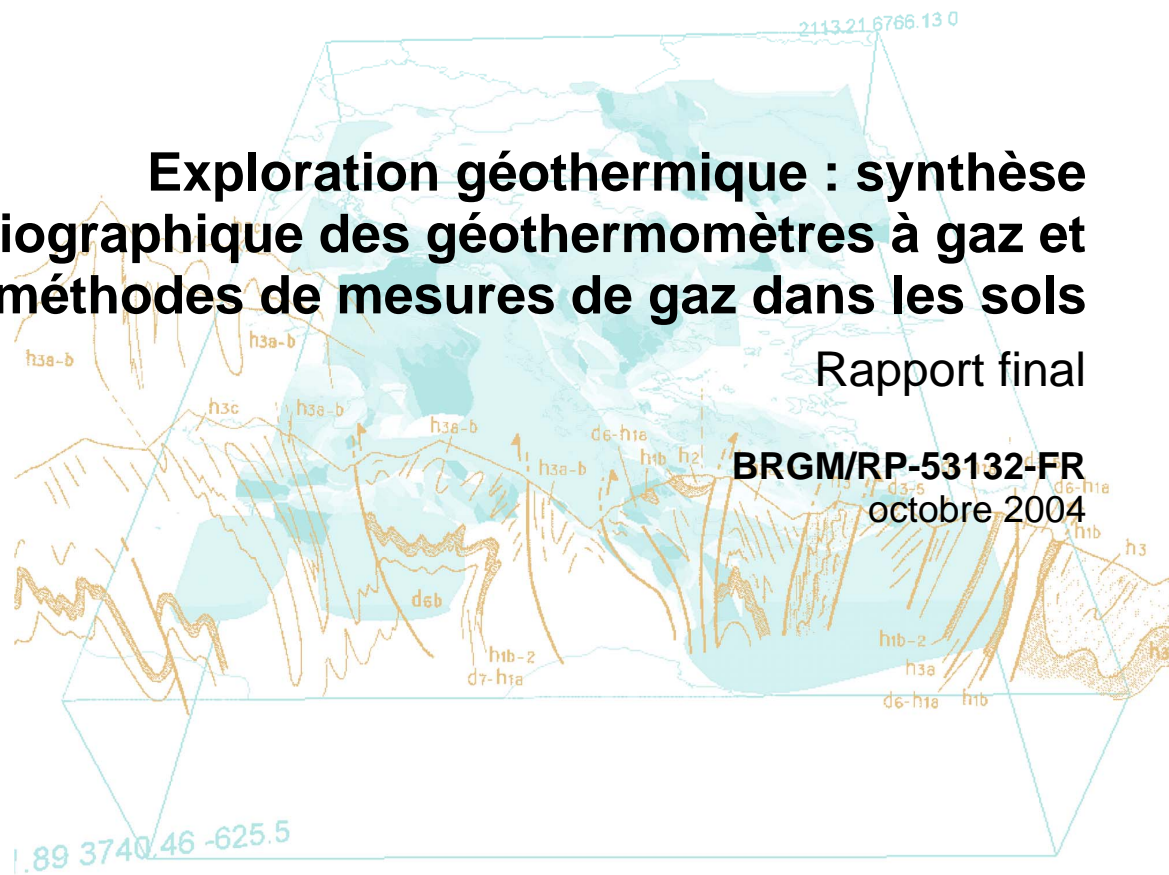




Exploration géothermique : synthèse bibliographique des géothermomètres à gaz et des méthodes de mesures de gaz dans les sols

Rapport final

BRGM/RP-53132-FR
octobre 2004



Document public

Exploration géothermique : synthèse bibliographique des géothermomètres à gaz et des méthodes de mesures de gaz dans les sols

Rapport final

BRGM/RP-53132-FR

octobre 2004

Étude réalisée dans le cadre du projet de recherche
Géothermie Haute Enthalpie dans les DOM (GHEDOM) - ENER-04
et suivant la convention n° 02 05 035, établie entre le BRGM et l'ADEME

H. Serra, B. Sanjuan

Vérificateur :

Original signé par :
Albert GENTER

Approbateur :

Original signé par :
Anne-Marie FOUILLAC

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.



Mots clés : Géothermomètres à gaz, Ébullition, Équilibre chimique, Sols, Exploration géothermique, Vapeur.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Serra H., Sanjuan B. (2004) - Exploration géothermique : synthèse bibliographique des géothermomètres à gaz et des méthodes de mesures de gaz dans les sols. Rapport BRGM/RP-53132-FR, 64 p., 8 tabl., 2 ann.

Synthèse

Cette étude de synthèse bibliographique, réalisée dans le cadre du projet de recherche Géothermie Haute Enthalpie dans les DOM (GHEDOM, ENER-04) et suivant la convention n° 02 05 035, établie entre le BRGM et l'ADEME, a pour but de faire le point sur l'ensemble des géothermomètres à gaz et sur les méthodes de prospection s'appuyant sur la recherche d'anomalies de gaz dans les sols. Les géothermomètres à gaz et ces méthodes sont des outils couramment utilisés en prospection géothermique. Cette étude sur les gaz géothermaux utilisés pour l'exploration géothermique vient compléter, dans le cadre de la même convention, celle faite sur les géothermomètres chimiques, qui s'appliquait aux eaux géothermales (Serra et Sanjuan, 2004).

Les gaz géothermaux proviennent de réactions à haute température dans un réservoir ou sont introduits par les eaux de recharge. Comme pour les espèces en solution, ces gaz peuvent être divisés en deux groupes : celui des gaz réactifs (H_2O , CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2 , N_2 , CH_4), qui interviennent dans les réactions chimiques et peuvent être utilisés comme géothermomètres, et celui des gaz inertes, tels que les gaz nobles, qui sont de bons indicateurs d'origine.

La production de fluide à fortes vitesses peut provoquer des changements physiques dans le réservoir, qui se répercutent dans la composition des gaz. L'interprétation des compositions chimiques des gaz devrait permettre d'indiquer les températures de réservoir, les contrôles des fugacités de O_2 et S, les sources des recharges et leur origine.

Les trois premiers chapitres de cette étude sont consacrés aux géothermomètres à gaz, qui sont disponibles en exploration géothermique, ainsi qu'à leur condition et limitation d'application. Les géothermomètres à gaz sont basés sur des méthodes géochimiques, qui permettent d'estimer la température d'un réservoir géothermique, à partir de la composition chimique des gaz, qui remontent en surface. Toutes les méthodes ont pour base l'hypothèse que les gaz ont atteint l'équilibre avec le fluide et les roches encaissantes du réservoir dans les conditions de température et de pression de ce réservoir, et que cet état d'équilibre a été peu perturbé depuis le réservoir vers la surface. Néanmoins, les différences de composition des gaz souvent observées entre les échantillons de puits et de surface reflètent les changements d'équilibre des réactions chimiques thermodépendantes et l'ajout des gaz dissous des eaux souterraines (Nehring et D'Amore, 1984).

Deux types de géothermomètres à gaz peuvent être définis : ceux utilisant des relations thermodynamiques et/ou empiriques et ceux basés sur des méthodes graphiques de détermination de la température. Parmi les géothermomètres « thermodynamiques », les géothermomètres Fisher-Tropsch (FT) et NAH semblent se rééquilibrer trop lentement. De plus, la réaction FT prédit de trop fortes températures. La réaction H_2S prévoit des températures trop faibles et se rééquilibre rapidement. Les

géothermomètres H_2 et NAH sont intermédiaires. Les géothermomètres H_2 , CO_2 , HSH, CO, CO_2-H_2 semblent s'équilibrer aux conditions usuelles de réservoir.

Des géothermomètres empiriques ont été proposés : par exemple, $CO_2-H_2S-H_2-CH_4$ (Tonani, 1973 ; D'Amore et Panichi, 1980 ; D'Amore et Truesdell, 1985) ; $CO_2-H_2S-H_2$ (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; Arnórsson, 1985 ; Chiodini et Cioni, 1989). Néanmoins, ces derniers ne montrent pas d'avantages par rapport aux géothermomètres « thermodynamiques ».

Les géothermomètres basés sur des méthodes graphiques de détermination de la température utilisent souvent plusieurs réactions de gaz à l'équilibre et font intervenir le pourcentage de vapeur, présent dans le réservoir. De ce fait, ils sont mieux adaptés aux échantillons de gaz provenant de forages connectés à un réservoir dominé par la vapeur (Powell, 2000). Ces géothermomètres sont, dans l'ensemble, mieux définis que les précédents et tiennent mieux compte du milieu et des conditions d'équilibre dans lesquels ils sont appliqués.

La majorité des géothermomètres à gaz demande que les rapports gaz/vapeur, et pour les réservoirs de haute température, les rapports vapeur/eau soient connus (D'Amore et Panichi, 1987). Comme l'eau et la vapeur correspondante se déchargent rarement ensemble à la surface, ces rapports ne peuvent pas être déterminés pour les sources chaudes ou les fumerolles. Ceci a d'ailleurs limité l'application de la plupart des géothermomètres à gaz aux seuls forages. Le géothermomètre empirique de D'Amore et Panichi (1980), basé sur le système $CO_2-H_2S-H_2-CH_4$, et les géothermomètres CO, CO_2 et H_2-Ar sont des exceptions, car ils peuvent être appliqués aux gaz des manifestations hydrothermales de surface comme à ceux des forages.

Le dernier chapitre de cette étude aborde les méthodes de mesures de gaz dans les sols utilisées en prospection géothermique. Les prospections les plus « classiques » (Hg, As, H_2S , CO_2 et CH_4) s'avèrent être relativement décevantes, étant sujettes à de nombreuses contaminations extérieures et/ou pouvant indiquer l'existence de systèmes hydrothermaux fossiles, qui ne sont plus en fonctionnement à l'heure actuelle.

Néanmoins, les mesures sur site de CO_2 et CH_4 , combinées à des mesures sur site d'oxygène et d'hélium, et à des analyses isotopiques en laboratoire de carbone-13 et $^3He/^4He$, peuvent être de très bons indicateurs de fuites de gaz d'origine profonde, associées à des discontinuités structurales telles que des failles ou d'anciens cratères volcaniques et à des flux d'énergie.

De même, les prospections d'hydrogène dans les sols sont efficaces pour la recherche de réservoirs de haute enthalpie ($T \approx 300$ °C). Les oxydes nitreux (N_2O), résidus de la consommation de l'ammoniaque par les bactéries, sont d'excellents marqueurs de l'activité géothermale.

La prospection des gaz dans les sols est très sensible aux conditions météorologiques. Les mesures de gaz en condition hivernale et légèrement humides sont les plus efficaces. En milieu tropical, il est recommandé de réaliser les campagnes de mesures de gaz dans les sols pendant la saison sèche.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Les géothermomètres à gaz	11
2.1. INTRODUCTION	11
2.2. GÉNÉRALITÉS	12
2.2.1. Équations des géothermomètres à gaz « thermodynamiques »	12
2.2.2. Dérivation des géothermomètres	13
2.3. GÉOTHERMOMÈTRES À GAZ	13
2.3.1. Géothermomètre CO ₂ -H ₂ S-H ₂ -CH ₄	13
2.3.2. Géothermomètres CO ₂ -H ₂ S-H ₂	15
2.3.3. Géothermomètre CO ₂ -CH ₄	16
2.3.4. Géothermomètre CO ₂ -N ₂	16
2.3.5. Géothermomètre CO ₂ -O ₂	17
2.3.6. Géothermomètre CO ₂	17
2.3.7. Géothermomètre basé sur CO	17
2.3.8. Géothermomètre H ₂ S	18
2.3.9. Géothermomètre H ₂ -Ar et CO ₂ -Ar	19
2.3.10. Géothermomètre O ₂	19
2.3.11. Géothermomètres basés sur les rapports gaz / Σ eau	19
2.3.12. Méthodes graphiques de géothermométrie (diagrammes y - T)	23
2.3.13. Méthodes graphiques de géothermométrie (diagrammes entre rapports molaires de gaz)	24
2.4. CONCLUSIONS	24
3. Les limitations des géothermomètres à gaz	27
3.1. MILIEU GÉOLOGIQUE	27
3.2. CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES	27
3.3. CONDITIONS DE REMONTÉE DES GAZ	28
4. Méthodes de prospection géothermique basées sur les mesures de gaz dans les sols	29
4.1. MESURES DE FLUX DE GAZ - MESURES DE GAZ	29

4.2.	INDICATEURS DE PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES	29
4.2.1.	Origine des gaz	29
4.2.2.	Zones de remontée perméables.....	30
4.2.3.	Distances parcourues dans la zone de remontée par rapport au boiling	30
4.2.4.	Résistivité	31
4.3.	LE MERCURE ET L'ARSENIC	31
4.3.1.	Prospection à l'aide du mercure	31
4.3.2.	Limitations de la prospection mercure.....	32
4.3.3.	Prospection à l'aide de l'arsenic	33
4.4.	PROSPECTION CO ₂ , CH ₄ , O ₂ ET He	33
4.5.	PROSPECTION H ₂	35
4.6.	PROSPECTION AVEC LES COMPOSÉS NITRÉS	35
4.7.	PROSPECTION SULFURES.....	35
4.8.	CONCLUSIONS SUR LA PROSPECTION GÉOTHERMIQUE	36
4.9.	INFLUENCES DES CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES	36
4.9.1.	Changements saisonniers	37
4.9.2.	Changements diurnes	39
4.9.3.	Comparaison des effets saisonniers et diurnes.....	39
4.10.	EFFET DU SABLE, DES ARGILES ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE SUR LES CONCENTRATIONS DES GAZ DANS LES SOLS.....	39
4.11.	CONCLUSIONS SUR L'IMPACT DES CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES	39
5.	Conclusions.....	41
6.	Bibliographie	43

Liste des tableaux

Tableau 1 - Dérivations des rapports concernant les gaz H ₂ S, H ₂ , CH ₄ et CO ₂ par D'Amore et Truesdell (1985).	15
Tableau 2 - Relations entre pressions partielles des gaz et température des réservoirs données par Arnórsson (1985). (*) équation de Chiodini et Cioni (1989).	16
Tableau 3 - Dérivations des équations des géothermomètres FT, H ₂ -CO ₂ , NAH, HSH. Eq. = équilibre.....	20
Tableau 4 - Équations adaptées par Powell (2000). $R_H = \log(f_{H_2}/f_{\text{vapeur}})$. T en °K.	23
Tableau 5 - Principaux avantages et inconvénients des géothermomètres recensés dans cette étude.	25
Tableau 6 - Relations thermodépendantes des constantes de la loi de Henry (Kh) dans l'eau pure (Nehring et D'Amore), dérivées directement de données expérimentales (Himmenblau, 1960 ; Ellis et Golding, 1964 ; Haas, 1977).....	56
Tableau 7 - Coefficients de distribution vapeur/liquide thermodépendants des gaz.	57
Tableau 8 - Équations des géothermomètres à gaz. (*) : $\Gamma_{i,l}$ = rapport molaire du gaz i par rapport à l'eau dans la phase liquide profonde à l'équilibre.....	65

Liste des annexes

Annexe 1 - Notions de manifestations géothermales gazeuses et chimie des gaz.....	53
Annexe 2 - Équations des géothermomètres.....	63

1. Introduction

Cette étude de synthèse bibliographique, réalisée dans le cadre du projet de Recherche Géothermie Haute Enthalpie dans les DOM (GHEDOM, ENER-04) et suivant la convention n° 02 05 035, établie entre le BRGM et l'ADEME, a pour but de faire le point sur l'ensemble des géothermomètres à gaz et sur les méthodes de prospection s'appuyant sur la recherche d'anomalies de gaz dans les sols. Les géothermomètres à gaz et ces méthodes sont des outils couramment utilisés en prospection géothermique. Cette étude sur les gaz géothermaux utilisés pour l'exploration géothermique vient compléter, dans le cadre de la même convention, celle faite sur les géothermomètres chimiques, qui s'appliquait aux eaux géothermales (Serra et Sanjuan, 2004).

Les gaz géothermaux proviennent de réactions à haute température dans un réservoir ou sont introduits par les eaux de recharge. Comme pour les espèces en solution, ces gaz peuvent être divisés en deux groupes : celui des gaz réactifs (H_2O , CO_2 , H_2S , NH_3 , H_2 , N_2 , CH_4), qui interviennent dans les réactions chimiques et peuvent être utilisés comme géothermomètres, et celui des gaz inertes, tels que les gaz nobles, qui sont de bons indicateurs d'origine.

Les trois premiers chapitres de ce rapport sont consacrés à l'ensemble des géothermomètres à gaz inventoriés, ainsi que leurs conditions et limitations d'applications.

Depuis les années 70, différents géothermomètres à gaz ont été proposés et revus. Ellis (1957) a fait remarquer que les gaz issus des vapeurs magmatiques, *i.e.* NH_3 et CH_4 , pouvaient théoriquement servir pour la prédiction de températures. Le premier géothermomètre à gaz non isotopique (CO_2 - H_2S - H_2 - CH_4) a été proposé par Tonani (1973). Par la suite, d'autres ont été formalisés par D'Amore et Panichi (1980), Arnórsson *et al.* (1983), Nehring et D'Amore (1984), Arnórsson et Gunnlaugsson (1985), D'Amore et Truesdell (1985), Arnórsson (1985, 1987), D'Amore *et al.* (1987), Giggenbach (1980, 1981, 1984, 1987, 1991, 1997), Giggenbach et Goguel (1989), Powell (2000), Saracco et D'Amore (1989), Chiodini et Cioni (1989), Glover (1988).

Les géothermomètres à gaz souffrent, cependant, de quelques inconvénients. Par exemple, la majorité d'entre eux demande que les rapports gaz/vapeur, et pour les réservoirs de haute température, les rapports vapeur/eau soient connus (D'Amore et Panichi, 1987). D'une manière générale, l'application des géothermomètres mettant en jeu des rapports de gaz plutôt que des teneurs absolues sera favorisée afin d'éviter les effets de condensation ou d'ébullition, de mélange ou de dilution lors de la remontée du fluide. Un autre inconvénient est lié à l'hypothèse implicite que tous les réactifs des échantillons de surface sont dans les proportions représentatives des conditions profondes d'équilibre.

