

## **Étude géochimique des sources hydrothermales d'Analavory, Région Itasy, Madagascar**

**Gérard SARAZIN<sup>1\*</sup> et Nelly Ghislaine RAKOTO<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Equipe de Géochimie des Eaux, Institut de Physique du Globe de Paris & Université Paris-Diderot,  
1 rue de Jussieu 75238 Paris, France*

<sup>2</sup> *Département de Chimie Minérale et Chimie Physique, Laboratoire de Chimie de l'Environnement,  
Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo, Antananarivo 101, Madagascar*

---

\* Correspondance, courriel : [gsarazin@gmail.com](mailto:gsarazin@gmail.com)

### **Résumé**

Les sources d'Analavory sont des eaux d'origine hydrothermale totalement refroidies au cours de leur remontée en surface. L'étude de leur composition chimique à l'émergence montre qu'elles sont, en profondeur, anoxiques, sur-saturées vis à vis du CO<sub>2</sub> et des carbonates de calcium. Le dégazage observé en surface ainsi que l'entrée d'oxygène permettent d'expliquer les compositions observées. L'application des géothermomètres à silice et à cations permet d'estimer la température du réservoir profond à 150 °C.

**Mots-clés :** *eaux thermales, géothermomètres, geysers, géochimie des carbonates, Madagascar.*

### **Abstract**

**Geochemical study of hydrothermal springs from Analavory, (Itasy region, Madagascar)**

Springs from Analavory are geothermal waters which have undergone a complete cooling during their way towards the surface. Chemical analysis at emergence show that they are, at depth, anoxic, oversaturated with respect to CO<sub>2</sub> and calcium carbonates. Outgassing and oxygen input at the surface are the main parameters which allow to explain the observed composition. Applying classical geothermometers lead to an estimation of 150°C in the deep geothermal reservoir.

**Keywords :** *geothermal waters, geothermometers, geysers, carbonates geochemistry, Madagascar.*

### **1. Introduction**

Le champ géothermal d'Analavory (Itasy, Miarinarivo) est un site très connu à Madagascar. A la différence des geysers chauds, islandais ou nord-américains, les sources carbogazeuses d'Analavory sont des « geysers froids » [1], la température de l'eau est pratiquement identique à la température ambiante et la pulsation des sources est assurée par des dégagements irréguliers de CO<sub>2</sub> qui peuvent projeter l'eau à des hauteurs variables de 0,3 à 3 m au-dessus du sol.

Le but de ce travail est :

- de comprendre les processus géochimiques qui permettent d'expliquer la composition chimique de ces eaux.
- d'évaluer les potentialités d'exploitation géothermique.

## 2. Présentation du site

Les coordonnées géographiques de la zone d'étude sont :  $18^{\circ} 55.562' S$  :  $46^{\circ} 38.410' E$ , Altitude : 950 m (Figure 1)



**Figure 1 : Zone d'étude**

Le site est situé sur le socle Précambrien constitué de gneiss et de granites, localement recouverts de roches basaltiques et trachytiques témoins du volcanisme qui a affecté la région entre le Cénozoïque et le Quaternaire.

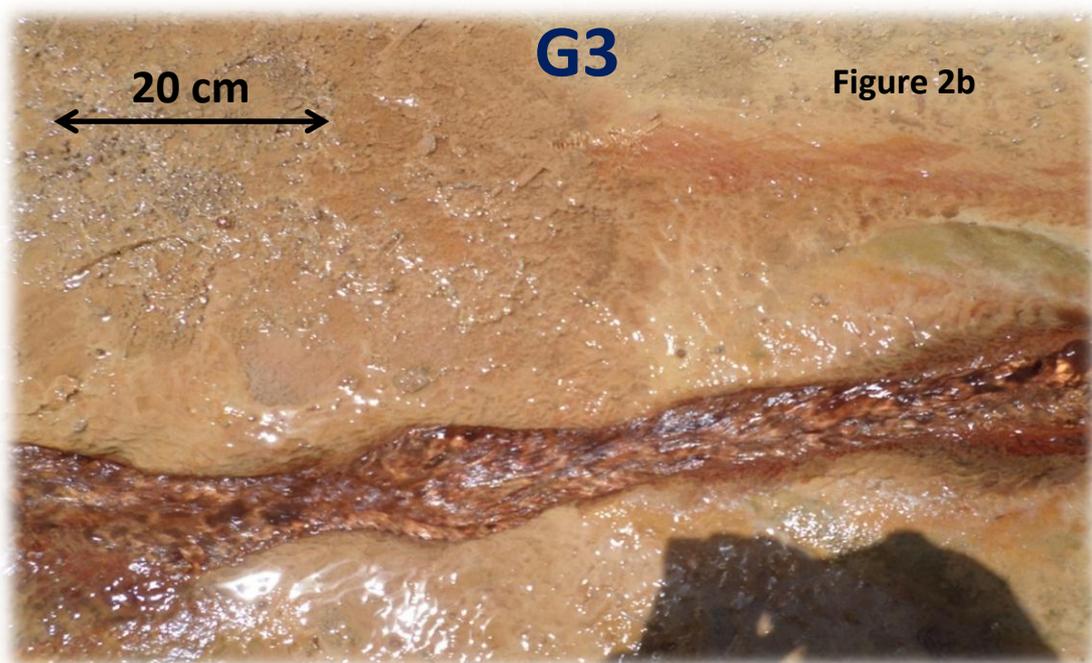
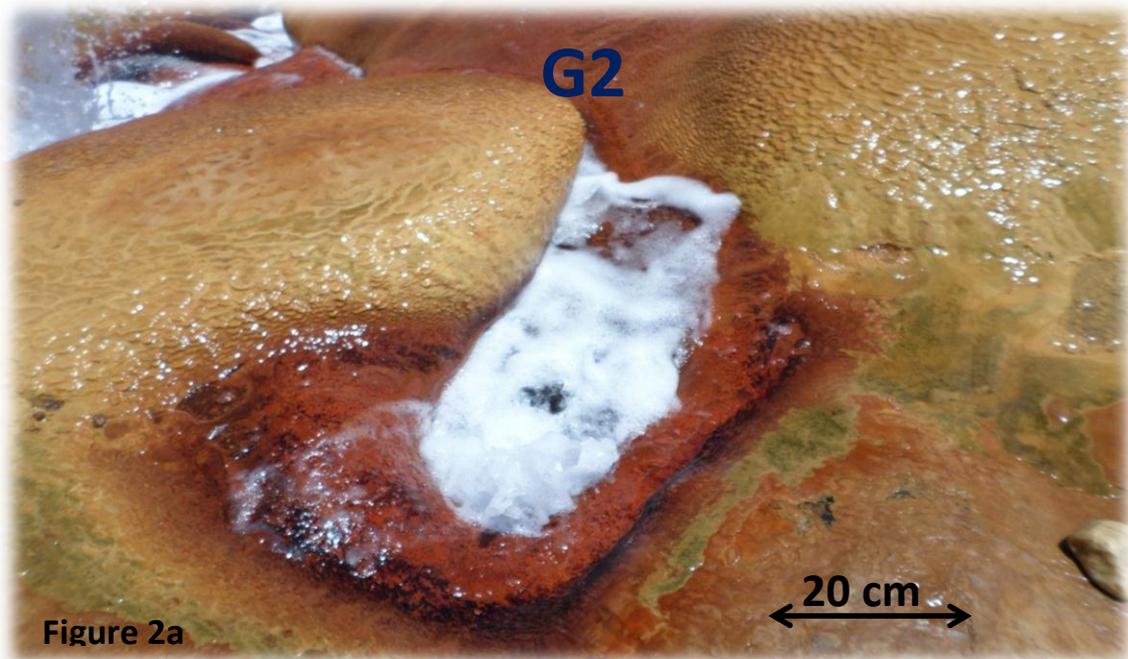
## 3. Matériel et méthodes

### 3-1. Mesures et prélèvements d'échantillons sur le terrain

Ne disposant que de peu de matériel de mesures seuls ont été mesurés *in situ* :

- la température (sonde Pt-100) connectée sur le pH-mètre.

- la conductivité à l'aide d'un conductimètre digital « stylo » à calibration automatique. Il délivre des valeurs comprises dans l'échelle 0 à 1999  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Les conductivités mesurées étant supérieures à cette valeur, les échantillons G2 (**Figure 2a**) et G3 (**Figure 2b**) ont été dilués précisément 5 fois avec de l'eau déminéralisée (conductivité de 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pour obtenir des mesures dans l'échelle de l'appareil.
- le pH a été mesuré à  $\pm 0.02$  unité à l'aide d'un pH-mètre (VWR-pH110™) et d'une électrode combinée après calibration par deux solutions tampon (pH 4.01 et pH 7.00).



