



Etude expérimentale des propriétés électriques des roches; potentiels d'électrofiltration, suivi des mouvements de fluides en zones hydrothermales

Xavier Guichet

► **To cite this version:**

Xavier Guichet. Etude expérimentale des propriétés électriques des roches; potentiels d'électrofiltration, suivi des mouvements de fluides en zones hydrothermales. Géologie appliquée. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2002. Français. <tel-00148804>

HAL Id: tel-00148804

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00148804>

Submitted on 23 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS 7 DENIS DIDEROT
UFR SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE

Année 2002

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 7

SPÉCIALITÉ : GÉOPHYSIQUE INTERNE

présentée et soutenue publiquement

par

Xavier Guichet

le 17 décembre 2002

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES ROCHES
POTENTIELS D'ÉLECTROFILTRATION, SUIVI DES MOUVEMENTS DE
FLUIDES EN ZONES HYDROTHERMALES

Jury

M. Claude Jaupart	Université Paris 7	Président
M. Dominique Gibert	Université Rennes 1	Rapporteur
M. Pierpaolo Zuddas	Université Lyon 1	Rapporteur
M. Jérôme Gaillardet	Université Paris 7	Examineur
Mme Maria Zamora	Université Paris 7	Directrice de Thèse
Mme Laurence Jouniaux	Ecole Normale Supérieure, Paris	Co-directrice de Thèse

Avant-propos

« Nous sommes les victimes d'un âge où les hommes de science sont discrédités, et très peu d'entre eux ont la possibilité de s'adonner à une véritable recherche... Le peu de connaissance qu'ont les savants d'aujourd'hui est consacré à la poursuite de fins matérielles... J'avais donc désespéré de trouver en ce monde un homme qui soit intéressé aussi bien à la science qu'aux choses du monde, et qui soit sincèrement préoccupé par le sort du genre humain, jusqu'à ce que Dieu m'ait accordé la grâce de rencontrer le grand cadi, l'imam Abou Taher. Ses faveurs m'ont permis de m'adonner à ces travaux. », tels sont les remerciements d'un ouvrage de mathématiques de Omar Khayyam, sage persan, poète, et astronome du onzième siècle. A une époque où règne une confusion entre sciences et techniques, je remercie les institutions qui m'ont permis de mener ce travail scientifique, le Ministère Français de la Recherche, l'Institut de Physique du Globe de Paris, et l'École Normale Supérieure de Paris. Plus particulièrement, mes remerciements sont adressés à Monsieur Yves Guéguen, directeur du Département Terre Atmosphère Océan de l'École Normale Supérieure de Paris, et à Messieurs Jean-Paul Poirier et Pascal Richet, directeurs du Département des Géomatériaux de l'Institut de Physique du Globe de Paris.

Je remercie Messieurs Dominique Gibert, et Pierpaolo Zuddas d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Messieurs Claude Jaupart et Jérôme Gaillardet me font un grand honneur en acceptant d'être examinateurs.

J'exprime toute ma reconnaissance à Maria Zamora qui a su conduire ce travail avec magnanimité, et je la remercie pour son dynamisme et ces encouragements constants.

Je remercie Laurence Jouniaux qui a été une directrice infailible, particulièrement en matière des techniques expérimentales.

J'adresse mes remerciements à Jean-Pierre Pozzi pour sa disponibilité, ses explications et son entendement des propriétés électro-magnétiques des roches.

Les travaux expérimentaux doivent beaucoup au soutien technique apporté par Guy Marolleau, Nicole Catel et Lucile Mamou.

Que soient remerciés Christian Robert et Pierre Henry de l'École Normale Supérieure, Jean-François Lénat, et Philippe Labazuy de l'Université de Clermont-Ferrand, Guy Marquis et Yves Bernabé de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg, et André Revil du CEREGE, pour leur disponibilité et leur clairvoyance.

Je remercie Anthony Finizola et Francesco Sortino de m'avoir initié aux mesures PS et gaz du sol sur les pentes du Vésuve. Que de moments inoubliables !

C'est avec un grand plaisir que j'ai mené ces travaux au sein des équipes chaleureuses de physique des roches de l'ENS et de l'IPGP, et j'adresse mes remerciements à Guillaume, Jean-Paul, Hélène, Hugues, Lina, Julie, Estelle, Pascale, Nicolas, Emmanuelle, et Yannick.

Le diplôme de doctorat est l'aboutissement d'un long cheminement universitaire, et j'adresse toute ma reconnaissance à ma famille, qui a su me guider, et m'encourager. Je pense particulièrement à mes Parents, et mon grand-père Henri.

La réalisation de ce travail aurait été impossible sans le soutien de mon épouse, et je la remercie pour sa patience.

*À Madame Brunet,
mon institutrice de CE1*

*« Si tu n'émet aucune opinion, personne ne débattrà avec toi ;
Mais si tu dis quelque chose,
Il te faudra des preuves pour appuyer tes dires. »*

*Muslihuddin Saadi Shirazi
Le Jardin de Roses (Gulistan)*

Table des matières

1.	INTRODUCTION.....	1
2.	PHÉNOMÈNES D'ÉLECTROFILTRATION	7
2.1.	INTRODUCTION.....	7
2.2.	INFLUENCES DE L'ÉLECTROLYTE.....	9
2.2.1.	<i>Effet du pH</i>	9
2.2.2.	<i>Effets de la conductivité électrique du fluide</i>	10
2.2.3.	<i>Effets de la chimie du fluide</i>	12
2.3.	INFLUENCE DE LA MINÉRALOGIE DE LA ROCHE.....	14
2.4.	EFFETS DE LA PERMÉABILITÉ.....	16
2.5.	EFFETS DE LA SATURATION PARTIELLE.....	17
2.6.	EFFETS DE LA TEMPÉRATURE	18
2.7.	LES MODÈLES	19
2.7.1.	<i>Hypothèses générales</i>	21
2.7.2.	<i>Modèle d'Helmholtz-Smoluchowski</i>	22
2.7.3.	<i>Effets de la conductivité de surface</i>	23
2.7.4.	<i>Effets de la saturation partielle</i>	25
2.8.	CONCLUSION.....	28
2.9.	RÉFÉRENCES	30
3.	DESCRIPTION DE L'INTERFACE EAU-ROCHE.....	31
3.1.	INTRODUCTION.....	31
3.2.	DESCRIPTION ÉLECTRIQUE DE L'INTERFACE.....	33
3.2.1.	<i>Origine des charges</i>	33
3.2.2.	<i>Différents types de charges</i>	35
3.2.3.	<i>Points de charge nulle</i>	38
3.3.	SITES DE RÉACTIONS ET RÉACTIONS DE SURFACE.....	40
3.3.1.	<i>Sites de réactions</i>	40
3.3.2.	<i>Réactions de surface</i>	43
3.4.	MODÈLES DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE.....	50
3.4.1.	<i>Modèle de la charge diffuse : modèle de Gouy-Chapman</i>	51
3.4.2.	<i>Modèle de la double couche</i>	53
3.4.3.	<i>Modèle de triple couches</i>	54
3.5.	ANALYSE PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES CONSTANTES DE RÉACTION – MODÈLE DE SVERJENSKY ET SAHAI.....	57
3.5.1.	<i>Adsorption des protons (Sverjensky, 1994, Sverjensky et Sahai, 1996)</i>	57
3.5.2.	<i>Adsorption des cations et anions</i>	59
3.5.3.	<i>Evolution des constantes de réactions en fonction de la température</i>	62
3.5.4.	<i>Signification du modèle</i>	64
3.6.	DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....	65
3.7.	RÉFÉRENCES	69
4.	DESCRIPTION DE L'ÉLECTROLYTE	71
4.1.	HYDROLYSE ET FORMATION D'HYDROXYDES.....	72
4.1.1.	<i>Influence du pH – Seuil de précipitation</i>	72
4.1.2.	<i>Exemple de l'aluminium</i>	73

