the atmospheric ratio in dissolved water is 0.983 (Benson and Krause, 1980). Thus, the ³He/⁴He ratio can help identify the presence of meteoric water, fossil water enriched in crustal helium (e.g., Pinti et al., 2019), and mantle-derived fluids. In high-enthalpy geothermal reservoirs with little meteoric recharge (e.g., Pinti et al., 2021) or high mantle fluxes as in hotspot regions (e.g., Roulleau et al., 2025), fluids can also have preserved terrigenic Ne and Ar of crustal and/or mantle origin.

The majority of hydrothermal fluid studies in the WBEARS are concentrated around the VVP (Tedesco et al., 2010) and, more recently in the RuVP southwestern Tanzania (Kimani et al., 2021; Mtili et al., 2021). Here, exploitable helium gas seeps have been discovered (Danabalan et al., 2022). Tedesco et al. (2010) measured He and Ar isotopes together with CO₂ and δ^{13} C in hot and cold gas discharges around the northern shore of Lake Kivu, the Virunga Volcanic Province, and a few distal ones in the south of Lake Kivu. The Nyiragongo summit crater fumaroles showed R/Ra and δ^{13} C-CO₂ values up to 8.73 and down -4.0% vs. VPDB, respectively, suggesting a DMM dominant mantle source contribution to volatiles beneath the northern region of Lake Kivu. The mantle influence progressively decreases towards the south and outside the two sides of the rift with measured R/Ra values from 0.1 to 1.7 and lighter δ^{13} C-CO₂ ratios down -11.6‰ vs. VPDB, indicating a progressive mixing with crustal sources (Tedesco et al., 2010). The R/Ra values of 6.1 to 8.4 measured in local lavas of the Nyiragongo (Pik et al., 2006) are like those measured by Tedesco et al. (2010) in springs, confirming a mantle DMM source beneath the area. In the southern end of the studied area, the noble gas systematic of the Rungwe manifestations (e.g., Pik et al., 2006; Kimani et al., 2021) suggests a DMM source and, eventually, a subcontinental mantle (SCLM) source feeding the volcanic systems. The conclusions of Pik et al. (2006) were that the African Rift is fed by DMM and/or SCLM mantle sources of volatile, deeper mantle sources being restricted to the Somalian-Ethiopian section of the rift, where a mantle plume created the Afar volcanism 30 Myrs ago. These conclusions are refuted by the work of Chakrabarti et al. (2009) on the Virunga volcanism and later by Halldórsson et al. (2014), which suggest that the entire East African Rift is contaminated locally by the Afar mantle plume. Based on combined He-Ne-Ar isotope data of mantle-derived xenoliths and lavas, Halldórsson et al. (2014) concluded that the volcanism of the entire East African Rift is an admixture between a single mantle plume source, common to the whole rift, and either a DMM or SCLM mantle source. Hodgson et al. (2017) showed that the rift lies above a large-scale mantle low-velocity zone interpreted as one or more mantle plumes, and thus volcanism in the western rift is volumetrically small, spatially carried by isolated volcanic complexes, such as those of the Virunga region in the north of the KTR, the Mwenga in the central part and the Rungwe in the south of Tanganiyka Lake.

The main goal of this study is to fill the gap of the partial knowledge on the thermal manifestations of the WBEARS (Tedesco et al., 2010, Bärenbold et al., 2020; Nyakariu et al., 2023), particularly in the southern area bordering Lake Kivu and northern Tanganyika Lake (Fig. 5). Using noble gas, He, Ne and Ar systematics, together with the stable isotopes of water (δ^2 H, δ^{18} O), ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, major ions and trace elements, hydrothermal fluid sources and pathways were proposed, and reservoir temperatures were evaluated from geothermometers. The final goal is to obtain a first-order assessment of geothermal resources in the region.

2.2 Geological and tectonic settings

The Kivu Rift is the middle part of the WBEARS (Fig. 5). This branch is separated from the East African Rift north of Lake Malawi. It forms a westward arc from Lake Rukwa up to Lake Albert (Fig. 5). The WBEARS is a depression, roughly 65 Km large and 900 Km long, displaying a succession of deep lacustrine basins and structural heights commonly overlain by volcanic rocks, from south to north: Rungwe volcanic area, Rukwa and Tanganiyka basins, South-Kivu volcanic area, Kivu basin, Virunga volcanic area, Edward basin, Toro-Ankole volcanic area, and Albert basin (Fig. 5). The area studied corresponds roughly to the north of the Tanganyika basin, the South Kivu, and the Kivu rift and will be called hereafter the KTR (Kivu-Tanganyika Rift) for the sake of simplicity (Fig. 5). The KTR is set in a succession of Neoproterozoic zones of weakness trending NW-SE, NNE-SSW and NE-SW. At the NW to NNE direction change in the Lake Kivu area, the inherited faults are crosscut by N-S fractures, which developed during the late Cenozoic rifting and control the volcanic activity (Pouclet et al., 2016).

The volcanic activity started around 21 Ma, producing nephelinites. A sodic alkaline volcanism occurred between 13 and 9 Ma at the western side of the Virunga before the rift valley formation. In South Kivu, the first lavas were tholeiitic and dated 11 Ma. The rift valley subsidence began around 8-7 Ma. The tholeiitic lavas were progressively replaced by alkali basaltic lavas until 2.6 Ma. Renewal of the basaltic volcanism happened at ca. 1.7 Ma on a western step of the rift. In the Virunga area, the potassic volcanism appeared ca. 2.6 Ma (Pouclet et al., 2016). Volcanic rocks in the branch belong to four volcanic provinces from north to south: Toro Ankole, Virunga, South Kivu, and Rungwe. In the studied area, the KTR is dominated by lava flows of the Virunga Volcanic Province (VVP) and South Kivu Volcanic Province (SKVP). The volcanic products were assigned by Pouclet et al. (2016) to three groups: (1) tholeiites and sodic alkali basalts in the SKVP, (2) sodic basalts and nephelinites in the northern Lake Kivu and western Virunga, and (3) potassic basanites and potassic nephelinites in the VVP. On the western edge of the KTR, a series of Neoproterozoic alkaline syenite intrusions occur, roughly oriented NE-SW. Numerous granitoids of Neoproterozoic ages ranging from 1.3 to 0.9 Ga occur in the rift, and several related to mineralization (e.g., Villeneuve et al., 2022). Lacustrine deposits of Quaternary age outcrops in several places inside depressions of the rift and reaching 400 meters of thickness in the northern Lac Kivu region (Pouclet et al., 2016).

The KTR contains numerous geothermal manifestations along a 300 x 65 km area from the Nyiragongo down to the northern shores of Tanganyika throughout the Ruzizi basin. In the VVP, spectacular manifestations are locally called *mazukus* ("evil winds' in Kinyarwanda), which are in ambient temperature (20°C–26°C) low-flux gas emanations seeping out from old fractured and altered lava, or in depressed areas, especially around the town of Goma or the Nyiragongo region (e.g., Smets et al., 2010). The Mwenga-Kamituga Volcanic Province (MKVP hereafter) terminated by the Mwenga outflows still have limbs extending into the subsurface around Lake Tanganyika (Fig. 5) whose influence may be evident in local and circumscribed hot springs.

The geothermal activity around the KTR can be classified into three types based on the topography and local geology:

a) Geothermal springs on lacustrine shorelines: around the Kivu and Tanganyika, cold and hot springs occur on the shores or within 1000m from the lakes.

b) Geothermal springs located in the Ruzizi basin: the medium slope is a heat flow rising between the two Rift-lakes. Generally, later sedimentary deposits cover earlier magmatic rocks except for a small lava flow and magmatic rocks except for the little lava flow in the northern basin around Bugarama (Burundi, Rwanda), Kamanyola (Congo), and granitoids pseudo-horsts. The hot springs occur as large pools with rapid flow rates and high temperatures of 66-70°C, and high temperatures, around 66 to 70°C, are for Ruhwa, Katogota, and Uvira (Kamvivira).

c) Geothermal springs out of the rift: some are hosted within the stanniferous belt in Congo (Kisuma, Kichula), isolated volcanic lavas in Kamitunga with Twangingiza geothermal group (Bugoyi and Luidja hot springs) (Walemba, 2001) and Walikale. Others are in faulted metamorphic facies, such as Muyange, Muhweza controlled by brecciated schist in Bururi close to Nickeliferous

lateritic trend in Burundi (Bandyayera, 1997). Additionally, the hydrothermal of Katanga around the lakes and rifts of the same name, Upemba and Moero and associated grabens.

In these three groups, travertine formation is present, reaching at least 1m above ground level around the outlet of the resurgences.


Figure 5. Location of the study area with sampled springs and measured Rc/Ra values (this study; Tedesco et al., 2010). The bold red line is the cross-section of the 3D block in Figure 2. Figure from Pouclet et al. (2016), modified and redrawn.



Figure 6. 3D sketch of the studied area extending from the south of Lake Kivu to the Ubwari peninsula in North Tanganyika. The sketch shows the geographical position of the sampled springs and with respect to the tectonic features. The red line corresponds to the transect drawn in Fig. 5.

2.3 Sampling and analytical methods

Fifteen thermal springs, 2 rift-lakes (Kivu and Tanganyika), 2 volcano crater lakes (Lac Vert and Lac Noir) in the Virunga, and the White Nile River source in Burundi (Fig. 5) were sampled in May 2024. Lake water was taken to check whether some deep-seated gas flux could reach the surface as shown for Lake Kivu (Bärenbold et al., 2020).

Three thermal springs were sampled in the south Kivu, RDC: Katana and Lwiro from the Tshibinda volcanic area in the southwestern of lake Kivu, and one, Nyangezi, in the Mugera

graben. Three springs are located within the Congolese Ruzizi basin (Katogo, Runingu, Uvira) and three in Burundian basin (Ruhwa, Cibitoke, Ruhagarika). Two springs from Burundi (Kabezi, Mugara) and two springs from RDC (Pemba, Kichula) are located on the northern shore of Lake Tanganyika. In comparison, two distal geothermal springs (Muhweza and Muyange) are in the Bururi district of central Burundi. Furthermore, two volcano crater lakes (Lac Vert and Lac Noir) close to the town of Goma (RDC) and two Rift-lakes (Tanganyika and Kivu) have been sampled, as well as the source of white Nil (Nil Blanc) in Bururi.

The temperatures of the springs, sources, and lakes were taken using a portable HH74K digital thermometer ranging from -100 to 850°C with a precision of 0.1°C. The pH and conductivity (in µsm/cm³) were measured using a HI98129-HI98230 waterproof, portable multiparameter probe. Samples were collected in 8 ml Nalgene bottles for major and trace ions and in 8 ml bottles for stable water isotopes. Samples for strontium isotopic analyses were collected in 250 ml Nalgene bottles without chemical treatment. The bottles were rinsed with the collected water five times before being filled to avoid air bubbles. Noble gases were collected in 14 cm³ volume refrigerationgrade copper tubes with a diameter of 3/8 inches. The copper tube is installed on a metal support, and stainless-steel clamps crush the extremities to preserve the sample. The copper tube was connected to armored PVC tubes at the extremities. Sampled springs were mainly flowing resurgences, sometimes of difficult access and not often bubbling, making collecting water without any atmospheric contamination difficult. To prevent air contamination, samples were taken using a water displacement method (e.g., Poblete-Gonzales et al., 2025). It consists of installing a 3-way glass valve and a syringe at the downstream extremity of the copper tube and manually pumping and pouring out the water to create a continuous water displacement through the copper tube.

Around 10 times the system's volume is poured out to expel air, and a homogeneous water sample containing pristine gases is obtained.

Once at the laboratory, samples were analyzed for chemistry and isotopes at the Noble Gas Laboratory (GRAM), the Radiogenic and Non-Traditional Isotope Laboratory, the Light Stable Isotope Laboratory, and the Geochemistry of Environmental Contaminant Laboratory of the Geotop Research Center, and the *Laboratoire d'Analyses Environnementales* (LAE) of the Université du Québec à Montréal, Canada.

Inductively coupled plasma mass spectrometry measured the major cations and trace elements (Agilent 8900 ICP-MS QQQ). To minimize the contamination scale, all equipment in contact with the samples were firstly washed with a 10% nitric acid solution, then with Milli-Q water, and finally dried in ambient air under a laminar flow hood (AirClean 5000 Workstation). Digestion controls (blanks), chemicals (HNO₃, HCl), and instrumental issues (internal standards, calibration curves, instrumental drifts using certified metal solutions) were used to ensure highquality results. Three certified reference materials (CRMs) from the National Research Council of Canada (NRC): BCR-670 (duckweed), DOLT-5 (dogfish liver), and TILL-3 (O'Brien mine sediments) served as standards and were also subjected to the same digestion as the samples to assess recovery percentages.



Figure 7. Images of sampled geothermal springs in the DRC and Burundi. Katana, Lwiro and Nyangezi are around Bukavu city while Katogota, Runingu, Uvira are in Congolese Ruzizi basin and Ruhwa, Cibitoke, Ruhagarika are in the Burindian Ruzizi sides. Muyange and Muhweza are slightly distal eastern the rift and located Burundi /Bururi. Mugara, Kabezi and Pemba, Kichula are respectively on the eastern and western shore of Tanganyika Lake. Lac noir and lac verte are in North Kivu (volcano craters) close to the Kivu Lake.

The anions were measured by a Dionex aquion Thermo Scientific. Nine internal standards ranging from 0 to 100 mg/L were run for all anions. A completed analysis cycle involved a blank and nine standards analysis, followed by a consecutive analysis of the 10 samples, and then the cycle was repeated. Between the two sequences, a Certipur[®] multi-element reference was run to ensure the results are accurate.

The δ^2 H-H₂O analysis was performed on 200 ml pipetted in a 3 ml vial, closed with a septum cap and transferred to a 40°C heated rack. For δ^2 H a hydrophobic platinum catalyst (Hokko beads) was added. After 1 hour, air in the vials was replaced with CO₂ (for δ^{18} O) or H₂ (for δ^2 H) using the AquaPrep. Samples were left to equilibrate for 7 hours for δ^{18} O or 4 hours for δ^2 H. The equilibrated samples were analyzed with a Micromass model Isoprime isotope ratio mass spectrometer coupled to an AquaPrep system in dual inlet mode. Three internal standard waters (δ^{18} O=0.82±0.04 ‰, -14.40±0.04 ‰ & -25.73±0.03 ‰; δ^2 H=5.51±0.54 ‰, -102.29±0.44 ‰ & -184.94±0.79 ‰) were used to normalize the results on the VSMOW scale (VSMOW2-SLAP2). A 4th standard water (δ^{18} O=-7.22±0.03 ‰; δ^2 H=-52.82±0.93 ‰) was analyzed as an unknown to assess the exactness of the normalization. The overall analytical uncertainty (1 σ) is better than ±0.1 ‰ for δ^{18} O and ±2.0 ‰ for δ^2 H. These uncertainties are based on the propagation of uncertainties of the normalization of the internal reference materials and the samples but do not include the homogeneity nor the representativity of the sample. Results are given in delta units (δ) in ‰ vs VSMOW.