**Figure 2 :** Echantillons G2 et G3 prélevés sur le terrain

L'échantillon G2 est une source localisée dans un entonnoir naturel (**Figures 2a et 2b**) quant à G3 il a été prélevé dans une rigole d'écoulement à une dizaine de mètres de l'émergence de G2. Les échantillons prélevés G2 et G3 ont été conservés chacun dans deux tubes Falcon™ de 50 mL totalement remplis sans bulles de gaz. On a également prélevé une eau phréatique dans un puits localisé au point 18° 55.836' S : 46° 38.746' E en bordure de la piste d'Andranomandroatra à 780 m à vol d'oiseau au sud est des sources géothermales. La température, la conductivité et le pH ont été mesurés immédiatement après la récupération de l'échantillon qui a été stocké dans deux tubes Falcon de 50 mL.

### 3-2. Mesures au laboratoire

De retour à l'université on a constaté dans les tubes contenant les échantillons, la formation d'un précipité orangé clair. L'échantillon « puits » ne montrait visuellement aucune modification. Les analyses ultérieures effectuées au Laboratoire de Géochimie des Eaux (LGE) de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) ont été faites :

- pour les concentrations totales d'éléments dissous : volume connu des deux échantillons acidifiés par un micro-volume connu de HNO<sub>3</sub> suprapur à 60 % de façon à dissoudre totalement le précipité formé.
- pour les concentrations des éléments restant en solution les échantillons non acidifiés ont été filtrés sur des membranes Minisart™ de porosité 0.2 µm donnant un filtrat pour chaque échantillon : G'2 et G'3.

#### 3-2-1. Analyse des cations majeurs

L'analyse des cations majeurs : Na, K, Fe, Li et la concentration en bore (B[III]) a été faite par spectroscopie ICP-AES sur un appareil Thermo Optek™. La sensibilité est de 0.1 µM/L et la précision de ± 5 %. Les concentrations de calcium et de magnésium dissous ont été mesurées par complexométrie en milieu basique (EDTA 10<sup>-2</sup> mol/L avec les indicateurs colorés NET et HHSNN).

#### 3-2-2. Analyse des anions majeurs

Les anions majeurs ont été mesurés en chromatographie ionique sur un appareil Dionex™. La sensibilité est de l'ordre de 1 µmol/L et la précision de ± 5 %. On a doublé l'analyse du chlorure par une mesure directe en potentiométrie (sauf pour l'échantillon « puits ») La précision est de ± 1 % et la sensibilité est de l'ordre de 200 µmol/L.

#### 3-2-3. Mesure de l'alcalinité

L'alcalinité a été mesurée par la méthode de titration de Gran [3]. Les mesures ont été faites sur les échantillons dilués 20 fois dont on a prélevé 20mL titrés par HCl 0.01 M à l'aide d'une burette électronique Metrohm™. La précision est de ± 0.5 %.

#### 3-2-4. Analyses complémentaires

L'ammonium, le phosphore inorganique dissous (SRP) et la silice dissoute ont été mesurées par les méthodes classiques de colorimétrie [4] sur un spectrophotomètre (Thermo Optek Evolution 600™). Les sensibilités et précisions sont données dans le **Tableau 1** ci-dessous :

**Tableau 1 : Sensibilité et précision des mesures en colorimétrie**

Espèce	sensibilité μmol/L	précision %
NH <sub>4</sub>	5	5 à 10
SRP	0.5	2
Si	0.5	2

### 3-3. Analyse des solides

La précipitation de solides (travertins) à partir des eaux des geysers froids d'Analavory est visible à l'évidence sur le terrain et recouvrent les roches locales au voisinage des sources. Quelques dizaines de grammes ont été rapportés au LGE, séchés à l'étuve à 80 °C puis broyés. Les observations ont été faites au MEB couplé à un détecteur de rayons X secondaires (EDAX) et analysés en DRX et Fluo-X. L'analyse des solides a également été faite par voie humide en dissolvant une masse connue d'échantillon dans un volume connu d'acide nitrique concentré (Suprapur™ Merck à 60 %). On suit ensuite la même procédure que pour l'analyse des eaux.

#### 3-3-1. Quantification des solides précipités

La quantité de solides précipités au cours de l'évolution des échantillons G2 et G3 en G'2 et G'3 a été mesurée à partir d'un volume connu de suspension dans G'2 et G'3. Après homogénéisation de la suspension on prélève très rapidement une aliquote de 2 mL qui est ensuite filtrée sur une membrane de porosité 0.2 μm. La membrane dont on connaît la masse initiale est ensuite séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 heures puis pesée pour obtenir la masse de solide. Les pesées ont été faites sur une microbalance Mettler™ MX-5 dont la précision est de ± 2 μg.

## 4. Résultats

### 4-1. Etude des solides

#### 4-1-1. analyse directe du solide

Les analyses ont été faites au laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse. (Université Paris-Diderot). DRX : On met en évidence une phase carbonatée constituée de 54 % de calcite magnésienne et de 42 % d'aragonite. Le fer et le silicium détectés en Fluo-X ne donnent pas de phases minérales identifiables en DRX. Ces deux éléments sont donc contenus dans des phases amorphes. Fluo-X : L'analyse semi-quantitative donne en % massique : Ca = 81 ; Mg = 0.5 ; Fe = 14 ; Si = 3 ; plus quelques μg/g de Na, Sr, Cl. Dans la phase carbonatée seule, à l'exclusion du fer et du silicium qui totalisent 17 %, le calcium représente  $81 \times 1.17 = 94.8$  % du solide. La calcite magnésienne aurait donc pour **Formule** : Ca<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>CO<sub>3</sub>.

#### 4-1-2. Analyse du solide par voie humide

On dissous en milieu acide concentré (HNO<sub>3</sub> suprapur Merck à 60 %) une quantité connue de solide : 0,5029 g. L'attaque dans quelques mL d'acide ne laisse aucun résidu solide, ce qui confirme une composition correspondant à un mélange de carbonates (calcite magnésienne et aragonite) et d'oxy-hydroxydes de fer,

solubles en milieu acide et qui colorent en rouge-orangé le solide précipité par l'eau thermale. L'absence de résidu après l'attaque du solide indique l'absence de silicates (pas de détection en DRX). La silice détectée en Fluo-X est amorphe. La solution obtenue est diluée dans un volume exact de 50 mL avec de l'eau ultra-pure (MilliQ™). Elle est utilisée pour l'analyse du calcium et du magnésium (complexométrie) ainsi que pour l'analyse du fer (colorimétrie). Les résultats permettent d'établir la **Formule** de la calcite magnésienne :



La différence observée pour les deux formules peut s'expliquer essentiellement pour deux raisons :

- la Fluo-X a une précision de  $\pm 2\%$  et celle-ci est d'autant moins bonne que l'élément est léger.
- la méthode d'analyse par voie humide ne peut pas distinguer les éléments Ca et Mg provenant de la dissolution de la calcite magnésienne et de l'aragonite.

La mesure du fer par voie humide (colorimétrie) effectuée en duplicat donne une concentration dans le solide comprise entre 12.5 et 13.6 % en poids, valeur comparable à celle obtenue par l'analyse en Fluo-X.

#### 4-2. Observation au MEB-EDAX

Elles ont été faites au laboratoire de cryptogamie du Museum National d'Histoire Naturelle (MNHN). L'image (1) est une photographie des particules après broyage du solide et donne l'échelle de l'observation. Les images suivantes (2 à 7) en fausses couleurs visualisent la répartition des éléments : Ca, Mg, O, Si, Fe et K. (**Figures 3 à 6**). Il est difficile d'y déceler des corrélations de position des éléments dans le solide en raison de la dominance du calcium, toutefois l'association de cet élément avec O et Mg est indéniable ce qui confirme l'existence de carbonate(s) magnésien(s).