4.2. COMPOSITION D'UNE EAU NATURELLE	75
4.3. SPÉCIATION ET ADSORPTION	76
4.4. UN MOT DE BIO-GÉOCHIMIE.....	77
4.5. CONCLUSIONS	79
4.6. RÉFÉRENCES	79
5. ELECTROFILTRATION ET SYSTÈMES HYDROTHERMAUX -ETUDE EXPÉRIMENTALE ET CALCULS NUMÉRIQUES.....	81
5.1. PRÉSENTATION D'UN SYSTÈME HYDROTHERMAL	81
5.2. ETUDE DES POTENTIELS D'ÉLECTROFILTRATION EN CONDITION DE SATURATION PARTIELLE	88
5.3. ETUDE DES POTENTIELS D'ÉLECTROFILTRATION EN PRÉSENCE DE MINÉRAUX SECONDAIRES	108
5.3.1. Potentiels d'électrofiltration et précipitation de calcite	108
5.3.2. Potentiels d'électrofiltration et précipitation d'hydroxydes d'aluminium.....	110
5.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	118
5.5. RÉFÉRENCES	120
6. COMPARAISON ENTRE LES DONNÉES DE TERRAIN ET DE LABORATOIRE.....	123
6.1. SYNTHÈSE D'ÉTUDES DE LABORATOIRE.....	124
6.2. COMPARAISON AVEC LES DONNÉES DE TERRAIN	127
6.2.1. Problématique.....	127
6.2.2. Soufrière de la Guadeloupe.....	128
6.2.3. Montagne Pelée.....	130
6.2.4. Piton de la Fournaise.....	131
6.2.5. Etna	135
6.2.6. Kilauea	135
6.2.7. Misti.....	137
6.2.8. Résumé	141
6.3. DISCUSSION.....	141
6.3.1. Le système hydrothermal du Kilauea	142
6.3.2. Les modèles utilisés pour interpréter les mesures PS.....	143
6.3.3. Implications pour la comparaison des données de terrain et de laboratoire	145
6.3.4. Critiques et limitations des modèles.....	147
6.4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	151
7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	159
8. ANNEXE A	163
9. BIBLIOGRAPHIE	193

Liste des Figures

- Figure 1:* Schéma expérimental ; l'écoulement du fluide engendré par la différence de pression ΔP , entraîne l'apparition d'une différence de potentiel ΔV entre les extrémités de l'échantillon, mesurée à l'aide des deux électrodes plongées dans le fluide. 8
- Figure 2:* Evolution du potentiel d'électrofiltration du quartz à différents pH en fonction de la pression d'injection du fluide. D'après Ishido et Mizutani (1981)..... 10
- Figure 3:* Evolution du coefficient de couplage en fonction de la résistivité du fluide saturant les pores. Les échantillons sont broyés, et saturés avec une solution de NaCl ; a- Feldspath alcalin, b- granite de Westerly, c- quartzite blanche (d'après Morgan *et coll.* (1989))..... 11
- Figure 4:* Coefficient de couplage d'un granite de Westerly broyé représenté en fonction de la conductivité électrique de différents électrolytes. Le pH est fixé à 5.5, d'après Morgan *et coll.* (1989)..... 13
- Figure 5:* Potentiels zêta obtenus avec un grès de Fontainebleau broyé, et saturé avec différents électrolytes. Le pH est fixé à 5.7, d'après Lorne *et coll.* (1999 a). 14
- Figure 6:* Evolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une solution de 10^{-3} mol/L de KNO_3 pour différents minéraux (An : anorthite ; En : enstatite) et une roche (Du : dunité). Température de mesure $45^\circ C$. D'après Ishido et Mizutani (1981)..... 15
- Figure 7:* Evolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une solution de 10^{-3} mol/L de KNO_3 pour différentes roches (And : andésite ; Ga : gabbro ; Grd : granodiorite). Température de mesure $45^\circ C$. D'après Ishido et Mizutani (1981)..... 15
- Figure 8:* Evolution du potentiel de surface pour des grès de Fontainebleau broyés en fonction de la perméabilité de l'échantillon. Les losanges sont obtenus avec une solution de KCl de résistivité électrique égale à $400 \Omega.m$ et un pH=7, les triangles sont obtenus avec une solution de KCl de résistivité électrique égale à $1000 \Omega.m$ et un pH=5.7, d'après Lorne *et coll.* (1999 a). 16
- Figure 9:* Variation du coefficient de couplage du quartz en fonction de la température pour une solution de KNO_3 , de concentration 10^{-3} mol/L d'après Ishido et Mizutani (1981). 18
- Figure 10:* Représentation schématique de double couche électrique pour une surface de minéral chargée négativement, d'après Grahame (1947). 20
- Figure 11:* Evolution de σ_r la conductivité électrique d'une roche en fonction de σ_f la conductivité électrique du fluide saturant son espace poreux ; pour les fortes valeurs de σ_f , la linéarité entre σ_r et σ_f permet de déterminer F le facteur de formation de la roche. Pour les faibles valeurs de σ_f , σ_r dépend de σ_f et de σ_s , la conductivité de surface. On

	définit alors σ_{eff} la conductivité effective du fluide pour tenir compte de la conductivité de surface de la roche.	25
<i>Figure 12:</i>	Dépendance du potentiel zêta de membranes colloïdale de différents rayons en fonction de la concentration de l'électrolyte. Les lignes continues sont obtenues avec la relation de Helmholtz-Smoluchowski, et les lignes brisées représentent les valeurs corrigées des effets de la conductivité de surface en utilisant le modèle de (Briggs, 1928) ; courbe 1, $r=280 \times 10^{-10} \text{ m}$; 2, $r=40 \times 10^{-10} \text{ m}$; 3, $r=90 \times 10^{-10} \text{ m}$; 4, $r=140 \times 10^{-10} \text{ m}$; 5, $r=250 \times 10^{-10} \text{ m}$; 6, $r=980 \times 10^{-10} \text{ m}$; 7, $r=2570 \times 10^{-10} \text{ m}$; d'après Dukhin et Derjaguin (1974).....	27
<i>Figure 13:</i>	Evolution du coefficient de couplage normalisé par le coefficient de couplage d'Helmholtz-Smolusowski en fonction de la saturation en eau du réseau poreux, dans le domaine des hautes salinités, prévue par le modèle de Revil <i>et coll.</i> (1999 b).....	28
<i>Figure 14:</i>	Adsorption de molécules d'eau à la surface du quartz, P est la pression de vapeur d'eau en équilibre avec l'échantillon de quartz, P_0 est la pression à saturation, d'après Parks (1990).....	34
<i>Figure 15:</i>	Evolution de la charge électrique de surface du rutile des solutions de KCl (les concentrations en KCl sont indiquées sur la figure) en fonction du pH de la solution, d'après Davis et Kent (1990).....	35
<i>Figure 16:</i>	Adsorption de Hg(II) à 0.6 $\mu\text{mol/L}$ par le quartz et par la gibbsite en fonction du pH et de la force ionique contrôlée par NaNO_3 , d'après Sarkar <i>et coll.</i> (1999).....	36
<i>Figure 17:</i>	Compétition entre les réactions d'adsorption du mercure, du nickel et du plomb sur une surface de quartz et de gibbsite, d'après Sarkar <i>et coll.</i> (1999). Cercles : NaNO_3 0.1 mol/L ; Triangles : NaNO_3 0.1 mol/L + Ni 48×10^{-6} mol/L ; Carrés : NaNO_3 0.1 mol/L + Pb 14×10^{-6} mol/L.	48
<i>Figure 18:</i>	Influence de la présence d'ions chlorure en solution sur les réactions d'adsorption du mercure sur une surface quartz et de gibbsite, d'après Sarkar <i>et coll.</i> (1999).....	49
<i>Figure 19:</i>	Schéma de l'interface pour le modèle DDLM, d'après (Davis et Kent, 1990).	54
<i>Figure 20:</i>	Schéma de l'interface pour le modèle TLM.....	55
<i>Figure 21:</i>	Logarithme de la constante de réaction pour l'ion sodium en fonction de l'inverse de la permittivité des minéraux, d'après Sahai et Sverjensky (1997 b).....	61
<i>Figure 22:</i>	Solubilité de Al^{3+} en équilibre avec $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ en fonction du pH.....	75
<i>Figure 23:</i>	Spéciation de l'élément aluminium en fonction du pH, pour une solution en équilibre avec $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$	76
<i>Figure 24:</i>	Spéciation aqueuse de 0.6×10^{-6} mol/L de Hg(II) dans une solution a) de 0.1 mol/L de NaNO_3 , b) de 0.1 mol/L de NaNO_3 + 0.01 mol/L de NaCl, d'après Sarkar <i>et coll.</i> (1999).....	78