La prospection des gaz dans les sols, qui a pour but d'identifier des fuites d'origine profonde, indiquant l'existence de fractures et pouvant traduire la présence d'un réservoir géothermique, en profondeur, fait l'objet du quatrième chapitre de ce rapport.

Les différents types de prospection utilisés (mercure, arsenic, dioxyde de carbone méthane, oxygène, hélium, hydrogène, composés nitrés et sulfures) sont abordés et commentés.

Deux annexes complètent cette étude : dans la première annexe, quelques généralités sur les manifestations hydrothermales des gaz et sur les notions concernant la chimie de ces gaz sont rappelées ; dans la seconde annexe, sont données les équations des géothermomètres à gaz.

2. Les géothermomètres à gaz

Dans cette partie, nous aborderons, tout d'abord, les concepts d'estimation et de dérivation des géothermomètres. Nous définirons, par la suite, les différents géothermomètres à gaz identifiés au cours de cette étude. Il s'agit des géothermomètres :

- CO₂-H₂S-H₂-CH₄ (Tonani, 1973), repris plus tard par D'Amore et Panichi (1980) et appelé géothermomètre DAP ;
- CO₂-H₂S-H₂ définis par Arnórsson et Gunnlaugsson (1985) ;
- CO₂-CH₄ (Giggenbach, 1991) ;
- CO₂-N₂ (Arnórsson, 1987) ;
- CO₂-O₂ (Arnórsson, 1987) ;
- CO₂ (Arnórsson *et al.*, 1983 ; Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; Giggenbach et Goguel, 1989) ;
- CO (D'Amore *et al.*, 1987 ; Saracco et D'Amore, 1989 ; Chiodini et Cioni, 1989) ;
- H₂S (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; Giggenbach, 1991) ;
- H₂-Ar (Giggenbach et Goguel, 1989) ;
- O₂ (D'Amore et Panichi, 1980) ;
- basés sur les rapports gaz/eau totale (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; Arnórsson, 1985, 1987 ; Nehring et D'Amore, 1984 ; D'Amore et Truesdell, 1985) ;
- basés sur des méthodes graphiques telles que les déterminations de la proportion de vapeur « y » et de la température « T » (Giggenbach, 1980, 1987) et les diagrammes entre rapports molaires de gaz (Giggenbach et Goguel, 1989).

2.1. INTRODUCTION

Les gaz géothermaux sont originellement introduits dans le fluide géothermal avec l'eau de recharge et à partir des interactions eau/roche dans le réservoir ou par l'invasion de fluides magmatiques. Dans un réservoir non perturbé, les réactions à l'équilibre à la température du réservoir contrôlent les concentrations de ces gaz.

Après ébullition, le partage des gaz entre phases liquide et vapeur est contrôlé par l'enthalpie du fluide géothermal et la température d'ébullition. La concentration des gaz autres que H₂O dans la vapeur est contrôlée par la quantité de vapeur et les concentrations initiales de gaz.

Dans le cas où la vapeur peut circuler sans entrave vers la surface, comme par exemple dans un forage ou dans une fissure grande ouverte, peu de changements

dans les concentrations et rapports en gaz vont se produire et ceux-ci pourront être utilisés comme géothermomètres.

Pendant la remontée dans une fissure, cependant, la condensation de l'eau (H₂O) peut se produire, augmentant ainsi la concentration de chaque gaz sans forcément affecter leurs rapports. De façon similaire, quand les réservoirs sont surexploités, l'enthalpie et par conséquent, le pourcentage de vapeur vont diminuer et les concentrations en gaz peuvent augmenter, conduisant alors à des estimations de températures trop fortes pour les géothermomètres basés sur un seul gaz ; les rapports peuvent, cependant, rester inchangés.

Si la perméabilité est faible, les réactions entre les gaz et la roche prennent place pendant la remontée ; de nouveaux équilibres peuvent être atteints pour certaines réactions mais pas pour toutes et les géothermomètres à gaz peuvent aboutir à des résultats erronés.

Les géothermomètres à gaz doivent être basés sur des équilibres thermodépendants gaz - tampons minéralogiques ou entre des équilibres gaz - gaz. Dans ce dernier cas, on suppose en général que les fugacités d'oxygène et des sulfures sont tamponnées par des phases solides.

2.2. GÉNÉRALITÉS

2.2.1. Équations des géothermomètres à gaz « thermodynamiques »

La plupart de ces géothermomètres sont basés sur des réactions chimiques, de constante thermodynamique K, supposées être à l'équilibre dans les réservoirs géothermiques et dont les équations générales sont sous la forme :

$$\log K = \sum \log P_{\text{produits}} - \sum \log P_{\text{réactifs}}$$

Formellement, cet équilibre met en jeu les fugacités des gaz. Dans le cas de systèmes géothermaux où les pressions sont faibles, la plupart des coefficients de fugacité sont proches de 1 et les pressions partielles (P) peuvent être substituées (Henley *et al.*, 1984). Par convention, les réactions sont écrites de façon à ce que les produits soient favorisés aux plus hautes températures.

Les températures des géothermomètres sont calculées en convertissant les rapports gaz/vapeur dans les analyses de gaz par les pressions partielles, en supposant un comportement idéal pour les gaz corrigés de la compressibilité de vapeur z (Powell, 2000) :

$$r_{\text{gaz}} = (P_{\text{gaz}} / P_{\text{vapeur}}) z$$

où r_{gaz} est le rapport gaz/vapeur. Ce facteur de compressibilité ne doit pas être négligé à haute température : par exemple, à 200 °C, il vaut 0,91 et à 300 °C, 0,70.

2.2.2. Dérivation des géothermomètres

Les dérivations des géothermomètres à gaz peuvent être illustrées par la méthode utilisée par Nehring et D'Amore (1984). La fraction molaire X_i de chaque gaz est calculée par :

$$X_i = \left(\frac{100}{YX_s(\%)_i} + \frac{100}{X_s(\%)_i} \right)^{-1}$$

où Y est le rapport molaire gaz/vapeur ; X_s , la proportion de vapeur ; et $(\%)_i$, la fraction molaire de chaque gaz par rapport à la somme des gaz incondensables. À l'aide de cette équation, les géothermomètres Fisher-Tropsch, NAH, HSH entre autres, qui seront définis ultérieurement, ont été dérivés.

Si la salinité de la saumure est connue, les constantes de la loi de Henry peuvent être corrigées de cet effet « salant » qui fait décroître la solubilité des gaz quand la salinité augmente. À toute température, cet effet est plus ou moins le même pour les gaz communs (Ellis et Mahon, 1977). La correction des Kh_i pour une solution à 0,25 M de NaCl augmentera la température calculée par géothermométrie à gaz d'environ 1-5 °C : cet effet est donc relativement négligeable.

2.3. GÉOTHERMOMÈTRES À GAZ

2.3.1. Géothermomètre CO₂-H₂S-H₂-CH₄

Le premier géothermomètre empirique à gaz non isotopique a été proposé par Tonani (1973 ; ann. 2) où CH₄ et H₂ sont les concentrations de gaz données en fraction molaire ou volumique. La pression partielle de CO₂, P_{CO_2} , est estimée à partir des valeurs de pH et de la teneur en HCO₃ de l'eau du forage, ou de l'eau d'une source proche dans le cas d'une fumerolle. Si ces données ne sont pas disponibles, une hypothèse peut être faite par rapport aux pressions partielles de CO₂ des forages environnants et aux compositions de gaz d'échantillons.

Les valeurs de température estimées à l'aide de ce géothermomètre pour les échantillons de gaz de forages sont systématiquement trop fortes par rapport aux valeurs attendues. Ceci est dû au fait que le terme $\log (CH_4/H_2)$ est trop faible par rapport au $\log (P_{CO_2})$. Le choix de la pression partielle de CO₂ contrôle, à lui seul, le résultat et même si des critères similaires à ceux suggérés pour le géothermomètre de D'Amore et Panichi (1980) doivent être appliqués, une telle estimation ne sera pas assez fiable pour aboutir à des résultats satisfaisants.

D'Amore et Panichi (1980) ont suggéré une autre fonction de température (DAP) basée sur les rapports gaz/CO₂. Si la pression partielle de CO₂ ne peut pas être estimée à partir des valeurs de pH et de teneur en HCO₃ de l'eau, le critère suivant a été proposé pour obtenir un ordre de grandeur de la pression partielle de CO₂ :

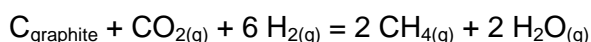
- si CO₂ < 75 % $P_{CO_2} = 0,1$;

- si $\text{CO}_2 > 75 \%$ $P_{\text{CO}_2} = 1$;
- si $\text{CO}_2 > 75 \%$ et $\text{CH}_4 > 2\text{H}_2$ et $\text{H}_2\text{S} > 2\text{H}_2$ $P_{\text{CO}_2} = 10$;

avec CH_4 , H_2 et H_2S les concentrations de ces gaz exprimées en pourcentage de moles ou de volume.

Il y a trois autres hypothèses à respecter pour l'application de ce géothermomètre :

- le carbone élémentaire (graphite), le CO_2 et H_2 réagissent pour former le méthane suivant la réaction :



- l'anhydrite et la pyrite réagissent pour former H_2S :



- la pression partielle de O_2 est reliée à la température par (ann. 2) :

$$\log (P_{\text{O}_2}) = 8,20 - 23 643/T$$

Si ces hypothèses sont respectées, alors un géothermomètre peut être défini (ann. 2).

Dans un sens et d'après Powell (2000), ce géothermomètre est une combinaison entre la réaction FT et le géothermomètre $\text{CO}_2\text{-H}_2$ avec le soufre contrôlé par l'équilibre sulfate/sulfure. Comme ce géothermomètre s'applique à des rapports de gaz avec une valeur supposée de P_{CO_2} , il peut être appliqué aux fumerolles, aux gaz d'infiltration ainsi qu'aux sources chaudes. Hulston (1961) estime que pour une zone géothermale caractérisée par des fumerolles uniquement, ce géothermomètre est à ce jour l'un des seuls moyens pour estimer les températures profondes. Les estimations des températures profondes de réservoir à Bouillante (Guadeloupe) faites avec le géothermomètre DAP s'avèrent relativement correctes (Sanjuan *et al.*, 2001).

Ce géothermomètre présente, toutefois, quelques inconvénients. Giggenbach (1980) a critiqué le principe des deux premières hypothèses, en arguant que le graphite et l'anhydrite ne jouaient pas de rôle dans le contrôle des concentrations des gaz géothermaux et que, par conséquent, l'utilisation de ce géothermomètre n'était pas universelle. En effet, l'existence du carbone élémentaire dans la réaction suggère que ce géothermomètre est plutôt adapté aux réservoirs sédimentaires, bien que la fugacité d'oxygène spécifiée dans la dérivation du géothermomètre impose des conditions légèrement plus oxydantes que le tampon $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de la plupart de ces systèmes.

De plus, l'équilibre sulfate/sulfure contrôlant H_2S est discutable car jusqu'à présent un tel équilibre n'a jamais été prouvé dans un système géothermal (*e.g.*, Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; Giggenbach, 1993 ; Pang et Reed, 1998). Enfin, une incertitude significative est introduite par le besoin de sélectionner une P_{CO_2} pour la formule, dépendant de la concentration relative de CO_2 dans l'échantillon.

D'Amore et Truesdell (1985) proposent trois réactions chimiques pour les espèces H_2S , H_2 , CH_4 et CO_2 , qui peuvent être utilisées pour calculer la température et le pourcentage de vapeur. Ces réactions conduisent aux variables du tableau 1, qui ont été représentées graphiquement les unes en fonction des autres pour obtenir la valeur

de température ainsi que celle du pourcentage de vapeur (positive ou négative). Les valeurs négatives impliquent une perte de vapeur pendant la remontée du fluide. Ces trois géothermomètres sont présentés en tant que graphes de HSH vs FT, de HC vs SC et de FT vs HSC.

Rapports de gaz	Variables
$H_2S/H_2O - CH_4/CO_2$	$SC = 6 \log(H_2S/H_2O) - \frac{1}{2} \log(CH_4/CO_2)$
$H_2/H_2O - CH_4/CO_2$	$HC = 2 \log(H_2/H_2O) - \frac{1}{2} \log(CH_4/CO_2)$
$H_2S/H_2O - H_2/H_2O - CH_4/CO_2$	$HSC = 6 \log(H_2S/H_2O) + 2 \log(H_2/H_2O) - \log(CH_4/CO_2)$
$H_2/H_2O - CH_4/CO_2$	$FT = 4 \log(H_2/H_2O) - \log(CH_4/CO_2)$
$H_2S/H_2O - H_2/H_2O$	$HSH = 3 \log(H_2S/H_2O) - \log(H_2/H_2O)$

Tableau 1 - Dérivations des rapports concernant les gaz H_2S , H_2 , CH_4 et CO_2 par D'Amore et Truesdell (1985).

2.3.2. Géothermomètres CO_2 - H_2S - H_2

Des fonctions de température ont été ajustées à partir de données de concentrations des gaz CO_2 , H_2S et H_2 et des rapports CO_2/H_2 et H_2S/H_2 , en utilisant des régressions linéaires multiples (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; ann. 2) avec cependant des succès limités. En effet, CO_2 et H_2S sont considérablement plus solubles que H_2 . On peut, par conséquent, s'attendre à ce que les rapports proposés soient fortement affectés par les processus d'ébullition et de condensation. De plus, CO_2 et H_2S sont beaucoup plus lents que H_2 dans leur réponse aux changements de conditions physico-chimiques et peuvent être affectés par une série de processus autres que ceux contrôlant les teneurs en H_2 (Giggenbach, 1991). Cet auteur fait remarquer que He et N_2 montrent, par contre, un comportement de solubilité similaire à celui de H_2 , mais ne doivent pas être envisagés comme partenaires sûrs dans l'élaboration d'un géothermomètre, à cause de leurs concentrations hautement variables et souvent mal définies dans les fluides thermaux.

D'autres facteurs peuvent contribuer à la divergence de ces géothermomètres. Par exemple, l'éloignement de l'équilibre, les différences de composition des minéraux participant à l'équilibre, les imperfections des structures cristallines, les erreurs des températures de référence sélectionnées ou encore la présence de vapeur à l'équilibre dans le réservoir.

Les gaz dissous ont un effet significatif sur la profondeur à laquelle se produit l'ébullition des eaux lors de leur remontée, quand leur température dépasse 250 °C et particulièrement si elle excède 300 °C. Les pressions partielles de CO_2 , H_2S et H_2 dans les eaux des réservoirs géothermaux sont fixées par des équilibres minéralogiques thermodépendants (Arnórsson, 1985). Des fonctions reliant ces pressions partielles à la température d'équilibre sont définies dans le tableau 2.

Deux fonctions ont été établies pour H_2S et H_2 (ann. 2). Un premier jeu d'équations (indiqué par l'indice d) est valide pour toutes les eaux de températures inférieures à 200 °C et pour les eaux de température comprise entre 200 et 300 °C si leur concentration en chlorure est inférieure à 500 ppm. Un autre jeu d'équations (indiqué

par l'indice s), valide pour toutes les eaux de températures supérieures à 300 °C et pour les eaux de températures comprises entre 200 et 300 °C et si leur concentration en chlorure est supérieure à 500 ppm. Ces fonctions thermo-dépendantes sont considérées valides pour les eaux provenant de roches volcaniques basaltiques à acides et aussi de roches sédimentaires.

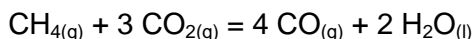
Équations T (°K)	Conditions
$\log P_{CO_2} = -2,81 - 5012,7/T - 0,00919T + 6,464 \log T$	P : pression partielle (bar)
(*) $\log P_{CO_2} = 3,573 - 46/T - \log(X_{H_2} / X_{CO_2})$	X_i : fraction molaire du gaz i
$\log P_{H_2S(s)} = -18,75 - 24738,9/T - 0,10133T + 43,170 \log T$	T > 300 °C ou 200 < T °C < 300 °C et Cl > 500 ppm
$\log P_{H_2S(d)} = -2,76 - 5758,2/T - 0,00850T + 6,359 \log T$	T < 200 °C ou 200 < T °C < 300 °C et Cl < 500 ppm
$\log P_{H_2(s)} = -10,14 - 17763,1/T - 0,04084T + 23,368 \log T$	T > 300 °C ou 200 < T °C < 300 °C et Cl > 500 ppm
$\log P_{H_2(d)} = 9,85 + 7290,3/T + 0,07202T - 22,651 \log T$	T < 200 °C ou 200 < T °C < 300 °C et Cl < 500 ppm

Tableau 2 - Relations entre pressions partielles des gaz et température des réservoirs données par Arnórsson (1985). (*) équation de Chiodini et Cioni (1989).

Arnórsson (1985) a de plus défini une fonction $T = f(P)$, où P est la pression totale des gaz plus celle de l'eau dans un système géothermal (ann. 2). Cette équation décrit, de façon approximative, la relation T-P dans un système géothermique soumis à l'ébullition. Cette fonction n'est qu'approximative, puisque la pression partielle de N_2 varie irrégulièrement avec la température et parce que P_{H_2S} et P_{H_2} pour les eaux salines et diluées sont combinées dans une seule et même équation.

2.3.3. Géothermomètre CO_2-CH_4

Les géothermomètres, basés sur l'équilibre thermodynamique de la réaction chimique suivante :



sont donnés en annexe 2 (Giggenbach, 1991 ; Chiodini et Cioni, 1989).

Le diagramme $\log(x_{CH_4}/x_{CO_2})$ en fonction de $\log(x_{CO}/x_{CO_2})$, où x_i est la fraction molaire du gaz i, avait été utilisé pour évaluer les réactions contrôlant les compositions chimiques des gaz volcaniques à White Island, en Nouvelle-Zélande (Giggenbach, 1987). Cet auteur trouve que l'oxyde de carbone dans les fumerolles de White Island se rééquilibre relativement rapidement.

Giggenbach (1991) reprend ce diagramme pour déterminer les conditions d'équilibre de ces trois espèces carbonées et pour montrer que, suivant les milieux ou les processus d'interaction envisagés, les températures estimées en profondeur peuvent être très différentes (de 145 à 270 °C).