The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotopic composition was analyzed on a NU Instruments[®] Plasma 3 MC-ICP-MS. Classic Sr-resin (Eichrom, Lisle, IL, USA) ion chromatography (double-pass) was used to ensure the purification of the Sr from potential Rb isobaric interference. All the reagents were double distilled within class 100 enclosures in DST-1000 sub-boiling stills (Savillex) and were diluted with Milli-Q ultrapure water (Millipore Sigma). The measurements were processed on the Plasma 3 and an Aridus II dissolved the membrane (Teledyne CETAC technologies). "On-peak-zero" gas blank measurements were carried out to account for imperfect small residual washout and krypton interferences (coming from the plasma's argon gas supply; Praxair). The mass bias was corrected by normalizing to 86 Sr/ 88 Sr = 0.1194. The NBS987 Sr standard was measured during the analytical sessions and yielded an 87 Sr/ 86 Sr ratio of 0.71024 ± 0.00002.

For noble gas analyses, sealed copper tubes containing hot spring water were flushed into a pre-vacuumed glass headspace, and the extracted gas was trapped in a stainless steel 12.5 cc finger closed with a Swagelok below valve. The finger was then connected to the purification line. Extracted gases were purified of reactive gaseous species using two Ti-getters at 600°C for 15 min, followed by 10 min at ambient temperature, and one SAES ST-707 getter at 125°C for 15 min, followed by 10 min at ambient temperature. Gases were then adsorbed onto an Advanced Research System (ARS) cryogenic trap containing activated charcoal at 12K and released sequentially at 40K (He), 90K (Ne) and 220 K (Ar). Noble gases were measured on a multi-collection noble gas mass spectrometer Thermo[®] Helix-MC. The ³He was measured by ion counting on the axial Compact Discrete Dynode (CDD) detector. The ⁴He and other noble gas isotopes (Ne, Ar) were measured using the axial Faraday. Typical static blanks for the Helix and the purification line are not measurable for ³He on the CDD, while on the faraday, they are as follows: 1fA on ⁴He; 1fA on ²⁰Ne; 5 fA on ⁴⁰Ar. Signals were calibrated against a known aliquot of standard air. The ²⁰Ne was measured on the axial Faraday but the resolution is sufficient to measure it on the shoulder of 40 Ar⁺⁺. A test measuring ²⁰Ne on the high-resolution (L1) Faraday shows the same ²⁰Ne/²²Ne ratio measured on the axial Faraday within uncertainties, indicating that the shoulder plateau is unaffected by the ⁴⁰Ar⁺⁺. The CO₂ (mass 44) measured during standard does not produce resolvable interferences on mass 22. Typical standard reproducibility for ⁴He and ²²Ne contents was 2-5% (based on 1-month standard measurements). Errors on the ³He/⁴He ratios were about 2% at 1 σ . Abundances of ⁴He, ²⁰Ne, and ³⁶Ar are expressed as cm³STP*/g_{H2O} (*Standard Temperature and Pressure). Measured R/Ra ratios were corrected for the atmospheric component (Rc/Ra) by using the ⁴He/²⁰Ne ratio, based on the equation (Craig et al., 1978):

$$(Rc/Ra) = [(R/Ra)_{meas}-r]/(1-r)$$
(1)

$$r = ({}^{4}He/{}^{20}Ne)_{ASW} / {}^{4}He/{}^{20}Ne)_{meas}$$
 (2)

with $(R/Ra)_{meas}$ the measured helium isotopic ratio, $({}^{4}He/{}^{20}Ne)_{ASW}$ the ratio corresponding to Air Saturated Water at 21°C (Mean Annual Air Temperature or MAAT at Goma, RDC), and $({}^{4}He/{}^{20}Ne)_{meas}$ the measured ratio in the water sample.

2.4 Results

Sample locality name and siglum, geographical coordinates, physico-chemical parameters (T, conductivity, pH, etc.), and major cations and anions are reported in Table 1. In the Appendix, Table A1 reports the trace element concentrations. Table 2 reports the elemental and isotopic data of He, Ne, Ar, stable isotopes of water (δ^2 H, δ^{18} O), and strontium isotopic composition (87 Sr/ 86 Sr).

The water temperature ranges from 19.6° to 29°C for the White Nile source, Lac Vert and Lac Noir and between 32° to 67°C for thermal springs. The pH ranges from very acidic (3.1 for spring Ruhagarika) to alkaline (9.5 for Lac Vert). The value of 3.1 is very low, lower than that reported in the literature of 5 in the region (Tedesco et al., 2010), and it may derive from incorrect

manipulation during field measurement. The electric conductivity ranges from 10 μ S/cm to 3745 for the White Nile source and Cibitoke, respectively.

Figure 8 is the Piper diagram illustrating the major ion chemistry of sampled waters reported in Table 1 and allows for determining the chemical families. From the Piper diagram, the waters are of two main families: Ca-Mg-HCO₃ type (mainly springs in Buriri and South Kivu) and Na-K-HCO₃ in Tanganyika and Ruzizi (Fig. 8). This latter chemical composition seems to dominate the lake water of North Kivu (Fig. 8).

The δ^2 H and δ^{18} O values of the hot springs vary from -4.81‰ to -2.70‰ and -22.2‰ to -5.8‰ vs. V-SMOW, respectively, except for the spring Pemba (Pem-01; Table 2) sampled on the shores of the Lake Tanganyika. This latter sample shows much heavier values of +3.26‰ and +22.9‰ vs. V-SMOW in the range of those measured in surface lake water and caused by evaporation. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios (Table 2) range from 0.70326±0.00001 for lake water from Lac Vert to 0.77520±0.00001 for thermal spring Uvira (UV-01) in the Ruzizi region.

The ⁴He concentration varies from 2.0 x 10^{-8} to 6.21 x 10^{-4} cm³STP/g, the lowest values are recorded in lakes, and the highest are from sources in the Ruzizi basin (Table 2). The ³He/⁴He ratios normalized to the atmospheric ratio or R/Ra range from 0.058±0.002 to 1.304±0.04. The atmospheric ratios corrected of the atmospheric component or Rc/Ra range from 0.056±0.002 to 1.904±0.62. The ²⁰Ne concentrations range from 1.49 x 10^{-8} to 2.99 x 10^{-6} cm³STP/g while ³⁶Ar concentrations range from 1.31 x 10^{-7} to 1.48 x 10^{-5} cm³STP/g. The Ne isotopic ratios ²⁰Ne/²²Ne and ²¹Ne/²²Ne range from nearly atmospheric values (9.80 and 0.0290; Ozima and Podosek, 1983) to 11.43 and 0.0312. The Ar isotopic ratios ⁴⁰Ar/³⁶Ar and ³⁸Ar/³⁶Ar range from 288.1 to 320.8 and from 0.1845 to 0.1931 (Table 2). The neon isotopic variations are all controlled by mass-dependent fractionation of an air component (e.g., Marty, 1984). This is clearly shown in Fig. 9a where the ²⁰Ne/²²Ne is plotted vs the ²¹Ne/²²Ne ratios. This is the case for most of the measured argon except

for samples Kab-01, UV-01, and Kich-01, which show clearly a terrigenic Ar component (Fig. 9b). These anomalies will be discussed in the following section.



Figure 8. Piper diagram of the sampled waters. The North Kivu (crater lakes) group is composed of the Lac Vert, the Lac Noir, while the rifting lake group is the Kivu and Tanganyika lakes.

Finally, the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios range from 0.7036±0.0001 to 0.7752±0.0001 (Table 2). The lowest value has been measured in Lake Kivu and likely reflects the composition of local basalts from Nyiragongo (0.7045–0.7047) (e.g., Chakrabarti et al., 2009, Minissale et al., 2022) and their range recovers the Nyamulagira isotopic trend (0.7052–0.7059 eg., Minissale et al., 2022). The highest values are much higher than the local felsic magmatic rocks (e.g., Vollmer and Norry, 1983) and

indicate a very radiogenic Sr reservoir with values in the range of those measured in muds from the Kivu and Tanganyika region (Garzanti et al., 2013) and derived from weathering of Proterozoic basement granitoid, metasediments and gneiss (Garzanti et al., 2013).



Figure 9. **a**) ²⁰Ne/²²Ne vs. ²¹Ne/²²Ne ratios and **b**) ⁴⁰Ar/³⁶Ar vs. ³⁸Ar/³⁶Ar ratios. The dashed lines represent isotopic variations of atmospheric Ne and Ar caused by mass-dependent fractionation (MDF). Bururi is composed of the Muhweza and Muyange springs; North Kivu: Lac Vert and Lac Noir; Ruzizi: Ruhwa, Katogota, Runingu, Uvira, Cibitoke and Ruhagarika springs; South Kivu: Katana, Lwiro and Nyangezi springs; Tanganyika: Pemba, Kabezi, Mugara, and Kichula springs.

Code	Name	Region	Туре	X coord	Y coord	T° C	рН	C.E	Ca	Mg	Na	К	Cl	SO ₄	F	HCO ₃	Li	Sr
Kato-01	Katogota	Ruzisi	Spring	028°58'07"	02°48'33"S	63	7,05	3640	49,40	27,99	528,29	83,27	92,62	16,69	1,03	1642,57	1,979	0,982
Ru-01	Runingu	Ruzisi	Spring	029°09'46"	03°11'28"S	36,6	8,98	800	2,43	0,57	156,64	3,13	49,10	9,26	8,50	334,63	0,057	0,016
Cib-01	Cibitike	Ruzisi	Spring	029°05'37"	02°52'32"S	33,2	6,71	3745	140,35	168,00	384,06	178,27	8,79	0,05	0,96	2553,43	2,236	2,238
Uv-01	Uvira	Ruzisi	Spring	029°09'31"	03°20'12"S	66,5	6,92	1493	12,54	4,85	276,66	17,24	25,64	21,55	6,22	752,32	0,337	0,292
Rut-01	Ruhagarika	Ruzisi	Spring	029°10'06"	02°57'58"S	50	3,08	2965	18,23	8,94	505,23	30,20	27,89	61,71	2,36	1362,18	0,687	0,618
Ruhw-01	Ruhwa	Ruzisi	Spring	029°02'31"	02°43'57"S	67	6,84	2523	52,89	63,17	366,14	83,90	81,13	7,74	4,92	1431,60	0,878	1,564
Mug-01	Mugara	Tanganyika	Spring	029°31'23"	04°02'41"S	41,3	6,23	111	4,82	1,63	10,34	3,82	2,42	8,82	0,65	40,87	0,017	0,241
Kab-01	Kabezi	Tanganyika	Spring	029°20'43"	03°33'12"S	36	7,97	3386	3,80	4,31	886,36	9,11	13,28		0,44		0,016	0,480
Pem-01	Pemba	Tanganyika	Spring	029°09'01"	03°36'40"S	34	6,85	655	8,96	37,70	55,86	29,53	12,48	15,84	0,85	369,36	0,014	0,134
Kich-01	Kichula	Tanganyika	Spring	028°52'26"	04°07'58"S	40,2	7,4	673	16,39	1,15	126,41	7,85	45,29	192,49	4,53	80,97	0,046	1,002
Ny-01	Nyangezi	Sud Kivu	Spring	028°52'26"	02°39'59"S	45,9	6,85	295	12,02	2,81	56,98	7,42	19,45	49,28	1,84	117,45	0,031	0,139
/IHKa-01	Katana	Sud Kivu	Spring	028°50'27''	02°14'38"S	63	6,92	1875	68,22	56,47	204,80	63,44	19,78	9,53	1,43	1087,75	0,340	0,594
WKa-02	Lwiro	Sud Kivu	Spring	028°47'56"	02°14'46"S	39,5	6,4	1515	99,93	52,76	107,01	19,10	41,06	20,75	n.a.	786,01	0,220	0,462
Muy-01	Muyange	Bururi	Spring	029°46'27"	03°58'53"S	41	5,95	37	1,39	0,92	1,39	1,24	1,41	0,72	n.a.	11,15	0,001	0,006
Muw-01	Muhweza	Bururi	Spring	029°49'52"	03°57'09"S	37	6,4	66	4,11	3,33	0,58	1,13	0,66	5,93	0,31	23,88	0,001	0,009
Ln-01	Black Lake	Nord Kivu	Lake	029°08'33"	01°38'19"S	24,7	8,2	970	13,94	11,46	162,19	65,52	10,56	2,05	8,36	612,00	0,004	0,402
Lv-01	Lake vert	Nord Kivu	Lake	029°08'15"	01°36'46"S	25,5	9,52	520	4,12	2,76	83,57	40,36	18,30	3,37	6,94	275,45	0,003	0,191
Lk-01	Kivu Lake	Nord Kivu	Lake	029°11'20"	01°43'36"S	25,1	8,1	1000	8,34	67,79	89,74	71,40	22,72	14,62	2,64	657,77	0,009	0,205
Lt-01	Tanganyika	Tanganyika	Lake	029°11'47"	03°30'13"S	28	9	700	3,56	36,67	53,61	29,78	25,61	3,97	1,62	334,67	0,025	0,108
Nil-01	Nil	Bururi	Source	029°50'22"	03°54'47"S	19,6	5,05	10	0,20	0,08	0,30	0,05	0,78	0,32	n.a.	0,12	0,001	0,003

Tableau 1 : Sample location, physical parameters and dissolved ions (in mg/L) in thermal springs, cold springs and lake water.

Tableau 2: Noble gas elemental and isotopic composition, stable isotopes of water (δ^2 H, δ^{18} O) and Sr (87 Sr/ 86 Sr).