<i>Figure 25:</i>	Schéma d'un système hydrothermal rencontré sur un strato-volcan. Des aquifères de basses altitude et le relief de l'édifice volcanique entraîne une dispersion des sources d'eaux chlorées. Les remontées hydrothermales se manifestent par la présence de fumeroles, de roches altérées, d'après Henley et Ellis (1983).....	83
<i>Figure 26:</i>	Schéma d'un système hydrothermal rencontré sur un volcan d'arc insulaire, présentant une cellule de convection d'eau marine et une cellule de convection d'eaux d'origine météorique, d'après Pirajno (1992).....	84
<i>Figure 27:</i>	Résumé général de la gamme de température d'apparition des minéraux d'altération. Les lignes continues fournissent une indication de la gamme de température observée le plus communément, d'après Henley et Ellis (1983). Les conditions chimiques de stabilité des minéraux ne sont pas discutées, le lecteur peut consulter Henley et Ellis (1983).....	85
<i>Figure 28:</i>	Potentiels zêta en fonction du pH. Pour des pH supérieurs à 10, les potentiels zêta ont été calculé pour deux conductivités de surface. Points noirs $\sigma_s = 10^{-4}$ S/m, points blancs $\sigma_s = 1.4 \pm 0.5 \times 10^{-3}$ S/m. La seconde conductivité de surface est représentée la moyenne de conductivités de surface de 13 échantillons de roches calcaires (Maria Zamora, communication personnelle)	109
<i>Figure 29:</i>	Variation du potentiel zêta du quartz (pH=6.2 ; 10^{-3} mol/L KNO_3 , T=22°C) en fonction de la concentration en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, d'après Ishido et Mizutani (1981).....	111
<i>Figure 30:</i>	Variation du potentiel zêta du quartz (pH=6.2 ; 10^{-3} mol/L KNO_3 , 10^{-3} mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) pour des températures variant de 22°C à 75°C, d'après Ishido et Mizutani (1981).....	111
<i>Figure 31:</i>	Spéciation aqueuse de l'aluminium à 25°C en fonction du pH. A) Le logarithme des concentrations des différents complexes est représenté en fonction du pH. La quantité totale d'aluminium soluble est représentée par la ligne pleine. Lorsque le quantité d'aluminium mise en solution est supérieure se trouve au dessus de cette ligne pleine, un hydroxyde d'aluminium solide, la gibbsite, apparaît. La solution utilisée par Ishido et Mizutani (1981) est clairement saturée en aluminium. B) Le pourcentage des différentes espèces chimiques est représenté en fonction du pH.....	113
<i>Figure 32:</i>	Spéciation aqueuse de l'aluminium en fonction de la température. Les calculs sont effectués avec les constantes d'équilibre de Wesolowski et Palmer (1994). La variation du potentiel zêta mesuré par Ishido et Mizutani (1981) est aussi représentée (Losanges).....	114
<i>Figure 33:</i>	Evolution du potentiel zêta de la gibbsite en fonction de la température, calculée avec le modèle TLM (ligne continue), et comparée à l'évolution du potentiel zêta observée par Ishido et Mizutani (1981) (losanges).....	116

<i>Figure 34:</i>	Variation de la valeur absolue du coefficient de couplage d'électrofiltration en fonction de la conductivité électrique de l'eau saturant les pores. Pour le détail des données présentées voir texte.....	126
<i>Figure 35:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur la Soufrière de La Guadeloupe par Zlotnicki et coll. (1994) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. A) sans correction de température, B) les coefficients de couplages et les conductivités électriques ont été recalculées à 25°C.....	129
<i>Figure 36:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur la Montagne Pelée par Zlotnicki et coll. (1998) suivant le profil Plumet-Falaise (Losanges et cercles vides) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Les losanges pleins représentent des coefficients d'électrofiltration mesurés sur des échantillons de la Montagne Pelée à la conductivité de la source hydrothermale. A) sans correction de température, B) avec deux corrections de température pour la source hydrothermale (cf. texte pour détails)	132
<i>Figure 37:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Piton de la Fournaise par Lénat et coll. (2000) dans l'Enclos Fouqué (Losanges, cf. texte pour détails) et par Aubert et coll. (1993) dans la région de Basse Vallée (Carrés) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétique mesurés en laboratoire.	134
<i>Figure 38:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur l'Etna par Aubert et Kieffer (1983) (Zones Bleues) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Les mesures de Massenet et Pham (1985) effectuées sur des échantillons de l'Etna sont aussi présentées (Carrés).....	136
<i>Figure 39:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Kilauea par Jackson et Kauahikaua (1987) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire.	138
<i>Figure 40:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Misti par Thouret et coll. (2001) (parallélogrammes verts) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Sur la figure b) sont représentés des coefficients de couplage électrocinétiques mesurés sur des échantillons de cendres andésitiques du Misti (Carré bleu foncé avec une solution de CaCl ₂ , carré bleu ciel avec une solution de NaCl, losange rose avec une eau synthétique ayant les propriétés de l'eau du captage sur le Misti (cf. texte et tableau 6.2 pour détails)).....	140
<i>Figure 41:</i>	Profil de température dans le forage creusé au niveau du sommet du Kilauea, d'après (Keller <i>et coll.</i> , 1979).....	143
<i>Figure 42:</i>	Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Misti par Thouret et coll. (2001) (parallélogrammes) dans la zone "hydrothermale" avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Sur la	

figure inférieure sont représentés des coefficients de couplage électrocinétiques mesurés sur des échantillons de cendres andésitiques du Misti (losange avec une eau synthétique ayant les propriétés de l'eau du captage sur le Misti (cf. texte et tableau 6.2 pour détails)). Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'origine électrocinétique des forts coefficients de couplage mesurés sur le volcan: (1) percolation d'un eau météorique (rectangle bleu), (2) circulation d'une eau ayant la conductivité électrique du captage et une température de 45°C (rectangle rose). 146

Figure 43: Mesures PS effectuées par Jackson et Kauahikaua (1987) sur le Kilauea. Le niveau de l'aquifère déduit des mesures PS en utilisant un seul coefficient de couplage d'électrofiltration le long de toute la coupe est incohérent au niveau du dixième kilomètre. 148

Figure 44: Coupe schématique d'un flanc de volcan, avec l'anomalie PS associée selon le deuxième modèle de Zablocki (1978) A) en présence d'un aquifère, B) en présence d'un aquifère et d'un aquifère perché. Dans le second cas un coefficient de couplage positif est mesuré en surface entre les points p1 et p2. 150

Figure 45: a) Ile de La Réunion, b) Schéma du Piton de la Fournaise: Enclos Fouqué (Zone grisée), Cône central (Cercle noir), Structure d'effondrement (Traits noirs). (1) et (2) localisent les deux types de systèmes hydrothermaux envisagés par Fontaine et coll. (2002). Modifiée d'après Lénat et coll. (2000)..... 153

Figure 46: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Piton de la Fournaise par Lénat et coll. (2000) dans l'Enclos Fouqué (Losanges, cf. texte pour détails) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. La zone hachurée représente la valeur des coefficients de couplage d'électrofiltration déduits à partir des résultats de la modélisation de Fontaine et coll. (2002) et des mesures PS de Lénat et coll. (2000)..... 154

1. Introduction

Les mesures électriques de potentiels spontanés (PS) sont faciles à mettre en œuvre, car elles nécessitent seulement une paire d'électrodes et un multimètre. Elles furent effectuées d'abord de manière systématique lors des études diagraphiques. Cependant l'intérêt porté à ces mesures semblait limité, comme en témoigne le peu d'articles produits. Ainsi Archie (1942) dans son célèbre article sur les propriétés électriques des roches, présente des mesures de potentiels spontanés sans aucun commentaire.