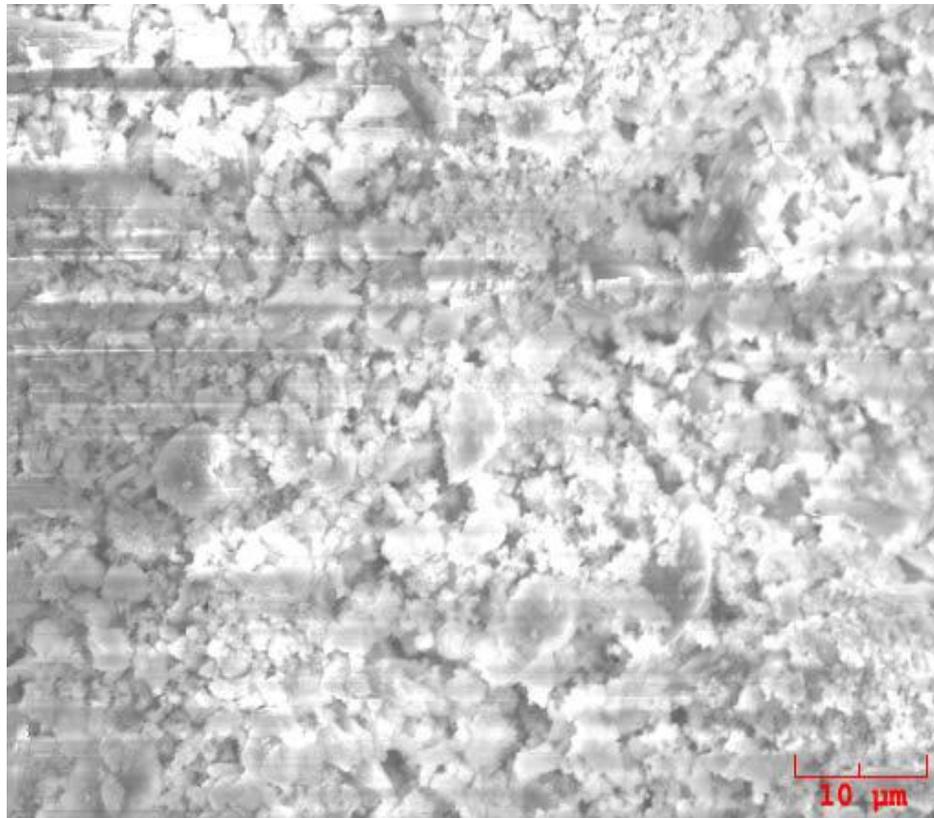
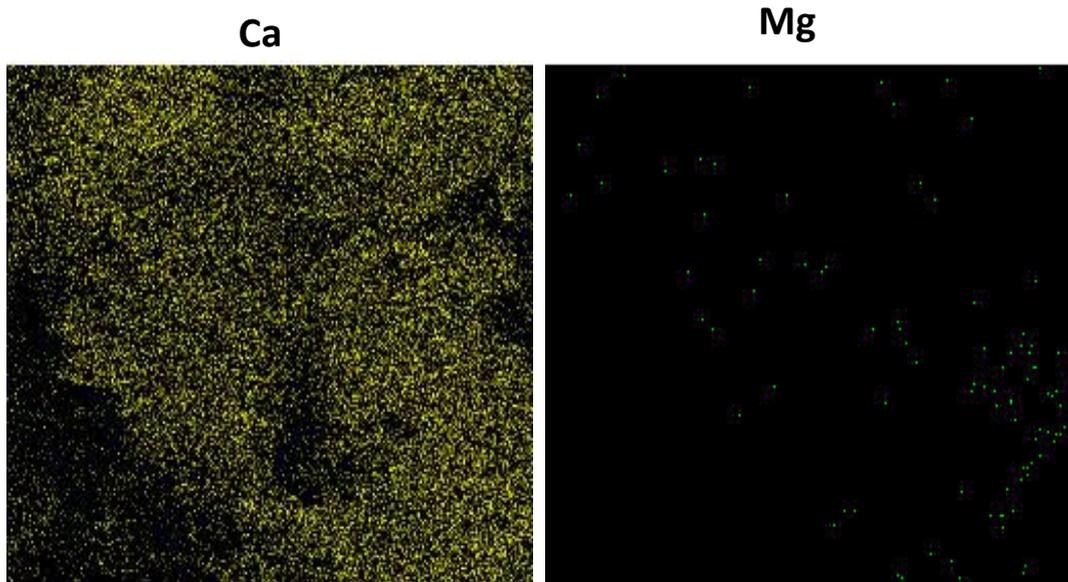
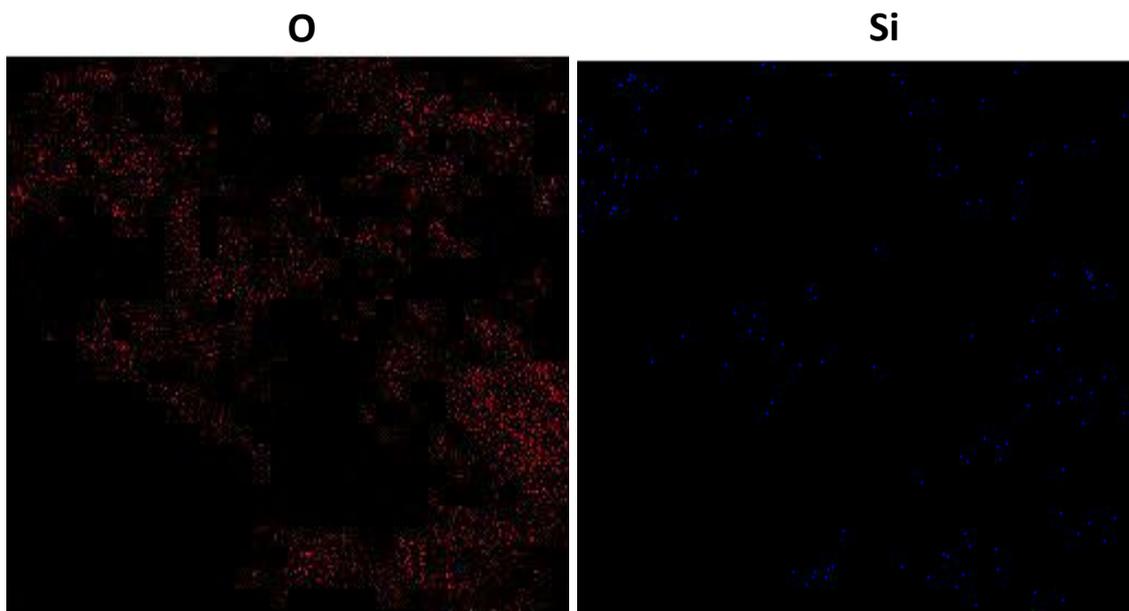


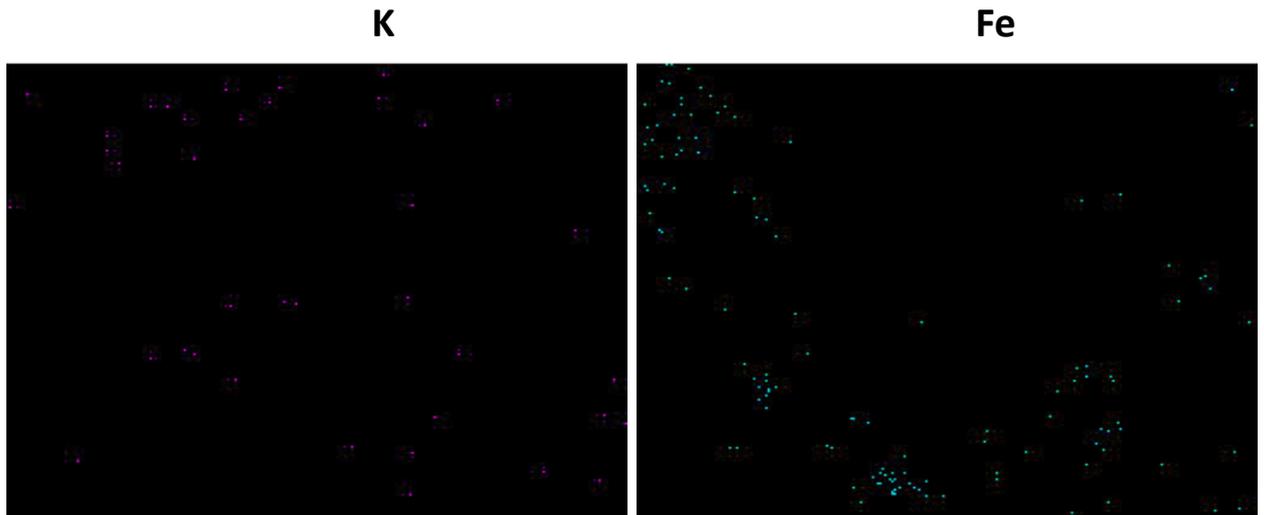
Figure 3



**Figure 4**



**Figure 5**



**Figure 6 :** Images MEB-EDAX

En revanche le fer semble être concentré dans quelques grains micrométriques ce qui confirmerait la présence d'une phase distincte d'oxy-hydroxydes. Le silicium ne montre aucune corrélation de position avec les autres éléments. Il est probablement localisé dans de la silice amorphe précipitée par l'eau thermale à l'émergence.

#### **4-2-1. Quantité de solide précipitée à partir des échantillons G2 et G3**

##### ➤ Echantillon G2

A partir de 2 mL de suspension homogène on obtient après filtration 1.641 mg de solide. En admettant une masse molaire égale à celle de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ;  $M = 100 \text{ g/mol}$ ), l'échantillon peut précipiter 8.20 mmol/L de carbonates.