Code	⁴ He	±	²⁰ Ne	±	³⁶ Ar	±	R/Ra	±	⁴ He/ ²⁰ Ne	±	Rc/Ra	±	²⁰ Ne/ ²² Ne	±	²¹ Ne/ ²² Ne	±	40Ar/36Ar	+ ±	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar	±	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	±	$\delta^2 H, \%$	±	δ ¹⁸ O, ‰	±
		c	m ³ STP/g _H	20																				VSM	IOW	
Kato-01	1.34E-06	2.68E-08	2.25E-06	8.99E-08	6.01E-06	2.40E-07	0.605	0.011	0.60	0.044	0.320	0.006	10.78	0.01	0.0303	0.0001	292.3	0.9	0.1883	0.0020	0.74901	0.00001	-13.08	1.00	-3.46	0.10
Kato-02	2.50E-06	2.68E-08	5.48E-08	8.99E-08	2.66E-07	2.40E-07	0.298	0.007	45.62	0.044	0.294	0.007	10.98	0.02	0.0287	0.0014	294.0	0.5	0.1887	0.0015	5 -	-	-	-	-	-
Ru-01	3.52E-04	7.04E-06	2.99E-06	1.20E-07	1.48E-05	5.94E-07	0.058	0.002	117.79	4.732	0.056	0.002	11.17	0.01	0.0312	0.0001	300.2	0.6	0.1898	0.0013	0.75392	0.00001	-19.05	1.00	-4.64	0.10
Ru-02	6.21E-04	1.24E-05	5.52E-07	2.21E-08	4.74E-06	1.90E-07	0.074	0.003	1126.13	45.07	0.074	0.003	11.43	0.01	0.0312	0.0004	299.1	0.6	0.1885	0.0016	5 -	-	-	-	-	-
Cib-01	4.54E-08	9.08E-10	1.07E-07	4.27E-09	2.90E-07	1.16E-08	1.212	0.051	0.43	0.037	1.513	0.064	10.4	0.01	0.0296	0.0002	292.0	0.6	0.1898	0.0014	0.75469	0.00001	-5.17	1.00	-2.96	0.10
Cib-02	4.48E-08	8.97E-10	1.83E-07	7.32E-09	3.12E-07	1.25E-08	1.06	0.03	0.25	0.03			10.15	0.01	0.0295	0.0001	291.6	0.8	0.1845	0.0019) -	-	-	-	-	-
Uv-01	6.71E-05	1.34E-06	1.49E-08	5.98E-10	2.83E-07	1.13E-08	0.087	0.004	4485.75	179.5	0.087	0.004	11.14	0.03	0.0299	0.0012	307.1	1.1	0.1862	0.0021	0.77520	0.00001	-22.16	1.00	-4.81	0.10
Rut-01	3.28E-06	6.55E-08	7.73E-08	3.09E-09	4.56E-07	1.82E-08	0.293	0.007	42.39	1.715	0.289	0.006	11.18	0.01	0.0309	0.0002	297.0	0.6	0.1869	0.0016	6 0.76510	0.00001	-9.59	1.00	-2.75	0.10
Ruhw-01	3.47E-08	6.95E-10	3.85E-08	1.54E-09	1.31E-07	5.22E-09	1.304	0.041	0.36	0.034	1.987	0.062	10.62	0.01	0.0299	0.0002	288.1	0.5	0.1875	0.0011	0.75058	0.00001	-8.76	1.00	-3.20	0.10
Mug-01	8.70E-07	1.74E-08	1.18E-07	4.73E-09	8.55E-07	3.42E-08	0.099	0.004	7.36	0.314	0.068	0.003	10.86	0.01	0.0306	0.0001	293.7	0.7	0.1883	0.0017	0.72521	0.00001	-8.09	1.00	-2.70	0.10
Kab-01	1.18E-04	2.36E-06	3.63E-07	1.45E-08	1.68E-06	6.73E-08	0.3	0.009	325.97	13.06	0.299	0.009	11.19	0.01	0.0311	0.0002	320.8	0.6	0.1884	0.0014	0.75403	0.00001	-10.35	1.00	-2.69	0.10
Pem-01	9.86E-07	1.97E-08	5.78E-08	2.31E-09	4.99E-07	2.00E-08	1.089	0.024	17.07	0.703	1.090	0.024	11.24	0.01	0.0311	0.0002	291.1	0.9	0.1864	0.0020	0.71558	0.00002	22.92	1.00	3.26	0.10
Kich-01	1.84E-04	3.67E-06	2.40E-07	9.61E-09	1.31E-06	5.22E-08	0.202	0.008	764.90	30.62	0.202	0.008	11.04	0.01	0.0309	0.0001	304.4	0.9	0.1865	0.0018	0.70924	0.00000	-16.27	1.00	-3.97	0.10
Ny-01	4.57E-05	9.14E-07	5.22E-07	2.09E-08	1.90E-06	7.62E-08	0.152	0.005	87.44	3.518	0.150	0.005	10.88	0.01	0.0306	0.0001	293.0	0.8	0.1875	0.0023	0.74160	0.00001	-10.11	1.00	-3.53	0.10
MHKa-01	7.61E-08	1.52E-09	3.65E-08	1.46E-09	1.56E-07	6.26E-09	0.769	0.031	2.09	0.103	0.738	0.030	10.95	0.01	0.0304	0.0006	289.0	0.9	0.1865	0.0017	0.73107	0.00001	-11.76	1.00	-3.57	0.10
LWKa-02	5.05E-07	1.01E-08	1.88E-07	7.53E-09	7.26E-07	2.90E-08	0.518	0.016	2.68	0.127	0.468	0.014	11.16	0.01	0.0309	0.0001	289.7	0.7	0.1873	0.0016	6 0.72111	0.00001	-10.23	1.00	-3.14	0.10
Muy-01																					0.77173	0.00001	-10.99	1.00	-3.29	0.10
Muw-01	5.94E-07	1.19E-08	1.62E-07	6.48E-09	1.18E-06	4.71E-08	0.122	0.005	3.67	0.167	0.057	0.002	9.47	0.02	0.0290	0.0001	299.8	0.8	0.1931	0.0017	0.76964	0.00001	-16.05	1.00	-3.81	0.10
Ln-01	4.34E-08	8.67E-10	3.15E-07	1.26E-08	-	-	0.935	0.032	0.14	0.026	1.080	0.037	9.99	0.01	0.0293	0.0001	-	-	-	-	0.70469	0.00000	13.74	1.00	2.21	0.10
Lv-01	2.80E-08	5.59E-10	2.00E-07	7.98E-09	-	-	1.045	0.03	0.14	0.026	0.942	0.027	9.76	0.01	0.0290	0.0002	-	-	-	-	0.70362	0.00002	26.98	1.00	4.62	0.10
Lk-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.70605	0.00000	23.20	1.00	2.96	0.10
Lt-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		0.71537	0.00001	21.44	1.00	3.16	0.10
Nil-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.72694	0.00001	-15.13	1.00	-3.79	0.10

2.5 Discussion

2.5.1 Chemical composition of water

The chemical types of water identified through the Piper diagram (Fig. 3) are Ca-Mg-HCO₃ and Na+K-HCO₃ types. The first is typical of water having little interaction with silicates (e.g., Cloutier et al., 2010), while the second could indicate more intense interactions with local rocks, where Ca²⁺ is exchanged with Na⁺ (Cloutier et al., 2010). However, North Kivu lakes and Tanganyika Lake show the same chemistry, possibly indicating that the enrichment of Na and K is related to the volcanic lithologies of the area (e.g., Chakrabarti et al., 2009) rather than an indication of intense water-rock interaction.



Figure 10. Ternary plot Cl - SO₄ - HCO₃ (Giggenbach and Goguel, 1989) of the sampled spring waters.

The ternary diagram of Giggenbach and Goguel (1989) (Fig. 10) gives indications on the potential contribution of magmatic fluids to the sampled water. The Cl–SO₄–HCO₃ plot is used to distinguish the thermal waters based on their principal anions; most samples lie on the peripheral waters field (Fig. 10), which is closer to the bicarbonate (HCO₃) endmember. These thermal waters are influenced by surface waters, usually enriched in this anion. Only waters from Kichula spring (Kich-01) are influenced by volcanic fluids and/or steam, and possibly the Nyangezi thermal spring, which will be discussed later.

2.5.2 Stable isotopic composition of water

Figure 10 reports the stable isotopic composition (δ^2 H and δ^{18} O) measured in water. Thermal spring water, the source of the White Nile, and lakes Tanganyika, Kivu, Lac Vert, and Lac Noir are reported. The local meteoric water line (Virunga Local Meteoric Water Line or VLMW) is taken from Balagizi et al. (2018). All thermal springs and the White Nile except the Pemba sample (Pem-01; Table 1) fall on the VLMW or are slightly shifted on the right.

The δ^2 H and δ^{18} O values measured in the Pemba Spring are very high, like those measured in the African Rift lakes, where the heavy isotopic composition is caused by surface evaporation of water (Jasechko et al., 2013; Balagizi et al., 2018). Indeed, during sampling, the road where the Pem-01 source is located was recently flooded by Tanganyika Lake, and thus this sample can be considered contaminated by the lake water. The δ^2 H and δ^{18} O values measured in lake waters fall within those expected for the waters from the lakes located in the western branch of the rift (Lake Albert, Edwards, Kivu, Tanganyka and Malawi; data collected by (Jasechko et al. (2013) and Balagizi et al. (2018). The thermal springs show low δ^2 H and δ^{18} O values, which are typical of rainwater precipitated during the wet period in the Virunga and Kivu area (δ^2 H from 0 to -20 ‰ and δ^{18} O from -1 to – 5 ‰; Balagizi et al., 2018). The right shift of the thermal spring stable isotopic composition compared to the Virunga local meteoric water could indicate weak water-rock interactions of waters with local silicate rocks (Craig, 1963) or related to local variations in the regime of precipitations. Indeed, all waters but Pemba and the lake's ones fall within the Virunga and the Central Africa water meteoric line (CAWML) as reported by Balagizi et al. (2018) and corresponding to precipitations in Cameroon, Central African Republic and RDC (Fig. 11).



Figure 11. The δ^2 H vs δ^{18} O plot for thermal spring, White Nile source and Kivu, Tanganyika, Lac Noir and Lac Vert Lake waters (this study). Small gray squares are literature data for WBERAS lakes Albert, Edwards, Kivu, Tanganyika and Malawi (Jasechko et al., 2013; Balagizi et al., 2018) while grey dots are local rainfall from Balagizi et al. (2018). The Virunga Meteoric Water Line (VMWL) and the Central Africa Meteoric Water Line (CAMWL) are also calculated from Balagizi et al. (2018) data.

2.5.3 Noble gas and Sr geochemistry: fluid and heat sources

Figure 11 shows Craig's plot ⁴He/²⁰Ne vs the R/Ra of the sampled waters. Together with data from this study, we reported data from Tedesco et al. (2010) measured in springs and fumaroles from the Nyiragongo volcano summit and from springs located on the north shore of Lake Kivu, together with springs on the eastern, western and southern shores of Lake Kivu and a few in the northern Virunga volcanic field. Helium isotopic ratios measured in recent fissures within the town of Goma (RDC) and Gisenyi (Rwanda) and reports ranging from 0.47 to 0.77 Ra (Boudoire et al., 2022) were not reported in Fig. 12 because of a lack of ²⁰Ne data. In the plot, except for the data from the Nyiragongo summit (red diamonds) and distal areas (black diamonds) (Tedesco et al., 2010), we did not apply a color scheme for the other regions identified by Tedesco et al. (2010) for the sake of clarity. Data from this study (colored dots) are reported following the same color schema as in Fig. 11.

In Figure 11, we reported the endmembers of the MORB-type Depleted Mantle (labelled DMM with R/Ra of 8 and ⁴He/²⁰Ne of 1000; Allègre et al., 1995; Sano and Wakita, 1985); the crust (with R/Ra of 0.02 and ⁴He/²⁰Ne of 1000; Ballentine and Burnard, 2002; Sano and Wakita, 1985); and the atmospheric component dissolved at the recharge of the meteoric water (ASW or Air Saturated Water). The R/Ra value of the ASW endmember is assumed to be slightly fractionated air (0.983; Benson and Krause, 1980) and a ⁴He/²⁰Ne of 0.269 calculated at the MAAT (Mean Annual Air Temperature) of 21°C using noble gas solubility data from Smith S.P and Kennedy B.M (1983). Gray lines indicate the mixing line between ASW, and a mantle component diluted progressively by crustal helium.



Figure 12. The ⁴He/²⁰Ne ratio vs R/Ra of the sampled spring and lake waters. Data from this study and Tedesco et al. (2010). The diamond filled with red is the fumarole of Nyiragongo, the whitish one is the Mazuku, the black one is a thermal spring.

The Craig's plot can be used to determine precisely the proportions of helium from the

three endmembers by using the following equations (Pinti et al., 2019) modified from Sano and

Marty (1995):

$$\left(\frac{R}{Ra}\right)_{obs} = \left(\frac{R}{Ra}\right)_{mtl} \cdot M + \left(\frac{R}{Ra}\right)_{crust} \cdot C + \left(\frac{R}{Ra}\right)_{ASW} \cdot A$$
(3)

$$\frac{1}{\begin{pmatrix}\frac{4}{20}\\Re\end{pmatrix}}_{obs}} = \frac{M}{\begin{pmatrix}\frac{4}{1e}\\20\\Ne\end{pmatrix}}_{mtl}} + \frac{C}{\begin{pmatrix}\frac{4}{1e}\\20\\Ne\end{pmatrix}}_{crust}} + \frac{A}{\begin{pmatrix}\frac{4}{1e}\\20\\Ne\end{pmatrix}}_{ASW}}$$
(4)

$$M+C+A=1$$
(5)

Where the suffix "obs" denotes the measured values and "mtl" denotes the mantle endmember labeled "DMM" in Fig. 7. Using previously reported R/Ra and ${}^{4}\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ endmember values, we

calculated for each sample water the relative proportions of mantle, crustal and atmospheric (ASW) helium (Table 3). It appears that thermal springs from the southern areas of Kivu down to the Tanganyika contain a maximum mantle helium proportion of less than 8% measured in sample CIB-01 (Cibitoke) and MHKa-01 (Katana). Pemba, which shows a stable isotopic composition of lake water (Fig. 11), shows the highest proportion of mantle helium of 13.1% (Table 2). To reconcile these contrasting results, we must assume that the gas phase containing mantle helium is decoupled from the water flow, which is mainly sourced by lake water from the near Tanganyika shore.