Dans les années 70 l'intérêt pour les mesures de potentiels spontanés va grandissant ; certains (Corwin et Morrison, 1977, Mizutani *et coll.*, 1976) les utilisent comme précurseurs sismiques, et proposent une origine physique en accord avec le modèle du cycle sismique de Scholz *et coll.* (1973). Avant d'être le siège d'un tremblement de Terre, une région connaît une période dilatante, s'accompagnant d'une chute de la pression des fluides saturant les pores, et entraînant une diffusion des eaux souterraines vers la zone dilatante. L'écoulement de ces eaux souterraines pourrait générer des anomalies électriques à la surface de la Terre par un couplage électrocinétique, comme témoignent Corwin et Morrison (1977) : « un processus par lequel l'écoulement d'un fluide à travers un réseau poreux crée un gradient de potentiel électrique, appelé potentiel d'électrofiltration » ... « La polarité du potentiel d'électrofiltration dans la Terre est généralement telle que les potentiels augmentent dans la direction de l'écoulement, mais ce n'est pas toujours le cas ».

Parallèlement les recherches géothermiques montrent des anomalies de potentiels spontanés qui semblent être corrélées à la structure thermique des régions étudiées (Anderson et Johnson, 1976 , Corwin et Hoover, 1979, Zohdy *et coll.*, 1973). Des anomalies positives sont observées au-dessus des zones chaudes, des anomalies négatives au-dessus des zones froides. Dans le cas des zones géothermiques, l'origine des potentiels spontanés est plus confuse. Elle peut être (1) *thermoélectrique*, c'est-à-dire qu'une différence de potentiels électriques apparaît sous l'effet d'une diffusion thermique différentielle des ions dans les eaux souterraines (Corwin et Hoover, 1979) ; (2) *électrochimique*, dans ce cas ce sont les gradients de concentrations observés entre les eaux météoritiques peu salées et les eaux hydrothermales salées qui entraînent une diffusion différentielle des ions - une séparation des charges apparaît car les ions les plus mobiles sont typiquement de la même polarité (Anderson et Johnson, 1976) - . L'origine peut être aussi électrocinétique (Anderson et Johnson, 1976, Corwin et Hoover, 1979, Zohdy *et coll.*, 1973). Corwin et Hoover (1979) montrent par des calculs d'ordre de grandeur que les phénomènes électrocinétiques semblent être le mécanisme le plus probable pour expliquer les différences de potentiels électriques observées, pouvant atteindre

plus d'un volt. Zablocki (1978) effectue des mesures de potentiels spontanés sur le volcan Kilauea, et relie l'intensité des différences de potentiels électriques observées à la hauteur séparant le point de mesure et la surface de l'aquifère. A l'aide de calculs d'ordre de grandeurs Zablocki (1978) écarte l'origine thermoélectrique des signaux observés, et penche pour l'origine électrocinétique.

Suite à ces travaux on comprend aisément l'engouement pour les mesures de potentiels spontanés, que ce soit dans les cas de la prévention sismique ou dans le cas de la détection et de la cartographie des sources thermiques au sein d'une région géothermique. L'électrofiltration apparaît comme le mécanisme physique le plus plausible. Le potentiel d'électrofiltration est un potentiel électrique macroscopique qui apparaît aux extrémités d'un échantillon sous l'effet d'une différence de pression qui fait s'écouler le fluide saturant les pores de la roche. Une ségrégation des charges électriques à la surface des minéraux permet d'expliquer la formation de la différence macroscopique de potentiel électrique. Une différence de potentiel d'électrofiltration, abus de langage d'un potentiel d'électrofiltration, apparaît si (1) la surface des minéraux est chargée, et si (2) le fluide saturant les pores s'écoule dans la roche. Cette double condition d'existence place d'emblée l'étude des phénomènes d'électrofiltration au carrefour des disciplines, elle nécessite l'étude du réseau poreux, de l'écoulement des fluides dans les réseaux poreux, l'étude de la surface des minéraux, et l'étude de l'interface eau-minéral.

La double condition d'existence des phénomènes d'électrofiltration se répercute par une dichotomie de l'approche expérimentale et une dichotomie de la modélisation. L'approche expérimentale des phénomènes d'électrofiltration étudie l'influence des grandeurs physiques caractérisant le réseau poreux, tels que par exemple le facteur de formation, la conductivité électrique de surface, l'état de saturation de l'échantillon, ainsi que l'influence de la géochimie du fluide saturant l'espace poreux, son pH, la nature des porteurs de charges, et la géochimie de la roche, de ses minéraux et tout particulièrement de leur état de surface. La modélisation des phénomènes d'électrofiltration présente les mêmes subdivisions: modélisation à échelle de la physique des roches quantifiant l'influence des paramètres macroscopiques ; modélisation à l'échelle microscopique faisant appel à la géochimie afin de comprendre les phénomènes à l'interface eau-minéral. La modélisation de l'électrofiltration à l'échelle d'une roche nécessite la fusion de ces deux approches. La physique des roches, comme son nom l'indique, a pour objet d'étude la roche. Cette discipline a développé des outils, qui lui permettent d'aborder la roche dans son ensemble, à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif. Pour cela elle utilise des paramètres macroscopiques, souvent empiriques, tels que facteur de formation, ou la conductivité électrique de surface. La physique des roches a adoptée initialement une approche empirique, essayant parfois plus tardivement de justifier les grandeurs utilisées . Ainsi le facteur de formation, initialement introduit par Archie (1942), fut défini empiriquement. Cette grandeur facilement mesurable et permettant de décrire le

comportement électrique de la roche sur une grande gamme de conductivité électrique du fluide, fut et est toujours largement employée. C'est seulement en 1981 que Sen *et coll.* (1981) justifient l'existence du facteur de formation, et relient son évolution à la microstructure de la roche. L'approche de la géochimie est très différente, et plus fondamentale. En effet, les géochimistes travaillant sur les propriétés de l'interface eau-surface des pores ont étudié, entre les années 60 et 90, des systèmes composés d'un seul minéral pur plongé dans un électrolyte bien caractérisé, des systèmes qui apparaissent simples comparativement à une roche saturée par un fluide naturel. Ce mode d'investigation a permis de bâtir des modèles robustes de l'interface eau-minéral, reposant sur une description à l'échelle moléculaire des interactions entre le fluide et le minéral. Les performances de ces modèles sont remarquables, et leur utilisation a permis de définir des constantes de réactions ayant un caractère universel, permettant une utilisation prédictive. Cependant leur application à des objets plus complexes, tels qu'une roche, demeure délicate. Des questions importantes restent sans réponses : comment décrire la double couche électrique de deux minéraux voisins ? Dans une roche, quel minéral contrôle les interactions de surface ? ...

Notons que les études de physiques des roches avaient pour but de mieux comprendre les phénomènes d'électrofiltration dans les milieux poreux, alors que les études de géochimie se sont consacrées à l'interface eau-roche, parce que cette dernière est le siège de nombreuses réactions permettant d'appréhender la dissolution ou bien la croissance des minéraux.