##### ➤ Echantillon G3

Pour un volume de suspension identique de 2 mL on obtient une quantité de solide de 1.675 mg. Avec un calcul identique au précédent on en déduit que G3 peut précipiter 8.37 mmol/L de carbonates.

#### **4-3. Analyses de G2, G'2, G3 et G'3**

Les résultats analytiques figurent dans le **Tableau 2**. La conductivité est en  $\mu\text{S/cm}$  et les concentrations en  $\mu\text{mol/L}$ .

**Tableau 2 :** La température (T) est en °C, la conductivité (Cond.) est en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .  $\Delta$  % est l'écart à zéro (en pourcentage) de la balance ionique. Les concentrations sont en  $\mu\text{mol}/\text{L}$ . L'échantillon « puits » contient du fluorure (F) à la concentration de 14.4  $\mu\text{mol}/\text{L}$  et du carbone organique dissous (COD) à la concentration de 303  $\mu\text{mol}/\text{L}$ . Ces deux espèces n'ont pas été détectées dans les échantillons G et G'. L'ammonium n'a été détecté dans aucun des échantillons

Ech.	T	pH	Cond.	Na	K	Ca	Mg	Li	Fe	Alc.	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	P	Si	B	$\Delta$ %
<b>G2</b>	28.1	6.43	6750	26938	1255	26494	450	148	227	59857	15189	46.7	3682	1.53	2160	83.7	0.27
<b>G'2</b>	25	8.54	4580	25454	1242	17910	304	138	0	44053	13310	42.0	3537	1.47	2149	81.0	1.9
<b>G3</b>	27.5	6.70	6340	24789	1150	26931	163	134	262	57772	15438	133	3738	1.31	1942	82.4	0.04
<b>G'3</b>	25	8.27	4995	25423	1237	17800	108	138	0	42937	13205	102	3648	1.29	1924	81.0	1.5
<b>Puits</b>	21	6.64	247	529	417	426	385	0	0	2051	336	214	41	5.9	277	0	4.9

## 5. Discussion

### 5-1. Evolution géochimique des eaux

L'examen du tableau d'analyses (**Tableau 2**) montre clairement que les échantillons G2 et G3 diffèrent essentiellement sur les grandeurs mesurées suivantes : pH, conductivité et alcalinité. Si on compare maintenant les échantillons G aux échantillons « ré-équilibrés » G' on observe de grandes différences dans :

- le pH
- la conductivité
- l'alcalinité
- les concentrations en calcium, magnésium et fer dissous

### 5-2. Les variations de conductivité

L'échantillon G2 a été prélevé directement sur une émergence (**Figure 2**) tandis que G3 a été prélevé dans une rigole naturelle formée à partir de la source G2 et située à une dizaine de mètres en aval. Malgré la brièveté de ce parcours en surface l'eau a le temps de perdre du CO<sub>2</sub> ce qui peut expliquer à la fois la baisse de conductivité et l'augmentation du pH. En effet, le CO<sub>2</sub> dissous passe à l'état gazeux suivant la chaîne de réactions :



La conductivité théorique se calcule avec la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum \lambda_i^0 \cdot z_i \cdot C_i \quad (2)$$

avec :

- $\lambda_i^0$  : conductivité molaire ionique en Siemens m<sup>2</sup>/eq : S.m<sup>2</sup>.eq<sup>-1</sup>  
(1 eq = 10<sup>3</sup> mol/m<sup>3</sup> x charge de l'ion)
- $C_i$  : concentration en mol.m<sup>-3</sup>
- $z_i$  : valeur absolue de la charge ionique (sans unité)

$\sigma$  s'exprime en S.m<sup>-1</sup>. La relation de Kohlrausch ne s'applique qu'à des solutions très diluées. Pour des solutions plus concentrées, comme c'est le cas ici, on applique une correction empirique qui tient compte de la force ionique. La relation de Kohlrausch devient :

$$\sigma = \sum C_i \cdot \lambda_i^0 \cdot z_i \cdot (1 - \sqrt{I}) \quad (3)$$

où  $I$  est la force ionique et  $\sigma \times 1000$  est la conductivité ionique à 25 °C exprimée en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Les conductivités mesurées et calculées sont comparées dans le **Tableau** ci-dessous :

**Tableau 3 : Les conductivités mesurées et calculées**

Ech.	C mesurée μS cm <sup>-1</sup> à 28 °C	C calculée μS cm <sup>-1</sup> à 28 °C	Ecart %
G2	6750	6215	8.6
G'2	4580	4487	2.0
G3	6340	6305	0.6
G'3	4995	5099	2.1

Les conductivités calculées à 25 °C ont été corrigées de la température en utilisant la relation :

$$\sigma (t) = \sigma_{(25)} \cdot [1 + 0.02 \cdot (t - 25)] \quad [6] \quad (4a)$$

où *t* est la température en °C.

On constate que les conductivités mesurées et calculées s'écartent dans un intervalle très faible même pour l'eau G2 qui avec un écart inférieur à 10 % reste dans la marge d'incertitude de ce type de calcul. On peut maintenant s'interroger sur les processus pouvant interpréter ces variations de conductivité. Si le dégazage de l'eau est l'unique processus, la **Réaction (1)** montre qu'on doit vérifier l'égalité :

$$\Delta[H^+] = \Delta[HCO_3^-] \quad (4b)$$

on peut calculer la variation relative de la concentration de l'ion H<sup>+</sup> par la relation :

$$\frac{\Delta(H^+)}{(H^+)} = |\ln 10 \cdot \Delta pH| \quad (5)$$

Pour G2/G'2 la relation ci-dessus permet de calculer  $\Delta(H^+) = 1.8 \mu\text{mol/L}$ . La **Relation 3** avec  $\lambda_i$  (corrigé de la force ionique) = 254.3 μS.cm<sup>2</sup> donne une variation de conductivité de  $4.4 \times 10^{-4} \mu\text{S/cm}$ . **L'Egalité 4b** permet avec le même calcul d'évaluer la variation de conductivité liée à la neutralisation de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> : avec  $\lambda_i = 29.5 \mu\text{S.cm}^2$  on obtient  $5.3 \times 10^{-5} \mu\text{S/cm}$ . La diminution totale de conductivité liée au dégazage de CO<sub>2</sub> est donc de  $5 \times 10^{-4} \mu\text{S/cm}$ . Un calcul identique pour G3/G'3 donne une diminution de la conductivité de  $2 \times 10^{-4} \mu\text{S/cm}$ . On peut conclure de ces calculs que le dégazage de l'eau ne peut pas expliquer les variations de conductivités observées qui sont de 2170 et 1345 μS/cm pour G2 et G3 respectivement. C'est donc beaucoup plus vraisemblablement la précipitation des carbonates à l'émergence de G2 et au cours du ruissèlement (G3) qui élimine de l'eau les ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> qui est responsable de ces variations de conductivité.

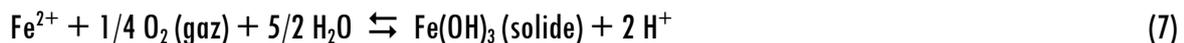
### 5-3. Les variations de l'alcalinité et la précipitation des phases carbonatées

La précipitation de carbonates et d'oxy-hydroxydes ferriques est une évidence lorsqu'on observe les dépôts minéraux (travertins) néoformés sur les roches (granites et basaltes) dans l'environnement immédiat des sources carbo-gazeuses.

L'attaque de travertin par un acide fort concentré (HCl 30 %) ne laisse subsister aucun résidu solide visible. On peut donc affirmer qu'il s'agit bien d'un mélange de carbonates de calcium et de magnésium ainsi que d'oxy-hydroxydes ferriques, identifiés dans l'étude du solide. Les processus de précipitation de ces solides peuvent être décrits simplement par les réactions suivantes :



Le carbonate de calcium formé peut être de la calcite et/ou de l'aragonite, quant au magnésium présent dans l'eau, il ne donne pas de phase minérale propre mais vient se substituer très partiellement à l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réseau rhomboédrique de la calcite pour donner une calcite magnésienne. L'autre processus concerne le fer dissous. Les eaux, dont nous démontrerons plus loin le caractère indéniablement hydrothermal, contiennent du fer dissous à l'état d'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  ou de complexes solubles de cette espèce : ( $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{FeSO}_4^0$ ). En effet, les eaux hydrothermales, compte tenu de leur origine profonde, sont anoxiques. Dans ces conditions, le lessivage des roches encaissantes peut libérer du Fe(II) soluble à partir de minéraux ferromagnésiens (olivine, pyroxènes, amphiboles, micas etc.). Cette dissolution est d'autant plus rapide que la température est élevée. A l'émergence, au contact de l'oxygène de l'air, l'oxydation de Fe(II) soluble en Fe(III) insoluble est immédiate :



et conduit à l'apparition de phases colorées en orangé, amorphes car indétectables en DRX. Les **Réactions (6) et (7)** sont responsables *a priori* d'importantes variations de la composition chimique des eaux depuis leur état initial (G2 et G3) jusqu'à leur état final (G'2 et G'3) après dégazage du  $\text{CO}_2$  et précipitation des solides. Les modifications majeures concernent :