Sample	% Mantle	% Crust	% ASW				
Katogota	1.8	52.47	45.73				
Runingu	0.45	99.34	0.21				
Cibitoke	7.21	28.72	64.07				
Uvira	0.84	99.18	0.02				
Ruhagarika	3.35	96.04	0.6				
Ruhwa	6.97	17.42	75.62				
Mugara	0.55	95.77	3.68				
Kabezi	3.5	96.44	0.06				
Pemba	13.21	85.22	1.57				
Kichula	2.28	97.71	0.008				
Nyangezi	1.62	98.1	0.28				
Katana	7.81	79.13	13.01				
Lwiro	5.01	84.82	10.16				
Muhweza	0.38	92.2	7.42				
Lac Noir	-	-	100				
Lac Vert	-	-	100				

Tableau 3 : Proportions of helium from the three potential sources: air (ASW), mantle, and crust.

The small amount of mantle helium observed in sampled thermal waters could be a fossil one exchanged with Cenozoic (21 to 2.6 Ma old) volcanic rocks (Pouclet et al., 2016) (magma aging; e.g., Kennedy and van Soest, 2006; Méjean et al., 2020). Older intrusions are of Neoproterozoic ages (Pouclet et al., 2016), and the mantle helium has likely been completely diluted by radiogenic ⁴He beyond recognition (e.g., Torgersen et al., 1995).

Pemba spring, which shows the highest proportion of mantle helium (13%, Table 3) and Kichula, which seem contaminated by steam-heated waters (Fig. 11) are located along the northwestern shore of Lake Tanganyika, where magmatic intrusions at depth have been suggested to be located (see Fig. 6).

The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio measured in geothermal fluids is often related to the local lithologies where Sr is acquired during water-rock interactions (e.g., Notsu et al., 1991; Millot et al., 2012; Pinti et al., 2022). The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio plotted vs the Rc/Ra (Fig. 13a), i.e., the ³He/⁴He ratio corrected for the atmospheric contribution, shows that He and Sr in sampled thermal waters are a mixture between a crustal component containing radiogenic ⁴He and ⁸⁷Sr, and a magmatic one showing more primitive ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios and high Rc/Ra values. The first endmember has been identified in metasediments and granite-gneiss rocks of the African basement. The endmember has been labeled "Congo muds" because, around Kivu, the weathering of Precambrian basement lithologies produced alterities with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios as high as 0.8 (Garzanti et al., 2013). To this endmember, a Rc/Ra value of 0.02, typical of the continental crust, was assigned (Ballentine and Burnard, 2002). The second endmember consists of mafic and felsic rocks from the Nyiragongo-Virunga volcanic system (labeled VVP in Fig. 13a), which shows an average ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr of 0.7405 and to which a Rc/Ra value of 8 was assigned (Chakrabarti et al., 2009; Tedesco et al., 2010). Several hypothetical mixing hyperbolas have been traced between the two end members to fit all data.

In Figure. 13b, the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio is plotted against the ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratio. It is possible to observe that the ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratio increases by increasing the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio for most of the samples (Fig. 13b). This suggests the presence of radiogenic ⁴⁰Ar* from decay of ⁴⁰K in K-bearing minerals, with a possible exception for sample Kich-01, where the anomaly in ⁴⁰Ar* is associated with a magmatic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio (Fig. 13b).

The presence of radiogenic ⁴⁰Ar* is rarely measured in geothermal fluids (e.g., Pinti et al., 2013; Pinti et al., 2021), because atmospheric argon dilutes any terrigenic Ar signal rapidly. However, its presence can give helpful information on the temperature of the reservoir where fluids circulated at depth. Indeed, argon is mainly retained in minerals, with closure temperatures that range from 230°C (for feldspars) to 300°C for biotite (Snee, 2002). Its presence in the sampled waters indicates that fluids circulate sufficiently deep in the basin to accumulate radiogenic argon leaking from K-bearing minerals (e.g., Ballentine et al., 1994). Assuming a geothermal gradient of 51 to 70°C/km as calculated for the area beneath Kivu Lake (Macgregor, 2020), it means that the hydrothermal systems related to the sampled springs could reach a depth of 3-4 km. Geothermometry, based on the chemistry of water, may help confirm this hypothesis.



Figure 13. a) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios vs ³He/⁴He ratios corrected of the atmospheric component or Rc/Ra for the sampled spring and lake waters. Crustal endmember labeled "Congo Muds" and MORB-type Depleted Mantle labeled DMM; b) ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios vs ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios for sampled springs.

2.5.4. Maturity of waters and geothermometry

Reservoir temperatures at depth are usually estimated based on the chemistry of discharged thermal fluids, assuming the attainment of chemical equilibrium among cations. This can be verified by using the diagram of Giggenbach (1988), which models the relative Na, K, Mg, and Ca contents of thermal waters in complete equilibrium with a thermodynamically stable mineral system (Fig. 14). From Fig. 14 the sampled waters are not in equilibrium with their host rocks, except Kabezi, that shows a partial equilibration. Thus, the calculation of reservoir temperatures will not be accurate but only qualitative (Romano and Liotta, 2020). On the same diagram, the data should plot along straight lines intersecting the complete equilibration line at specific points, which corresponds to the attained equilibrium temperature between the waters and the mineral assemblage. For the sampled waters, the Na-K-Mg geothermometer suggests temperatures from 80 to 340°C.



Figure 14. The Na-K-Mg diagram of Giggenbach (1998), which illustrates the degree of maturity of waters, represents the equilibrium between the dissolved Na-K-Mg in water and a mineral system.

Figure 15 reports the estimated reservoir temperatures for the sampled springs based on the Na and K chemistry of water, following the geothermometric equations of Fournier (1979) and Giggenbach (1988) as follows, respectively:

$$T(^{\circ}) = \frac{1217}{\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 1.483} - 273,15 \tag{6}$$

$$T(^{\circ}) = \frac{1390}{(\log\left(\frac{Na}{K}\right) + 1.75)} - 273,15$$
(7)

Figure 15 allows the identification of five groups, based on the estimated temperatures: *(i)* <120°C respectively Kabezi and Runingu, *(ii)* 170 to 190°C Ruhagarika, Uvira and Kichula, *(iii)*

220 to 270°C with Katogota, Nyangezi and Lwiro, *(iv)* 300 to 360°C Mugara, Katana, Ruhwa and *(v)* 380 to 410°C with Cibitoke and Pemba. The Bururi geothermal group (Muhweza and Muyange) in Burundi lies outside Fournier and Giggenbach's Na/K geothermometers because the amount of K and Na is minimal, indicating that other geothermometers should be applied to obtain reliable reservoir temperatures for these spring waters.

There is no direct relation between springs showing little detectable anomalies in terrigenic ⁴⁰Ar* (Figs. 13) and the estimated reservoir temperatures (Fig. 15). Yet, the possibility that these waters have circulated deep in the reservoir acquiring radiogenic argon and Sr isotopic signatures of the African basement are supported by the high estimated temperatures.



Figure 15. Estimation of the reservoir temperatures using Fournier (1979) and Giggenbach (1988 geothermometers applied to the analyzed water sample

2.5.5. Spatial distribution of helium and relationship with the tectonics of WBEARS

Geothermal manifestations of the Kivu rift are fumarolic (in the volcano areas) and hydrothermal in non-volcanic fields. It is well known that hot springs and associated travertines can be linked to active faults and that earthquakes can influence the hydrothermal regime (Delvaux et al., 2017; Caracausi et al., 2022; Martinelli et al., 2023; Cardoso et al., 2025). Figure 14a shows the spatial distribution of the epicenters of earthquakes between the Virunga Volcanic province and the Tanganyika Lake, the size of the dot representing the depth of the hypocenter. Figure 16b shows the atmospheric-corrected ³He/⁴He ratios (Rc/Ra) vs the southward distance from the Nyiragongo summit, where the most pristine helium mantle signatures have been recorded by Tedesco et al. (2010). The dot size represents the number of earthquakes recorded in this area since 1960 taken from the USGS earthquake catalog (https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/search/).

The Rc/Ra Vs the distance distribution identified three groups: (a) 9-5: Ra through fumaroles of the Nyiragongo flanks, (b) 5-1Ra: around Lake Kivu and in the Cibitoke district (Ruhwa, Cibitoke springs), (c) 1- 0.056 Ra: geothermal springs of this group are located at least 90 Km away of the Nyragongo crater. The helium isotopic ratio signature shows that helium is a mantle in origin from the summit until the southwestern shoreline of Lake Kivu and becomes crustal in origin from the south of the Lake until the northern shoreline of Tanganyika including the Bururi thermal group. Therefore, the north side of the Kivu Rift is a mantle in origin controlled by volcanoes. At the same time, the southern is a crustal origin controlled by tectonics in a non-volcanic faulted area. The seismicity is highly concentrated in Lake Kivu, while the volcano summit is moderate, and the lower seismic vents are on the southern side. This means that present seismicity does not directly play a role in feeding the southern Kivu-Tanganyika hydrothermal systems ("seismic pumping" e.g., Sibson et al., 1975) but rather likely keeps the faults open, facilitating fluid migration to the surface.



Figure 16. a) Geographical distribution of earthquake epicenters in the studied area since the last century, the thick red dashed line represents the transects reported in fig. 16b; b) distribution of the atmospheric-corrected helium ratios (Rc/Ra) as a function of the seismic frequency (number of earthquakes per century and the distance from the northern volcanic area of Nyiragongo.

2.6 Conclusions

This study is the first complete geochemical investigation of thermal springs located south of the volcanic area of Virunga-Nyiragongo, between the southern shore of Kivu Lake and the north sector of the Tanganyika Lake in RDC and Burundi. Noble gas He, Ne, and Ar isotopes together with Sr isotopes, stable isotopes of water, and water chemistry have been pivotal to understand the origin of the heat in this central area of the western branch of the East African Rift System. The source of fluids and origin of heat are essential to evaluate the geothermal potentials occurring in the area and the possible future use in a decarbonated world.

The results show that moving south of the volcanic area of Nyiragongo to the southern shore of Lake Kivu, the thermal waters contain little helium of mantle origin (less than 13% in volume), and most gases are of crustal origin. The relationship between the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios and the helium and argon isotopic ratios suggests that these fluids have reached considerable depths to interact with Precambrian African basement rocks and likely reached temperatures up to 200-300°C, corresponding to the closure temperature of argon for most silicate minerals. This seems confirmed by reservoir temperature estimation based on Na-K-Mg geothermometers. Most of the sampled springs are along faults bordering the WBEARS. They may have acted as preferential pathways to allow waters, which are mainly meteoric in origin, to circulate deep in the crust, acquiring little mantle helium and heat. If the reservoir temperatures are confirmed, a geothermal potential exists south of Kivu Lake. Yet, the lateral extent of these hydrothermal systems is yet evaluated and could be restricted to the most permeable areas around faults, limiting the future use of these waters for geothermal purposes.

2.7 Acknowledgements

We warmly thank Mr. Oswald Ndagije for his help during sampling and Camila Paz Poblete Gonzalez (Un. Concéption, Chile) and Isabel Martinez (UNAM, Mexico) for discussions. We thank the steering committees of geothermal energy in Congo and Burundi for their collaborative implication in planning the field works. This research project has been supported financially by the NSERC Discovery Grant (RGPIN-2015-05378) to DLP and an exemption scholarship from the Embassy of the Democratic Republic of Congo in Canada to WKK. We acknowledge Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT - Grant 2018RS-203300) to Geotop.

Chapitre III : DISCUSSION

Ce chapitre reprend l'interprétation des certaines données à la lumière des résultats des éléments majeurs qui ne sont ressortis dans l'article (Chapitre II).

3.1 La chimie des eaux

Un système géothermique est composé d'une source de chaleur et un vecteur, soit un fluide aqueux qui transfère la chaleur vers la surface. Le fluide aqueux peut résulter de la cristallisation d'un magma ou seulement de l'eau météorique de surface (Nicholson, 1993). Les systèmes géothermiques dans le KTR sont composés d'un mélange d'eau et gaz, portés à haute température. Sa recharge est faite à la surface généralement par des eaux météoriques et dans certains cas des eaux des rivières et des lacs qui atteignent des grandes profondeurs par l'effet d'un courant convectif, et transportent des éléments chimiques qu'elles lessivent des roches réservoirs qui précipitent quand les conditions thermodynamiques le permettant.

Nous présentons une analyse de huit éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K, Cl, F, SO₄, HCO₃) et de nombreux éléments traces (Sr, Fe, Mn, Ba, Li, Cu, Pb, Cr, Co, Sc, Ti, Zn, As, V, Cd, Eu, La, Nd, U, Tl, ...), des gaz nobles (He, Ne, Ar) des échantillons des sources froides (lacs, sources) et celle thermales du rift Kivu et Tanganyika. Les cations et anions majeurs ont été utilisés dans la compréhension et classement des sources analysées selon différents cas, diagramme de Piper (*Fig.* 8), diagramme de Harker (Fig.18), Schoeler (*Fig. 19*), Stiff (*Fig. 17*) ont permis d'apprécier les tendances inter éléments dans les systèmes géothermaux.

Le diagramme de Stiff (*Fig. 17*) est l'un des meilleures vues comparatives utilisées en hydrogéologie pour identifier la nature et évolution des eaux souterraines, qu'ils circulent dans des aquifères ou dans des réservoirs géothermiques. Il renseigne sur le taux d'altération et de mélange des eaux. Avant l'usage du diagramme de Piper, le diagramme de Stiff donne une première vue

sur le classement en tenant compte des anions. Selon les concentrations de certains ions, la minéralogie des roches réservoirs et/ou celles lessivées pendant la migration vers la surface a été déterminée, c'est le cas des corrélations avec le strontium pour les échanges eau-roche.



Figure 17. Identification des types d'eaux et suivi des processus géochimiques des sources thermales et froides du rift Kivu. a) toutes les eaux analysées, b) zoom des eaux moins minéralisées.

Le Cl⁻ des eaux souterraines est issu de la dissolution de roches salines (Dotsika et al., 2006), il est conservatif dans les systèmes géothermaux même à des températures élevées sans être affecté par les interactions eau-roche (Michard, 1990) ce qui lui confère une utilité dans le traçage de l'histoire des eaux et d'autres substances dans le système géothermal.

Les corrélations positives Cl⁻/Na⁺ dans toutes les sources géothermales (Fig. 18) reflètent une altération des minéraux silicatés, la dominance du sodium sur le potassium dans cette analyse reporte une grande quantité d'albite par rapport à l'orthose.