Dans cette thèse je me propose d'étudier expérimentalement les potentiels d'électrofiltration afin de mieux contraindre les mesures de potentiels spontanés effectuées sur le terrain. Le présent mémoire présente une synthèse bibliographique (chapitre 2, 3, et 4), des résultats expérimentaux (chapitre 5), et un chapitre de synthèse essayant de relier les mesures de laboratoire aux mesures de terrain (chapitre 6).

Le chapitre 2 présente une liste non exhaustive de résultats expérimentaux, ainsi que la modélisation des phénomènes d'électrofiltration dans les milieux poreux. Le chapitre 3 donne un aperçu de nos connaissances de l'interface eau-minéral, en s'intéressant aux interactions entre les ions de la solution et la surface du minéral à une échelle atomique ou moléculaire. Après lecture de ces deux chapitres, une description chimique précise de la solution saturant les pores apparaît indispensable pour bien comprendre l'électrofiltration. Le chapitre 4, résumant des notions de géochimie des eaux, illustre la complexité de réactions qui peuvent avoir lieu dans un électrolyte, et qui déterminent la nature des espèces chimiques en solution.

La rédaction de ces trois chapitres conserve la dichotomie disciplinaire soulignée précédemment. La circulation d'un électrolyte naturel dans un système géologique se joue des frontières arbitraires entre les disciplines. C'est pourquoi, au chapitre 5, l'interprétation des résultats expérimentaux et des calculs présentés essaie de combiner des notions des trois premiers chapitres. Le but de ce travail étant de dégager des paramètres pertinents pour la

compréhension des phénomènes d'électrofiltration dans des conditions représentatives des circulations de fluides naturels, des mesures de potentiels d'électrofiltration en conditions diphasiques, c'est-à-dire lorsqu'un mélange électrolyte-gaz circule dans le milieu poreux, sont présentées. Comme une solution naturelle, selon les conditions thermodynamiques du système, soit dissout les minéraux avec lesquels elle est en contact, soit précipite de nouvelles phases minéralogiques, les effets de la précipitation de minéraux secondaires sur les potentiels d'électrofiltration sont aussi abordés.

Actuellement les mesures de PS sont très prisées par la communauté de volcanologie (Aubert et Kieffer, 1983, Aubert et Kieffer, 1984, Finizola *et coll.*, 2002, Ishido *et coll.*, 1997, Jackson et Kauahikaua, 1987, Lénat *et coll.*, 2000, Malengreau *et coll.*, 1994, Michel et Zlotnicki, 1998, Thouret *et coll.*, 2001, Zlotnicki *et coll.*, 1998, Zlotnicki *et coll.*, 1994). Une interprétation qualitative, fondée sur les travaux de Zablocki (1978) et Zohdy *et coll.* (1973), permet de cartographier les circulations de fluides, et permet de distinguer deux zones : (1) la zone hydrogéologique associée aux anomalies négatives de potentiels, et (2) la zone hydrothermale associée aux anomalies positives de potentiels spontanés. Cette interprétation qualitative repose sur l'hypothèse que les fluides circulant à l'intérieur du volcan sont à l'origine des potentiels spontanés par couplage électrocinétique. Aussi surprenant que cela puisse paraître, les nombreux travaux de cartographie PS précédemment cités ne présentent jamais d'analyses chimiques des fluides circulant dans la zone étudiée. Parallèlement, les mesures d'électrofiltration en laboratoire se sont elles aussi multipliées ces deux dernières décennies (Antraygues et Aubert, 1993, Ishido et Mizutani, 1981, Jiang *et coll.*, 1998, Jouniaux *et coll.*, 2000, Jouniaux *et coll.*, 1994, Jouniaux et Pozzi, 1995 a, Jouniaux et Pozzi, 1995 b, Jouniaux et Pozzi, 1997, Lorne *et coll.*, 1999 a, Lorne *et coll.*, 1999 b, Massenet et Pham, 1985, Morgan *et coll.*, 1989, Pengra *et coll.*, 1999), fournissant un panel assez large de mesures en fonction du pH, de la conductivité électrique des fluides, ainsi que de la lithologie. Finalement, dans le chapitre 6, je me propose de regrouper des mesures de potentiels spontanés effectuées sur des volcans actifs (Soufrière de la Guadeloupe, Montagne Pelée, Piton de La Fournaise, Etna, Misti, Kilauea) avec des analyses chimiques de fluides circulant sur ces volcans, et de vérifier l'origine électrocinétique de ces mesures en la comparant aux études d'électrofiltration menées en laboratoire et précédemment citées. L'hypothèse communément admise qui attribue l'origine des potentiels spontanés aux phénomènes d'électrofiltration est discutée, et des axes de recherche sont proposés.

Références citées en introduction:

- Anderson, L. A. et G. Johnson. (1976) Application of the self potential method to geothermal exploration in Long Valley, California. *Journal of Geophysical Research* **81**(8), 1527-1532.
- Antraygues, P. et M. Aubert. (1993) Self potential generated by two phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological application. *Journal of Geophysical Research* **98**(B12), 22273-22281.
- Archie, G. E. (1942) The electrical resistivity Log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions AIME* **146**, 54-62.
- Aubert, M. et G. Kieffer. (1983) Circulation souterraine dans les structures volcaniques du versant sud de l'Etna. Résultats des mesures de potentiel spontané (P.S.). *C. R. Académie des Sciences., Ser. II* **296**, 1003-1006.
- Aubert, M. et G. Kieffer. (1984) Evolution d'une intrusion magmatique dans le flanc sud de l'Etna entre juin 1982 et juin 1983, Résultats de potentiel spontané (PS) et essai d'interprétation de l'éruption de 1983. *C. R. Académie des Sciences., Ser. II* **298**, 379-382.
- Corwin, F. R. et D. B. Hoover. (1979) The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics* **44**(2), 226-245.
- Corwin, F. R. et H. F. Morrison. (1977) Self-potential preceding earthquakes in central California. *Geophysical Research Letters* **4**(4), 171-174.
- Finizola, A., F. Sortino, J. F. Lénat, et M. Valenza. (2002) Fluid circulation at Stromboli volcano from self-potential and CO₂ surveys. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **116**, 1-18.
- Ishido, T., T. Kikuchi, N. Matsushima, Y. Yano, S. Nakao, M. Sugihara, T. Tosha, S. Takakura, et Y. Ogawa. (1997) Repeated self-potential of Izu-Oshima volcano, Japan. *Journal Geomag. Geoelectr.* **49**, 1267-1278.
- Ishido, T. et H. Mizutani. (1981) Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research* **86**, 1763-1775.
- Jackson, D. B. et J. Kauahikaua. (1987) Regional self-potential anomalies at Kilauea volcano. *U.S. Geological Survey Professional Paper* **1350**, 947-959.
- Jiang, Y. G., F. K. Shan, H. M. Jin, L. W. Zhou, et P. Sheng. (1998) A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration. *Geophysical Research Letters* **25**, 1581-1584.
- Jouniaux, L., M. L. Bernard, M. Zamora, et J. P. Pozzi. (2000) Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée. *Journal of Geophysical Research* **105**(B4), 8391-8401.
- Jouniaux, L., S. Lallemand, et J.-P. Pozzi. (1994) Changes in the permeability, streaming potential and resistivity of a claystone from the Nankai prism under stress. *Geophysical Research Letters* **21**, 149-152.
- Jouniaux, L. et J.-P. Pozzi. (1995 a) Streaming potential and permeability on saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research* **100**, 10197-10209.
- Jouniaux, L. et J.-P. Pozzi. (1995 b) Permeability dependence of streaming potential in rocks for various fluid conductivities. *Geophysical Research Letters* **22**, 485-488.
- Jouniaux, L. et J.-P. Pozzi. (1997) Anomalous 0.1-0.5 Hz streaming potential measurements under geochemical changes: Consequences for electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research* **102**, 15335-15343.
- Lénat, J. F., D. Fitterman, et D. B. Jackson. (2000) Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion). *Bulletin of volcanology* **62**(2), 75-89.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 a) Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research* **104**, 17857-17877.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 b) Streaming potential measurements: 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rock samples during deformation. *Journal of Geophysical Research* **104**, 17879-17896.
- Malengreau, B., J. F. Lénat, et A. Bonneville. (1994) Cartographie and temporal observation of self-potential (SP) anomalies at Piton de la Fournaise. *Bulletin de la Société Géologique de France* **165**, 221-232.
- Massenet, F. et V. N. Pham. (1985) Experimental and theoretical basis of self-potential phenomena in volcanic areas with reference to results obtained on Mount Etna. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 415-429.
- Michel, S. et J. Zlotnicki. (1998) Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island): correlation with faulting, fluid circulation and eruption. *Journal of Geophysical Research* **103**(B8), 17845-17857.
- Mizutani, H., T. Ishido, Y. Yokokura, et S. Ohnishi. (1976) Electrokinetic phenomena associated with