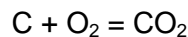
2.3.4. Géothermomètre CO_2-N_2

L'évaluation et l'interprétation de la méthode faisant intervenir les gaz CO_2-N_2 (Arnórsson, 1987) est difficile. N_2 est un composant majeur de l'atmosphère et les échantillons sont facilement contaminés par l'air. De plus, quand un fluide thermal se mélange à de l'eau souterraine, les compositions des gaz peuvent être perturbées par

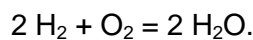
la condensation ou l'addition d'air. L'expression de ce géothermomètre CO₂-N₂ suppose que le fluide géothermal provient d'eaux météoriques locales en équilibre avec l'air atmosphérique, à une température de 5 °C (ann. 2).

2.3.5. Géothermomètre CO₂-O₂

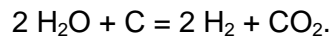
Dans le cas de réservoirs sédimentaires contenant du charbon, un géothermomètre CO₂-O₂ peut être déterminé (Henley *et al.*, 1984) en supposant que la fugacité de l'oxygène est contrôlée par C et CO₂ dans l'équation ci-dessous :



et que la concentration en H₂ est elle-même contrôlée par la dissociation de l'eau :



En combinant ces deux réactions, on obtient l'équation suivante :



La dérivation de ce géothermomètre conduit à l'expression :

$$\log (X_{CO_2}) + 2 \log (X_{H_2}) = -3,384 - 8982/T + 0,01377T$$

où X_i est la fraction molaire du gaz i et T est donnée en °C.

2.3.6. Géothermomètre CO₂

Giggenbach (1981) a proposé un géothermomètre CO₂, basé sur l'équilibre thermodynamique de la réaction chimique suivante (ann. 2) :



Arnórsson *et al.* (1983) ont développé un géothermomètre CO₂ n'étant pas affecté par les processus de condensation, et pouvant s'appliquer aux fumerolles comme aux puits de décharge de température supérieure à 100 °C (ann. 2). Valide au-delà de 180 °C, la limite supérieure de ce géothermomètre est déterminée par la stabilité de la calcite dans le système (T ≈ 300 °C). D'Amore et Panichi (1987) considèrent que ce géothermomètre n'est applicable qu'aux systèmes géothermiques des zones volcaniques.

Plus tard, Arnórsson et Gunnlaugsson (1985 ; ann. 2) ont eux aussi proposé un géothermomètre CO₂ empirique, et ont montré que les concentrations en CO₂ étaient compatibles avec la saturation de la calcite.

2.3.7. Géothermomètre basé sur CO

Bertrami *et al.* (1985) ont fait remarquer que si l'oxyde de carbone était mesuré, aucune contrainte sur la fugacité de CO₂ n'était nécessaire, rendant alors possible l'utilisation des géothermomètres à gaz basés sur les réactions mêlant CO à d'autres gaz.

rapport aux fluides dont ils sont issus, les rapports $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ croissants sont typiques de vapeurs « primaires » produites pendant les premières étapes de production du fluide géothermal alors que les vapeurs de faibles rapports $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ seraient plus tardives et marqueurs de systèmes dégazés.

2.3.9. Géothermomètres H_2 -Ar et CO_2 -Ar

Giggenbach et Goguel (1989) ont développé un géothermomètre H_2 -Ar (ann. 2). Comme ces deux gaz sont très insolubles, ce géothermomètre est peu influencé par les différences de solubilités relatives des deux gaz (comme c'est le cas, par exemple, pour les combinaisons impliquant les rapports CO_2/H_2 et $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$).

Ce géothermomètre est applicable aux fumerolles et aux forages de production, à la condition qu'il n'y ait aucune contamination d'argon par l'air. Ceci constitue, d'ailleurs, le facteur limitant de ce géothermomètre.

Un géothermomètre CO_2 -Ar a été développé par Giggenbach (1991) en prenant le même formalisme que pour le géothermomètre H_2 -Ar, mais en supposant, cette fois, que la pression partielle de CO_2 est en équilibre avec l'eau du réservoir. La formule de ce géothermomètre est donnée en annexe 2.

2.3.10. Géothermomètre O_2

On ne connaît pas la réaction chimique, qui sert de tampon et contrôle la pression partielle d'oxygène dans un système naturel. Elle est, par conséquent, évaluée empiriquement comme une fonction de la température. Une équation générale donnant la dépendance du $\log(P_{\text{O}_2})$ en fonction de la température a été avancée par D'Amore et Panichi (1980 ; ann. 2).

2.3.11. Géothermomètres basés sur les rapports gaz / Σ eau

Pour utiliser de tels géothermomètres, les rapports gaz/ Σ eau (*i.e.*, eau totale ou gaz/vapeur et vapeur/eau) doivent être connus. Selon le mode de dérivation des équations des géothermomètres et l'origine des données thermodynamiques utilisées, plusieurs variations de ces relations géothermométriques ont été présentées (Henley *et al.*, 1984). Les équilibres des réactions chimiques utilisés sont présentés dans les paragraphes suivants ainsi que les relations géothermométriques correspondantes. Celles-ci supposent l'existence d'un réservoir monophasique. Des corrections devront être appliquées si le réservoir contient deux phases (Henley *et al.*, 1984).

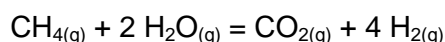
Les relations dérivées par Nehring et D'Amore (1984) ont utilisé les données thermodynamiques de solubilité et de stabilité des gaz ainsi que celles de stabilité des minéraux. Elles sont reportées dans le tableau 6 de l'annexe 1, où la température T est exprimée en degrés Kelvin, X_i est la fraction molaire du gaz i et K_{hi} les constantes de la loi de Henry.

Géothermomètre	Équation	Conditions	Référence
Fisher-Tropsch FT CO ₂ /H ₂ /CH ₄ /H ₂ O H ₂ -CO ₂	$\log x_{\text{CO}_2} - \log x_{\text{CH}_4} + 4 \log x_{\text{H}_2} = -5,922 - 13178/T + 0,01959T$ $\log x_{\text{CO}_2} + 2 \log x_{\text{H}_2} = -3,384 - 8982/T + 0,01377T$	x _i : fraction molaire du gaz i x _i : fraction molaire du gaz i	Henley <i>et al.</i> (1984) Henley <i>et al.</i> (1984)
NAH N ₂ / NH ₃ /H ₂ /	$\log x_{\text{N}_2} + 3 \log x_{\text{H}_2} - 2 \log x_{\text{NH}_3} = -19,245 - 5179/T + 0,0336T$	x _i : fraction molaire du gaz i	Henley <i>et al.</i> (1984)
HSH H ₂ S/H ₂	$3 \log P_{\text{H}_2\text{S}} - \log P_{\text{H}_2} = 15,71 - 10141/T$ $\log P_{\text{H}_2\text{S}} - \log P_{\text{H}_2} = 4,94 - 2874/T$	Éq. pyrite-magnétite Éq. pyrite-pyrrhotite	Powell (2000)

Tableau 3 - Dérivations des équations des géothermomètres FT, H₂-CO₂, NAH, HSH.
Eq. = équilibre.

a) Géothermomètre Fisher-Tropsch (FT)

Ce géothermomètre est basé sur la décomposition thermique du méthane, aussi appelée réaction de Fisher-Tropsch (FT) :



La formule de ce géothermomètre est donnée dans le tableau 3. Ce géothermomètre a l'avantage d'être indépendant des tampons minéralogiques et de l'état Redox ; cependant, la disproportion de l'influence de l'hydrogène dans la formule (facteur 4) fait dire à Powell (2000) qu'il s'agit surtout d'un géothermomètre H₂.

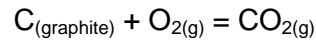
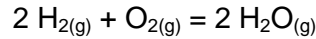
La réaction FT a été appliquée avec succès pour expliquer l'origine du méthane (e.g., Hulston et McCabe, 1962 ; Truesdell et Nehring, 1978/79). Mais d'un autre côté, cette seule réaction ne peut pas expliquer les concentrations chimiques et les caractéristiques isotopiques du méthane de toutes les manifestations hydrothermales (Gunter et Musgrove, 1971 ; Panichi *et al.*, 1977 ; Panichi et Gonfiantini, 1978 ; Sackett et Moses Chung, 1979). En effet, une part du méthane provient d'une réaction de synthèse entre le matériel carbonaté et l'hydrogène moléculaire (French, 1966 ; Gunter et Musgrave, 1971 ; Panichi et Gonfiantini, 1978).

De plus, les études de champs (Powell, 2000) suggèrent que la réaction se rééquilibre relativement lentement ; le géothermomètre conduit à la fois à des sous estimations (ajout de méthane biogénique non équilibré) et à des surestimations de températures de réservoir (pas de rééquilibrage pour des températures inférieures à 300 °C dans les fumerolles de White Island ; Giggenbach, 1987).

Dans les champs de basse température, la réaction chimique n'atteint pas l'équilibre dans les réservoirs ; de plus, à haute température, la possibilité de l'existence de deux phases dans les réservoirs doit être considérée.

b) Géothermomètre H₂-CO₂

Nehring et D'Amore (1984) ont proposé un géothermomètre H₂-CO₂ pour le site de Cerro Prieto (Mexique), basé sur le carbone élémentaire, présent dans le réservoir sous forme de charbon. Il est basé sur la dissociation de l'eau et le contrôle de la fugacité de l'oxygène par le carbone graphite :

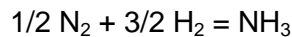


de dérivation donnée dans le tableau 3.

La paire C/CO₂ représente un tampon Redox légèrement plus réducteur que Fe²⁺/Fe³⁺, et amène ainsi le géothermomètre à des températures d'environ 25 °C plus froides que celles prédites par le géothermomètre CO₂ et le tampon Fe²⁺/Fe³⁺. Cependant, les températures estimées par ce géothermomètre sont similaires à celles obtenues avec le géothermomètre Na-K-Ca, à Cerro Prieto. Il reste, néanmoins, que ce géothermomètre n'a pas été très utilisé, à cause de l'exigence de la présence de graphite dans le réservoir.

c) Géothermomètre N₂-NH₃-H₂ (NAH)

Ce géothermomètre est basé sur la réaction de dissociation de l'ammoniaque :



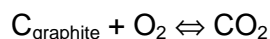
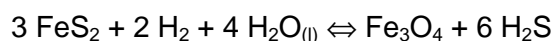
Sa formule est donnée dans le tableau 3.

Comme la réaction FT, la réaction NAH est indépendante de l'état Redox et est sensible à la concentration d'hydrogène.

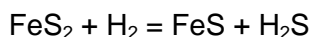
Nehring et D'Amore (1984) montrent qu'il y a de meilleurs accords entre les températures calculées avec les géothermomètres NAH et Na-K-Ca qu'avec le géothermomètre FT ; Giggenbach (1987) ne trouve ces concordances que pour les équilibres de très hautes températures (T > 400 °C) dans les fumerolles de White Island. Ce géothermomètre peut, également, souffrir de pertes de NH₃, près de la surface dans les fumerolles très chaudes.

d) Géothermomètre H₂S (HSH)

Il a été suggéré que les fugacités d'oxygène et des sulfures étaient contrôlées par le carbone élémentaire (graphite) et par les tampons minéralogiques pyrite - pyrrhotite - magnétite, respectivement (D'Amore et Nuti, 1977 ; Ármannsson *et al.*, 1982 ; Nehring et D'Amore, 1984 ; Giggenbach, 1987). Il y a, par conséquent, deux expressions possibles de ce géothermomètre suivant le minéral-Fe mis en jeu dans la réaction (Giggenbach, 1980), *i.e.*, suivant l'état Redox. La première est basée sur le contrôle des fugacités d'oxygène et des sulfures par l'assemblage pyrite - magnétite et le CO₂ libre. L'état Redox est légèrement plus réducteur que le tampon Redox Fe²⁺/Fe³⁺ favorisé dans les roches volcaniques :



La deuxième expression est basée sur la transformation de la pyrite en pyrrhotite, qui représente, toutefois, un assemblage minéralogique peu observé :



Cette relation est donnée dans le tableau 3.

Le géothermomètre pyrite-magnétite s'avère très fiable car il montre un rééquilibrage rapide et une bonne précision. Nehring et D'Amore (1984) ont obtenu des températures similaires avec ce géothermomètre et le Na-K-Ca à Cerro Prieto. D'Amore et Truesdell (1985) démontrent également un bon accord entre les températures de réservoir mesurées et celles obtenues avec ce géothermomètre pour des champs à dominante liquide et vapeur.

Ármansson *et al.* (1982) ont confirmé le contrôle de la concentration de H₂S par l'équilibre entre la pyrite et la pyrrhotite sur le site de Krafla (Islande), où des dépôts de ces minéraux ont été observés.

Cependant, Giggenbach (1980) pense que le graphite ne contrôle pas la teneur en CO₂ ou CH₄ des émissions de gaz géothermal. Il suggère de plus que, comme la pyrrhotite et la magnétite ne sont pas des minéraux communs des systèmes géothermaux, il est peu probable qu'ils tamponnent les concentrations de H₂S et H₂ et qu'à des températures inférieures à 300 °C, les assemblages minéralogiques silicates Fe - Al (comme l'épidote ou la chlorite) - pyrite seraient plus adaptés.

Pour les eaux « salines » (Cl > 500 ppm) et pour des températures supérieures à 230 °C, Giggenbach (1980) suggère la participation des tampons suivants dans la formulation de ce géothermomètre : pyrite + épidote + prehnite + magnétite ou pyrite + épidote + prehnite + chlorite. Ragnarsdóttir *et al.* (1984) concluent que le premier tampon contrôle les concentrations de H₂S et H₂ dans les eaux salées d'Islande, mais Giggenbach (1980) considère que la chlorite plutôt que la magnétite est impliquée dans le contrôle des rapports H₂S/H₂ des eaux de haute température de Nouvelle-Zélande.

Ping et Ármansson (1996) considèrent, quant à eux, que la concentration de H₂S serait contrôlée par le premier tampon minéralogique à basse température et que ce tampon évoluerait vers le second lors d'une augmentation de la température. Ils estiment, de plus, que les géothermomètres basés sur les concentrations en H₂ et H₂S sont relativement efficaces. Cependant, pour l'usage des gaz prélevés dans des fumerolles, ces deux géothermomètres ont l'inconvénient d'être basés sur un seul constituant et seraient, donc, affectés par la condensation de la vapeur pendant la remontée. De plus, H₂S est si réactif que sa concentration peut diminuer pendant la remontée du fluide et pourrait être minorée. H₂ est moins réactif mais est cependant affecté. La condensation de la vapeur peut se produire pendant la remontée du fluide et Darling et Ármansson (1989) ont montré que les rapports D/H et O¹⁸/O¹⁶ pouvaient être utilisés pour détecter et estimer l'étendue de cette condensation.

Le géothermomètre CO₂ donne généralement des températures légèrement plus faibles dans la gamme de températures comprises entre 100 et 200 °C. La calibration des géothermomètres H₂S et H₂ demande des améliorations pour des réservoirs de température supérieure à 200 °C.

2.3.12. Méthodes graphiques de géothermométrie (détermination de y et T)

D'après Giggenbach (1980), les échantillons de vapeur sont constitués d'un mélange de liquide de réservoir vaporisé et de vapeur de réservoir en équilibre avec ce liquide. Le paramètre « y » est défini comme la fraction de vapeur à l'équilibre de ce mélange.

Giggenbach (1987) a introduit une mesure de potentiel Redox de fluide basé sur le log (H_2 /fugacité de vapeur), appelé R_H . Le tampon Fe^{2+}/Fe^{3+} correspond à un R_H de -2,8 indépendant de la température. Ces hypothèses réduisent le nombre d'expressions utilisées pour les gaz à quatre par phase. Ces dernières sont listées pour les conditions d'équilibre vapeur-liquide dans le tableau 4.

Équations	Références
$\log (CO/CO_2)_{vap} = R_H + 2,485 - 2248/T$	Giggenbach (1987)
$\log (CO/CO_2)_{liq} = R_H + 0,119 + 0,00296T - 2248/T$	Giggenbach (1987)
$\log (CH_4/CO_2)_{vap} = 4R_H + 0,135 + 5181/T$	Giggenbach (1987)
$\log (CH_4/CO_2)_{liq} = 4R_H - 2,231 + 0,00291T + 5181/T$	Giggenbach (1987)
$\log (H_2/Ar)_{vap} = R_H + 6,52$	Giggenbach et Goguel (1989)
$\log (H_2/Ar)_{liq} = R_H - 3,53 + 0,014T$	Giggenbach et Goguel (1989)
$\log (CO_2/Ar)_{vap} = -7,36 + 0,0168T + 2048/T$	Giggenbach et Goguel (1989)
$\log (CO_2/Ar)_{liq} = -15,10 + 0,0277T + 2048/T$	Giggenbach et Goguel (1989)

Tableau 4 - Équations adaptées par Powell (2000). $R_H = \log(f_{H_2}/f_{vapeur})$. T en °K.

La méthode graphique de géothermométrie basée sur la combinaison de réactions de deux géothermomètres permet la détermination simultanée de la fraction de vapeur « y » à l'équilibre dans le réservoir et de la température.

Les processus, qui peuvent modifier les concentrations des gaz des fumerolles, comme l'ébullition de l'eau d'un réservoir ou la condensation du fluide proche de la surface, affectent les résultats obtenus par cette méthode graphique limitant ainsi son application.

La limitation la plus sérieuse à l'utilisation de cette méthode graphique en exploration provient des modifications potentielles des rapports gaz/vapeur au cours de la remontée de la vapeur du réservoir vers la surface. Une autre limitation est inhérente à la définition de « y » elle-même. Il est difficile de concevoir un mécanisme où la vapeur de fumerolle est formée par le mélange d'un liquide de réservoir complètement vaporisé et d'une vapeur à l'équilibre. Cette méthode graphique ne pourra pas être adaptée aux vapeurs formées lors d'une ébullition partielle d'une saumure de réservoir, par exemple, ce qui est le cas principal en exploration géothermique. La définition du paramètre « y » est, sans aucun doute, mieux adaptée aux puits dominés par de la vapeur (Powell, 2000).

2.3.13. Méthodes graphiques de géothermométrie (diagrammes entre rapports molaires de gaz)

Les diagrammes binaires faisant intervenir des rapports de gaz surpassent bon nombre des difficultés liées à la méthode graphique de géothermométrie précédente (Giggenbach, 1991). Ils admettent un tampon Redox unique et utilise la concentration en argon en remplacement de la P_{H_2O} . Néanmoins, l'utilisation de l'argon pose un problème : ce gaz est sensible à la contamination par l'air et aux contributions d'origine volcanique. Par ailleurs, des indices existent sur le fait que sa concentration dans les eaux hydrothermales d'origine météorique peut être différente de celle des eaux souterraines saturées en air.