- le pH
- la conductivité (5.1.2)
- la variation de l'alcalinité et des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$

### 5-3-1. Variation du pH

Le **Tableau** ci-dessous résume les variations de pH mesurées :

**Tableau 4 :** (1) échantillons équilibrés avec l'atmosphère et à l'équilibre avec le précipité de carbonates et d'oxy-hydroxydes de Fe(III) qui se forme au contact de l'air en quelques heures

Echantillon	G2 émergence	G3 ruissellement	G'2 <sup>(1)</sup>	G'3 <sup>(1)</sup>
pH	6.43	6.70	8.54	8.27

Les augmentations de pH mesurées correspondent respectivement pour G2 et G3 à une *diminution* de la concentration de l'ion  $\text{H}^+$  de  $3.4 \times 10^{-7}$  et  $1.4 \times 10^{-7}$  mol/L ce qui est en contradiction apparente avec les **Réactions (6) et (7)** pour lesquelles il y a *augmentation* de la concentration d' $\text{H}^+$  et donc une diminution du pH. Cette contradiction n'est qu'apparente puisque les **Réactions (6) et (7)** se produisent simultanément avec la **Réaction (1)** qui, en éliminant partiellement l'acide  $\text{H}_2\text{CO}_3$  de la solution induit logiquement une augmentation du pH.

On doit donc admettre que de ces deux processus antagonistes c'est la perte de CO<sub>2</sub> qui est le processus le plus rapide devant la précipitation des solides, celle-ci étant néanmoins favorisée par le dégazage du CO<sub>2</sub> puisque la consommation des protons par (1) déplace les équilibres (6) et (7) vers la droite. La **Relation (3)** et le **Tableau 3** permettent de calculer les variations de conductivité imputables aux variations de pH quand on passe des compositions de G2 et G3 à G'2 et G'3. Ces variations, compte tenu de la concentration toujours très faible de l'ion H<sup>+</sup> et bien que sa conductivité limite soit très élevée sont négligeables (cf. 5.1.1).

**5-3-2. variations des concentrations des ions calcium et magnésium et conséquence sur l'alcalinité**

Il n'est pas inutile ici de revenir sur les définitions de l'alcalinité d'une eau [7-9]. L'alcalinité se définit soit par les espèces « inactives » que sont les acides et bases conjugués d'acides forts et de bases fortes :

$$\text{Alc} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - ([\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (8)$$

soit par les espèces acido-basiques « actives » présentes :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (9)$$

que l'on écrit souvent :

$$\text{Alc} + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (10)$$

pour les eaux où le système acide-base dominant est le « système carbonate » c'est-à-dire les espèces H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La précipitation de carbonates (calcite magnésienne et aragonite) va entraîner une diminution de l'alcalinité telle que :

$$\Delta\text{Alc} = 2\Delta([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]) \quad (11)$$

On peut montrer également que pour la précipitation de l'oxy-hydroxyde de Fe (III), la variation d'alcalinité s'écrit, d'après la **Réaction (7)** :

$$\Delta\text{Alc} = 2\Delta[\text{Fe}^{2+}] \quad (12)$$

Par contre le départ (ou l'entrée) de CO<sub>2</sub> ne change pas l'alcalinité de l'eau. En effet, la **Réaction (1)** montre qu'on consomme la même quantité de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (compté positivement) que d'H<sup>+</sup> (compté négativement) dans l'**Equation (8)**. Pour la plupart des eaux naturelles dont le pH est le plus souvent compris entre 6 et 8.5, l'inégalité [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] >> [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] est vérifiée et l'alcalinité se ramène le plus souvent à l'expression : Alc = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]. Compte tenu des remarques précédentes on peut à l'aide du **Tableau 2** vérifier si les relations (11) et (12) sont satisfaites expérimentalement ce qui validera les hypothèses précédentes concernant l'évolution des eaux G2 et G3 en G'2 et G'3. On peut quantifier les processus de précipitation de solides en faisant les bilans de calcium, de magnésium et de fer dissous dans les échantillons acidifiés après prélèvement où l'on mesure les *concentrations totales* de ces trois éléments ainsi que dans les mêmes échantillons où on a laissé l'eau précipiter les solides après oxydation et dégazage. L'alcalinité a été mesurée dans ces deux conditions. **Les Relations (12) et (13)** peuvent être vérifiées par le calcul suivant :

- on calcule ΔAlc en utilisant les mesures de l'alcalinité et on en déduit la variation : Δ([Ca<sup>2+</sup>] + [Mg]) que l'on doit observer.

D'autre part, on peut déduire de ces mesures la quantité de carbonates de [Ca,Mg] précipités et comparer le résultat de ce calcul aux mesures effectuées à la microbalance sachant que pour G'2 on a filtré 1.641 mg de précipité dans 2 mL de suspension et pour G'3 1.675 mg de précipité dans 2 mL de suspension. En prenant une masse molaire moyenne de 100 g/mol pour le carbonate que l'on assimilera à de la calcite — compte tenu de la présence d'aragonite et de la faible teneur en magnésium de la calcite magnésienne — on peut calculer :

- pour G2 une précipitation de 8.20 mmol/L de  $\text{CaCO}_3$
- pour G3 une précipitation de 8.37 mmol/L de  $\text{CaCO}_3$

*Calcul de la quantité de carbonates précipités :*

#### Source G2 :

$\text{Alc}_1 = 59857 \mu\text{mol/L}$  (c'est la mesure de l'alcalinité totale avant précipitation)

$\text{Alc}_2 = 44053 \mu\text{mol/L}$  (c'est la mesure de l'alcalinité à l'équilibre avec le précipité)

La mesure de  $\Delta\text{Alc} = 15804 \mu\text{mol/L}$

Cette diminution de l'alcalinité doit entraîner une diminution des concentrations de Ca et Mg dissous théoriquement égale à :

$$\Delta([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}]) = \Delta\text{Alc}/2$$

$$\text{soit : } \Delta([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}]_{\text{calculé}}) = 7902 \mu\text{mol/L}$$

L'eau de G2 peut donc précipiter, d'après ce calcul 7.9 mmol/L de carbonates solides soit 0.790 g/L de solide (avec une masse molaire de 100 g/mol). Soit pour un volume de 2 mL une masse de solide de 1.580 mg. Cette valeur *calculée* diffère de la valeur *mesurée* de moins de 4 %. Compte tenu des incertitudes expérimentales ce calcul montre que la variation mesurée de l'alcalinité est bien due à la précipitation des carbonates d'alcalino-terreux lorsque l'eau entre en contact avec l'atmosphère. Un calcul semblable peut être fait concernant la variation d'alcalinité liée à la **Réaction (6)** qui conduit à la Relation (12). La concentration totale en fer dissous est de 227  $\mu\text{mol/L}$ . Après oxydation et précipitation du mélange carbonates-oxyhydroxydes elle est inférieure à la limite de détection ( $<1 \mu\text{mol/L}$ ). La variation d'alcalinité calculée avec la **Relation (12)** est donc de 552  $\mu\text{mol/L}$  et ne représente que 3.5 % de la valeur de  $\Delta\text{Alc}$ .

#### Échantillon G3 :

Un calcul identique donne :

$$\Delta\text{Alc} = 14830 \mu\text{mol/L} \quad \text{et} \quad \Delta([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}]_{\text{calculé}}) = 7415 \mu\text{mol/L}$$

d'où, avec une masse molaire de 100 g/mol : 0.742 g/L de solide théoriquement précipité soit 7.42 mmol/L ou 1.484 mg pour 2 mL. La quantité de solide mesurée diffère de 13 % de la quantité calculée ce qui reste un écart acceptable et ne contredit pas l'hypothèse initiale qui attribue les variations d'alcalinité des eaux à la précipitation des solides. Concernant la variation  $\Delta\text{Alc}$  liée à la précipitation des oxyhydroxydes de fer(III) elle est de 524  $\mu\text{mol/L}$  soit 3.5 % de la valeur de  $\Delta\text{Alc}$  pour cet échantillon.