Le rapport Cl⁻/Ca²⁺ élevé justifie une dissolution des carbonates des dépôts sédimentaires (Liu et al., 2023a) comme dans le case des sources de Katana et de Lwiro, expliqué par la décarbonatation des basaltes alors qu'à Cibitoke et Ruhwa serait un lessivage de couches carbonatée du bassin sédimentaire et moins la réaction eau-roche profonde. Le cas de Pemba reste au présent non expliqué. Le rapport Cl⁻/HCO₃⁻ a la même signature comme Cl⁻/Ca²⁺ par la simple raison que le bicarbonate est influencé par la décarbonatation.



Figure 18. Relations entre la concentration de certains ions majeurs dans les échantillons d'eau. Le losange blanc est le Nil blanc, les carrés sont des lacs (jaunâtre : rifting, noir : lac noir, vert : lac vert). Les cercles remplis sont des sources géothermiques (bleu : dans le nord du Tanganyika, vert : bassin de Ruzizi, rougeâtre : au Sud-Kivu).

Un rapport Cl⁻/HCO₃⁻ élevé dans l'eau géothermale reflète une courte trajectoire et une circulation rapide de l'eau tandis qu'un faible rapport renseigne d'un écoulement sur un long trajet sous la terre (Liu et al., 2023b) c'est le cas pour des sources thermales analysées dont Muyange, Muhweza, Mugara et Lwiro. De manière générale, les eaux analysées ont un temps de séjours estimé entre 250 à 70 ka (Tableau 3).

Bien que la contribution des fluides magmatiques soit reconnues dans les réservoirs dont les manifestations ont été échantillonnées à la surface, les anions Cl - SO₄ - HCO₃ (Fig. 10) complétés par le diagramme Na-K-Mg (Fig. 14), les eaux immatures approchent moins l'auréole de la chambre magmatique, seul la source de Kichula (Kich 01) prouve clairement du magmatisme comme déjà suggéré par les isotopes Sr vs. Ar (Fig. 13b). Ce magmatisme serait affiliée à l'extension de la chambre de la sous province volcanique de Kamitunga-Mwenga dont Walemba (2001) soupçonne à Makobola non loin de la source thermale de Pemba.

Le haut teneur en SO₄ de certaines sources est lié non aux émissions magmatiques plutôt à la minéralogie, sulfate (gypse ou anhydrite) dans le bassin sédimentaire ou oxydation de la pyrite des filons régionaux.

La concentration élevée du chlore des sources thermales de Muyange, Runingu, Mugara et Nyangezi serait anthropique étant les plus fréquentés comme bains publiques. La trace des produits industriels est non négligeable et probablement la source de cette concentration élevée.

Les perspectives pour la compréhension des sources du lithium dans les systèmes géothermiques sont grossièrement classées en deux groupes (Cao et al., 2025):

 (i) Le lithium préconcentré des roches lithinifères est lessivé par une réaction avec de l'eau à haute température (Campbell, 2009), (ii) Dans un processus de fusion partielle, en raison de son incompatibilité, le lithium s'accumule dans la fonte résiduelle, lui conférant des propriétés d'appartenir aux phénomènes tardifs dont dans les systèmes géothermiques.

Les pegmatites du Kivu contiennent, en plus de l'étain, une association poly métallifère (W, Nb, Ta, Li, Be, TR, Th). Dans certaines mines stannifères autour de Hango, le minerais de Mn est la ressource exploitée comme 2^e cible.

Le Li, Ba sont les métaux de première composition des eaux thermales analysées (Fig. 20) cette haute concentration des lithophiles révèle un probable lessivage des granitoïdes (granite, pegmatite). Le Mn est aussi dominant dans les échantillons. Des études sur les granites du Massif central et certaines régions Camerounaises et Madagaches ont montrent que l'altération des minéraux accessoires libèrent du manganèse (Tardy 1993) des eaux thermales issues des socles et massifs granitiques ont entre 0,01-1mg/L (Edmunds et Smedley, 2000, Moritiz et Franke, 1992). Le Li⁺ et Cl⁻ sont des éléments conservateurs dans le système hydrothermal et sont utilisés pour retracer la source des eaux géothermiques (Cao et al., 2023).



Figure 19. Diagramme de Schoeller des éléments majeurs dans les échantillons d'eau des rifts du Kivu et du Tanganyika



71

Figure 20. Diagramme de Schoeller des éléments traces dans les échantillons d'eau des rifts du Kivu et du Tanganyika.

Le lithium des résurgences géothermales provient de l'altération des roches leucogranite où par K⁺ par Li⁺ se substituent dans tous les minéraux blancs comme le mica et du feldspath (Cao et al.,2025) et du lessivage du sol riche particulièrement en argiles lithinifères (Lv et al., 2024). Les rapports isotopiques, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs ³He/⁴He (Fig. 21) ont prouvé une origine crustale, le lessivage des roches à minéraux lithinifères est justifié par la concentration du Li des eaux thermales échantillonnées. Il y aurait autant une relation positive entre Mg et le Li, par ordre décroissant d'enrichissement, Cibitoke, Katogota, Ruhwa, Ruhagarika tous enrichies en Mg²⁺ (Tableau 1, Fig. 19).

La source et le processus d'enrichissement du Li dans les eaux thermales du rift Kivu est :

(i) La réaction eau-roche cristalline riche en Li à des grandes profondeurs,

(ii) La tectonique active avec des failles profondes facilitant les circulations profondes, lessivages et remontée des fluides avec du lithium dissout.

Les eaux géothermiques des régions non-volcaniques, tel au Sud du lac Kivu, sont essentiellement formées par la circulation en profondeur des eaux d'infiltration et leur composition minérale résulte

71
principalement des interactions avec les roches réservoirs. Liu et al. (2023a) soutiennent que les éléments solubles et conservatifs dont le chlore sont facilement lessivés des roches réservoirs par des eaux réchauffées. Des températures plus élevées fournissent plus d'énergie aux molécules de chlore favorisant sa libération de la surface de l'eau, ce qui recourssit le temps moyen d'évaporation du chlore dans l'eau chaude, il est ainsi enrichi dans la phase gazeuse du système géothermal. Le chlore est ainsi considéré pour normaliser certains éléments traces.

La concentration en Cl⁻ et Li varient dans l'eau suivant une zonalité, le Cl⁻ est faible sur le continent et élevé aux côtes, le Li est issu des roches continentales exhumées par érosions et moins en milieu océanique. Le diagramme Li vs Cl⁻ (Fig. 21) soutient les isotopes stables, en justifiant la recharge du système géothermal Kivucien par les eaux météoriques, cette même corrélation renseigne que les eaux ont circulées dans la croute (granite).



Figure 21. Rapports Cl-Li des eaux thermales du KTR. La symbologie est la même qu'ailleurs dans le texte (Fig.11).

La corrélation isotopique, R/Ra vs ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Fig. 21) montre que les fluides hydrothermaux et chaleur associée sont de trois des sources :

- (i) Crustale dominant avec très peu de gaz mantellique combiné avec l'atmosphère (Nyangezi, Katogota, Kabezi, Uvira, Runingu, Ruhagarika et Muhweza) ayant le plus grand ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr et un bas rapport ³He/⁴He.
- (ii) Crustale mixée avec une trace mantellique et Atmosphérique, (Pemba, Kichula, Katana, Lwiro et Mugara) confirmées par leur pourcentages respectifs (Tableau 2).
- (iii) Atmosphérique dominant sur la portion mantellique (Cibitoke et Ruhwa).



⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

Figure 22. Corrélation inter isotopique, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs ³He/⁴He pour comprendre et regrouper les différents réservoirs géothermaux Kivuciens, légende identique à Fig. 15.

3.2 L'origine des recharges et chaleur des sources thermales Kivuciennes

Pour déduire l'origine des fluides hydrothermaux et les interactions eau-roches dans les systèmes géothermaux, des analyses δ^2 H et δ^{18} O, isotopes du B, du Cl, et des alcalins sont importantes. Les valeurs de δ^{18} O montrent souvent un écart important par rapport à la droite météorique dans les eaux du système hydrothermal par suite des interactions eau – roche (Shoedarto et al., 2020). Pour le rift Kivu, l'immaturité des eaux thermales, témoignée par des valeurs δ^2 H et δ^{18} O proche de la droite météorique locale, indique que les échanges eau-roche ont été minimes (Fig. 14).

Le SO₄-HCO₃-Cl (Fig. 10) montre que les réservoirs géothermaux Kivuciens sont pour la plupart rechargés par les eaux météoriques avec très peu de source juvénile. La chaleur portée par ces eaux est contrôlée par le gradient géothermique. La diagramme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs Sr/Li (Fig.22) montre autrement ce que le rapport isotopique d'hélium (Fig.12, 13a), Li vs Cl (Fig. 21) ont illustré, la totalité des sources géothermales analysées sont des eaux météoriques circulant dans la croûte.



Figure 23. Diagramme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr Vs Sr/Li pour identifier la source des fluides hydrothermaux dans le système géothermal du Kivu.

3.3 Age et cycle géothermique

Les systèmes d'écoulements souterrains et les paramètres géochimiques évoluent en réponse à des processus géologiques, cette évolution s'accompagne des modifications résultant au mélange et l'interaction eau-roche (Alley et al., 2002, Clark and Fritz, 2013). Dans nombreux systèmes géothermaux, il y a coexistence d'eau chaude profonde et celle froide peu profonde, ce mélange réalise un équilibre chimique partiel ou complet. Les géothermomètres chimiques indiquent la température de l'eau mélangée et pas de l'une des composantes du système.

Les teneurs relatives en Na, K et Mg, Ca des eaux géothermales sont en équilibre avec un système minéral thermodynamiquement stable dérivé de la cristallisation d'une roche crustale à certaines températures et salinité, fixées de manière unique (Giggenbach, 1988).

La variation du sodium et du potassium des eaux thermales est issue de l'échange ionique entre les feldspaths alcalins coexistant (Vuataz, 2010). Ce géothermomètre est adapté à des températures de réservoir comprises entre 180 et 350 °C, mais il est inopérant en deçà de 120 °C (fig. 13). Le Log (Na/K) est thermo-dépendant et peut être utilisé dans l'étude de la géochimie des fluides des régions volcaniques et géothermiques. Certaines sources thermales ayant des températures différentes à la surface présentent des concentrations quasi égales en sodium et en potassium (Fig. 24), ce qui témoigne de réservoirs thermodynamiquement identiques. La température de surface, corrélée aux alcalins (Fig. 24), permet de regrouper les sources en deux sous-groupes, un regroupement dicté directement par la concentration du K. Géochimiquement, l'échange ionique entre Na et K est évolutif, ce qui a des conséquences sur le log (Na/K). Brown (1928) montre que le sodium (Na) est stable et dominant à basse température, contrairement au potassium (K) qui est favorisé et dominant dans le système géothermal. Les basses valeurs du log (Na/K) traduiraient théoriquement un réservoir à haute température. La figure 24 et la figure 15 se complètent, ce qui permet d'expliquer un potentiel géothermal décroissant depuis Pemba-Cibitoke, Mugara-Katana-Ruhwa, Lwiro-Nyangezi-Katogota, Kichula-Uvira-Ruhagarika.



Figure 24. Application des rapports analytiques empiriques : Na/K-activité aux eaux thermales du KTR en fonction de la température. La symbologie est la même qu'ailleurs dans le texte et les numéros renvoient à la Figure 13.

En raison de la difficulté d'obtenir des temps de résidence des eaux souterraines au-delà de la plage de datation du ¹⁴C, la datation du système géothermal reste encore limitée (e.g., Birkle et al., 2016). La datation U-Th/⁴He du système géothermal repose sur la production in situ d'hélium radiogénique (ou ⁴He^{*}) et sur les flux externes de ⁴He^{*} en provenance de la croûte et probablement du manteau sub-continental (Tyne et al., 2025), dans une région fortement tectonisée comme le rift Kivu. Pour l'estimation de l'âge des eaux thermales réputées circulantes dans le socle du rift Kivu, granitisé par la ceinture stannifère, les granitoïdes urano-thorifères Kivuciens ont été utilisés comme représentatifs de la croûte sous-jacente de la région en étude (voir Fig. 3, introduction). Ces granites ont des concentrations de 1,8 ppm [U] et 7,2 ppm [Th]. En appliquant les équations (8 et 9), l'âge des eaux analysées varie de 22 a à 1.24Ma années, sur la base de la seule production in situ (Tableau 3).

$$J^{4}He = ((0.2355 \times 10^{-12}) \times [U] \times (1+0.123([Th]/[U] - 4))$$
(8)

78

$$t = \frac{[4He]}{\rho_{X \land X} P 4 Hex(\frac{1-\emptyset}{\theta})} \tag{9}$$

Où [⁴He] est l'hélium radiogénique total mesuré dans le fluide (en cm³STP/g de fluide) ; ρ est la densité apparente de la roche (g. rock/ cm³rock) ; Λ est le facteur de rétention d'hélium (c'est-àdire, la fraction d'He produite dans le grain et libérée dans l'eau interstitielle, prise comme 1 (Pinti et al., 2019) ; P⁴He : taux de production d'hélium dans la roche (cm³STP/g roche par année) ; Ø est la porosité de la roche (cm³fluide/cm³bulk) ; et le terme 1-(Ø/Ø) est le taux de vide (cm³rock/ cm³water). Dans le présent cas, la porosité prise à 5% dans le rift Kivu fracturé (Fig. 6) et la densité de 2,65 cm³/g. Le facteur de rétention de l'hélium, Λ , est de 1 en général pour l'eau, et le taux de production d'hélium dans la roche, P4He, est le résultat de l'équation (8).

Sites	⁴ He manteau	⁴ He croute	⁴ He ASW	Age (année)	Erreur (±)
Katogota	2.41E-08	7.03E-07	6.13E-07	2509	96
Runingu	1.58E-06	3.50E-04	7.04E-07	1247913	25124
Cibitike	3.27E-09	1.30E-08	2.91E-08	47	3
Uvira	5.64E-07	6.65E-05	1.34E-08	237500	4782
Ruhagarika	1.10E-07	3.15E-06	1.97E-08	11242	234
Ruhwa	2.42E-09	6.04E-09	2.62E-08	22	2
Mugara	4.79E-09	8.33E-07	3.20E-08	2973	62
Kabezi	4.13E-06	1.14E-04	7.08E-08	406122	8422
Pemba	1.30E-07	8.40E-07	1.55E-08	2999	70
Kichula	4.20E-06	1.80E-04	1.47E-08	641615	13097
Nyangezi	7.40E-07	4.48E-05	1.28E-07	159994	3262
Katana	5.94E-09	6.02E-08	9.90E-09	215	5
Lwiro	2.53E-08	4.28E-07	5.13E-08	1529	36
Muhweza	2.26E-09	5.48E-07	4.41E-08	1954	42
Black Lake	-	-	4.34E-08	-	-
Lake vert	-	-	2.80E-08	-	-

Tableau 3 : Proportions d'hélium radiogénique et datation des eaux analysées par la méthode U-Th/4He.