Ces diagrammes binaires sont limités aux gaz les moins solubles (CO_2 , CH_4 , CO , H_2) ; les effets d'ébullition partielle, des conditions de réservoir biphasiques et de condensation de sub-surface sont ainsi minimisés. Ils sont, par contre, appropriés aux échantillons d'émanations de gaz provenant de sols et de sources chaudes ainsi qu'aux vapeurs de fumerolles.

Les géothermomètres utilisant les rapports avec l'argon ont été définis par Giggenbach et Goguel (1989 ; tabl. 4).

2.4. CONCLUSIONS

Les principaux avantages et inconvénients des géothermomètres recensés dans cette étude sont listés dans le tableau 5.

La majorité des géothermomètres à gaz demande que les rapports gaz/vapeur, et pour les réservoirs de haute température, les rapports vapeur/eau soient connus (D'Amore et Panichi, 1987). Comme la vapeur et l'eau correspondante se déchargent rarement ensemble à la surface, ces rapports ne peuvent pas être déterminés pour les sources chaudes ou les fumerolles. Ceci a d'ailleurs limité l'application de la plupart des géothermomètres à gaz aux seuls forages. Le géothermomètre empirique de D'Amore et Panichi (1980), basé sur le système CO_2 - H_2S - H_2 - CH_4 , et les géothermomètres CO , CO_2 et H_2 -Ar sont des exceptions, car ils peuvent être appliqués aux décharges naturelles comme à celles de puits.

D'une manière générale, on favorisera l'application des géothermomètres mettant en jeu des rapports de gaz plutôt que des teneurs absolues afin d'éviter les effets de condensation ou d'ébullition, de mélange ou de dilution lors de la remontée du fluide. De plus, on privilégiera les rapports de gaz ayant plus ou moins le même comportement (*i.e.*, conditions d'équilibration semblables d'un point de vue cinétique, entre autres).

Géothermomètre	Avantages	Inconvénients	Références
CO ₂ -H ₂ S-H ₂ -CH ₄	Bonnes estimations des températures de zones fumerolliennes	Hypothèse sur P _{CO2} ; T °C trop élevées Hypothèses sur P _{CO2} et P _{O2} ; deux tampons minéralogiques	Tonani (1973) D'Amore et Panichi (1980)
CO ₂ /H ₂ et H ₂ S/H ₂ ,		CO ₂ et H ₂ S plus solubles que H ₂	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
H ₂ S, H ₂	Valides pour les eaux de roches volcaniques basaltiques à acides et de roches sédimentaires	Tampons minéralogiques ; gammes de température et de salinité à respecter	Arnórsson (1985) ; Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
CO ₂ /N ₂		Contamination de N ₂	Arnórsson (1987)
CO ₂	Bonnes estimations des températures de zones fumerolliennes et des puits de recharge	180 °C < T < 300 °C ; application dans zones volcaniques seulement	Arnórsson <i>et al.</i> (1983)
CO	Bonnes estimations des températures de zones fumerolliennes		D'Amore <i>et al.</i> (1987) ; Chiodini et Cioni (1989)
H ₂ /Ar CO ₂ /Ar	H ₂ et Ar très insolubles Bonnes estimations des températures de zones fumerolliennes et des puits de décharge	Contamination de Ar	Giggenbach et Goguel (1989) Giggenbach (1991)
FT	Indépendant des tampons minéralogiques et de l'état redox	Réservoir monophasique Rééquilibration lente	Henley <i>et al.</i> (1984)
H ₂ -CO ₂	Application dans les réservoirs sédimentaires	Tampon C/CO ₂	Nehring et D'Amore (1984)
NAH	Indépendant de l'état redox ; fiable pour hautes températures	Perte de NH ₃ possible	Henley <i>et al.</i> (1984)
HSR	Pyrite-magnétite se rééquilibre vite	Dépendant de l'état redox et de deux tampons minéralogiques	Henley <i>et al.</i> (1984)
Diagrammes « y-T »	Plutôt adapté aux réservoirs dominés par la vapeur	Modification des rapports gaz/vapeur	Powell (2000)
Diagrammes entre rapports de gaz	Unique tampon Redox, concentration en Ar à la place de P _{H2O} Appropriés aux infiltrations de gaz, sources chaudes et fumerolles	Contamination de Ar Application surtout aux gaz les moins solubles Effet d'ébullition partiel et condensation de sub-surface minimisés	Powell (2000)

Tableau 5 - Principaux avantages et inconvénients des géothermomètres recensés dans cette étude.

3. Les limitations des géothermomètres à gaz

Les inconvénients et avantages des géothermomètres ont été listés dans les sections précédentes au « cas par cas » (tabl. 5). Nous allons chercher, ici, à brosse de façon plus générale les limitations d'application de ces géothermomètres. En effet, de nombreux facteurs peuvent causer des divergences entre les températures mesurées et théoriques : les erreurs analytiques, l'imprécision dans l'estimation des températures des principaux flux, un réservoir non monophasique, le mélange et la condensation pendant la remontée, la dilution, la séparation de phases, l'addition de gaz magmatiques, etc.

3.1. MILIEU GÉOLOGIQUE

Les géothermomètres à gaz sont utiles pour prédire les températures souterraines des systèmes géothermaux. Ils peuvent être appliqués aux roches basaltiques à acides et dans des roches sédimentaires de composition similaire mais doivent être utilisés avec réserve pour des systèmes localisés dans des roches dont les compositions diffèrent de trop de ces compositions (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985).

La perméabilité dans la zone de remontée, plus que tout autre paramètre, va conditionner la température calculée par les géothermomètres à gaz selon la profondeur de forage.

3.2. CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES

L'inconvénient majeur des géothermomètres à gaz est lié à l'hypothèse implicite que tous les réactifs des échantillons de surface sont dans les proportions représentatives des conditions profondes d'équilibre. Le degré d'incertitude augmente avec celui du nombre de constituants qui peuvent être chacun affecté à différents degrés par des processus secondaires, *e.g.* causés par des réponses cinétiques différentes aux changements de température, pression ou potentiel redox pendant la remontée du fluide vers la surface (Giggenbach, 1987).

Parmi les gaz étudiés ici (CO_2 , CO , H_2S , He , H_2 , Ar , N_2 , CH_4), H_2 est celui qui réagit le plus vite aux changements de conditions de température et de l'état Redox. Comme Taran (1986) l'avait fait remarquer, la plupart des géothermomètres multi-composants impliquant CH_4 et NH_3 sont, en fait, des géothermomètres H_2 . Leur succès apparent dans les décharges de puits (Giggenbach, 1980) est largement dû à la réponse rapide de H_2 et à la prépondérance de cette espèce dans les équations d'équilibre (fortes puissances), qui dépasse de loin la contribution des autres espèces concernées.

Le mélange avec un fluide plus froid pendant la remontée conduit à une composition de gaz de faible température, mais le contraire est également vrai pour un gaz subissant l'effet d'une activité magmatique.

3.3. CONDITIONS DE REMONTÉE DES GAZ

La température estimée par géothermométrie est, par définition, la température de séparation de la vapeur dans le réservoir. Elle est calculée à partir des concentrations de gaz des manifestations fumerolliennes de surface en supposant des conditions adiabatiques de remontée. Arnórsson et Gunnlaugsson (1985) considèrent que la condensation de vapeur et la séparation de phases sont les principales sources de divergences entre les résultats des différents géothermomètres. Ces processus conduisent à de trop fortes valeurs de températures calculées avec les géothermomètres CO_2 par rapport à celles calculées avec les géothermomètres H_2S .

Les géothermomètres à gaz basés sur des rapports de gaz donnent de meilleurs résultats que ceux basés sur une teneur absolue en gaz (e.g., Taran, 1986 ; Ping et Ármannsson, 1996). En effet, ces derniers (tout comme les géothermomètres à silice, par exemple) sont sensibles à la dilution, à la perte de vapeur, aux processus de recondensation, et, dans le cas des échantillons de gaz, au besoin de déterminer des rapports gaz/eau représentatifs.

4. Méthodes de prospection géothermique basées sur les mesures de gaz dans les sols

Des concentrations anormales de gaz sont fréquemment trouvées dans les sols recouvrant des systèmes géothermaux. Ces gaz peuvent s'accumuler dans le sol en tant que gaz libres ou être adsorbés sur le matériel particulaire. Les analyses de ces gaz peuvent être utilisées en exploration géothermique pour définir les zones de grands réservoirs par rapport à la perméabilité de surface (e.g. Varekamp et Buseck, 1983 ; Klusman, 1993).

Alternativement, les vitesses de transport du sol vers l'atmosphère peuvent être estimées à partir du flux de chaleur ou directement mesurées (Kerrick *et al.*, 1995).

4.1. MESURES DE FLUX DE GAZ - MESURES DE GAZ

Les mesures directes de flux ont l'avantage d'être faites sur ou au-dessus de la surface ainsi que moyennées sur de vastes zones par rapport aux mesures de gaz dans les sols. Cependant, les vitesses de flux sur l'ensemble des systèmes géothermaux sont très variables et les mesures directes sont coûteuses en temps (Klusman *et al.*, 2000). Des valeurs négatives de flux de gaz des sols vers l'atmosphère impliquent une consommation de gaz dans les sols.

4.2. INDICATEURS DE PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES

4.2.1. Origine des gaz

Les gaz peuvent avoir différentes origines : météorique, atmosphérique, crustale, magmatique, biogénique. Giggenbach (1991, 1992) propose une série de diagrammes triangulaires He, N₂ et Ar/He, CO₂ et Ar/CO₂, N₂ et Ar, qui permettent de déterminer l'origine des gaz en fonction de leur composition chimique.

Le rapport He radiogénique/Ar est plus fort de plusieurs ordres de grandeur que sa valeur atmosphérique de 5,7e-04. Le contenu d'hélium des fluides augmente avec son temps de résidence.

Le rapport N₂ non-atmosphérique/Ar est plus fort que celui de l'eau saturée en air (N₂/Ar = 38) et que celui de l'air libre (N₂/Ar = 84). La décomposition de la matière organique conduit à des rapports plus élevés.

Les rapports molaires caractéristiques d'une source météorique sont N₂/Ar = 38 et He/Ar < 0,001.

Une contamination atmosphérique est invariablement indiquée par la présence de O₂ dans l'échantillon avec des rapports N₂/Ar de 84 et He/Ar de 5,7e-04.

Les vapeurs magmatiques produites par des volcans actifs sont reconnaissables par leurs fortes teneurs en HCl, HF, SO₂ (Giggenbach, 1987). De fortes concentrations en N₂ et N₂/Ar ≈ 800-2 000 peuvent aussi indiquer un apport magmatique (à comparer toutefois avec NH₃ et CH₄ à cause de la décomposition des sédiments riches en matière organique). Les rapports He/Ar provenant du dégazage sont proches de 0,1 ; l'origine de He doit être vérifiée car une composante peut aussi provenir du résultat du lessivage de roches volcaniques jeunes (Truesdell *et al.*, 1984).

De fortes concentrations en H₂, B, As, Hg, et de forts rapports H₂/H₂S sont également des indicateurs de réservoirs de haute température (D'Amore et Panichi, 1987 ; Koga et Noda, 1976 ; White, 1970).

Par ailleurs, les données isotopiques d'hélium (rapport ³He/⁴He) et de carbone du CO₂ ou du CH₄ (δ¹³C) peuvent constituer d'excellents indicateurs de l'origine des gaz (Faure, 1986 ; Marty *et al.*, 1993 ; Pedroni *et al.*, 1999). Ainsi, une origine mantellique est caractérisée par des valeurs de δ¹³C comprises entre - 8,6 et - 2,3 ‰ et des rapports isotopiques ³He/⁴He au moins supérieurs à 8 fois le rapport atmosphérique. Une origine crustale se distingue par de fortes concentrations en hélium et des rapports isotopiques (³He/⁴He) inférieurs à 0,1 fois le rapport atmosphérique. La décarbonatation des sédiments marins et une origine biogénique aboutissent, respectivement, à des valeurs de δ¹³C comprises entre - 2 et 2 ‰ et entre - 40 et - 15 ‰. Enfin, l'atmosphère a une valeur de δ¹³C de - 7,5 ‰ et une concentration constante en hélium de 5,24 ppm. Du fait de leur efficacité en tant que traceur d'origine, les analyses isotopiques d'hélium et de carbone sont souvent utilisées en prospection géothermique (Marty *et al.*, 1993 ; Pedroni *et al.*, 1999 ; Sanjuan *et al.*, 2001, 2003).

4.2.2. Zones de remontée perméables

Les fumerolles, indiquant de fortes concentrations en gaz et les rapports CO₂/H₂S, CO₂/NH₃ et CO₂/H₂ les plus faibles, sont alimentées par de la vapeur sortant directement vers la surface (Nicholson, 1993). Ces fumerolles sont vraisemblablement les plus proches de la source d'eau chaude sous-jacente. Ceci peut être utile dans la localisation d'un site de forages.

4.2.3. Distances parcourues dans la zone de remontée par rapport à l'ébullition

Les gaz dissous d'un réservoir fluide entrent en phase vapeur dès que les conditions physico-chimiques le permettent ; leurs coefficients de distribution et leurs solubilités relatives en sont les marqueurs (Giggenbach, 1980). Quand le fluide bout, le faible pourcentage initial de vapeur formée contient la majorité des gaz dissous. Le liquide résiduel est donc fortement appauvri en gaz dissous et les étapes suivantes de séparation de vapeur vont montrer des concentrations en gaz de plus en plus faibles dans le fluide résiduel. La vapeur formée au début de l'ébullition est, par conséquent,

caractérisée par une teneur en gaz plus forte (*i.e.* de plus forts rapports gaz/vapeur). Les teneurs totales en gaz, les rapports CO₂/H₂S et les valeurs d'enthalpie peuvent être les marqueurs de différentes étapes de perte de vapeur avant la décharge (Ellis, 1962) et de l'augmentation de cette aire de décharge par rapport à la zone de remontée initiale. L'analyse chimique de la vapeur produite peut donc être utilisée pour déduire quelle fumerolle est la plus proche de la zone de remontée et contribuer au choix d'un site de forages.

4.2.4. Résistivité

Des études indiquent une baisse de résistivité (< 10 Ωm) dans la zone de Theistareykir en Islande (Ármansson *et al.*, 1986). À l'aplomb du site où est localisée cette baisse, la résistivité augmente brutalement. Des structures similaires ont été détectées par des études de champs gravimétriques et magnétiques. Ces différentes mesures peuvent être interprétées comme la présence d'une source de chaleur. En effet, une faible résistivité et un fort flux de chaleur impliquent une forte température. Les fortes valeurs de résistivité en profondeur sont provoquées par l'ébullition de l'eau dans la formation. Ces études ont mis en évidence la disposition à cheval de la source de chaleur sur une structure tectonique. Dans ce cas, la distribution des manifestations de surface reflèterait davantage la direction des failles et fissures perméables plutôt que la localisation de la source de chaleur.

Ármansson *et al.* (1986) mettent en garde au sujet de l'échantillonnage des gaz aux endroits proches d'une eau de surface car ceci pourrait affecter la composition chimique de la vapeur. Pour eux, le site idéal d'échantillonnage est un écoulement bien défini, étroit et entouré de dépôts de soufre.

4.3. LE MERCURE ET L'ARSENIC

4.3.1. Prospection à l'aide du mercure

L'association entre activité géothermale et dépôt de surface de mercure est bien connue et a été synthétisée par White (1967). D'après Van Kooten (1987), les systèmes géothermaux de haute température sont invariablement associés à de fortes valeurs de mercure en surface, souvent sous la forme de minéralisation de cinabre (HgS). Le mercure est souvent associé à la phase vapeur des systèmes géothermaux et est fixé dans les sols par la matière organique et les argiles pendant sa migration vers la surface. Les anomalies de mercure résultantes sont reliées aux caractéristiques du système géothermal en profondeur autant qu'aux chemins empruntés lors de la remontée. Par conséquent, les formes et les localisations des anomalies sont primordiales pour la détermination des ressources.

Comme c'est une méthode géochimique d'exploration géothermique rapide et peu onéreuse, de nombreuses études sur le mercure ont été menées par différents auteurs. Klusman (1993) a parcouru la littérature concernant cette méthode d'exploration et a regroupé les études régionales en différents systèmes géothermiques de haute température. Matlick et Shiraki (1981), Van Kooten (1987) et Bingqiu *et al.*

(1986, 1989) ont tous trouvé de larges anomalies en mercure soulignant les zones d'activité thermique de haute température. Murray (1997) a travaillé sur le mercure en milieu andésitique.

Les études de mercure dans les sols ont aussi été utilisées pour localiser les failles dans les régions volcaniques et géothermales (Klusman et Landress, 1978 ; Cox et Cuff, 1980 ; Varekamp et Buseck, 1984). En effet, les contours des valeurs de mercure dans les sols suggèrent que la remontée des eaux thermales et la diffusion de mercure peuvent être renforcées par la présence d'une faille enterrée. L'orientation de la faille présumée coïncide avec l'aspect structural général de la région et la remontée d'eau thermale n'est pas uniforme sur tout le profil. Par conséquent, la distribution de mercure dans les sols peut être utilisée pour différencier les épisodes d'activité hydrothermale actuelle et ancienne.

La plupart des études de prospection mercure impliquent l'échantillonnage de l'horizon A (10-15 premiers cm de sol) sur une grille longue d'au moins 1,6 km et l'analyse des échantillons *in situ* avec un détecteur de mercure portable avec film d'or. Klusman et Landress (1978) ont échantillonné des horizons de sols sur des zones géothermales à intervalles de 0,4 km et ont analysé le mercure du sol par absorption atomique sans flamme. Ces études ont montré le départ du mercure des systèmes géothermaux actifs de haute température via la diffusion à travers des zones perméables jusqu'au sol. Bien que cette diffusion soit un processus intermittent sujet à de nombreuses variables (température, pression barométrique, précipitation et fluctuation du niveau de la nappe), la concentration finale de mercure dans le sol est relativement stable ; ceci est principalement dû à la capacité qu'ont les sols à accumuler le mercure.