- earthquakes. *Geophysical Research Letters* **3**(7), 365-368.
- Morgan, F. D., E. R. Williams, et T. R. Madden. (1989) Streaming potential properties of westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research* **94**, 12449-12461.
- Pengra, D. B., S. Xi Li, et P. Wong. (1999) Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics. *Journal of Geophysical Research* **104**(B12), 29485-29508.
- Scholz, C. H., L. R. Sykes, et Y. P. Aggarwal. (1973) Earthquake prediction: a physical basis. *Science* **181**(4102), 803-810.
- Sen, P. N., C. Scala, et M. Cohen. (1981) A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads. *Geophysics* **46**, 781-795.
- Thouret, J. C., A. Finizola, M. Fornari, A. Legeley-Padovani, J. Suni, et M. Frechen. (2001) Geology of El Misti volcano near the city of Arequipa, Peru. *Geological society of America Bulletin* **113**(12), 1593-1610.
- Zablocki, C. J. (1978) Streaming Potentials resulting from the descent of meteoric water - a possible mechanism for Kilauean self potential anomalies. *Geothermal Resources council Transactions* **2**, 747-748.
- Zlotnicki, J., G. Boudon, J. P. Viodé, J. F. Delarue, A. Mille, et F. Bruère. (1998) Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **84**, 73-81.
- Zlotnicki, J., M. Feuillard, et G. Hammouya. (1994) Water circulation on La Soufrière volcano inferred by self-potential surveys (Guadeloupe, Lesser Antilles). Renew of volcanic activity? *Journal of Geomagn. and Geoelectr.* **46**, 797-813.
- Zohdy, A. A. R., L. A. Anderson, et L. J. P. Muffler. (1973) Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system. *Geophysics* **38**(6), 1130-1144.

2. Phénomènes d'électrofiltration

2.1. Introduction

Dans ce chapitre j'adopte volontairement une démarche heuristique. Celle-ci peut paraître simplificatrice mais a l'avantage de ne pas imposer au lecteur une interprétation « absolue » des phénomènes d'électrofiltration. Du paragraphe 2.2 au paragraphe 2.6, les évolutions des phénomènes d'électrofiltration accompagnant les variations de paramètres de diverses natures, généralement répertoriées comme chimiques, minéralogiques ou physiques, sont présentées sans aucune interprétation. Au paragraphe 2.7 à l'aide des principes de la physique, une description quantitative de l'électrofiltration en fonction des divers paramètres présentés précédemment est fournie.

Comme cela a été dit dans l'introduction, deux conditions sont nécessaires à l'apparition des potentiels d'électrofiltration : le fluide saturant les pores doit s'écouler dans le réseau poreux, et un potentiel électrique à la surface des minéraux doit exister. Dans tout ce chapitre nous ne nous intéresserons pas à la description du potentiel électrique de surface ; pour l'instant nous postulons qu'un potentiel électrique existe à la surface des minéraux, à la surface des pores, et nous l'appelons potentiel « zêta », ζ . Le chapitre trois fournira des éléments de réponses concernant l'origine de ce potentiel.

Pour l'instant nous disposons d'une collection de roches, dont la surface des pores présente un potentiel ζ , et les pores des roches sont saturés par divers électrolytes. Imaginons que nous désirons mener des expériences d'électrofiltration en laboratoire sur cette collection rocheuse. Classiquement les échantillons rocheux présentent une forme cylindrique, et le fluide saturant les pores s'écoule entre les deux extrémités de l'échantillon sous une différence macroscopique de pression ΔP imposée par l'expérimentateur (figure 1).

Comme les deux conditions d'existence sont réunies, le fluide saturant les pores s'écoule dans le réseau poreux, et la surface des pores présente un potentiel ζ , une différence de potentiel d'électrofiltration ΔV apparaît aux extrémités de l'échantillon. Pour mesurer la différence de potentiel nous plaçons des électrodes aux extrémités de l'échantillon (figure1).

Du paragraphe 2.2 au paragraphe 2.6, des résultats d'expériences semblables à celle schématisée figure 1 sont présentés. Je n'ai nullement l'intention d'effectuer une revue exhaustive des études expérimentales ; je présente des résultats qui me paraissent bien illustrer le comportement des potentiels d'électrofiltration. Ces résultats proviennent de plusieurs études, et leurs auteurs ont adopté divers modes de représentation. De manière générale, l'expérimentateur contrôle et impose la différence de pression ΔP , et mesure la

différence de potentiel ΔV proportionnelle ; il utilise alors le coefficient de couplage électrocinétique C_s pour caractériser le comportement de son échantillon :

$$C_s = \Delta V / \Delta P \quad (1.1)$$

L'idéal pour la rédaction de ce chapitre, du moins des paragraphes 2.2 au paragraphe 2.6, aurait été de ne regrouper que des résultats expérimentaux présentant des coefficients de couplage. Or le coefficient de couplage étant considéré comme le résultat brut, ce dernier est rarement fourni dans les articles. Très souvent le potentiel ζ est fourni comme résultat d'expériences ; cependant l'expérimentateur n'a pas accès directement au potentiel ζ , potentiel électrique à la surface des pores. L'expérimentateur mesure des grandeurs macroscopiques, la différence de potentiel ΔV , et la différence de pression ΔP . Pour estimer le potentiel ζ à partir des différences macroscopiques ΔV et ΔP , il lui faut un modèle de l'électrofiltration valable pour le réseau poreux complexe, qu'est la roche.

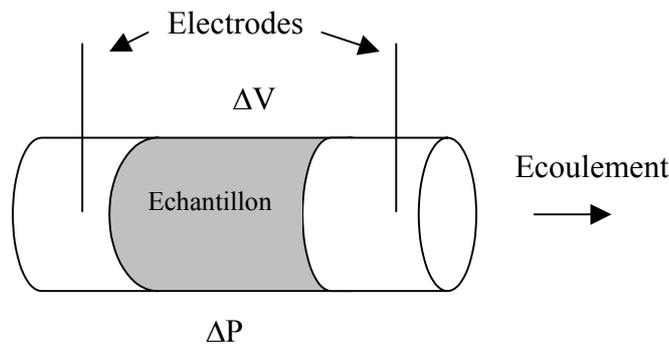


Figure 1: Schéma expérimental ; l'écoulement du fluide engendré par la différence de pression ΔP , entraîne l'apparition d'une différence de potentiel ΔV entre les extrémités de l'échantillon, mesurée à l'aide des deux électrodes plongées dans le fluide.

Comme je ne souhaite pas faire une revue *illico presto* des différents modèles existants, mais comme je présente des figures d'articles dont les résultats sont représentés à l'aide du potentiel ζ , je me contente de dire pour l'instant que le potentiel ζ est proportionnel au coefficient de couplage C_s , toutes choses étant égales par ailleurs.