#### 5-4. Equilibre ou non équilibre thermodynamique du système ?

Il est maintenant légitime de se poser cette question : le système thermodynamique représenté par les geysers d'Analavory est-il à l'équilibre avec l'atmosphère et les solides qu'il précipite ? Pour répondre à cette question nous avons utilisé le logiciel VisualminTEQ<sup>TM</sup>. Ce programme calcule à partir des données analytiques entrées dans le programme la spéciation de toutes les espèces chimiques c'est-à-dire la

concentration de tous les ions simples ainsi que celles des complexes formés par les ions simples et les ligandes disponibles. La température peut être fixée quant au pH il est entré comme donnée. On doit s'assurer d'une balance ionique telle que la différence entre charge anionique et cationique soit inférieure à 15 %. Cette condition est réalisée pour G2 et G3 puisque les écarts à l'électro-neutralité sont respectivement de 0.3 et 0.0 % (**Tableau 2**) Pour les deux échantillons que l'on a laissé s'équilibrer avec l'atmosphère, G'2 et G'3, les balances ioniques sont respectivement de 12 % et de 1.5 %. Le programme calcule également les coefficients de saturation de l'eau vis à vis des gaz de l'atmosphère que l'on peut imposer ainsi que les coefficients de saturation de l'eau par rapport aux solides pouvant précipiter *a priori* à partir des espèces dissoutes entrées dans le programme de calcul. Pour les gaz on calcule le coefficient de saturation vis à vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique défini par :

$$\Omega_{CO_2} = \frac{pCO_2(\text{eau})}{pCO_2(\text{atm.})}$$

où  $pCO_2(\text{atm})$  est égal à la pression partielle « normale » actuelle de l'atmosphère soit  $4 \times 10^{-4}$  atm (exactement 401.52 ppm en mars 2015-[10]).  $pCO_2(\text{eau})$  est calculé par la **Relation** :

$$pCO_2(\text{eau}) = \frac{(H_2CO_3)}{K_H}$$

où  $(H_2CO_3)$  est l'activité de l'acide carbonique (calculée par le programme) et  $K_H$  la valeur de la constante de Henry à la température fixée. Pour un minéral de type  $A_n B_m$  le coefficient de saturation s'écrit :

$$\Omega_{A_n B_m} = \frac{(A)^n \cdot (B)^m}{K_s}$$

où  $(A)$  et  $(B)$  sont les activités des espèces  $A$  et  $B$  en solution et  $K_s$  le produit de solubilité du solide calculé à la température entrée par l'utilisateur.

Le calcul itératif s'arrête lorsqu'on obtient une convergence sur la valeur de la force ionique. Les coefficients d'activité sont calculés d'après la formule empirique de Davies. Les données d'« entrées » sont les résultats analytiques du **Tableau 2**. La température choisie est 28 °C. Le **Tableau 4** est une sélection des calculs réalisés par le logiciel Visualminetq. Les calculs des lignes G\*2 et G\*3 ont été obtenus en forçant le système atmosphère/eau/minéral à atteindre l'équilibre avec la calcite ( $\Omega(\text{CaCO}_3) = 1$ ) ce qui permet de connaître la quantité de ce minéral que l'eau doit précipiter pour atteindre cet état. On comparera ces quantités avec nos résultats expérimentaux lorsque les eaux initiales G2 et G3 laissent précipiter naturellement le mélange carbonates/oxy-hydroxydes de Fe(III) pour donner G'2 et G'3.

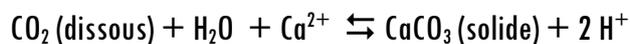
### 5-5. Comparaison de G2 et G3

A l'émergence de la source G2 on constate un dégazage ébullitif de CO<sub>2</sub>, ce qui est confirmé par le calcul puisque la pression partielle de ce gaz dans l'eau est de 1.12 atm (**Tableau 6**), soit une valeur supérieure à la pression atmosphérique et un coefficient de saturation très élevé ( $\Omega_{CO_2} = 2800$ ). L'eau est sursaturée vis à vis de la calcite (et également de l'aragonite) avec  $\Omega_{CaCO_3} = 12.6$ .

Dans le canal de ruissellement (G3) l'eau a déjà perdu beaucoup de  $\text{CO}_2$  puisque le pH est passé de 6.43 à 6.70, la pression partielle de ce gaz dans l'eau a diminué d'un facteur 2.6 et  $\Omega_{\text{CO}_2} = 1077$ . On constate logiquement une augmentation de  $\Omega_{\text{CaCO}_3}$  qui passe de 12.6 à 19.5. En effet, le dégazage entraîne une augmentation du pH qui se traduit par une augmentation simultanée de l'activité de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$ . La précipitation des différents carbonates de calcium est donc thermodynamiquement possible. Ces calculs interprètent correctement ce qu'on observe dans le milieu naturel et montrent que le système atmosphère/eau/minéral est très loin de son état d'équilibre.

#### 5-5-1. Le « chemin réactionnel » $G2 \rightarrow G'2 \rightarrow G^*2$

Le passage de G2 à G'2 peut se décrire comme l'« équilibration » lente de l'échantillon prélevé sur le terrain avec une atmosphère ou *a priori* la pression partielle de  $\text{CO}_2$  n'est plus que de  $4.00 \times 10^{-4}$  atm et la température voisine de  $25^\circ\text{C}$  soit très proche de la température « terrain ». En outre, l'eau dépose spontanément un solide constitué on l'a vu, très majoritairement de carbonates de calcium (les oxy-hydroxydes de fer restent des constituants néoformés minoritaires). On a montré précédemment avec la **Réaction (6)** que la précipitation de carbonates de calcium devait, en libérant des  $\text{H}^+$  et en consommant des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , faire baisser le pH. Or celui-ci passe au contraire de 6.43 à 8.56 tandis que la sursaturation de l'eau vis à vis de  $\text{CaCO}_3$  passe de 12.6 à 495. Ces résultats confirment ce qu'on avait déjà prévu intuitivement : le dégazage du  $\text{CO}_2$  est extrêmement rapide, c'est ce processus qui en fait contrôle le pH de l'eau. A l'inverse, la précipitation des carbonates de calcium est très lente puisque la sursaturation reste très élevée : l'augmentation de pH augmente l'activité de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  et la valeur de  $\Omega$  passe de 12.6 à 495. Si on « force » l'eau G'2 à s'équilibrer avec la calcite ( $G^*2$ ) tout en maintenant le pH à sa valeur mesurée (pH = 8.54), l'équilibre est atteint quand on a précipité  $2.58 \times 10^{-2}$  mol/L de calcite. Expérimentalement nous avons mesuré que G'2 avait précipité  $8.2 \times 10^{-3}$  mol/L de carbonates de calcium. Si on considère à nouveau la **Réaction (6)**:



le degré d'avancement  $\xi$  est égal au nombre de moles de  $\text{CaCO}_3$  précipité c'est-à-dire à  $8.2 \times 10^{-3}$  mol/L pour G'2. Sachant qu'à l'équilibre on a  $\xi_{\text{eq}} = 2.58 \times 10^{-2}$  mol/L, la **Réaction (6)** n'est déplacée vers la droite que de 32 %.

#### 5-5-2. Le « chemin réactionnel » $G3 \rightarrow G'3 \rightarrow G^*3$

La même démarche s'applique à G3 même si les « sorties » numériques sont légèrement différentes. C'est, ici aussi, le dégazage du  $\text{CO}_2$  qui contrôle le pH quand l'eau évolue de G3 à G'3 et qui induit la forte sursaturation par rapport à la calcite ( $\Omega(\text{CaCO}_3) = 415$ ). Quant à la mise à l'équilibre « forcée » ( $G^*3$ ) elle permet de calculer un degré d'avancement de la réaction de précipitation de 34 %.

**Tableau 5 :** *Calculs réalisés par Visualminetq à partir des données analytiques.*

Ech.	pH mesuré	pH calculé	Force ionique mol/L	pCO <sub>2</sub> (atm)	Ω CO <sub>2</sub>	ΩCaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> précipité à l'équilibre (mol/L)
<b>G2</b>	6.43	6.42	0.096	1.12	2800	12.6	
<b>G'2</b>	8.54	8.54	0.053	3.5 x 10 <sup>-3</sup>	8.7	495	
<b>G*2</b>		8.54	0.037	4.2 x 10 <sup>-3</sup>	10.4	1	2.6 x 10 <sup>-2</sup>
<b>G3</b>	6.70	6.67	0.089	0.431	1077	19.5	
<b>G'3</b>	8.27	8.34	0.071	1.09 x 10 <sup>-2</sup>	27.3	415	
<b>G*3</b>		8.22	0.031	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	3.7	1	2.5 x 10 <sup>-2</sup>

## 6. Potentialités géothermiques des geysers d'Analavory

### 6-1. L'origine hydrothermale des sources

L'origine hydrothermale des sources d'Analavory est un sujet qui prête à controverse puisqu'elles sont considérées comme des geysers froids c'est-à-dire des eaux de type « phréatique » qui auraient été simplement en contact au cours de leur trajet souterrain avec du gaz carbonique, relique de l'activité volcanique passée [1] du cénozoïque (66 Ma) au quaternaire (8000 ans pour la coulée de lave qui, en barrant la rivière a donné naissance au lac Itasy). Cependant l'examen de la composition chimique de G2 ne laisse aucun doute sur l'origine profonde des sources d'Analavory. Une simple comparaison avec l'analyse de l'eau phréatique prélevée dans un puits proche du site montre que (**Tableau 2**):

- les concentrations ioniques de tous les éléments majeurs sont systématiquement plus élevées dans les « geysers ».
- la différence est remarquable sur la silice dissoute, le bore et le lithium, ces deux derniers éléments, présents dans G2 et G3, sont inférieurs à la limite de détection dans l'eau phréatique.