Varekamp et Buseck (1983) ont conclu que des valeurs anormalement hautes en mercure apparaissent quand des fluides géothermaux s'échappent de réservoirs profonds vers des niveaux plus superficiels. Les zones de développement géothermal intense sont caractérisées par des concentrations en mercure anormales et des eaux souterraines de type chloruré.

4.3.2. Limitations de la prospection mercure

Trois techniques utilisées conjointement ont prouvé leur efficacité dans l'évaluation du mercure en surface (Van Kooten, 1987) : courbes de niveaux, histogrammes et graphes de fréquence cumulée des données.

Les courbes de niveaux des données et la construction d'histogrammes sont des techniques d'évaluation standard et offrent un résumé utile et visuel des données. Néanmoins, aucune des deux techniques ne permet de séparer facilement les populations originelles des anormales. Sinclair (1974, 1976) a proposé l'utilisation de graphes de probabilité pour séparer ces populations. Varekamp et Buseck (1983, 1984) ont incorporé une partie de ces techniques dans leurs discussions sur l'enrichissement du mercure de différentes zones hydrothermales.

Il est important de noter que la forme d'une anomalie donnée est fortement reliée à un contrôle structural proche de la surface et peut n'être que faiblement reliée à la forme d'une ressource géothermale profonde.

Gadalia (1985) pense que le mercure est un élément délicat pour l'interprétation des données de température : il signale les anomalies thermiques par de fortes teneurs dans le sol, mais si elles sont trop importantes, cet élément volatil a tendance à disparaître ; le mercure marque également la fracturation mais si les circulations d'eaux superficielles sont trop abondantes, il disparaît aussi.

4.3.3. Prospection à l'aide de l'arsenic

Comme le mercure, l'arsenic est un élément volatil sensible au flux de chaleur et à la circulation des fluides hydrothermaux (Gadalia, 1985) ; il est également piégé dans les composés organiques des sols. L'arsenic est, toutefois, moins volatil que le mercure et là où le mercure disparaît en raison d'un flux thermique trop élevé, l'arsenic, lui, continue à se concentrer (jusqu'à un certain point, cependant). La prospection arsenic consiste donc à compléter la prospection mercure en mesurant les teneurs en arsenic des sols où le mercure est anormalement faible ou au contraire important.

4.4. PROSPECTION CO₂, CH₄, O₂ ET He

Contrairement aux analyses de mercure et d'arsenic, qui sont faites sur les échantillons de sol en laboratoire, les mesures des gaz CO₂ et CH₄ dans les sols sont effectuées sur le terrain, ce qui permet d'orienter les recherches sur place en fonction des résultats obtenus et d'aboutir à une meilleure reconnaissance des zones étudiées.

Dans le but d'évaluer le flux de CO₂ à la surface des sols, Chiodini *et al.* (1999) ont subdivisé en deux grandes catégories les émissions de CO₂ : (1) les émissions de cheminées et de zones soumises à d'importants dégazages diffus et (2) le dégazage des eaux souterraines riches en CO₂. Le flux de CO₂ provenant de la première catégorie a été obtenu par mesures directes ; celui de la seconde catégorie a été estimé par le bilan du carbone des aquifères régionaux en couplant la géochimie de l'aquifère aux données hydrogéologiques. Les analyses isotopiques du carbone dissous inorganique sont utilisées pour différencier les sources superficielles des profondes.

Le flux de CO₂ provenant des zones soumises à d'importants dégazages diffus a été déterminé par mesures directes. L'équipement utilisé pour ces mesures est décrit par Chiodini *et al.* (1996) et est basé sur le principe d'une chambre d'accumulation (Parkinson, 1981 ; Baubron *et al.*, 1990, 1991). Cette méthode, indépendante des propriétés physiques du sol, permet des mesures directes du flux de CO₂ à la surface. De plus, l'instrument est facilement transportable et la méthode très rapide (compter une minute par mesure).

Bien que le CO₂ soit le gaz non condensable dominant des réservoirs géothermiques (e.g., Ellis et Mahon, 1977) et qu'il soit, par conséquent, approprié pour des mesures

de flux, il peut, néanmoins, souffrir d'interférences significatives avec les processus microbiologiques produisant du CO₂ dans les sols (Klusman *et al.*, 2000). Après une campagne de mesures de flux de CO₂ en été et en hiver, ces auteurs suggèrent que les émanations de CO₂ arrivant à la surface du sol sont plus représentatives d'une origine profonde en hiver qu'en été, à cause du déclin de l'activité biologique et de la respiration des racines. Les analyses d'échantillons de CO₂ des sols montrent que sa concentration augmente avec la profondeur, reflétant une perte partielle de CO₂ géothermal de l'espace poreux du sol vers l'atmosphère.

Les flux de CH₄, mesurés lors d'une campagne similaire par Klusman *et al.* (2000), se sont révélés négatifs. La cause la plus probable de ces valeurs négatives est la consommation de CH₄ par des bactéries méthanotrophiques dans le sol, processus courant dans les sols secs. Les fortes températures estivales peuvent favoriser cette consommation, indépendamment de l'origine (terrestre ou atmosphérique) du méthane.

Des différences saisonnières dans les valeurs moyennes de flux de CH₄ ont été observées dans les bassins sédimentaires, différences semblant être reliées à l'humidité du sol et/ou à sa température (Klusman et Jakel, 1998). Par conséquent, ces données suggèrent qu'une oxydation méthanotrophique bactériologique s'est produite dans ces sols en hiver comme en été mais à des vitesses différentes (Klusman *et al.*, 2000). Czepiel *et al.* (1995) ont trouvé que la plus forte vitesse d'oxydation du CH₄ dans les sols se situait à une profondeur de 3-6 cm. Ridgwell *et al.* (1999) ont développé une fonction mathématique pour décrire l'effet de la température sur l'oxydation du CH₄ dans les sols. À la profondeur d'oxydation maximale et pendant les mesures d'hiver effectuées à Roosevelt Hot Springs (États-Unis), les sols sont généralement gelés, sauf peut-être dans ces zones où il y a des fuites thermales.

Une conclusion importante apportée par l'étude de Roosevelt Hot Springs est que la mesure du CH₄ atmosphérique ou du flux du CH₄ des sols n'est pas un outil efficace d'exploration géothermique (Klusman et LeRoy, 1996).

Pour que les mesures de CO₂ et de CH₄ puissent être exploitées au mieux, il est recommandé de réaliser ces mesures en les associant avec des mesures sur site d'oxygène et d'hélium, voire de radon. L'oxygène permet de connaître la contribution de l'atmosphère dans les mesures de gaz effectuées sur site et l'hélium est un excellent indicateur de fuites de gaz d'origine profonde.

Ce type de mesures, facilement réalisables sur site avec un dispositif relativement léger (cannes de prélèvement en inox enfoncées à 50 cm du sol, appareil avec détection infra-rouge pour les mesures de CO₂, CH₄ et O₂ et spectromètre de masse pour analyse de l'hélium), est souvent utilisé en prospection géothermique (Baubron et Sabroux, 1984 ; Sanjuan *et al.*, 2001 ; Sanjuan *et al.*, 2003 ; Sanjuan *et al.*, 2004). Il permet de détecter des anomalies de fuites, associées à des discontinuités structurales telles que des failles ou d'anciens cratères volcaniques et à des flux d'énergie. Ces mesures sur site peuvent être complétées avec des analyses isotopiques de carbone-13 et du rapport ³He/⁴He, en laboratoire, qui sont également de bons indicateurs d'origine des gaz.

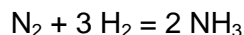
4.5. PROSPECTION H₂

Hernández *et al.* (2000) ont montré que les anomalies de H₂ dans les sols de la caldera de Cañadas (Canaries, Espagne) étaient en accord avec celles en CO₂, He et Rn, indiquant des zones de meilleure perméabilité en profondeur. Les fortes concentrations en CO₂, CH₄ et H₂ montrent toutes une bonne corrélation avec celles de Rn et Hg (Hernández *et al.*, 1993, 1994). Cette corrélation ratifie l'existence de zones de flux de chaleur importants à la caldera de Cañadas et dans les zones avoisinantes avec une meilleure perméabilité en profondeur. La présence de plusieurs centres d'émissions volcaniques reliée au système fracturé qui peut agir comme lieu préférentiel de remontée des gaz profonds, confirme cette hypothèse.

La mesure de forts rapports de H₂/autres gaz (en excluant la vapeur) a été utilisée qualitativement entre autres par Bodvarsson (1964, 1970), Sigvaldasson et Cuellar (1970) pour indiquer de fortes températures souterraines. H₂ est un constituant important des gaz fumerolliens volcaniques, diminuant généralement en proportion avec les autres gaz quand la température diminue (White et Waring, 1963). Le rapport à l'équilibre des pressions partielles de H₂/H₂S diminue d'environ un ordre de grandeur entre 300 et 200 °C, ce qui aide à expliquer en partie la rareté de H₂ dans les gaz de faible température. Les systèmes de sources chaudes de températures souterraines supérieures à 200 °C ont généralement (mais pas toujours) 0,5 % ou plus de H₂ sous forme gazeuse.

4.6. PROSPECTION AVEC LES COMPOSÉS NITRÉS

Dans les systèmes géothermaux, le comportement de N₂ est contrôlé par la réaction Haber (Giggenbach, 1980) :



Les mesures d'oxydes nitreux fournissent des informations sur NH₃ et sur les effets de l'activité microbologique des sols. NH₃ est relativement réactif dans ce genre de systèmes. Au contraire, N₂O, produit par la consommation microbologique de NH₃, est relativement inerte. Il pourra par conséquent servir d'analogie stable de NH₃.

Les mesures d'oxydes nitreux dans les gaz de sols et dans les flux de gaz de sols vers l'atmosphère sont un outil prometteur pour l'exploration et la caractérisation de réservoir (Klusman *et al.*, 2000). En effet, les anomalies de N₂O sont très marquées ce qui est décisif dans l'identification des compartiments et des fractures ouvertes des systèmes géothermaux. Les oxydes nitreux peuvent être un outil efficace par tout climat, avec une limitation, cependant, aux zones de forts apports anthropogéniques de composés nitrés (fertilisants entre autres). De plus amples études sur le gaz N₂O en milieu géothermal sont recommandées.

4.7. PROSPECTION SULFURES

Les résultats de mesures des concentrations de gaz soufré dans l'atmosphère à court terme montrent que pour avoir une ligne de base correcte du niveau de concentration,

les mesures doivent se faire sur une période de plusieurs mois (Kristmannsdóttir *et al.*, 2000). De telles mesures montrent que les concentrations de H₂S sont dépendantes du climat, vis-à-vis notamment des conditions de vent et de précipitation (Sigurgeirsson *et al.*, 1995 ; Sigurgeirsson et Kristmannsdóttir, 1996). Une augmentation de la concentration de sulfate a clairement été corrélée les jours de pluie.

Aucune dépendance de la concentration en SO₂ vis-à-vis des conditions climatiques n'a été observée, ni aucune corrélation directe entre la concentration des deux gaz soufrés H₂S et SO₂.

4.8. CONCLUSIONS SUR LA PROSPECTION GÉOTHERMIQUE

La prospection à l'aide des émissions de mercure offrant l'avantage d'être peu coûteuse a été largement utilisée. Les avis sont partagés quant à ses performances ; il semblerait qu'elle apporte le plus souvent des informations fiables sur les structures profondes plutôt que sur la présence de ressources géothermiques profondes. La prospection arsenic la complète généralement.

La prospection avec les émissions de gaz soufrés semble relativement compromise, car ces gaz (notamment H₂S) semblent dépendre des conditions climatiques.

Les gaz carbonés CO₂ et CH₄ sont très sensibles à l'environnement avoisinant : contamination microbiologique, anthropique et par respiration des racines pour le premier, consommation par des bactéries pour le second. Certains auteurs comme Klusman et LeRoy (1996) rejettent même l'idée d'utiliser le méthane en prospection géothermique. Il est important d'associer à ce type de mesures des analyses isotopiques de carbone-13 des gaz CO₂ et CH₄, qui permettent souvent d'identifier l'origine des gaz. L'analyse de l'oxygène, marqueur d'absence de gaz d'origine atmosphérique, ainsi que celle de l'hélium et du rapport isotopique ³He/⁴He, en même temps que les mesures de CO₂ et de CH₄, sont fortement recommandées pour mettre en évidence des anomalies de fuites de gaz d'origine profonde, associées à des discontinuités structurales telles que des failles ou d'anciens cratères volcaniques et à des flux d'énergie.

Tout comme le méthane, l'ammoniaque gazeux est consommé par des bactéries. Par contre, sa consommation produit des oxydes nitreux N₂O qui, eux, sont d'excellents marqueurs de l'activité géothermale (bien que pouvant être contaminés par l'activité anthropique via les fertilisants).

L'hydrogène est marqueur surtout des fortes températures. Pour une prospection haute enthalpie (températures aux alentours de 300 °C), c'est le gaz adéquat.

4.9. INFLUENCES DES CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES

Comme on vient de le voir pour les prospections CO₂, CH₄, composés nitrés et sulfures, l'interprétation des anomalies des gaz dans les sols peut être rendue difficile car les concentrations des gaz sont, souvent, dépendantes des conditions météoro-

rologiques aussi bien que du type de sol du site d'échantillonnage (Hernández *et al.*, 2000). Les principaux facteurs météorologiques affectant les concentrations de gaz dans les sols sont les précipitations, les températures du sol et de l'air, l'humidité relative, la pression barométrique, la vitesse du vent et le type de sol (Reimer, 1980 ; Ball *et al.*, 1983 ; Peachey *et al.*, 1985 ; McCarthy et Reimer, 1986 ; Klusman et Jaacks, 1987 ; Hinkle et Ryder, 1987, 1988 ; Hinkle, 1990, 1994 ; Asher-Bolinder et Schumann, 1990). D'autre part, la localisation du site, la porosité et la perméabilité du sol due au sable et à la quantité de matière organique peut influencer la quantité d'air atmosphérique pénétrant dans le sol affectant ainsi les concentrations des gaz mesurés (Gregory et Durrance, 1985 ; Hinkle, 1990 ; Asher-Bolinder et Schumann, 1990). L'humidité absorbée par la matière organique ou par les argiles dans les sols peut aussi modifier les concentrations des gaz dans les sols.

Des différences saisonnières en concentrations de gaz dans les sols ont, souvent, été observées. La pluie et la neige, les changements de température de sol et d'air sont responsables de la plupart des changements saisonniers de concentrations (Hinkle, 1994).

Les différences de concentrations diurnes sont généralement plus faibles que les changements saisonniers mais peuvent être reliées aux mêmes paramètres météorologiques.

4.9.1. Changements saisonniers

a) Pluie et chute de neige

Les chutes de pluie et de neige sont les paramètres qui affectent le plus les concentrations des gaz dans les sols. Hinkle et Ryder (1987) ont observé que les concentrations en He dans les sols étaient inférieures à celles dans l'atmosphère quand l'humidité du sol excédait 10 % en masse. En région tropicale, il est, donc, fortement recommandé de mener les campagnes de prospection de mesures des gaz dans les sols pendant la saison sèche et d'éviter les périodes de fortes pluies.

L'étude menée par Klusman *et al.* (2000) montre que la couverture neigeuse ne constitue pas une barrière vis-à-vis des échanges gazeux entre le sol et l'atmosphère. McGee et Gerlach (1998) montrent, par contre, que d'épaisses couches de neige retarderaient la libération du CO₂ des sols au niveau de l'horizon A. Par conséquent, les concentrations de gaz dans les sols superficiels seraient augmentées par la neige mais pas nécessairement les flux. Sommerfeld *et al.* (1996) ont mesuré le CO₂ des sols et les flux de CO₂ à travers une couche épaisse de neige. Ils ont conclu que la neige agit comme une couverture passive contrôlant les concentrations superficielles de CO₂ des sols, mais que les flux de CO₂ vers l'atmosphère sont contrôlés par leur production dans les sols.

Les complications causées par la neige, son épaisseur et sa cristallinité n'ont fait l'objet d'aucune étude complémentaire.

b) Température du sol et de l'air

En l'absence de grandes quantités de pluie ou de neige, les températures du sol et de l'air sont les paramètres influant sur les concentrations de He et de CO₂. Ces températures affectent par ailleurs bien plus les concentrations de O₂ que celles de N₂.

Les concentrations les plus fortes en He semblent coïncider avec les jours les plus froids en hiver. Les changements de concentration en He par rapport aux différences de température sont plus prononcés dans la tranche 0-3 m de profondeur qu'à des niveaux plus profonds (Hinckle, 1994).

Le CO₂ réagit aux températures du sol et de l'air de façon opposée à He. Ses concentrations sont toujours plus fortes en été qu'en hiver. Elles atteignent un minimum quand la température de l'air est inférieure à celle du gel et quand le sol est gelé. Les concentrations en CO₂ répondent généralement de façon plus graduelle aux changements de température que celles de He. À une profondeur de 0,6 m, elles n'augmenteront pas tant que le sol et l'air n'atteindront pas une température supérieure à 10 °C (Hinckle, 1994).

Les concentrations en O₂ sont inversement reliées aux températures du sol et de l'air : elles sont généralement plus fortes en hiver qu'en été sur tous les sites. Les plus faibles concentrations estivales sont probablement dues à la combinaison de l'activité microbienne et à la consommation d'O₂ pendant l'oxydation de la matière organique du sol. En plein cœur de l'hiver, les concentrations d'O₂ les plus élevées se trouvent à des profondeurs inférieures à 2 m, à cause sans doute d'une activité microbiologique encore présente en hiver à ces profondeurs-là (Hinckle, 1994).

c) Humidité relative

L'humidité relative coïncide souvent avec les chutes de pluie. Par conséquent, les changements de concentrations de He et CO₂ qui lui sont attribués sont sans doute plus le résultat de variations de précipitation. Les concentrations en O₂ et N₂ n'apparaissent pas reliées à des changements d'humidité relative à aucun endroit dans l'étude menée par Hinckle (1994). Par contre, dans celle menée par Klusman *et al.* (2000), l'humidité très importante des sols au-dessus de la chape de vapeur a visiblement empêché le passage des gaz à travers l'interface sol - atmosphère, particulièrement en hiver.

d) Pression barométrique

Une diminution de la pression barométrique va favoriser le départ des gaz du sol vers l'atmosphère alors qu'une augmentation de pression poussera les gaz atmosphériques dans le sol. L'existence de fronts de pression suivant les saisons sera très préjudiciable aux mesures des concentrations et des flux de gaz dans les sols (Wyatt *et al.*, 1995).