L'apparition de la différence de potentiel d'électrofiltration est liée au mouvement de l'électrolyte saturant les pores. Quelle va être l'évolution du potentiel d'électrofiltration en fonction de modifications des propriétés de l'électrolyte ? Les paragraphes 2.2 et 2.3 essaient de répondre à cette question. Au paragraphe 2.2, des résultats d'expériences étudiant l'influence des propriétés chimiques et physiques de l'électrolyte sont regroupés. Au paragraphe 2.3 des résultats d'expériences menées sur différents minéraux et différentes roches présentent l'évolution du potentiel en fonction de la minéralogie. L'écoulement de l'électrolyte dans la roche est indispensable pour que l'on puisse parler d'électrofiltration ; cet

écoulement est naturellement influencé par la structure du réseau poreux. Cependant il n'existe pas à ma connaissance d'étude systématique du potentiel d'électrofiltration en fonction de paramètres décrivant la structure du réseau poreux, porosité, perméabilité, tortuosité hydraulique, rayon d'accès des pores. Je présenterai néanmoins quelques résultats décrivant l'évolution du coefficient de couplage en fonction de la perméabilité au paragraphe 2.4.

Enfin les paragraphes 2.5 et 2.6 regroupent des résultats d'expériences qui traitent de l'influence de deux paramètres très importants pour l'interprétation des signaux observés dans des conditions naturelles, tout particulièrement dans les zones géothermiques. Au paragraphe 2.5, je présenterai les résultats de trois études qui ont essayé de caractériser l'évolution du potentiel d'électrofiltration en condition de saturation partielle. Au paragraphe 2.6 l'influence de la température sur les potentiels d'électrofiltration sera présentée.

2.2. Influences de l'électrolyte

Un électrolyte est composé d'un ou plusieurs solutés, qui baignent dans un solvant. Pour les milieux étudiés en sciences de la Terre, le solvant est très souvent l'eau, les solutés sont des sels, dont les concentrations varient généralement de 5×10^{-3} à 0.5 mol/L (Sigg *et coll.*, 2000). Les cations majoritaires sont formés à partir des éléments sodium, potassium, calcium et le magnésium, les anions majoritaires étant l'ion chlorure, l'ion sulfate, et l'ion bicarbonate. Le chapitre 4 présentera plus en détail la nature des électrolytes. Pour l'instant nous allons étudier l'évolution des potentiels d'électrofiltration en fonction de la concentration des différentes espèces chimiques, et tout particulièrement en fonction des ions hydronium et hydroxyde, ainsi qu'en fonction de la conductivité électrique de l'électrolyte.

2.2.1. Effet du pH

Nombreuses sont les études traitant de la variation du potentiel d'électrofiltration en fonction du pH (Ishido et Mizutani, 1981, Lorne *et coll.*, 1999 a, Massenet et Pham, 1985, Morgan *et coll.*, 1989). J'ai choisi de présenter ici les résultats d'Ishido et Mizutani (1981), car ceux-ci fournissent leur résultats bruts, c'est-à-dire la différence macroscopique de potentiel ΔV mesurée. La figure 2 représente l'évolution du potentiel d'électrofiltration en fonction du gradient de pression imposé, pour différents pH, pour un échantillon formé de quartz broyé. Nous remarquons la linéarité entre la différence de pression imposée et la différence de potentiel mesurée. Par ailleurs, plus le pH augmente et plus le coefficient de couplage, défini par l'équation (2.1), augmente en valeur absolue. Cependant nous

remarquons que pour un pH égal à 10,8, la valeur du coefficient de couplage diminue fortement. Ce point n'est pas discuté par les auteurs, je proposerai une explication au paragraphe suivant.

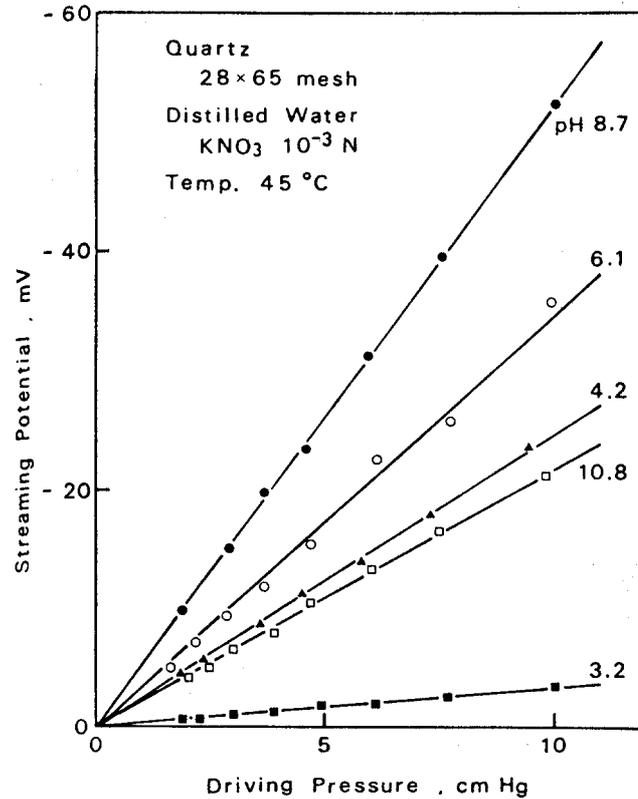


Figure 2: Evolution du potentiel d'électrofiltration du quartz à différents pH en fonction de la pression d'injection du fluide. D'après Ishido et Mizutani (1981).

2.2.2. Effets de la conductivité électrique du fluide

La conductivité électrique σ_f d'un électrolyte est directement reliée à la concentration C_i des espèces en solutions

$$\sigma_f = \sum_i Z_i e \Lambda_i C_i \quad (1.2)$$

avec Z_i la valence de l'ion i , e la charge élémentaire (1.6×10^{-19} C), et Λ_i la conductivité molaire de l'espèce chimique i . La conductivité molaire change avec la concentration des espèces en solution, ce changement étant pris en compte par diverses corrections empiriques.

Plus la concentration des ions augmente et plus la solution est conductrice. La résistivité électrique est définie comme l'inverse de la conductivité électrique.

La figure 3 présente les résultats obtenus par Morgan *et coll.* (1989) avec des échantillons broyés et saturés avec une solution de NaCl, à pH fixé égal à 5.5.

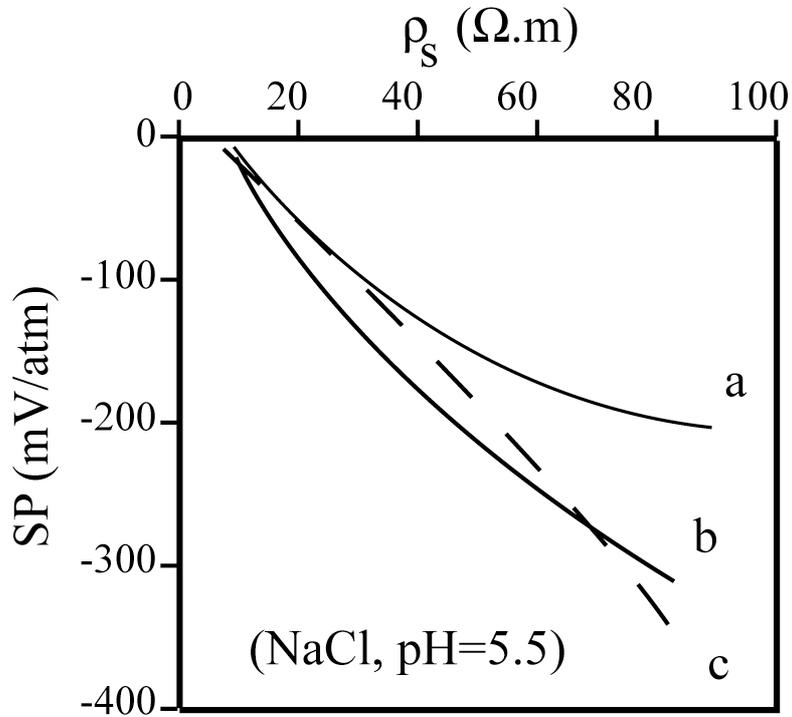


Figure 3: Evolution du coefficient de couplage en fonction de la résistivité du fluide saturant les pores. Les échantillons sont broyés, et saturés avec une solution de NaCl ; a- Feldspath alcalin, b- granite de Westerly, c- quartzite blanche (d'après Morgan *et coll.* (1989)).