On peut confirmer cette origine hydrothermale en comparant la composition de G2 avec deux célèbres sources du champ géothermique d'Antsirabe : Ranovisy et Visy Gasy [11] :

**Tableau 6** : les concentrations sont en  $\mu\text{mol/L}$ . La source Andronakely est une eau superficielle voisine des eaux thermales d'Antsirabe

Source	T °C	Si	Na	K	Cl
Ranovisy	37.1	2930	60000	4440	13200
Visy Gasy	27.8	2150	34400	2520	7000
G2	28	2160	26938	1255	15189
Puits Analavory	21	277	529	417	336
Andronakely	14	380	120	1.5	14

L'examen du **Tableau 6** montre sans aucun doute que l'acquisition de la composition chimique des sources d'Analavory ne peut pas être expliquée par une simple dissolution de  $\text{CO}_2$  dans une eau phréatique. Il est donc légitime d'essayer d'estimer le potentiel géothermique des sources d'Analavory en utilisant les « géothermomètres » qui permettent d'avoir des informations assez précises sur la température du réservoir profond.

## 6-2. Les géothermomètres

Un géothermomètre est un outil basé uniquement sur la mesure de la composition chimique des eaux d'origine hydrothermale. Ils ont été imaginés dans les années 70' à la suite du premier choc pétrolier qui a incité les États à se tourner vers d'autres énergies que les énergies fossiles, charbon, pétrole et gaz et ont fait l'objet de très nombreux articles : [12-15].

Il en existe deux grandes catégories :

- les géothermomètres à silice
- les géothermomètres à cations

### 6-2-1. les géothermomètres à silice

Ils reposent tous sur le fait que la solubilité de la silice  $\text{SiO}_2$  augmente rapidement avec la température. Le fait que la silice soit présente dans toutes les roches profondes de la Croûte terrestre, magmatiques (granites) ou volcaniques (basaltes) confère à ces géothermomètres un usage universel. De plus, l'existence du gradient géothermique élève la température des roches et de l'eau circulant dans les fractures ce qui a pour conséquence d'augmenter exponentiellement les vitesses d'interactions eau-roches et de conduire à l'hypothèse qu'en profondeur ces interactions sont à l'équilibre thermodynamique.

Les géothermomètres à silice admettent pour postulat de base que la réaction :



est à l'équilibre. La concentration de silice dissoute peut donc être directement reliée à la température puisque la constante d'équilibre  $K(T) = (\text{H}_4\text{SiO}_4)$  varie avec la température selon la loi de Van t'Hoff dont la forme intégrée donne :

$$\log K_T = \log K_{T_0} + \frac{\Delta H_T}{\ln 10 \cdot R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

La variation d'enthalpie  $\Delta H_T$  étant elle-même fonction de la température peut être évaluée par la Relation :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta C_p^0 \cdot (T - T_0) \quad (15)$$

Toutes les données thermodynamiques nécessaires à ces calculs peuvent être facilement trouvées dans les tables [5]. La constante d'équilibre de la **Réaction (13)** peut s'écrire en fonction de la température suivant une expression de la forme :

$$\log(H_4SiO_4) = a/T + b \quad (16)$$

Si le quartz est la forme stable de la silice à température élevée, il existe de nombreuses variétés allotropiques, stables à des températures plus basses dont les plus courantes sont la calcédoine (cristallographiquement identique au quartz [hexagonal – 1A<sub>3</sub>] mais microcristallisée donc plus soluble) et la silice amorphe. Pour chaque variété les coefficients a et b de (16) ont les valeurs suivantes [16] :

**Tableau 7**

minéral	a	b
quartz	-1322	0.435
calcédoine	-1015	-0.11
silice amorphe	-731	-0.26

Les conditions à remplir pour que la **Relation (16)** donne une température réaliste sont les suivantes :

- la remontée de l'eau chaude vers la surface à travers un réseau de fractures doit être rapide. Si ce n'est pas le cas, l'équilibre (13) acquis en profondeur n'est pas conservé car l'eau, d'une part se refroidit et d'autre part elle a le temps de s'équilibrer avec les roches qu'elle rencontre au cours de son ascension vers la surface. La température du réservoir profond sera sous-estimée.
- l'eau thermique ne doit pas subir de mélange important avec des eaux phréatiques de sub-surface. Cela aura pour effet de diluer la silice dissoute acquise en profondeur et de sous-estimer la température du réservoir géothermique.

La **Figure 7** regroupe les courbes de solubilité des trois phases de silice en fonction de la température. On y a reporté les points correspondant à G2 et G3 ainsi que le point du puits phréatique.

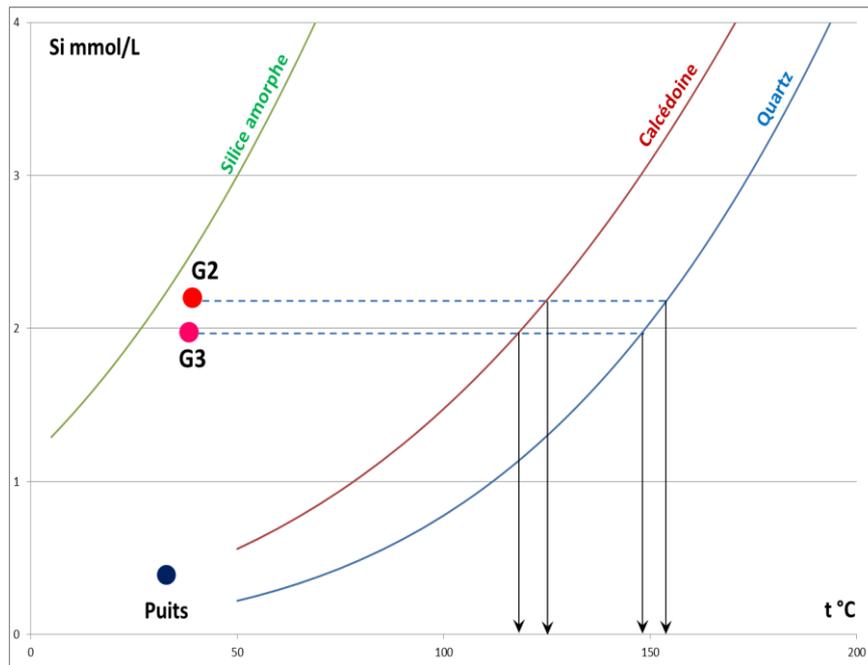


Figure 7

Les eaux G2/G3 sont, à l'émergence en quasi-équilibre avec la silice amorphe, les coefficients de saturation sont respectivement de 1.14 et 1.02. Cet état n'est dû qu'au refroidissement de l'eau en surface, la solubilité diminuant avec la température. Le **Tableau 8** ci-dessous donne les températures profondes G2/G3 calculées avec la **Relation (16)** et le **Tableau 7**:

Tableau 8 : Estimation des températures profondes

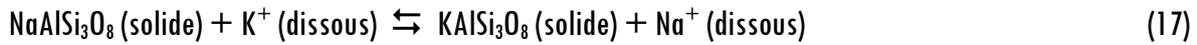
eau	Si $\mu\text{mol/L}$	t °C quartz	t °C calcédoine
G2	2160	153	124
G3	1942	147	117

On ne peut pas faire d'hypothèse sur le minéral à l'équilibre avec les eaux thermales dans le réservoir géothermique. On se satisfera donc d'une estimation comprise entre 120 et 150 °C. Ces résultats peuvent être comparés aux températures calculées pour les sources les plus chaudes du champ géothermique d'Antsirabe [11] qui se situent dans l'intervalle 135-170 °C.

### 6-2-2. les géothermomètres à cations

Ils reposent sur l'existence d'équilibres eaux-minéraux à haute température dans les réservoirs géothermiques profonds. Les cations mis en jeu dans ces équilibres sont essentiellement le sodium  $\text{Na}^+$  et le potassium  $\text{K}^+$ . D'autres géothermomètres moins utilisés font intervenir le calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , le lithium  $\text{Li}^+$  et le magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  [16].