4.9.2. Changements diurnes

Les concentrations de gaz ne semblent pas sensibles aux différentes variations diurnes. Les différences de concentrations en CO₂, He, O₂ et N₂ mesurées pendant ces études ne peuvent être reliées à aucun paramètre météorologique. He est le seul gaz à être sensible à la vitesse du vent (Hinckle, 1994).

4.9.3. Comparaison des effets saisonniers et diurnes

Les résultats de ces études montrent que les variations de concentrations saisonnières sont généralement plus importantes que les variations diurnes. De ce fait, la plupart des études de gaz dans les sols menées sur de courtes périodes et par temps sec ne noteront que de faibles effets des variations météorologiques sur les concentrations des gaz. Néanmoins, les concentrations en gaz peuvent changer à tout moment si un paramètre météorologique évolue de façon significative (Hinckle, 1994).

D'après Klusman *et al.* (2000), l'hiver est la meilleure saison pour faire des mesures de concentrations et de flux de gaz sous des climats secs et tempérés. En effet en été, ces mesures sont biaisées (trop fortes), à cause de la respiration des sols et d'autres processus biologiques dans les sols, et il est difficile d'identifier la contribution géothermale. En hiver, par contre, cette composante peut être plus facilement identifiée dans les gaz des sols et dans les flux de gaz vers l'atmosphère. Les mesures hivernales de CO₂ sont d'autant plus efficaces en climat plus humide. En climat semi-tropical à tropical avec une humidité de sols forte à modérée, le CO₂ dans les gaz de sols et dans les mesures de flux ne sera pas un outil à considérer en exploration, sauf aux endroits où de forts flux sont présents.

4.10. EFFET DU SABLE, DES ARGILES ET DE LA MATIÈRE ORGANIQUE SUR LES CONCENTRATIONS DES GAZ DANS LES SOLS

Au fur et à mesure que la teneur en sable du sol augmente, les concentrations moyennes de He et CO₂ diminuent généralement, indiquant probablement une augmentation de la perméabilité du sol à l'air atmosphérique, bien que les concentrations moyennes de N₂ et O₂ ne montrent que de faibles variations.

Au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en argiles, les concentrations moyennes de He et CO₂ tendent à augmenter, alors que celles de N₂ et O₂ tendent à diminuer, montrant par là une diminution de la perméabilité du sol à l'air.

L'effet de la matière organique n'est pas manifeste (Hinckle, 1994).

4.11. CONCLUSIONS SUR L'IMPACT DES CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES

Les influences saisonnières et barométriques compliquent l'utilisation de mesures de gaz en atmosphère ouverte en tant qu'outil d'exploration. Ces méthodes peuvent fournir des mesures de haute précision, mais l'influence biologique croissante sur les

flux des gaz CO_2 , CH_4 et N_2O peut mettre en difficulté leur utilisation en été. Les mesures de gaz en atmosphère ouverte en condition hivernale sont plus efficaces.

En zone tropicale, il est fortement recommandé de mener les campagnes de prospection de mesures des gaz dans les sols pendant la saison sèche et d'éviter les périodes de fortes pluies.

Les techniques de spectroscopie haute résolution, qui peuvent déterminer les rapports isotopiques de ces gaz, offrent un grand espoir pour détecter, dans des zones à faibles flux, des gaz provenant de systèmes hydrothermaux.

5. Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons fait le point sur les géothermomètres à gaz, leur formalisme thermodynamique ou empirique. Pour cela, une synthèse bibliographique a été réalisée et de nombreuses équations thermométriques ont été identifiées. Une hiérarchisation de l'utilisation des géothermomètres s'est faite selon les paramètres nécessaires à leur définition. Ainsi, par exemple, deux facteurs critiques au succès d'un géothermomètre dans un endroit donné sont la présence de réactifs minéralogiques et tampons spécifiques et la vitesse d'équilibration. Des études ont suggéré que les géothermomètres H_2 , CO , HSH , CO_2 et CO_2-H_2 s'équilibreront vraisemblablement dans la gamme de températures de réservoir comprise entre 200 et 300 °C, alors que le géothermomètre marginal FT et le NAH seront sans doute moins rapides à s'équilibrer. Ces deux derniers géothermomètres peuvent du reste être « pollués » par la génération de méthane et d'ammoniaque biogéniques dans les réservoirs sédimentaires. Les exemples de succès de ces thermomètres semblent fortuits, d'après Powell (2000).

Quand des géothermomètres basés sur un seul constituant sont utilisés, la composition des gaz des fumerolles indique généralement des températures trop élevées par rapport à celles mesurées dans les puits proches, souvent à cause de la condensation de vapeur pendant la remontée du fluide et parfois à cause de l'ajout de CO_2 d'une autre source.

D'autres facteurs, comme les dépôts de sulfures, peuvent faire diminuer la température, si elle est calculée avec un géothermomètre basé sur la concentration en sulfures.

Les géothermomètres suggérés par Tonani (1973, 1980) et D'Amore et Panichi (1980) sont simples et faciles d'utilisation, mais le premier tend à donner des valeurs de températures trop élevées. Quand ils sont appliqués durant une étape de prospection en utilisant les concentrations des vapeurs fumeroliennes, leur inconvénient est la nécessité de faire une hypothèse sur la pression partielle de CO_2 . Le critère empirique d'une telle hypothèse peut être amélioré en considérant des données supplémentaires de gaz provenant de fluides de puits de P_{CO_2} connue.

La déviation des températures obtenues avec le géothermomètre CO_2/N_2 (Arnórsson, 1987) par rapport aux valeurs initiales de températures de puits estimées est assez importante et une attention particulière doit être portée sur l'origine de N_2 , *i.e.*, il faut être certain qu'une part significative de N_2 ne provienne pas d'air ajouté pendant la remontée du fluide vers la surface.

Les méthodes thermodynamiques fournissent un moyen utile pour comprendre le comportement des fluides géothermaux, mais il est difficile d'établir des hypothèses correctes pour l'étude pratique des champs géothermaux.

La majorité des géothermomètres à gaz demande que les rapports gaz/vapeur, et pour les réservoirs de haute température, les rapports vapeur/eau soient connus. Comme la vapeur et l'eau correspondante se déchargent rarement ensemble à la surface, ces rapports ne peuvent pas être déterminés pour les sources chaudes ou les fumerolles. Ceci a d'ailleurs limité l'application de la plupart des géothermomètres à gaz aux seuls puits. Le géothermomètre empirique de D'Amore et Panichi (1980), basé sur le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{-CH}_4$, et les géothermomètres CO , CO_2 et $\text{H}_2\text{-Ar}$ sont des exceptions, car ils peuvent être appliqués aux décharges naturelles comme à celles de puits.

Au vu de ces difficultés, on favorisera l'application des géothermomètres mettant en jeu des rapports de gaz plutôt que des teneurs absolues. De plus, on privilégiera les rapports de gaz ayant plus ou moins le même comportement (*i.e.*, conditions d'équilibration semblables d'un point de vue cinétique entre autres).

La revue que nous avons faite des différentes prospections de mesures des gaz dans les sols a montré que peu de méthodes peuvent être utilisées pour rechercher des ressources géothermiques.

Les prospections les plus « classiques » (Hg , As , H_2S , CO_2 et CH_4) s'avèrent être relativement décevantes, étant sujettes à de nombreuses contaminations extérieures et/ou pouvant indiquer l'existence de systèmes hydrothermaux fossiles, qui ne sont plus en fonctionnement à l'heure actuelle.

Néanmoins, les mesures sur site de CO_2 et CH_4 , combinées à des mesures sur site d'oxygène et d'hélium, et à des analyses isotopiques en laboratoire de carbone-13 et $^3\text{He}/^4\text{He}$, peuvent être de très bons indicateurs de fuites de gaz d'origine profonde, associées à des discontinuités structurales telles que des failles ou d'anciens cratères volcaniques et à des flux d'énergie. Les mesures menées sur l'hydrogène se montrent efficaces, mais ne sont applicables que pour la haute enthalpie ($T > 300\text{ °C}$).

Enfin, l'étude des oxydes nitreux (résidus de la consommation de l'ammoniaque par les bactéries) s'avère très prometteuse pour la détection d'activité géothermale. Il faudra, par contre, faire attention à d'éventuelles contaminations par l'activité anthropique via les fertilisants.

6. Bibliographie

Ármannsson H., Gíslason G., Hauksson T. (1982) - Magmatic gases in well fluids aid the mapping of the flow pattern in a geothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, p. 167-177.

Ármannsson H., Gíslason G., Torfason H. (1986) - Surface exploration of the Theistareykir high-temperature geothermal area, with special reference to the application of geochemical methods. *Applied Geochem.*, **1**, p. 47-64.

Arnórsson S., Sigurðsson S., Svavarsson H. (1983) - The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, p. 567-577.

Arnórsson S. (1985) - Gas pressures in geothermal systems. *Chem. Geol.*, **49**, p. 319-328.

Arnórsson S., Gunnlaugsson E. (1985) - New gas geothermometer for geothermal exploration – calibration and application. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, Issue 6, p. 1307-1325.

Arnórsson S. (1987) - Gas chemistry of the Krísuvík geothermal field, Iceland, with special reference to evaluation of steam condensation in upflow zones. *Jökull*, **37**, p. 31-49.

Asher-Bolinder O.D.E., Schumann R.R. (1990) - Pedologic and climatic controls on Rn-222 concentration in soil gas, Denver, Colorado. *Geophys. Res. Lett.*, **17**, p. 825-828.

Ball T.K., Nicholson R.A., Peachey D. (1983) - Effects on meteorological variables on certain soil gases used to detect buried ore deposits. *Trans. Inst. Min. Metall. Earth Sci.*, **92B**, p. 183-190.

Baubron J.C., Allard P., Toutain J.P. (1990) - Diffuse volcanic emissions of carbon dioxide from Vulcano Island, Italy. *Nature*, **344**, p. 51-53.

Baubron J.C., Allard P., Sabroux J.C., Tedesco D., Toutain J.P. (1991) - Soil gas emanations as precursory indicators of volcanic eruptions. *J. Geol. Soc. (London)*, **148**, p. 571-576.

Bertrami R., Cioni R., Corazza E., D'Amore F., Marini L. (1985) - Carbon monoxide in geothermal gases. Reservoir temperature calculations at Larderello, Italy. *GRC Trans.*, **9**, p. 299-303.

Bingqiu Z., Jinmao Z., Lixin Z., Yaxin Z. (1986) - Mercury, arsenic, antimony, bismuth and boron as geochemical indicators for geothermal fields. *J. Geochem. Exploration*, **25**, p. 379-388.

Bingqiu Z., Lixin Z., Changyi S., Hui Y., Gongyuan W. (1989) - Application of geochemical methods in the search for geothermal fields. *J. Geochem. Exploration*, **33**, p. 171-183.

Bodvarsson G. (1964) - Physical characteristics of natural heat sources in Iceland. Proc. U.N. Conf. New Sources Energy, Rome 1961, **2**, p. 82.

Bodvarsson G. (1970) - Evaluation of geothermal prospects and the objectives of geothermal exploration. *Geoexploration*, **8**, p. 7.

Bogie I., Lawless J.V., Pornuevo J.B. (1987) - Kaipohan: an apparently nonthermal manifestation of hydrothermal systems in the Philippines. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **31**, p. 281-292.

Chiodini G., Cioni R. (1989) - Gas geobarometry for hydrothermal systems and its application to various Italian geothermal areas. *Appl. Geochem.*, **4**.

Chiodini G., Cioni R., Raco B., Scandiffio G. (1991) - Carbonyl sulphide (COS) in geothermal fluids : an example from the Larderello field (Italy). *Geothermics*, **20**, n° 5/6, p. 319-327.

Chiodini G., Frondini, F., Raco B. (1996) - Diffuse emission of CO₂ from the Fossa crater, Vulcano Island. *Bull. Volcanol.*, **58**, p. 41-50.

Chiodini G., Frondini, F., Kerrick D.M., Rogie J., Parello F., Peruzzi L., Zanzari A.R. (1999) - Quantification of deep CO₂ fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chem. Geol.*, **159**, p. 205-222.

Cox M.E., Cuff K.E. (1980) - Rn and Hg surveys: geothermal exploration in NE Maui, Hawaii. *Geotherm. Res. Counc. Trans.*, **4**, p. 451-454.

Czepiel P.M., Crill P.M., Harriss R.C. (1995) - Environmental factors influencing the variability of methane oxidation in temperate zone soils. *J. Geophys. Res.*, **100D**, p. 9359-9364.

D'Amore F., Nuti S. (1977) - Notes on the chemistry of geothermal gases. *Geothermics*, **6**, p. 39-45.

D'Amore F., Panichi C. (1980) - Evaluation of deep temperatures in geothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, p. 549-556.

D'Amore F., Truesdell A.H. (1984) - Helium in the Larderello geothermal fluid. *Geothermics*, **13**, p. 227-239.

D'Amore F., Truesdell A.H. (1985) - Calculation of geothermal reservoir temperatures and steam fractions from gas compositions. *Geotherm. Resour. Coun. Trans.*, **9**, p. 305-310.

D'Amore F., Panichi C. (1987) - Geochemistry in geothermal exploration. *In*: Economides, M. and Ungemach P. (eds) Applied geothermics, Wiley & Sons, New York, p. 69-89.

D'Amore F., Fancelli R., Saracco L., Truesdell A.H. (1987) - Gas geothermometry based on CO content. Application in Italian geothermal fields. Proc. 12th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, p. 247-262, Stanford, CA.

Darling W.G., Ármannsson H. (1989) - Stable isotopic aspects of fluid flow in the Krafla, Námafjall and Theistareykir geothermal systems of northeast Iceland. *Chem. Geol.*, **76**, p. 197-213.

Ellis A.J. (1957) - Chemical equilibrium in magmatic gas. *Am. J. Sci.*, **255**, p. 416-431.

Ellis A.J. (1962) - Interpretation of gas analyses from the Wairakei hydrothermal area. *N.Z. J. Sci.*, **5**, p. 434-452.

Ellis A.J., Golding R.M. (1964) - The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. *Amer. J. Sci.*, **261**, p. 47-60.

Ellis A.J., Mahon W.A.J. (1977) - Chemistry and Geothermal Systems. Academic Press, New York, 392 p.

EPRI (1987) - A theory on mercury in geothermal fluids. Research Project 1525-6, final report AP-AP-5111. Electric Power Research Institute, California, USA.

Faure G. (1986) - Sulfur. *In* : Principles of isotope geology, Ed. John Wiley and Sons, 2nd Edition, printed in USA, 589 p.

French B.M. (1966) - Some geological implications of equilibrium between graphite and C-H-O gases at high temperatures and pressures. *Rev. Geophys.*, **4(2)**, p. 223-253.

Gadalia A. (1985) - Distribution du mercure et de l'arsenic dans les prospectes de Bouillante et de Moscou (Guadeloupe). Rapport BRGM 85 SGN 378 GTH, 28 p.

Giggenbach W.F. (1980) - Geothermal gas equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, p. 2021-2032.

Giggenbach W.F. (1981) - Geothermal mineral equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, p. 393-410.

Giggenbach W.F. (1984) - Mass transfer in hydrothermal alteration systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, p. 2693-2711.

Giggenbach W.F. (1987) - Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharge from White Island? *New Zeal. Appl. Geochem.* **2**, p. 143-161.

Giggenbach W.F. (1991) - Chemical techniques in geothermal exploration. In: Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development (Co-ordinator D'Amore F.), p. 119-144. UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome.

Giggenbach W.F. (1992) - The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. *In: Water-Rock Interaction*, Kharaka & Maest Editions, 1992 Balkema, Rotterdam, p. 873-878.

Giggenbach W.F. (1993) - Redox control of gas compositions in Philippine volcanic-hydrothermal systems. *Geothermics*, **22**, n° 5/6, p. 575-587.

Giggenbach W.F. (1997) - The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems. *In: Barnes H.L. (Ed.), Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd ed. John Wiley & sons, New York, p. 737-796 (Chapter 15).

Giggenbach W.F., Goguel R.L. (1989) - Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. Fourth Edition. Report CD2401, Chemistry Division, DSIR, New Zealand.

Glover R.B. (1988) - Boron distribution between liquid and vapour in geothermal fluids. Proc. 10th New Zealand Geothermal Workshop, Auckland University, p. 223-227.

Gregory R.G., Durrance E.M. (1985) - Helium, carbon dioxide and oxygen soil gases: small-scale variation over fractured ground. *J. Geochem. Explor.*, **24**, p. 29-49.

Gunter B.D., Musgrove B.C. (1971) - New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, p. 113-118.

Haas J.L. Jr (1977) - An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and aqueous sodium chloride solutions up to 25 weight percent, 360°C and 138 MPa. U.S. Geol. Surv. Open-file Rep., 78-1004, 41 p.

Henley R.W., Truesdell A.H., Barton Jr P.B., Whitney J.A. (1984) - Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. *Rev. Econ. Geol.*, **1**, 267 p.

Hernández P.A., Pérez N.M., Hernández Moreno J.M. et al. (1993) - Pedological and environmental influences upon volcanic soil gas ²²²Rn in the highland area of Tenerife, Canary Islands, Spain. *Geol. Soc. Am. Abstr. Prog.*, **25**, p. 434.

Hernández P.A., Pérez N.M., Hernández F.J., et al. (1994) - Soil pH, ²²²Rn and Hg anomalies related as a guide to active volcanic structures and zones of high heat flow in and around Las Cañadas caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Geol. Soc. Amer. Abstr. Prog.*, **27**.

Hernández P., Perez N., Salazar J., Sato M., Notsu K., Wakita H. (2000) - Soil gas CO₂, CH₄, and H₂ distribution in and around Las Cañadas caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, Issues 1-4, p. 425-438.

Himmenblau D.M.H. (1960) - Solubilities of inert gases in water from 0°C to near the critical point of water. *J. Chem. Engng. Data*, **5**, p. 10-15.