3.4 Limitations et pistes de recherches

Pour tout projet géothermique, la géochimie isotopique est un outil de reconnaissance qualitative dont les résultats associés aux autres outils permettent la compréhension du système hydrothermale.

Certains paramètres obtenus par cette étude éprouvent certaines limites dues soit aux manipulations de terrain soit à la nature de l'échantillon soit la limite de détection de l'équipement utilisé au laboratoire. Pour le temps de résidence, la méthode U-Th/⁴He a eu du mal à être exacte dans une province métallogénique dont les concentrations en U et Th n'ont pas fait objet d'étude détaillée. Le rift comme zone à socle largement fracturé, le flux d'hélium est à la fois crustal et mantélique, ce qui rend moins précis l'estimation du temps de séjour. L'âge des sources thermales analysées n'a pas été discuté dans l'individualité plutôt un intervalle de temps pour toutes, pour remédier cette limité, une analyse du tritium est une nécessité pour dater les eaux par ³H/³He.

La performance de la modélisation en 3D est loin d'être parfaitement réaliste et mérite une étude bien spécifique. Jusqu'à nos jours, des levés géologiques et d'hydrogéologie régionale et/ou locale, la stratigraphie bien claire et ou actualisée sont inexistantes ou non accessibles (non publiés) pour comprendre l'hydrothermalisme dans cette partie du Système du Rift Est Africain.

3.5 Apports scientifiques de la recherche

À l'exception de l'analyse isotopique réalisée dans le cadre de la reconnaissance des eaux thermales du nord-ouest de l'Ouganda, il n'existe pas, à ces jours, de campagne isotopique pour les réservoirs géothermiques sur toute l'étendue de cette branche du rift. En effet, les recherches menées par Tedesco et al. (2010) sur le champ volcanique des Virunga au centre de la branche, et par Kimani et al. (2021a) sur le champ volcanique de Rungwe, au sud-ouest de la Tanzanie, se sont penchés sur l'usage des eaux thermales dans la surveillance du volcanisme dans ce rift. Dans le cadre de la récente analyse isotopique (stable, gaz nobles) dans le KTR, l'accent a été mis sur la maturation du gaz méthane du lac Kivu (Bärenbold et al., 2020a). Les travaux de Boudoire et al. (2022) ont quant à eux appliqué les isotopes d'hélium pour comprendre la propagation du fameux dyke magmatique sous la ville de Goma.

Les sources thermales reflètent la chaleur interne du sud du lac Kivu, la plaine de Ruzizi et les rives nord du lac Tanganyika qui sont les zones plus géothermiques du Kivu avec plusieurs dizaines de sources thermales. Cependant, de toute la recherche géothermique de l'Afrique centrale, audelà des paramètres physico-chimiques qui restent superficiellement connues, le manque d'une connaissance isotopique est l'une des lacunes dont ce projet de maitrise avait comme objectif primordial.

Cette recherche est complémentaire d'une part (chimie) et préliminaire d'autre part (géochimie isotopique). En chimie, cette étude renforce et clarifie les zones d'ombre des données existantes des réservoirs géothermaux Congolais et Burundais. L'analyse isotopique (δ^2 H- δ^{18} O, 87 Sr/ 86 Sr, 3 H/ 4 He) est la contribution majeure de cette recherche sur la compréhension du fonctionnement (entrées et sorties) du système géothermal dans les rifts Kivu et Tanganyika. Elle ressort également les proportions de la chaleur (fluides hydrothermaux, hélium) d'origine crustale et mantélique dans différents sous-réservoirs étudiés. Dans la base de données mondiale de la géochimie des gaz dans l'hydrothermalisme, cette recherche vient actualiser et contribuer à la connaissance de l'Afrique centrale ou la branche ouest dur SREA.

Chapitre IV : CONCLUSIONS

La connaissance des sources des fluides hydrothermaux et de la chaleur dans un système géothermal est pertinente pour la compréhension de son fonctionnement et pour la prospection de son réservoir. La géologie de surface autour des manifestations géothermales ne suffit pas pour prendre des décisions avancées quant à l'état du réservoir géothermique en profondeur.

Malgré l'intérêt marqué que le monde actuel accorde aux énergies renouvelables, dont fait partie la ressource géothermique, certaines régions comme l'Afrique centrale ne valorisent pas encore cette ressource, car elle n'est pas qualifiée ni quantifiée. Ce projet de maîtrise s'inscrit parmi les premières recherches en vue d'étudier la faisabilité de centrales thermiques au Kivu, à partir de la qualité du système géothermal situé au sud du lac Kivu, entre la République démocratique du Congo et le Burundi.

Ce projet a porté sur la géochimie isotopique comme un des outils de prospection dans la phase exploratoire des projets des centrales géothermiques de la région des Grand Lacs Africain. La géochimie isotopique utilisée est basée sur les isotopes stables de l'eau, les isotopes des gaz rares et ceux radiogéniques (strontium) pour comprendre les origines des recharges en eaux, la contribution des fluides crustals – mantelliques – atmosphériques, les interactions eau - roche et la chaleur du système géothermal dans son ensemble.

Le but de ce projet de recherche était d'identifier les recharges en eau du système géothermal d'une part, les origines et proportions des fluides mantéliques et crustals ainsi que les composantes météoriques (atmosphériques).

Depuis 2005 des universitaires et professionnels Congolais et Burundais se sont donné à l'étude des manifestations géothermales mais restés coincés par des difficultés et/ou limitations des capacités (matérielles, professionnelles). Les peu de données sur la géothermie du Congo et du

81

Burundi sont la chimie des eaux, souvent incomplète et parfois non publiée au-delà des conférences et congrès. Mambo Vikandy et al. (2008) décrivent les faciès hydrochimiques de certaines sources thermales du coté Congolais, pour le Burundi, des campagnes chimiques par des chercheurs Allemands restent inédites et/ ou non partagées. Pour des raisons de surveillance du champ volcanique de Virunga au nord du lac Kivu, des études isotopiques sont reconnues sur les gaz carboniques (Mazuku), eaux thermales et fumerolles autour du volcan Nyiragongo (Smets et al., 2010, Tedesco et al., 2010) et le gaz méthane du lac Kivu (Bärenbold et al., 2020) et du dégazage des gaz (He, CO₂, ...) en pleine villes de Goma et Gisenyi (Boudoire et al., 2022). Plus loin au sud, à la jonction des branches Ouest et Est, Kimani et al., (2021) concentrent l'intérêt sur les sources thermales dans la compréhension du volcanisme de Rungwe.

Il a fallu donc interpréter différemment ces données isotopiques sur les champs volcanique avec orientation en géothermie à l'issu de laquelle est sortie un élargissement de la recherche sur les champs géothermiques au sud du lac Kivu en fin de compléter le manque d'informations entre ces deux champs volcaniques et comparer la géothermie des provinces volcaniques de celle des régions non-volcaniques de la Branche Ouest du Système du Rift Est-Africain (BOSREA).

Quatre approches géochimiques ont été utilisés dans cette recherche sur les systèmes géothermaux. L'analyse et interprétation des ions majeurs (cations, anions) et des éléments traces ont aidé à retrouver la nature minéralogique et pétrographique des roches lessivées par les eaux thermales analysées et par la suite, différentes corrélations par diagrammes ont permis de retracer les facies hydro-chimiques du système. L'analyse des isotopes stables de l'eau (δ^2 H, δ^{18} O) a permis le traçage de l'origine de la recharge en eau. L'analyse des concentrations du strontium Sr²⁺ et rapports isotopiques (87 Sr/ 86 Sr) a permis d'apprécier les interactions eau-roche dans le système.

Les concentrations des gaz nobles He, Ne, Ar et leurs rapports isotopiques ont permis d'identifier les diverses origines et proportions des fluides hydrothermaux dans les systèmes géothermaux.

83

Les résultats de cette recherche sont tel que les facies hydrochimiques sont inégalement répartis dans la région. Pour les sources géothermales, 66,67% soit (Katogota, Runingu, Cibitoke, Uvira, Ruhagarika, Ruhwa, Mugara, Kabezi, Nyangezi, Katana) sont bicarbonatés sodico-potassiques, 26,67% soit (Lwiro, Pemba, Muyange, Muhweza) sont bicarbonate calcimagnésiennes et 6,66% (Kichula) sont chlorurés-sodiques. Les eaux froides quant à elles, 40% (Lac Kivu et Tanganyika) sont bicarbonate calcimagnésienne, 40% (Lac noir et vert) sont bicarbonatés sodico-potassique et 20% (source du Nil) sont chlorurées calciques.

La recharge des réservoirs est essentiellement assurée par les eaux météoriques, les faibles rapport isotopiques (δ^2 H, δ^{18} O) déterminent que les eaux thermales analysées sont des infiltrations récentes à anciennes. En comparaison avec la ligne locale des eaux météoriques dans le Virunga et celles de l'Afrique centrale, toutes les eaux thermales analysées témoignent une recharge par des précipitations. Les hautes valeurs des rapports isotopiques des eaux des lacs de rift et des eaux des cônes volcaniques résultent du fractionnement des eaux météoriques par l'effet de l'évaporation de surface. Dans ce dernier groupe figure la source géothermale de Pemba dont l'extension est submergée sous le lac Tanganyika par transgression au moment d'échantillonnage, son analyse rappelle une recharge d'eau du lac avec lequel cet échantillon s'est mélangé à la surface.

Les concentrations des isotopes gaz rares (⁴He, ²⁰Ne, ³⁶Ar) et les rapports isotopiques (³He/⁴He, ⁴He/²⁰Ne, ²⁰Ne/²²Ne, ²¹Ne/²²Ne, ⁴⁰Ar/³⁶Ar, ³⁸Ar/³⁶Ar) (Tableau 2) montrent que la majorité des fluides hydrothermaux et la chaleur associée dans différents systèmes géothermaux sont d'origine crustale avec une proportion des fluides mantéliques minimale au travers des fractures profondes. Cependant, une part des fluides atmosphériques est non négligeable dans les deux cas.

Bien que cette recherche ait fourni des nouvelles informations, clés pour la compréhension des ressources géothermales au centre de la branche ouest du SREA, elle souffre des certaines limitations qui ont influencés les résultats et leurs interprétations.

La limitation la plus importante est d'ordre sécuritaire et d'accessibilité, certaines résurgences géothermales n'ont pas été échantillonnées car localisées dans des zones à conflits politiques devenant non accessibles. Les sources thermales de la plaine à l'est du lac Kivu (Rwanda) ont une un avis non favorable à la campagne d'échantillonnage, jugée non opportune par et pour le comité de pilotage responsable, les sources de la presqu'ile d'Ubwari et celles de Sake à la baie de Kabuno (lac Kivu) étaient dans les zones rouges, en guerre et non visitables.

Pour conclure, en minimisant les limitations auxquelles cette recherche a fait face, les résultats sont pertinents pour un usage payant, les futurs efforts sont demandés à corriger les lacunes. Les sources thermales à basse enthalpie dans le rift Kivu et Tanganyika promettent à une production d'énergie et application direct (agriculture : serre et ferme, bâtiment : chauffage). Il est pertinent de planifier l'extension de cette recherche sur d'autres sites au-delà de la zone étudiée, nous laissons la place aux autres d'appliquer d'autres méthodes et techniques dont la géophysique pour compléter ces résultats géochimiques.

REFERENCES

85

Allègre, C.J., Moreira, M., Staudacher, T., 1995. ⁴He/³He dispersion and mantle convection. Geophys. Res. Lett. 22, 2325-2328. https://doi.org/10.1029/95GL02307

Alley, W.M., Healy, R.W., LaBaugh, J.W., Reilly, T.E., 2002. Flow and Storage in Groundwater Systems. Science 296, 1985–1990. <u>https://doi.org/10.1126/science.1067123</u>

Balagizi, C.M., Kasereka, M.M., Cuoco, E., Liotta, M., 2018. Influence of moisture source dynamics and weather patterns on stable isotope ratios of precipitation in Central-Eastern Africa. Sci Total Environ. 628-629, 1058-1078. <u>https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.284</u>

Ballentine, C.J., Mazurek, M., Gautschi, A., 1994. Thermal constraints on crustal rare gas release and migration: Evidence from Alpine fluid inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 4333-4348. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90337-9

Ballentine, C.J., Burnard, P.G., 2002. Production, release and transport of noble gases in the continental crust. Rev. Mineral. Geochem. 47, 481-538. <u>https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.12</u>

Bandyayera, D., 1997. Formation des latérites nickélifères et mode de distribution des éléments du groupe du platine dans les profils latéritiques du complexe de Musongati, Burundi / Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi. <u>https://doi.org/10.1522/1531842</u>

Bärenbold, F., Schmid, M., Brennwald, M.S., Kipfer, R., 2020. Missing atmospheric noble gases in a large, tropical lake: The case of Lake Kivu, East Africa. Chem. Geol. 532, 119374. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119374

Barry, P.H., Hilton, D.R., Fischer, T.P., de Moor, J.M., Mangasini, F., Ramirez, C., 2013. Helium and carbon isotope systematics of cold "mazuku" CO₂ vents and hydrothermal gases and fluids from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. Chem. Geol. 339, 141-156. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.003</u>

Benson, B.B., Krause, D., 1980. Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. J. Solut. Chem. 9, 895-909. <u>https://doi.org/10.1007/BF00646402</u>

Birkle, P., Portugal Marín, E., Pinti, D.L., Castro, M.C., 2016. Origin and evolution of geothermal fluids from Las Tres Vírgenes and Cerro Prieto fields, Mexico - Co-genetic volcanic activity and paleoclimatic constraints. Appl. Geochem. 65, 36-53. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.009

Boudoire, G., Calabrese, S., Colacicco, A., Sordini, P., Habakaramo Macumu, P., Rafflin, V., Valade, S., Mweze, T., Kazadi Mwepu, J.-C., Safari Habari, F., Amani Kahamire, T., Mumbere Mutima, Y., Ngaruye, J.-C., Tuyishime, A., Tumaini Sadiki, A., Mavonga Tuluka, G., Mapendano Yalire, M., Kets, E.-D., Grassa, F., D'Alessandro, W., Caliro, S., Rufino, F., Tedesco, D., 2022. Scientific response to the 2021 eruption of Nyiragongo based on the implementation of a participatory monitoring system. Sci. Rep. 12, 7488. <u>https://doi.org/10.1038/s41598-022-11149-0</u>

Boutakoff, N. 1933. Les sources thermo-minérales du Kivu, leurs relations avec les grandes fractures radiales et leur utilisation au point de vue tectonique. PV075 - 079, Bulletin de la Société belge de Géologie / 043 - 1933

Bowen, N. L. 1928. The evolution of the igneous rocks. Princeton University Press.