Le plus utilisé est le géothermomètre Na-K dont le principe repose sur l'existence en profondeur d'un équilibre entre deux minéraux très abondants dans les roches de type granitique : le feldspath potassique  $KAlSi_3O_8$  et le plagioclase sodique (albite)  $NaAlSi_3O_8$ . L'équilibre est un échange d'ions entre les deux solides :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K(T) = (Na^+)/(K^+) \quad (18)$$

et dont la dépendance avec la température peut s'expliquer par la loi de Van t'Hoff. L'avantage de ce géothermomètre par rapport au géothermomètre à silice est d'être insensible à la dilution puisqu'il met en jeu un rapport d'activités. Si l'eau thermique étudiée n'est pas trop concentrée on peut utiliser un rapport de concentrations comme nous le ferons ici puisque les forces ioniques de G2 et G3 sont respectivement de 0.096 et 0.089 mol/L. Les principales limitations à l'utilisation du géothermomètre Na-K sont les suivantes et peuvent se présenter sous la forme d'interrogations :

- L'équilibre thermodynamique est-il atteint en profondeur ?
- Y-a-t-il des réactions secondaires d'altération d'autres minéraux pouvant affecter le rapport Na/K ?

Il est relativement facile de répondre à la première interrogation par la vraisemblance de la température calculée qu'on peut comparer avec celle que l'on obtient avec le géothermomètre à silice. Une eau « froide » par exemple qui n'a jamais été en équilibre avec les deux minéraux va conduire à un résultat absurde. L'eau de mer de surface, par exemple, a une température calculée de 120°C ! Les réactions d'altération de roches au cours de la remontée de l'eau thermique vers son point d'émergence sont favorisées dans les eaux riches en CO<sub>2</sub> dissous dont l'acidité peut conduire à extraire préférentiellement du sodium ou du potassium dans les roches fracturées des chenaux géothermaux. Ceci peut conduire suivant les cas à une surestimation ou à une sous-estimation de la température profonde. De nombreux auteurs cités dans la publication de Serra & Sanjuan ont ajouté à l'*Equation* fondamentale (18) des facteurs « correctifs » le plus souvent totalement empiriques calculés à partir de la composition d'eaux géothermales dont on connaît la température du réservoir profond grâce à des forages. La conséquence est qu'il existe pas moins de 13 relations du type  $(Na^+)/(K^+) = f(T)$  [16]. Les relations les plus « sûres » sont celles qui reposent sur l'établissement de corrélations robustes entre la composition des eaux et leur température profonde lorsque celle-ci est connue ce qui permet une calibration du géothermomètre. Par exemple les *Relations* :

$$T(^{\circ}C) = \frac{1190}{1.35 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273.15 \quad (19) \text{ et } (20)$$

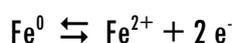
$$T(^{\circ}C) = \frac{1170}{1.42 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273.15$$

publiées par Michard [17] ajustées avec deux corrélations comportant chacune 60 points. Chaque point représente une eau thermique issue de roches profondes de type granitique dont la température d'émergence est mesurée et la température profonde, connue grâce à des forages de prospection ou de production. Le *Tableau 9* ci-dessous donne les températures calculées pour G2/G3 avec les deux *Relations (19)* et *(20)*:

**Tableau 9 : Températures Na-K**

Source	Na/K	T °C (18)	T °C (19)
G2	21.465	171	152
G3	21.556	170	152
Puits	1.273	544	494

Les résultats du **Tableau 9** montrent une parfaite concordance des températures profondes avec le géothermomètre à silice lorsque on utilise la **Relation (18)**. La température donnée par la **Relation (19)** est probablement surestimée. Les températures aberrantes données pour l'eau phréatique (Puits) montrent clairement que cette eau n'a aucun caractère hydrothermal. En conclusion on peut avancer l'hypothèse que les eaux du réservoir géothermal des geysers froids d'Analavory sont, en profondeur, en équilibre avec le quartz, le feldspath potassique et l'albite à une température de 150 °C environ. A la température de surface les eaux se rééquilibrent avec la silice amorphe tandis que la perte de CO<sub>2</sub> et le contact avec l'oxygène entraîne une augmentation du pH et la précipitation de calcite et d'hydroxyde ferrique. Concernant l'origine du fer dissous (227 et 262 µmol/L pour G2 et G3 respectivement), il est suggéré qu'il proviendrait de la dissolution du fer provenant de tuyaux d'un pipeline utilisé pour l'exploitation d'une mine d'aragonite [1]. Cette hypothèse ne résiste pas à une analyse des processus physico-chimiques qui peuvent conduire à la formation de Fe(II) soluble. En effet, pour produire des ions Fe<sup>2+</sup> à partir de Fe<sup>0</sup> (métal des tuyaux) il faut disposer d'un oxydant capable de capter les électrons du couple redox :



or la concentration élevée de G2/G3 en fer dissous montre qu'il ne peut s'agir que de fer dissous à l'état Fe(II) soit sous forme d'ion Fe<sup>2+</sup> ou de complexes. Le seul oxydant est l'oxygène dissous et il n'est disponible que lorsque l'eau thermale est en contact avec l'atmosphère. Il est donc beaucoup plus vraisemblable que le Fe(II) provienne de l'altération en profondeur et à température élevée de minéraux de type micas (biotite), pyroxènes ou amphiboles présents dans le bedrock granitique, recouvert par les coulées basaltiques.

## 7. Conclusion

Cette étude géochimique permet de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques qui rendent compte de l'évolution des eaux des « geysers froids » d'Analavory lorsque celles-ci entrent en contact avec l'atmosphère. Les réactions de dégazage et de précipitation des solides qui ont été spécifiées et quantifiées permettent d'expliquer les observations de terrain, en particulier la précipitation encroûtante du mélange de carbonates de calcium et d'oxy-hydroxyde ferrique dont la nature minéralogique a été précisée par une étude approfondie du solide grâce à de gros moyens analytiques (DRX, Fluo-X, MEB-EDAX). Nous avons montré également et de manière incontestable la nature hydrothermale de ces eaux. Elles sont bien issues d'un réservoir géothermique profond et ne sont pas simplement comme on a pu le croire des eaux de surface ayant dissous du CO<sub>2</sub> « relique » de l'activité volcanique ancienne. Enfin, l'utilisation des géothermomètres permet d'estimer la température profonde du réservoir à 150 °C environ avec une bonne marge de confiance.

### **Remerciements**

*Je remercie particulièrement Madame Eliana Maminomenjanahary pour l'aide qu'elle m'a apportée sur le terrain. Je remercie également Mesdames Laure Cordier, Hassiba Lazar, Emmanuelle Raimbault et Sophie Nowak pour leur indispensable contribution à ce lourd travail analytique.*

### **Références**

- [1] - Les geysers froids d'Analavory, (2015) [www.earth-of-fire.com](http://www.earth-of-fire.com)
- [2] - L. M. RAKOTOSON, Etudes physico-chimiques des geysers d'Analavory. Mémoire de DEA. Université d'Antananarivo, Faculté des sciences, (août 2010).
- [3] - G. GRAN, Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, part II. *Analyst*(London). 77 (1952) 661-671.
- [4] - G. CHARLOT, Les réactions chimiques en solution. Masson éditeur, Paris (1969).
- [5] - Handbook of Chemistry and Physics (2005).
- [6] - M. BAKALOWICZ, Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. *Doctorat ès Sciences naturelles*, Université P. et M. Curie Paris-6. Laboratoire Souterrain du CNRS, 269 p. (1979).
- [7] - W. STUMM and J. J. MORGAN, Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons, Editor (1981).
- [8] - G. Michard, Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Ellipses éditeur (1989) 189 p.
- [9] - G. MICHARD, Chimie des eaux naturelles. Principes de géochimie des eaux. Publisud éditeur (2002) 445 p.
- [10] - NOAA National Oceanic & Atmospheric Administration — Earth System Research Laboratory (ESRL), Trends in Carbon Dioxide.  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_dioxide#In\\_the\\_Earth.27s\\_atmosphere](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide#In_the_Earth.27s_atmosphere) (2015)
- [11] - G. SARAZIN, G. MICHARD, RAKOTO and L. PASTOR, Geochemical study of the geothermal field of Antsirabe (Madagascar). *Geochem. J.* 20 (1986) 41-50.
- [12] - R. O. FOURNIER and A. H. TRUEDELLE, An empirical Na/K/Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37. (1973) 1255-1275.
- [13] - S. ARNORSSON, Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Am. J. of Sci.* 275 (1975). 763-784.
- [14] - R. O. FOURNIER, A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geotherm. Res. Counc. Trans.* 3 (1979) 221-224.
- [15] - G. MICHARD, Géothermomètres chimiques. *Bull. du BRGM. (2<sup>ème</sup> série)*. Section III. n°2 (1979) 183-189.
- [16] - H. SERRA et B. SANJUAN, Synthèse bibliographique des géothermomètres chimiques appliqués aux eaux géothermales. Rapport final BRGM/RP-52430-FR. (2004).
- [17] - G. MICHARD, Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.* 89 (1990) 117-13.