Hinkle M.E., Ryder J.L. (1987) - Effect of moisture and carbon dioxide on concentrations of helium in soils and soil gases. *J. Geophys. Res.*, **92B**, p. 12587-12594.

Hinkle M.E., Ryder J.L. (1988) - Effects of meteorological changes on concentrations of helium, carbon dioxide, and oxygen in soil gases. Soc. Mining Eng., SME Ann. Mtg., Phoenix, Arizona Preprint number 88-9.

Hinkle M.E. (1990) - Factors affecting concentrations of helium and carbon dioxide in soil gases. In: Augustithis S.S. (Ed.), *Geochemistry of Gaseous Elements and Compounds. Theophrastus*, p. 421-448.

Hinkle M.E. (1994) - Environmental conditions affecting concentrations of He, CO₂, O₂ and N₂ in soil gases. *Appl. Geochem.*, p. 53-63.

Hoefs J. (1980) - *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, 208 p.

Hulston J.R. (1961) - Isotope geology in the hydrothermal areas of New Zealand. U.N. Conf. New Sources Energy, Rome 1961, Pap. 35/G/31.

Hulston J.R., McCabe W.J. (1962) - Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand, part 1. Carbon dioxide and residual gas analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, p. 383-397.

Hulston J.R., Lyon G.L. (1999) - Isotopic evidence for the origin of methane from New Zealand geothermal systems. Proc. Deep Gas Workshop, Hannover, May 1990, International Energy Agency, Paris. *Geologisches Jahrbuch Reihe D*, **107**, p. 115-125.

Javoy M., Pineau F., Delorme H. (1986) - Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.*, **57**, p. 41-62.

Kerrick D.M., McKibben M.A., Seward T.M., Caldeira K. (1995) - Convective hydrothermal CO₂ emission from high heat flow regions. *Chem. Geol.*, **121**, p. 285-293.

Klusman R.W., Landress R.A. (1978) - Secondary controls on mercury in soils of geothermal areas. *J. Geochem. Exploration*, **9**, p. 75-91.

Klusman R.W., Jaacks J.A. (1987) - Environmental influences upon mercury, radon and helium concentrations in soil gases at a site near Denver, Colorado. *J. Geochem. Explor.*, **27**, p. 259-280.

Klusman R.W. (1993) - Soil Gas and Related Methods for Natural Resource Exploration. Wiley, Chichester, 483 p.

Klusman R.W., LeRoy M.P. (1996) - Potential for use of gas flux measurements in surface exploration for geothermal resources. *Geotherm. Res. Council Transactions*, **20**, p. 331-338.

Klusman R.W., Jakel M.E. (1998) - Natural microseepage of methane to the atmosphere from the Denver-Julesburg basin, Colorado. *J. Geophys. Res.*, **103D**, p. 28041-28045.

Klusman R.W., Moore J.N., LeRoy M.P. (2000) - Potential for surface gas flux measurements in exploration and surface evaluation of geothermal resources. *Geothermics*, **29**, Issue 6, p. 637-670.

Koga A., Noda T. (1976) - Geochemical prospecting in vapour-dominated fields for geothermal exploration. Proceedings 2nd UN Symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco, 1975, 1, p. 761-766.

Kristmannsdóttir H., Sigurgeirsson M., Ármannsson H. et al. (2000) - Sulfur gas emissions from geothermal power plants in Iceland. *Geothermics*, **29**, Issues 4-5, p. 525-538.

Mahon W.A.J., McDowell G.D., Finlayson J.B. (1980) - Carbon dioxide: its role in geothermal systems. *N.Z.J. Sci.*, **23**, p. 133-148.

Marty B., Jambon A. (1987) - C³He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **83**, p. 16-26.

Marty B., Meynier V., Nicolini E., Griesshaber E. and Toutain J.P. (1993) - Geochemistry of gas emanations: a case study of Réunion Hot Spot, Indian Ocean. *Appl. Geochem.*, **8**, p. 141-152.

Matlick J.S., Shiraki M. (1981) - Evaluations of the mercury soil mapping geothermal exploration techniques. *Geothermal Resources Council Transactions*, **5**, p. 95-98.

Matsuo S., Suzuki M., Mizutani Y. (1978) - Nitrogen to argon ratio in volcanic gases. *Adv. Earth Planet. Sci.*, **3**, p. 17-25.

McCarthy J.H. Jr, Reimer G.M. (1986) - Advances in soil gas geochemical exploration for natural resources: some current examples and practices. *J. Geophys. Res.*, **91B**, p. 12327-12338.

McGee K.A., Gerlach T.M. (1998) - Annual cycle of magmatic CO₂ in a tree-kill soil at Mammoth Mountain, California: implications for soil acidification. *Geology*, **26**, p. 463-466.

Murray K.S. (1997) - The use of soil Hg to delineate zones of upwelling in low-to-moderate temperature geothermal systems. *Geothermics*, **26**, Issue 2, p. 193-202.

Nehring N.L., D'Amore F. (1984) - Gas chemistry of the Cerro Prieto, Mexico, geothermal field. *Geothermics*, **13**, p. 75-89.

Nicholson K. (1993) - Geothermal fluids - Chemistry and Exploration Techniques. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 261 p.

Pang Z-H, Reed M. (1998) - Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: Problems and methods. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, p. 1083-1091.

Panichi C., Ferrara G.C., Gonfiantini R. (1977) - Isotope thermometry in the Larderello geothermal field. *Geothermics*, **5**, p. 81-88.

Panichi C., Gonfiantini R. (1978) - Environmental isotopes in geothermal studies. *Geothermics*, **6**, p. 143-161.

Parkinson K.J. (1981) - An improved method for measuring soil respiration in the field. *J. Appl. Ecol.*, **18**, p. 221-228.

Peachey D., Nicholson R.A., Ball T.K. (1985) - Discussion on use of carbon dioxide and oxygen in soil gases to detect hidden orebodies. *Trans. Inst. Min. Metall.*, **94B**, p. 201-203.

Pedroni A., Hammerschmidt K. and Friedrichsen H. (1999) - He, Ne, Ar, and isotope systematics of geothermal emanations in the lesser Antilles Islands Arc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **vol. 63**, n° 3/4, p. 515-532.

Ping Z., Ármannsson H. (1996) - Gas geothermometry in selected Icelandic geothermal fields with comparative examples from Kenya. *Geothermics*, **25**, n° 3, p. 307-247.

Powell T. (2000) - A review of exploration gas geothermometry. Proceedings. Twenty-fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford Univ., Stanford, California, January 24-26, 2000. SGP-TR-165.

Ragnarsdóttir K.V., Walther J.V., Arnórsson S. (1984) - Description and interpretation of the composition of fluid and alteration mineralogy in the geothermal system at Svartsengi, Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, p. 1535-1553.

Reimer G.M. (1980) - Use of soil-gas helium concentrations for earthquake prediction: Limitations imposed by diurnal variation. *J. Geophys. Res.*, **85B**, p. 3107-3114.

Ridgwell A.J., Marshall S.J., Gregson K. (1999) - Consumption of atmospheric methane by soils: a process-based model. *Global Biogeochemical Cycles*, **13**, p. 59-70.

Sackett W.M., Moses Chung H. (1979) - Experimental confirmation of the lack of carbon isotope exchange between methane and carbon oxides at high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, p. 273-276.

Sanjuan B., Brach M. et Foucher J.C. (2003) - Réévaluation du potentiel géothermique dans les régions de Morne Rouge - Montagne Pelée et du Diamant (Martinique) : Étude géochimique. Rapport final BRGM/RP-52547-FR, 80 p.

Sanjuan B., Brach M. et Lasne E. (2001) - Bouillante geothermal fluid: mixing and water/rock interaction processes at 250°C. *Water-rock Interaction*, vol. 2, p. 911-914.

Sanjuan B., Genter A., Brach M., Lebon D. (2001) - Compléments d'étude géothermique dans l'île de La Réunion (géologie, géochimie). Rapport final BRGM/RP-51189-FR, 196 p.

Saracco L., D'Amore F. (1989) - CO₂B: A computer program for applying a gas geothermometer to geothermal systems. *Computers and Geosciences*, 15, p. 1053-1065.

Szwarcz H.P. (1969) - The stable isotopes of carbon. *In*: Wedepohl K.H. (Ed.), Handbook of Geochemistry. Springer, Berlin.

Serra H., Sanjuan B. (2004) - Synthèse bibliographique des géothermomètres chimiques appliqués aux eaux géothermales. Rapport final BRGM RP-52430-FR.

Sigurgeirsson M.Á., Sigurðsson K.H., Kristmannsdóttir H. (1995) - Measurements of sulphur gases in the atmosphere. The concentration of hydrogen sulphide and sulphur dioxide at Svartsengi and Krafla. Report OS-95025/JHD-18B. Orkustofnun, Reykjavik, Iceland (in Icelandic, 34 p.).

Sigurgeirsson M.Á., Kristmannsdóttir H. (1996) - Measurements of sulphur gases in the atmosphere. The concentration of hydrogen sulphide and sulphur dioxide at Nesjavellir and in Bjarnaflag. Report OS-96020/JHD-10B. Orkustofnun, Reykjavik, Iceland (in Icelandic, 69 p.).

Sigvaldasson G.E., Cuellar G. (1970) - Geochemistry of the Ahuachapán thermal area, El Salvador, Central America. U.N. Symp. Development Utilization Geothermal Resources, Pisa.

Sinclair A.M. (1974) - Selections of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. Geochem. Exploration*, 3, p. 129-149.

Sinclair A.M. (1976) - Application of probability graphs in mineral exploration. *Assoc. Explor. Geochem.*, Spec. vol. 4, 95 p.

Sommerfeld R.A., Massman W.J., Musselman R.C., Mosier A.R. (1996) - Diffusional flux of CO₂ through snow: Spatial and temporal variability among alpine-subalpine sites. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, p. 473-482.

Taran Y. (1986) - Gas geothermometers for hydrothermal systems. *Geochemistry Int.*, p. 111-126.

Tonani F. (1973) - Equilibria that control the hydrogen content of geothermal gases. Philips Petroleum Co., Unpublished report (reported in: Carapezza M., Nuccio P.M. and Valenza M. (1980), *Bull. Volcanol.*, **44-3**, p. 547-564).

Tonani F. (1980) - Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration. Proc. 2nd Int. Sem. E.C. Geothermal Energy Research, p. 428-443.

Truesdell A.H., Nehring N.L. (1978/79) - Gases and water isotopes in a geochemical section across the Larderello, Italy, geothermal field. *Pageoph.*, **117**, p. 276-289.

Truesdell A.H., Nehring N.L., Thompson J.M., Janik C.J., Coplen T.B. (1984) - A review of progress in understanding the fluid geochemistry of the Cerro Prieto geothermal system. *Geothermics*, **13**, p. 65-74.

Van Kooten G.K. (1987) - Geothermal exploration using surface mercury geochemistry. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **31**, p. 269-280.

Varekamp J.C., Buseck P.R. (1983) - Hg anomalies in soils: a geochemical exploration method for geothermal areas. *Geothermics*, **12**, p. 29-47.

Varekamp J.C., Buseck P.R. (1984) - Changing mercury anomalies in Long Valley, California: indications for magma movement or seismic activity. *Geology*, **12**, p. 283-286.

White D.E., Waring G.A. (1963) - Volcanic emanations. *In: "Data of Geochemistry"*, Prof. Pap. U.S. Geol. Surv., 440-K, K1.

White D.E. (1967) - Mercury and base metal deposit with associated thermal and mineral waters: *In: H.L. Barnes (Ed.), Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.* Holt, Rinehart, and Winston, New York, NY, p. 575-631.

White D.E. (1970) - Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploitation of geothermal energy resources. *Geothermics*, Special Issue, **2**, 1, p. 58-80.

Wyatt D.E., Richers D.M., Pirkle R.J. (1995) - Barometric pumping effects on soil gas studies for geological and environmental characterization. *Environment Geology*, **25**, p. 243-250.

Annexe 1

Notions de manifestations géothermales gazeuses et chimie des gaz

En zone hydrothermale, les manifestations gazeuses se produisent tant à la surface qu'en profondeur. Nous proposons, ici, un petit lexique de ce genre de manifestations. Nous aborderons également le comportement des principaux gaz rencontrés en géothermie.

A1. MANIFESTATIONS HYDROTHERMALES

Ces définitions sont issues de Nicholson (1993).

A.1.1. Système géothermique

Dans les systèmes à haute température, les gaz CO₂ et H₂S représentent 90 % du gaz total ; des quantités mineures de NH₃, H₂, CH₄, N₂ avec quelques traces de O₂, de gaz nobles, d'hydrocarbures et d'espèces volatiles de B, F, As et Hg sont présentes.

Les gaz N₂ et CH₄ semblent être les principaux gaz des systèmes à basse température. Les systèmes magmatiques sont représentés par les gaz HCl, HF, SO₂ avec des teneurs variables en gaz géothermaux.

A.1.2. Phase vapeur

La « phase vapeur » est la phase constituée par la vapeur d'eau (majoritaire) plus une faible proportion de gaz (à peine quelques pourcentages du total).

A.1.3. Expressions d'écoulement des gaz à la surface

- Fumerolles : échappées de gaz du sol vers l'atmosphère ;
- Kaipohan : lieux d'émissions diffuses de gaz géothermaux froids, invariablement entourés d'altération argileuse et de végétation morte (Bogie *et al.*, 1987) ;
- Vapeur souterraine : vapeur produite lors de l'ébullition souterraine d'une eau géothermale d'un réservoir, qui migre indépendamment de la phase liquide ;
- Solfatoras : fumerolle avec du SO₂ et/ou du H₂S dans l'écoulement ;
- Lieu d'écoulement de vapeur contenant de la vapeur souterraine et des fumerolles ;
- Piscines chaudes ;
- Puits d'écoulement.

A.2. PROPRIÉTÉS DES GAZ

A.2.1. Solubilité

Pour les gaz géothermaux communs, l'ordre de solubilité est le suivant :

N₂ (moins soluble) < O₂ < H₂ < CH₄ < CO₂ < H₂S < NH₃ (plus soluble).

La solubilité des gaz augmente avec la température. Les solubilités de CO₂ et H₂S diminuent quand la salinité du fluide augmente, effet qui s'accroît à haute température. Cependant, étant donné que la plupart des fluides géothermaux sont relativement dilués, cet effet peut être négligé et les valeurs de solubilité des gaz dans l'eau pure peuvent être estimées comme valables (Mahon *et al.*, 1980).

A.2.2. Coefficients de la loi de Henry

La solubilité des gaz peut également être exprimée en terme de coefficients de Henry, Kh, qui augmentent quand la solubilité diminue. La loi de Henry relie la pression partielle d'un gaz dissous, P_{gaz}, à la fraction molaire du gaz en solution, X_{gaz} par :

$$K_{h_{\text{gaz}}} = P_{\text{gaz}} / X_{\text{gaz}}$$

Ceci peut également être rattaché au coefficient de distribution de masse, B_{gaz} (une autre mesure de la solubilité) par l'expression :

$$K_{h_{\text{gaz}}} = B_{\text{gaz}} / (P_v / Z_v)$$

où P_v est la pression de vapeur d'eau et Z_v le facteur de compressibilité d'une vapeur pure saturée (en ignorant les effets des gaz dissous) et avec :

$$Z_v = P_v V_v / nRT$$

où n = nombre de moles, V_v = volume molaire de la vapeur en m³, T = température en °K et R = constante des gaz parfaits.

En remplaçant Z_v, on obtient :

$$K_{h_{\text{gaz}}} = nB_{\text{gaz}}RT / V_v$$

Les relations thermodépendantes des constantes de la loi de Henry pour les gaz dans de l'eau pure ont été établies par Nehring et D'Amore (1984) pour la gamme supérieure de températures (tabl. 6).

Équations	Gamme
$\log K_{h_{\text{CO}_2}} = 5,31328 - 0,00306T$	T > 200 °C
$\log K_{h_{\text{H}_2}} = 7,34835 - 0,00563T$	T > 150 °C
$\log K_{h_{\text{CH}_4}} = 7,35698 - 0,00590T$	T > 150 °C
$\log K_{h_{\text{H}_2\text{S}}} = 4,00871 - 0,00142T$	T > 150 °C
$\log K_{h_{\text{N}_2}} = 7,56180 - 0,00567T$	T > 150 °C
$\log K_{h_{\text{NH}_3}} = -0,21173 + 0,00488T$	T > 150 °C

Tableau 6 - Relations thermodépendantes des constantes de la loi de Henry (Kh) dans l'eau pure (Nehring et D'Amore), dérivées directement de données expérimentales (Himmenblau, 1960 ; Ellis et Golding, 1964 ; Haas, 1977).

Selon D'Amore et Truesdell (1985), l'équation suivante peut être utilisée à une température donnée pour calculer la pression partielle P_i de chaque gaz dans une phase liquide unique :

$$\text{Log}(P_i) = \text{log}(n_i/n_{\text{H}_2\text{O}}) + \text{log}(B_i) + \text{log}P_{\text{H}_2\text{O}}$$

avec B_i le coefficient de distribution vapeur/liquide des gaz (Giggenbach, 1980 ; D'Amore et Truesdell, 1988) et n_i le nombre de moles du gaz i . Les coefficients de distribution vapeur/liquide des gaz calculés par Giggenbach (1980) et Chiodini *et al.* (1991) en fonction de la température sont donnés en tableau 7.

Coefficients	Domaine de validité (T °C)	Références
$\log B_{\text{CO}_2} = 4,7593 - 0,01092T$	100-340	Giggenbach (1980)
$\log B_{\text{H}_2\text{S}} = 4,0547 - 0,00981T$	100-340	Giggenbach (1980)
$\log B_{\text{CH}_4} = 6,0783 - 0,01383T$	100-340	Giggenbach (1980)
$\log B_{\text{H}_2} = 6,2283 - 0,01403T$	100-340	Giggenbach (1980)
$\log B_{\text{N}_2} = 6,4426 - 0,01416T$	100-340	Giggenbach (1980)
$\log B_{\text{NH}_3} = 1,4113 - 0,00292T$	100-340	Giggenbach (1980)
$\log B_{\text{CO}} = 6,3173 - 0,01388T$	T > 100 °C	Chiodini <i>et al.</i> (1991)
$\log B_{\text{COS}} = 5,13 - 0,0115T$	T > 100 °C	Chiodini <i>et al.</i> (1991)

Tableau 7 - Coefficients de distribution vapeur/liquide thermodépendants des gaz.