Campbell, M., 2009. Battery lithium could come from geothermal waters. New Sci. 204, 23. https://doi.org/10.1016/S0262-4079(09)63248-6

Cao, R., Dor, J., Cai, Y., Chen, X., Mao, X., Meng, H., 2023. Geochemical and H–O–Sr–B isotope signatures of Yangyi geothermal fields: implications for the evolution of thermal fluids in fracture-controlled type geothermal system, Tibet, China. Geotherm. Energy 11, 23. https://doi.org/10.1186/s40517-023-00263-5

Cao, R., Yan, Y., Dor, J., Liu, Q., Cai, Y., Wan, S., Chen, D., 2025. The source and differential enrichment mechanisms of lithium in Gudui geothermal field: Constraints from enrichment and dilution processes of geothermal-type lithium. Geothermics 125, 103190. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2024.103190

Caracausi, A., Buttitta, D., Picozzi, M., Paternoster, M., Stabile, T.A., 2022. Earthquakes control the impulsive nature of crustal helium degassing to the atmosphere. Comm. Earth & Environ. 3, 224. <u>https://doi.org/10.1038/s43247-022-00549-9</u>

Cardoso, C.D., Pik, R., Caracausi, A., Halldórsson, S.A., Stefánsson, A., Zimmermann, L., Paris, G., Ricci, A., Hjartarson, H., 2025. Helium isotopes in geothermal fluids reveal off-rift plume degassing and localized seismicity-induced processes in North Iceland. Geochim. Cosmochim. Acta. https://doi.org/10.1016/j.gca.2025.03.004

Chakrabarti, R., Basu, A.R., Santo, A.P., Tedesco, D., Vaselli, O., 2009. Isotopic and geochemical evidence for a heterogeneous mantle plume origin of the Virunga volcanics, Western rift, East African Rift system. Chem. Geol. 259, 273-289. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.010</u>

Chorowicz, J., 2005. The East African rift system. J. Afr. Earth Sci. 43, 379–410. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2005.07.019

Clark, I.D., Fritz, P., 2013. Environmental Isotopes in Hydrogeology, 0 ed. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781482242911

Clarke, W.B., Jenkins, W.J., Top, Z., 1976. Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ³He. Inter. J. Appl. Rad. Isot. 27, 515-522. <u>https://doi.org/10.1016/0020-708X(76)90082-X</u>

Cloutier, V., Lefebvre, R., Savard, M.M., Therrien, R., 2010. Desalination of a sedimentary rock aquifer system invaded by Pleistocene Champlain Sea water and processes controlling groundwater geochemistry. Environ Earth Sci 59, 977-994. <u>https://doi.org/10.1007/s12665-009-0091-8</u>

Craig, H., Lupton, J.E., Welhan, J.A., Poreda, R., 1978. Helium isotope ratios in Yellowstone and Lassen Park volcanic gases. Geophys. Res. Lett. 5, 897–900. <u>https://doi.org/10.1029/GL005i011p00897</u>

Craig .H , Gordon.L. I, Horibe.Y, 1963. Isotopic exchange effects in the evaporation of water: 1. Low-temperature experimental results <u>https://doi.org/10.1029/JZ068i017p05079</u>

Craig, H., 1961. Isotopic Variations in Meteoric Waters. Science 133, 1702–1703. https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702

87

Christopher J. N, 2024. Release of Geothermal Energy: Hot Springs and Tufa-Travertines in
GeologicalSociety,London,Memoirs,Volume 611 June 2025 https://doi.org/10.1144/M61-2024-53

Danabalan, D., Gluyas, J.G., Macpherson, C.G., Abraham-James, T.H., Bluett, J.J., Barry, P.H., Ballentine, C.J., 2022. The principles of helium exploration. Petrol. Geosci. 28, 2021-2029. https://doi.org/10.1144/petgeo2021-029

Daskalopoulou, K., Gagliano, A.L., Calabrese, S., Li Vigni, L., Longo, M., Kyriakopoulos, K., Pecoraino, G., D'Alessandro, W., 2019. Degassing at the Volcanic/Geothermal System of Kos (Greece): Geochemical Characterization of the Released Gases and CO₂ Output Estimation. Geofluids 2019, 1–16. <u>https://doi.org/10.1155/2019/3041037</u>

Dawson, J.B, 2008. The Gregory Rift Valley and Neogene-Recent Volcanoes of Northern Tanzania Geological London, memoirs. <u>https://doi.org/10.1144/M33.1</u>

Delvaux, D., Mulumba, J.-L., Sebagenzi, M.N.S., Bondo, S.F., Kervyn, F., Havenith, H.-B., 2017. Seismic hazard assessment of the Kivu rift segment based on a new seismotectonic zonation model (western branch, East African Rift system). J. Afr. Earth Sci. 134, 831–855. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.10.004

Dotsika, E., Leontiadis, I., Poutoukis, D., Cioni, R., Raco, B., 2006. Fluid geochemistry of the Chios geothermal area, Chios Island, Greece. J. Volcanol. Geotherm. Res. 154, 237–250. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2006.02.013

Ebinger, C.J., Deino, A.L., Drake, R.E., Tesha, A.L., 1989. Chronology of volcanism and rift basin propagation: Rungwe Volcanic Province, East Africa. J. Geophys. Res. Solid Earth 94, 15785–15803. https://doi.org/10.1029/JB094iB11p15785

Edmunds, W.M., Smedley, P.L. 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer, Applied Geochemistry, 15(6), 737–752 https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00066-7 Elbarbary, S., Abdel Zaher, M., Saibi, H., Fowler, A.-R., Saibi, K., 2022. Geothermal Renewable Energy Prospects of the African Continent Using GIS. Geotherm. Energy 10. https://doi.org/10.1186/s40517-022-00219-1

Fournier, R.O., 1979. A revised equation for the Na/K geothermometer. Geother. Resour. Council Trans. 3, 221-224.

Garzanti, E., Padoan, M., Setti, M., Najman, Y., Peruta, L., Villa, I.M., 2013. Weathering geochemistry and Sr-Nd fingerprints of equatorial upper Nile and Congo muds. Geochem. Geophys. Geosyst. 14, 292-316. <u>https://doi.org/10.1002/ggge.20060</u>

Giggenbach, W.F., 1992. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. Earth Planet. Sci. Lett. 113, 495–510. https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90127-H

Giggenbach W.F et Goguel R. L, 1989. Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges

Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 2749–2765. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3</u>

Halldórsson, S.A., Hilton, D.R., Scarsi, P., Abebe, T., Hopp, J., 2014. A common mantle plume source beneath the entire East African Rift System revealed by coupled helium-neon systematics. Geophys. Res. Lett. 41, 2304-2311. <u>https://doi.org/10.1002/2014GL059424</u>

Han, G., Pinti, D.L., Castro, M.C., Hernández-Hernández, M.A., Lopez-Hernández, A., Hall, C.M., Zheng, G., Ramírez-Montes, M., 2022. Heat, noble gases and CO2 sources in geothermal fields of Mexico. Appl. Geochem. 144, 105391. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105391</u>

Hedenquist, J.W., Aoki, M., Shinohara, H., 1994. Flux of volatiles and ore-forming metals from the magmatic-hydrothermal system of Satsuma Iwojima volcano. Geology 22, 585–588. https://doi.org/10.1130/0091-7613

https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/search/

Hodgson, I., Illsley-Kemp, F., Gallacher, R.J., Keir, D., Ebinger, C.J., Mtelela, K., 2017. Crustal Structure at a Young Continental Rift: A Receiver Function Study from the Tanganyika Rift. Tectonics 36, 2806–2822. <u>https://doi.org/10.1002/2017TC004477</u>

Jasechko, S., Sharp, Z.D., Gibson, J.J., Birks, S.J., Yi, Y., Fawcett, P.J., 2013. Terrestrial water fluxes dominated by transpiration. Nature 496, 347-350. <u>https://doi.org/10.1038/nature11983</u>

Kennedy, B.M., Truesdell, A.H., 1996. The northwest geysers high-temperature reservoir: evidence for active magmatic degassing and implications for the origin of the Geysers geothermal field. Geothermics 25, 365-387. <u>https://doi.org/10.1016/0375-6505(96)00005-3</u>

Kennedy, B.M., van Soest, M.C., 2006. A helium isotope perspective on the Dixie Valley, Nevada, hydrothermal system. Geothermics 35, 26-43. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2005.09.004</u>

Kimani, C.N., Kasanzu, C.H., Tyne, R.L., Mtili, K.M., Byrne, D.J., Kazimoto, E.O., Hillegonds, D.J., Ballentine, C.J., Barry, P.H., 2021a. He, Ne, Ar and CO2 systematics of the Rungwe Volcanic Province, Tanzania: Implications for fluid source and dynamics. Chem. Geol. 586, 120584. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120584

Kulongoski, J.T., Hilton, D.R., 2011. Applications of Groundwater Helium, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Volume 1. Springer Isotope Handbook, Reston VA, pp. 285-304. <u>https://doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8_15</u>

Liu, M., Guo, Q., Shi, H., Cao, Y., Shang, J., Zhang, M., 2023a. Chlorine geochemistry of various geothermal waters in China: Implications for geothermal system geneses. J. Hydrol. 616, 128783. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128783

Liu, S., Tang, X.-C., Han, X., Zhang, D., Wang, G., 2023a. Hydrochemistry of the Geothermal in Gonghe Basin, Northeastern Tibetan Plateau: Implications for Hydro-Circulation and the Geothermal System. Water 15, 1971. <u>https://doi.org/10.3390/w15111971</u>

Lv, G., Zhang, Y., Liu, J., Yang, M., Wang, S., 2024. Geochemical characteristics, Li source and genesis mechanism of thermal mineral water in Sichuan Basin, SW China. Geothermics 122, 103079. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2024.103079</u>

Mambo Vikandy S., Kasereka Mahinda, Yalire Mapendano and Wafula Mifundu, 2008.Geochemical Study of Thermal Springs in Eastern D.R. Congo, Conference paper, ARGeo-C2, Kampala-Uganda

Macgregor, D., 2020. Regional variations in geothermal gradient and heat flow across the African plate. J. Afr. Earth Sci. 103950. <u>https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103950</u>

Makuku, L., 2019. Inventory of geothermal sources in the DRC and their development plan for the electrification of local areas. Case of the eastern part of the DRC. IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 249, 012016. <u>https://doi.org/10.1088/1755-1315/249/1/012016</u>

Martinelli, G., Pierotti, L., Facca, G., Gherardi, F., 2023. Geofluids as a possible unconventional tool for seismic hazard assessment. Front. Earth Sci. 11. doi.org/10.3389/feart.2023.1286817.

Marty. B. 1984. On the noble gas isotope fractionation in naturally occurring gases. Geochem. J. 18, 157–162. <u>https://doi.org/10.2343/geochemj.18.157</u>

Mazor, E., Truesdell, A.H., 1984. Dynamics of a geothermal field traced by noble gases: Cerro Prieto, Mexico. Geothermics 13, 91–102. <u>https://doi.org/10.1016/0375-6505(84)90009-9</u>

Michard, G., 1990. Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. Chem. Geol. 89, 117–134. https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90062-C

Méjean, P., Pinti, D.L., Kagoshima, T., Roulleau, E., Demarets, L., Poirier, A., Takahata, N., Sano, Y., Larocque, M., 2020. Mantle helium in Southern Quebec groundwater: A possible fossil record of the New England hotspot. Earth Planet. Sci. Lett. 545, 116352. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116352

Millot, R., Hegan, A., Négrel, P., 2012. Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterizatio-ppl. Geochem. 27, 677–688. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.015

Minissale S., Casalini M., Cucciniello C., Tedesco D., Boudoire G., Morra V., Melluso L. 2022. The geochemistry of recent Nyamulagira and Nyiragongo potassic lavas, Virunga Volcanic Province, and implications on the enrichment processes in the mantle lithosphere of the Tanzania-Congo craton. *Lithos* Volume 420-421. <u>https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106696</u>

Moritz, E., Franke, W. 1992. Geochemistry of thermal waters from granitic regions. Geologische Rundschau, 81(3), 623–635. <u>https://doi.org/10.1007/BF01828787</u>

Mtili, K.M., Byrne, D.J., Tyne, R.L., Kazimoto, E.O., Kimani, C.N., Kasanzu, C.H., Hillegonds, D.J., Ballentine, C.J., Barry, P.H., 2021. The origin of high helium concentrations in the gas fields of southwestern Tanzania. Chem. Geol. 585, 120542. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120542

Nicholson, K., 1993. Geothermal Fluids. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77844-5

Norton, D.L., 1984. Theory of Hydrothermal Systems. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 12, 155–177. https://doi.org/10.1146/annurev.ea.12.050184.001103

Notsu, K., Wakita, H., Nakamura, Y., 1991. Strontium isotopic composition of hot spring and mineral spring waters, Japa-ppl. Geochem. 6, 543–551. <u>https://doi.org/10.1016/0883-2927(91)90053-R</u>

Nuñez-Hernández, S., Pinti, D.L., López-Hernández, A., Shouakar-Stash, O., Martínez-Cinco, M.A., Abuharara, A., Eissa, M.A., Castro, M.C., Ramírez-Montes, M., 2020. Phase segregation, boiling, and reinjection at the Los Azufres Geothermal Field, Mexico, monitored by water stable isotopes, chloride, and enthalpy. J. Volcanol. Geotherm. Res. 390, 106751. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.106751

Nyakairu, G.W.A., Kasule, J., Ouma, O., Bahati, G., 2023. Origin and hydrogeochemical formation processes of geothermal fluids from the Kibiro area, Western Uganda. Appl. Geochem. 152, 105648. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105648</u>

Ozima, M., Podosek, F.A., 1983. Noble Gas Geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10.1017/CBO9780511545986