A.3. COMPORTEMENT DES DIFFÉRENTS GAZ GÉOTHERMAUX

A.3.1. CO₂

Le dioxyde de carbone constitue le gaz le plus abondant dans les systèmes géothermaux, représentant souvent plus de 85 % en volume et poids de la teneur totale en gaz de l'écoulement (Mahon *et al.*, 1980). Il peut :

- être produit par l'altération thermique des roches et minéraux carbonatés ;
- provenir de la dégradation de la matière organique des roches sédimentaires par des réactions de profondeur ou de surface ;
- provenir des solutés des eaux météoriques (notamment la conversion de $\text{HCO}_3(\text{aq})$ en $\text{CO}_2(\text{g})$ lors de l'ébullition) ;
- ou peut aussi être en partie d'origine magmatique.

La meilleure façon de contraindre l'origine du CO₂ et du CH₄ est de déterminer leur rapport isotopique (Hernández *et al.*, 2000). La valeur du $\delta^{13}\text{C}$ a souvent été utilisée pour identifier l'origine du carbone dans les échantillons de gaz (Schwarcz, 1969 ; Hoefs, 1980). Les basaltes provenant des MORB ont des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ comprises entre - 4 et - 9 ‰ avec une moyenne de - 6,5 ‰ qui est considérée comme représentative du manteau supérieur (Javoy *et al.*, 1986 ; Marty et Jambon, 1987).

Par contre, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone crustal peut varier de façon significative en considérant deux sources principales : (1) le calcaire marin - incluant les carbonates de plaque - dont la valeur moyenne de $\delta^{13}\text{C}$ est proche de 0 ‰ et (2) le carbone organique des roches sédimentaires avec une valeur plus faible comprise entre - 15 et - 40 ‰. Le mélange de ces carbones d'origines différentes peut conduire à une valeur de $\delta^{13}\text{C}$ de - 6,5 ‰, rendant alors impossible la détermination de l'origine du carbone.

L'influence du dioxyde de carbone sur la chimie et l'hydrologie globales d'un système géothermal ne doit pas être sous-estimée. La chimie de l'eau, la densité, le pH, les

relations point de flash - profondeur, l'altération de la roche et les dépôts de minéraux secondaires ainsi que *le scaling* sont tous contrôlés à divers degrés par la concentration en dioxyde de carbone (Mahon *et al.*, 1980).

A.3.2. H₂S

Ce gaz commun peut être produit par l'altération de la roche réservoir ou par une source magmatique. Il réagit avec les épontes rocheuses pour former des sulfures de fer. Alors que sa formation semble lente, le gaz est perdu au fil du temps à travers des réactions de ce genre, augmentant le rapport CO₂/H₂S quand la migration avance. H₂S est deux à trois fois plus soluble que le CO₂ (Ellis, 1962).

A.3.3. NH₃

NH₃ est le plus soluble des gaz géothermaux. De fortes concentrations en ce gaz peuvent être le résultat de l'altération de matière organique dans les roches sédimentaires en conditions profondes ou de surface. Lors de la migration vers la surface, NH₃ peut disparaître après réaction avec la roche, par adsorption sur les produits d'altération des argiles par exemple.

A.3.4. H₂

Étant très réactif, H₂ disparaît facilement après avoir interagi avec la roche avoisinante. Il est communément perdu au cours du temps et lors de l'avancement de la migration du fluide vers la surface (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985) ; cela permet d'identifier les directions de flux et les zones de remontée grâce aux teneurs en H₂ et aux rapports H₂/CO₂ des écoulements.

A.3.5. CH₄

CH₄ est un constituant ubiquiste des vapeurs thermales. Son utilisation en géothermométrie est controversée (Arnórsson et Gunnlaugsson, 1985 ; Taran, 1986) car les mécanismes de réaction de sa formation suscitent encore des débats : réaction Fisher-Tropsch (Hulston et McCabe, 1962 ; Nehring et D'Amore, 1984) ou réaction entre l'hydrogène et le matériel carbonaté (Gunter et Musgrove, 1971 ; Panichi *et al.*, 1977) ou encore, mélange entre deux sources, organiques et biogéniques (Hulston et Lyon, 1999). Il est une des espèces les plus lentes à s'équilibrer (Giggenbach, 1987) et par conséquent peut constituer la base d'un géothermomètre très « profond », détenteur des conditions profondes longtemps oubliées par les autres constituants.

A.3.6. N₂

L'azote est le gaz atmosphérique majoritaire. Dans un système géothermal, il provient des eaux de pluie mais peut également avoir une origine magmatique, cette composante demeurant encore incertaine. Une partie doit dériver de la décomposition de la matière organique crustale au contact d'une intrusion magmatique où il est directement relâché par le manteau, une autre partie a pu être transportée par une plaque subductée. Cette dernière hypothèse est appuyée par la faible teneur relative en gaz associée au volcanisme basaltique (Matsuo *et al.*, 1978). Une bonne corrélation

de N₂ avec CO₂ et ³He dans les gaz andésitiques suggère une origine très profonde. N₂ est particulièrement présent dans les systèmes de basse température.

Giggenbach (1991) s'est intéressé aux teneurs relatives en N₂, He et Ar, ces deux derniers gaz étant nobles et donc chimiquement inertes. N₂ par contre peut prendre part à des réactions chimiques notamment pour former NH₃ mais cependant, N₂ reste généralement l'espèce nitrée dominante dans les gaz thermaux.

Sur la base d'un nombre important d'analyses de décharges de gaz d'une grande variété de sources terrestres, les points de données représentant les teneurs relatives en N₂, He et Ar dans un diagramme triangulaire délimitent trois composantes majeures :

- une composante météorique représentée par les eaux souterraines saturées en air avec un rapport molaire N₂/Ar de 38 ou plus élevé dû à l'entraînement de bulles d'air. Le rapport He/Ar est inférieur à 0,001 ;
- une composante magmatique caractérisée par des rapports croissants en N₂/Ar aux environs de 800 (des rapports de plus de 2000 ont été observés). Ces très forts rapports en N₂/Ar semblent être typiques de gaz « andésitiques » associés à des limites de plaques convergentes. Dans le cas de limites de plaques divergentes, dans les gaz « basaltiques », ces rapports sont habituellement beaucoup plus faibles. La teneur en He de la composante magmatique est considérablement plus forte que celle de la composante météorique (He/Ar ≈ 0,1) ;
- une composante crustale composée majoritairement d'hélium radiogénique. On peut s'attendre à ce que les teneurs en ⁴He augmentent avec le temps de résidence des gaz dans la croûte.

A.3.7. Gaz nobles

La contribution des gaz nobles atmosphériques (He, Ne, Ar, Kr, Xe) dans les fluides géothermaux se fait à travers la recharge par les eaux de pluie constituant de loin le volume principal des décharges d'eau géothermale. Pour He et Ar, un apport important par lessivage des roches peut s'ajouter.

Les mesures des rapports ⁴⁰Ar/³⁶Ar montrent que les contributions des sources radioactives sont généralement trop faibles pour influencer de façon significative la teneur en Ar. De plus, les teneurs en Ar des vapeurs magmatiques sont très similaires à celles des eaux souterraines saturées en air (Giggenbach, 1987). En acceptant que l'argon des fluides thermaux dérive essentiellement de ces eaux, il peut représenter le « bon » partenaire à combiner avec H₂ pour former un géothermomètre relativement sûr (Nicholson, 1993).

A.3.8. O₂

La présence d'oxygène dans un échantillon de gaz indique souvent une contamination soit par l'air du sol ou par la procédure d'échantillonnage (dans ce cas, il vaut mieux vérifier le rapport O₂/N₂ de l'échantillon et de l'air). La concentration en oxygène dans

un échantillon non contaminé est proche ou inférieure aux limites de détection car le fluide profond est réducteur avec une P_{O_2} autour de 10^{-35} bar.

A.3.9. CO

CO n'est que rarement déterminé dans les décharges de vapeurs géothermales, principalement à cause de sa très faible concentration à des températures inférieures à 280 °C. La venue de détecteurs spécifiques et hautement sensibles pour son analyse a conduit au développement de techniques exploitant les propriétés spéciales des réactions liées au CO, spécialement par des chercheurs italiens (Bertrami *et al.*, 1985 ; D'Amore *et al.*, 1987 ; Chiodini et Cioni, 1989).

A.3.10. H - Halogénures

Dans les systèmes dominés par l'eau avec des eaux chlorurées en profondeur, aucun H - halogénure ne devrait exister dans la phase vapeur. Cependant, la vapeur produite par ébullition d'eaux géothermales acides ou provenant de sources magmatiques pourrait contenir des concentrations significatives de HF et HCl libres, ces deux gaz étant facilement dissous par des eaux superficielles ou par des produits de condensation de vapeur.

A.3.11. Métaux volatils et non-métaux

a) L'arsenic

L'arsenic est présent dans les systèmes de très hautes températures ; de fortes concentrations en arsenic correspondent aux zones les plus perméables.

b) Le bore

La volatilité du bore augmente avec la température ; bien qu'initialement dérivé d'un lessivage de roche et concentré dans la phase liquide, des quantités significatives de bore peuvent être transportées sous forme vapeur. Les plus fortes concentrations en bore se trouvent dans les zones de remontées de fluides vers la surface (D'Amore et Truesdell, 1984).

Une relation entre la température ($150\text{ °C} < T\text{ °C} < 320\text{ °C}$) et le coefficient de distribution du bore ($K_D = C_{\text{vapeur}}/C_{\text{eau}}$) a été dérivée par Glover (1988 ; ann. 2).

c) Acide sulfurique

La concentration en H₂S des fluides profonds semble jouer un rôle important dans le contrôle des émissions de mercure : la production de vapeur de mercure est moindre quand la concentration en H₂S augmente (EPRI, 1987).

d) Le tritium

Les fluides géothermaux profonds de temps de résidence longs contiennent en général peu de tritium comparés à ceux provenant d'eaux de surface récentes. La vapeur

produite par ces eaux va être similairement pauvre en tritium comparée à celle produite à partir d'eaux avec des chemins de circulation peu profonds et plus récents. La teneur en tritium dans la vapeur pourra, par conséquent, permettre de faire la différence entre les sources profondes et superficielles de vapeur et de reconnaître la vapeur provenant d'un mélange entre source profonde et superficielle (D'Amore et Nuti, 1977).

Annexe 2

Équations des géothermomètres

Géothermomètre	Équation	Conditions	Références
Tous les gaz	$T^{\circ}\text{C} = \frac{621.4}{0.00543 - \log P_{\text{tot}}} - 273.15$	P_{tot} = pression totale de gaz + $P_{\text{H}_2\text{O}}$	Arnórsson (1985)
$\text{CH}_4\text{-H}_2$, P_{CO_2}	$T^{\circ}\text{C} = \frac{9150}{\log \frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2} + \log P_{\text{CO}_2} + 16.8} - 273.15$	gaz en% de volume	Tonani (1973)
DAP $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, $\text{H}_2\text{-CO}_2$, $\text{H}_2\text{S-CO}_2$, P_{CO_2} % volumique	$T^{\circ}\text{C} = \frac{24775}{\alpha + \beta + 36.05} - 273.15$	$\alpha = 2 \log \frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} - 6 \log \frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2} - 3 \log \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2}$ $\beta = -7 \log P_{\text{CO}_2}$	D'Amore et Panichi (1980)
$\text{CH}_4\text{-CO}_2$	$T^{\circ}\text{C} = \frac{4625}{\log(x_{\text{CH}_4}/x_{\text{CO}_2}) + 10.4} - 273.15$	x_i = fraction molaire	Giggenbach (1991)
$\text{CO-CO}_2\text{-CH}_4$	$T^{\circ}\text{C} = \frac{13606}{8.065 - \log(X_{\text{CO}}^4/X_{\text{CO}_2}^3 \cdot X_{\text{CH}_4})} - 273.15$	$\text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 = 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Chiodini et Cioni (1989)
CO_2 - Ar	$\log(x_{\text{CO}_2}/x_{\text{Ar}}) = 0.0277T - 7.53 + 2048/T$	T (°K), x_i fraction molaire du gaz i	Giggenbach (1991)
CO_2	$T^{\circ}\text{C} = \frac{7850}{15.26 - \log P_{\text{CO}_2}} - 273.15$		Giggenbach (1981)
CO_2	$T^{\circ}\text{C} = \frac{0.0168}{\log f_{\text{CO}_2} + 3.78} - 273.15$	f_{CO_2} = fugacité	Giggenbach (1984)
CO_2 mmol/kg steam	$T^{\circ}\text{C}(\text{CO}_2) = -44.1 + 269.25 \log m_{\text{CO}_2} - 76.88(\log m_{\text{CO}_2})^2 + 9.52(\log m_{\text{CO}_2})^3$	toutes eaux $T > 100^{\circ}\text{C}$	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
CO_2 mol/kg steam	$\log \text{CO}_2 = 37.43 + 73192/T - 11829.10^3/T^2 + 0.18923T - 86.187 \log T$	$180^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ T (°K)	Arnórsson <i>et al.</i> (1983)
O_2	$T^{\circ}\text{C} = \frac{23643}{8.20 - \log P_{\text{O}_2}} - 273.15$	$145^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$	D'Amore et Panichi (1980)
H_2O	$T^{\circ}\text{C} = \frac{2048}{5.51 - \log P_{\text{H}_2\text{O}}} - 273.15$		Powell (2000)
H_2S mmol/kg steam	$T^{\circ}\text{C}(\text{H}_2\text{S})^a = 246.7 + 44.81 \log m_{\text{H}_2\text{S}}$	toutes eaux avec $T > 300^{\circ}\text{C}$ et $200 < T^{\circ}\text{C} < 300^{\circ}\text{C}$ si Cl > 500 ppm	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
H_2S mmol/kg steam	$T^{\circ}\text{C}(\text{H}_2\text{S})^b = 173.2 + 65.04 \log m_{\text{H}_2\text{S}}$	toutes eaux avec $T < 200^{\circ}\text{C}$ et $200 < T^{\circ}\text{C} < 300^{\circ}\text{C}$ si Cl < 500 ppm	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
H_2S $f_{\text{H}_2\text{S}}$ = fugacité	$T^{\circ}\text{C} = \frac{3990}{6.05 - \log f_{\text{H}_2\text{S}}} - 273.15$	$2\text{FeS}_2 + 2(\text{FeO}) + 4\text{H}_2\text{O} = 2(\text{FeO}_{1.5}) + 4\text{H}_2\text{S}$	Giggenbach (1997)
$\text{H}_2\text{S-H}_2$ mmol/kg steam	$T^{\circ}\text{C}(\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2)^a = 304.1 - 39.48 \log m_{\text{H}_2\text{S}/m_{\text{H}_2}}$	Toutes eaux avec $T > 300^{\circ}\text{C}$ et $200 < T^{\circ}\text{C} < 300^{\circ}\text{C}$ si Cl > 500 ppm	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
H_2 mmol/kg steam	$T^{\circ}\text{C}(\text{H}_2)^a = 277.2 + 20.99 \log m_{\text{H}_2}$	toutes eaux avec $T > 300^{\circ}\text{C}$ et $200^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ si Cl > 500 ppm	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)

Tableau 8 - Équations des géothermomètres à gaz. (*) : $\Gamma_{i,l}$ = rapport molaire du gaz i par rapport à l'eau dans la phase liquide profonde à l'équilibre.

Géothermomètre	Equation	Conditions	Références
H ₂ mmol/kg steam	$T\text{ °C}(\text{H}_2)^b = 212.2 + 38.59 \log m_{\text{H}_2}$	toutes eaux avec $T > 300\text{ °C}$ et $200\text{ °C} < T < 300\text{ °C}$ si $\text{Cl} > 500\text{ ppm}$	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
H ₂ - Ar, M	$T\text{ °C} = (2.5 + L_{\text{HA}}) / 0.014$	$L_{\text{HA}} = \log(\Gamma_{\text{H}_2,i} / \Gamma_{\text{Ar},i})$ (*)	Giggenbach et Goguel (1989)
N ₂ -CO ₂	$T(5\text{ °C}) = 148.5 + 64.35 \log m_{\text{CO}_2}/m_{\text{N}_2} + 5.239 \log(m_{\text{CO}_2}/m_{\text{N}_2})^2 - 1.832 \log(m_{\text{CO}_2}/m_{\text{N}_2})^3$		Arnórsson (1987)
CO ₂ -H ₂ mmol/kg steam	$T\text{ °C}(\text{CO}_2/\text{H}_2)^a = 341.7 - 28.57 \log(m_{\text{CO}_2}/m_{\text{H}_2})$	toutes eaux avec $T > 300\text{ °C}$ et $200\text{ °C} < T < 300\text{ °C}$ si $\text{Cl} > 500\text{ ppm}$	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
CO ₂ -H ₂ mmol/kg steam	$T\text{ °C}(\text{CO}_2/\text{H}_2)^b = 311.7 - 66.72 \log(m_{\text{CO}_2}/m_{\text{H}_2})$	toutes eaux avec $T > 300\text{ °C}$ et $200\text{ °C} < T < 300\text{ °C}$ si $\text{Cl} > 500\text{ ppm}$	Arnórsson et Gunnlaugsson (1985)
CO ₂ -H ₂	$T\text{ °C} = \frac{8982}{16.298 - \log P_{\text{CO}_2} - 2 \log P_{\text{H}_2}} - 273.15$		Nehring et D'Amore (1984)
CO-CO ₂	$T\text{ °C} = \frac{2248}{2.485 + \log\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) - \log\left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}\right)} - 273.15$	$140\text{ °C} < T < 330\text{ °C}$	D'Amore <i>et al.</i> (1987)
B	$T\text{ °C} = 456 + 149.5 \log K_D$	$150\text{ °C} < T < 320\text{ °C}$ $K_D = B_{\text{vapeur}}/B_{\text{eau}}$	Glover (1988)

Tableau 8 (suite) - Équations des géothermomètres à gaz. (*) : $\Gamma_{i,j}$ = rapport molaire du gaz i par rapport à l'eau dans la phase liquide profonde à l'équilibre.



Centre scientifique et technique
Service métrologie, monitoring, analyses
3, avenue Claude-Guillemain

BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34