92

Passau, G., 1933. Les sources thermales de la Province orientale (Congo Belge). Royale Coli. Belge lust. Bull. 4, pt. 3, 788-814. <u>https://www.kaowarsom.be/nl/mem_nat_24</u>

Pik, R., B. Marty, Hilton, D.R., 2006. How many mantle plumes are there in Africa? The geochemical point of view. Chem. Geol. 226, 100–114. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.016

Pinti, D.L., Castro, M.C., López-Hernández, A., Hernández Hernández, M.A., Richard, L., Hall, C.M., Shouakar-Stash, O., Flores-Armenta, M., Rodríguez-Rodríguez, M.H., 2019. Cerro Prieto Geothermal Field (Baja California, Mexico) – A fossil system? Insights from a noble gas study. J. Volcanol. Geotherm. Res. 371, 32–45. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.12.010</u>

Pinti, D.L., Haut-Labourdette, M., Poirier, A., Saby, M., Van Hinsberg, V.J., Berlo, K., Castro, M.C., Gautason, B., Sigurðardóttir, Á.K., 2022. 87Sr/86Sr Ratios and Atmospheric Noble Gases in Theistareykir Geothermal Fluids: A Record of Glacial Water. Geosciences 12, 119. https://doi.org/10.3390/geosciences12030119

Pinti, D.L., Castro, M.C., López-Hernández, A., Hernández-Hernández, M.A., Shouakar-Stash, O., Hall, C.M., Bahena-Romero, J., Ramírez-Montes, M., 2021. Origin of volatile species and aqueous fluids in the Los Humeros Geothermal Field, Mexico. Chem. Geol. 584, 120539. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120539

Pinti, D.L., Castro, M.C., Lopez-Hernandez, A., Han, G., Shouakar- Stash, O., Hall, C.M., Ramírez-Montes, M., 2017. Fluid circulation and reservoir conditions of the Los Humeros Geothermal Field (LHGF), Mexico, as revealed by a noble gas survey. J. Volcanol. Geotherm. Res. 333–334, 104–115. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.01.015</u>

Pinti, D.L., Castro, M.C., Shouakar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V.H., Hall, C.M., Hélie, J.F., Ghaleb, B., 2013. Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes, δ^{18} O, δ D, δ^{13} C and 87 Sr/ 86 Sr. J. Volcanol. Geother. Res. 249, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.09.006

Pinti, D.L., Marty, B., Andrews, J.N., 1997. Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins. *Geology*, 111–114. <u>https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0111:ADNGEF>2.3.CO;2</u>

Poblete Gonzales, C.P., Grelet, T., Tardani, D., Pinti, D.L., Sánchez, P., Álvarez-Amado, F., Tassara, S., Robidoux, P., Pérez-Flores, P., Aron, F., Berlo, K., Taussi, M., 2025. Volcano-tectonic controls magma residence time in arc crusts: Insights from noble gas geochemistry in the Andean Southern Volcanic Zone. Earth Planet Sci. Lett. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2025.119352</u>.

Pope, E.C., Bird, D.K., Arnórsson, S., Giroud, N., 2016. Hydrogeology of the Krafla geothermal system, northeast Iceland. Geofluids 16, 175–197. <u>https://doi.org/10.1111/gfl.12142</u>

Pouclet, A., Bellon, H., Bram, K., 2016a. The Cenozoic volcanism in the Kivu rift: Assessment of the tectonic setting, geochemistry, and geochronology of the volcanic activity in the South-Kivu and Virunga regions. J. Afr. Earth Sci. 121, 219–246. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.05.026

Qiu, X., Wang, Y., Wang, Z., Regenauer-Lieb, K., Zhang, K., Liu, J., 2018. Determining the origin, circulation path and residence time of geothermal groundwater using multiple isotopic techniques in the Heyuan Fault Zone of Southern China. J. Hydrol. 567, 339–350. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.10.010

Rhubango H.R., 2024. Application des sondages électriques verticaux et des données de forages pour la caractérisation des aquifères dans le Territoire de Fizi, Province du Sud-Kivu (RDC), Mémoire de Maitrise, Université de Dschang, Cameroun.

Roulleau, E., Pinti, D.L., Famin, V., Bénard, B., Vinet, N., Bulot, A., d'Angelo, C., Claudon, M., Gambiez, J., Bouche, N., 2025. Geothermal resources of Réunion Island, Indian Ocean, studied by noble gas systematics in thermal springs. J. Volcanol. Geother. Res. 459, 108260. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2024.108260

Sano, Y., Wakita, H., 1985. Geographical distribution of ³He/⁴He ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. J. Geophys. Res. 90, 8729-8741. https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729 Sano, Y., Marty, B., 1995. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chem. Geol. 119, 265-274. https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00097-R

Shoedarto, R.M., Tada, Y., Kashiwaya, K., Koike, K., Iskandar, I., 2020. Specifying recharge zones and mechanisms of the transitional geothermal field through hydrogen and oxygen isotope analyses with consideration of water-rock interaction. Geothermics 86, 101797. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101797

Sibson R, H., M, M.J.M., Rankin A, H., 1975. Seismic pumping—a hydrothermal fluid transport mechanism. J. Geol. Soc. 131, 653-659. <u>https://doi.org/10.1144/gsjgs.131.6.0653</u>

Smets, B., Tedesco, D., Kervyn, F., Kies, A., Vaselli, O., Yalire, M.M., 2010. Dry gas vents ("mazuku") in Goma region (North-Kivu, Democratic Republic of Congo): Formation and risk assessment. J. African Earth Sci. 58, 787-798. <u>https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2010.04.008</u>

Smith, S.P., Kennedy, B.M., 1983. The solubility of noble gases in water and NaCl brine. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 503-515. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90273-9</u>

Snee, L.W., 2002. Argon thermochronology of mineral deposits; A review of analytical methods, formulations, and selected applications. USGS Report Number: 2194. https://doi.org/10.3133/b2194

Tardy Y. 1993. Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Paris : Masson, 459 p. ISBN 2-225-84176-4.

Tedesco, D., Allard, P., Sano, Y., Wakita, H., Pece, R., 1990. ³He in subaerial and submarine fumaroles of Campi-Flegrei Caldera, Italy. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 1105–1116. https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90442-N

Tedesco, D., Tassi, F., Vaselli, O., Poreda, R.J., Darrah, T., Cuoco, E., Yalire, M.M., 2010. Gas isotopic signatures (He, C, and Ar) in the Lake Kivu region (western branch of the East African rift system): Geodynamic and volcanological implications. J. Geophys. Res. Solid Earth 115, 2008JB006227. <u>https://doi.org/10.1029/2008JB006227</u>

Torgersen, T., Drenkard, S., Stute, M., Schlosser, P., Shapiro, A., 1995. Mantle Helium in-Ground Waters of Eastern North America - Time and Space Constraints on Sources. Geology 23, 675-678. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0675:MHIGWO>2.3.CO;2

Tyne, R.L., Broadley, M.W., Bekaert, D.V., Barry, P.H., Warr, O., Langman, J.B., Musan, I., Jenkins, W.J., Seltzer, A.M., 2025. Passive degassing of lithospheric volatiles recorded in shallow young groundwater. Nature Geoscience. doi.org/10.1038/s41561-025-01702-7.

Villeneuve, M., Wazi, N., Kalikone, C., & Gärtner, A. (2022). A Review of the G4 "Tin Granites" and Associated Mineral Occurrences in the Kivu Belt (Eastern Democratic Republic of the Congo) and Their Relationships with the Last Kibaran Tectono-Thermal Events. *Minerals*, *12*(6), 737. https://doi.org/10.3390/min12060737

Vollmer, R., Norry, M.J., 1983. Unusual isotopic variations in Nyiragongo nephelinites. Nature 301, 141–143. <u>https://doi.org/10.1038/301141a0</u>

Vuataz, F. D, Sonney, R, 2010. Validation of Chemical and Isotopic Geothermometers from Low Temperature Deep Fluids of Northern Switzerland, Proceedings World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 25-29 April 2010

Walemba K.M., 2001. Geology, Geochemistry, and Tectono-metallogenic evolution of Neoproterozoic gold deposits in the Kadubu area, Kivu, Democratic Republic of Congo. PhD thesis, Witwatersrand University, South Africa

Wheildon, J., Morgan, P., Williamson, K.H., Evans, T.R., Swanberg, C.A., 1994. Heat flow in the Kenya rift zone. Tectonophysics 236, 131–149. <u>https://doi.org/10.1016/0040-1951(94)90173-2</u>

Yokoyama, T., Nakai, S., Wakita, H., 1999. Helium and carbon isotopic compositions of hot spring gases in the Tibetan Plateau. J. Volcanol. Geotherm. Res. 88, 99–107. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00108-5

APPENDICE

APPENDICE A1 : Éléments en trace analysés dans les eaux thermales et froides des rifts Kivu-Tanganyika

Samples	Li	Be	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Ti	Zn	V	As	Cd	Ba	Eu	La	U
	mg/l																
Katogota	1.98E+00	7,38E-03	4,25E-03	3,07E-05	1,70E-01	2,81E-03	6,20E-05	1,39E-03	5,41E-04	1,58E-03	9,88E-05	5,06E-04	1,80E-05	1,73E-01	8,56E-06	3,70E-06	6.18E-04
Runingu	5.69E-02	1,21E-04	1,57E-02	6,57E-05	2,01E-05	2,07E-03	4,78E-05	3,63E-03	9,11E-04	2,18E-03	3,84E-04	3,73E-05	2,85E-04	4,57E-03		1,26E-05	6.34E-04
Cibitike	2.24E+00	1,05E-02	7,85E-04	4,34E-05	6,67E-02	2,33E-02	6,91E-04	4,87E-03	8,18E-04	4,93E-03	2,24E-04	3,17E-03	9,12E-06	2,15E+00	2,01E-04	4,33E-06	8.44E-04
Uvira	3.37E-01	2,15E-03	7,59E-03	1,58E-04	3,62E-02	-	2,91E-05	2,58E-04	7,55E-04	1,57E-03	1,22E-04	3,49E-04	5,75E-05	2,32E-01	2,70E-05	6,19E-06	6.13E-04
Ruhagarika	6.87E-01	1,26E-03	6,73E-03	-	1,45E+00	-	2,38E-04	1,91E-03	5,92E-04	3,26E-04	1,06E-03	2,97E-03	8,32E-05	9,43E-02	5,03E-06	7,40E-06	9.98E-04
Ruhwa	8.78E-01	6,23E-03	-	5,08E-05	2,32E-02	3,12E-03	4,26E-04	2,87E-04	9,80E-04	1,37E-03	4,59E-04	1,03E-04	4,49E-05	2,43E+00	2,38E-04	7,27E-06	5.78E-04
Mugara	1.68E-02	-	-	5,96E-05	9,78E-02	2,99E-02	3,17E-04	-	5,87E-04	4,42E-04	7,11E-06	4,43E-05	1,75E-05	1,40E-01	1,08E-05	1,65E-06	5.66E-04
Kabezi	1,58E-02	-	1,19E-03	1,58E-04	1,03E-04	-	4,44E-06	-	7,62E-04	9,09E-05	9,57E-04	1,98E-04	2,23E-05	4,32E-02	5,89E-07	1,29E-05	6.01E-04
Pemba	1,38E-02	-	4,65E-03	4,52E-05	1,74E-04	-	-	2,24E-03	5,99E-04	4,40E-04	2,06E-05	8,16E-04	2,66E-05	6,38E-02	3,02E-06	1,03E-06	5,70E-04
Kichula	4,61E-02	-	5,98E-03	6,87E-05	2,10E+00	1,85E-01	6,06E-04	1,29E-04	8,88E-04	6,13E-06	5,22E-04	9,54E-05	7,11E-05	3,15E-01	3,74E-05	1,15E-04	7.63E-04
Nyangezi	3,11E-02	-	7,76E-03	1,44E-05	3,02E-03	-	5,79E-05	2,18E-03	5,84E-04	6,60E-03	6,13E-04	3,13E-04	4,42E-05	6,54E-02	1,01E-05	4,63E-06	6.47E-04
Katana	3,40E-01	7,27E-04	2,23E-03	1,91E-04	7,75E-05	6,20E-03	2,85E-06	1,39E-03	6,49E-04	4,46E-03	9,87E-04	1,48E-02	3,58E-05	6,67E-01	6,89E-05	2,54E-06	7 18E-04
Lwiro	2,20E-01	-	3,46E-03	9,07E-05	5,64E-01	1,45E-02	3,24E-04	5,92E-03	5,92E-04	4,95E-03	1,82E-02	6,01E-04	1,49E-04	4,47E-01	4,83E-05	2,97E-05	9.60E-04
Muyange	9,85E-04	-	1,56E-02	1,02E-04	1,48E-03	8,42E-03	2,06E-05	4,11E-03	2,34E-03	2,17E-03	7,54E-04	1,86E-05	1,04E-03	5,95E-03	-	2,69E-06	5,86E-04
Muhweza	6,87E-04	-	3,64E-03	3,73E-04	1,02E-03	9,21E-04	1,09E-05	2,35E-03	4,70E-04	1,29E-03	2,04E-04	4,30E-04	1,88E-03	6,51E-03	-	5,06E-06	5,76E-04
Black Lake	3,99E-03	-	3,11E-02	1,57E-04	1,19E-03	-	4,84E-05	6,54E-04	9,42E-04	2,95E-04	2,91E-03	1,12E-04	8,76E-06	3,08E-03	-	4,43E-06	6.62E-04
Lake vert	2,66E-03	2,41E-04	2,95E-02	-	8,36E-05	7,57E-03	1,64E-05	3,16E-03	8,68E-04	-	7,74E-03	1,83E-04	3,04E-05	3,96E-02	3,52E-06	6,92E-06	7.07E-04
Kivu Lake	9,49E-03	1,67E-07	1,75E-03	1,68E-04	-	-	2,90E-06	-	4,95E-04	1,25E-04	1,05E-03	5,01E-04	1,29E-05	5,42E-02	2,35E-06	6,07E-06	8.06E-04
Tanganyika	2,45E-02	-	2,34E-02	1,51E-04	-	-	5,31E-05	-	8,02E-04	2,34E-04	1,79E-03	1,56E-03	8,75E-06	3,31E-02	1,80E-09	9,25E-06	1.64E-03
Nil	6,33E-04	-	3,18E-02	8,91E-05	3,92E-03	-	2,59E-04	-	5,36E-04	3,59E-04	5,65E-06	3,28E-05	3,91E-05	1,81E-03	1,18E-06	2,13E-04	5,80E-04