Plus la résistivité de la solution augmente, ce qui veut dire que la concentration des ions diminue, et plus la valeur absolue du coefficient de couplage augmente.

Fort de ce résultat nous pouvons examiner les résultats d'Ishido et Mizutani (1981) présentés sur la figure 2. Nous avons vu que le coefficient de couplage augmentait en valeur absolue avec le pH, excepté pour le pH=10.8. A ce pH, la concentration des ions hydroxydes est d'environ 10^{-3} mol/L. Ishido et Mizutani (1981) utilisent une solution de KNO_3 de 10^{-3} mol/L, dont ils ajustent le pH dans la région basique en ajoutant de l'hydroxyde de potassium. Le pH d'une solution de KNO_3 à 10^{-3} mol/L préparée avec de l'eau distillée est d'environ 5.5-6, ce faible pH étant dû à la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique (Sigg *et coll.*, 2000). La concentration en ions hydroxyde de la solution initiale est donc d'environ 10^{-6} mol/L. C'est-à-dire qu'Ishido et Mizutani (1981) ajoutent 10^{-3} mol/L d'hydroxyde de potassium pour obtenir un pH=10.8, autrement dit la concentration des ions

potassium dans la solution à pH=10.8 est d'environ le double de la concentration des ions potassium pour les autres pH présentés. Ishido et Mizutani (1981) ajustent le pH dans la région acide en ajoutant de l'acide nitrique, ne modifiant pas la concentration des ions potassium. Ainsi la conductivité électrique de la solution à pH=10.8 est au premier ordre deux fois plus grande que la conductivité électrique de la solution à pH=8.7, il est donc naturel d'après les résultats de Morgan *et coll.* (1989) que le coefficient de couplage diminue entre pH=8.7 et pH=10.8. Ainsi la variation du coefficient de couplage avec le pH peut être due à la variation de conductivité électrique !

Il est possible de discuter la dépendance avec le pH faite au paragraphe précédent en notant que la conductivité de la solution utilisée par Ishido et Mizutani (1981) pour le pH=3.2, est d'environ la même que celle de la solution de pH=10.8 ; en effet dans la solution de pH=3.2, la concentration des ions hydronium est d'environ 10^{-3} mol/L, et la concentration des ions nitrates est d'environ 2×10^{-3} mol/L. La mobilité ionique étant du même ordre de grandeur pour tous les ions on peut donc dire que les conductivités électriques de la solution de pH=3.2 et de la solution de pH=10.8 sont voisines. Si l'on compare ces deux solutions entre elles, on remarque que le coefficient de couplage augmente (en valeur absolue) avec le pH qui augmente ; et si l'on compare les solutions de pH variant de 4.2 à 8.7, qui ont toute une conductivité électrique déterminée par la concentration en nitrate de potassium, on observe bien une augmentation (en valeur absolue) du coefficient de couplage avec le pH qui augmente.

2.2.3. Effets de la chimie du fluide

La figure 4 présente les résultats de Morgan *et coll.* (1989) obtenus pour un granite de Westerly broyé et saturé avec différents électrolytes. Pour chaque sel étudié, la figure 4 représente l'évolution du coefficient de couplage en fonction de la résistivité électrique de la solution. Nous remarquons une évolution semblable pour tous les sels et identique à celle décrite précédemment, plus la concentration des sels diminue, et plus le coefficient de couplage augmente en valeur absolue.

Nous remarquons que les résultats obtenus avec KCl et NaCl sont très proches. Les coefficients de couplage obtenus avec les sels KCl et NaCl, présentant un cation monovalent, sont très différents des coefficients de couplage obtenus avec le sel CaCl_2 présentant un cation divalent.

La figure 5 présente les résultats de Lorne *et coll.* (1999 a) obtenus sur un grès de Fontainebleau broyé. Nous ne nous intéressons pas aux différentes lignes continues et brisées présentées sur la figure 5. Lorne *et coll.* (1999 a) ne fournissent pas les coefficients de couplage, mais les valeurs de potentiels de surface. Pour comparer qualitativement les résultats des

figures 4 et 5, rappelons-nous que le potentiel de surface et le coefficient de couplage sont proportionnels. Les résultats de Lorne *et coll.* (1999 a) confirment les résultats de Morgan *et coll.* (1989), c'est-à-dire que les potentiels de surface observés dépendent fortement de la valence du cation. De plus d'après les résultats de la figure 5 la nature de l'anion importe peu, les potentiels de surface obtenus avec du CaCl_2 et du CaSO_4 sont très proches, ainsi que les potentiels obtenus avec KCl et K_2SO_4 . L'interprétation des résultats des figures 4 et 5 sera traitée en détail au chapitre 3.

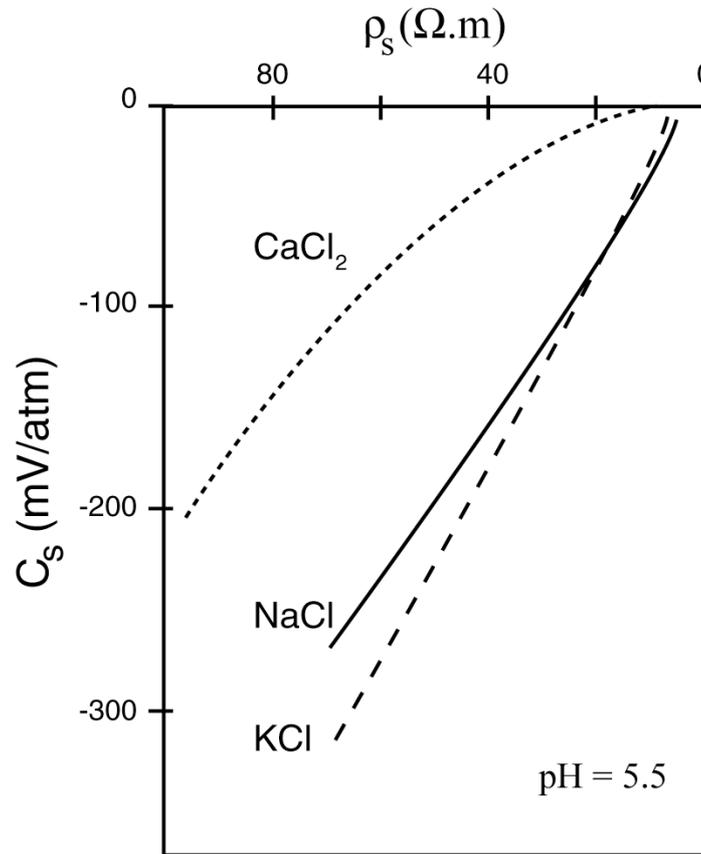


Figure 4: Coefficient de couplage d'un granite de Westerly broyé représenté en fonction de la conductivité électrique de différents électrolytes. Le pH est fixé à 5.5, d'après Morgan *et coll.* (1989).

Les figures 4 et 5 montrent combien le coefficient de couplage, pour une conductivité électrique donnée, est sensible à la nature chimique de l'électrolyte. Une modélisation précise des phénomènes d'électrofiltration devra tenir compte de la nature chimique des espèces présentes dans la solution ; un modèle présentant uniquement une dépendance liée à la concentration des ions, sans prendre en compte leur nature chimique, ne pourra donner que des résultats grossiers.

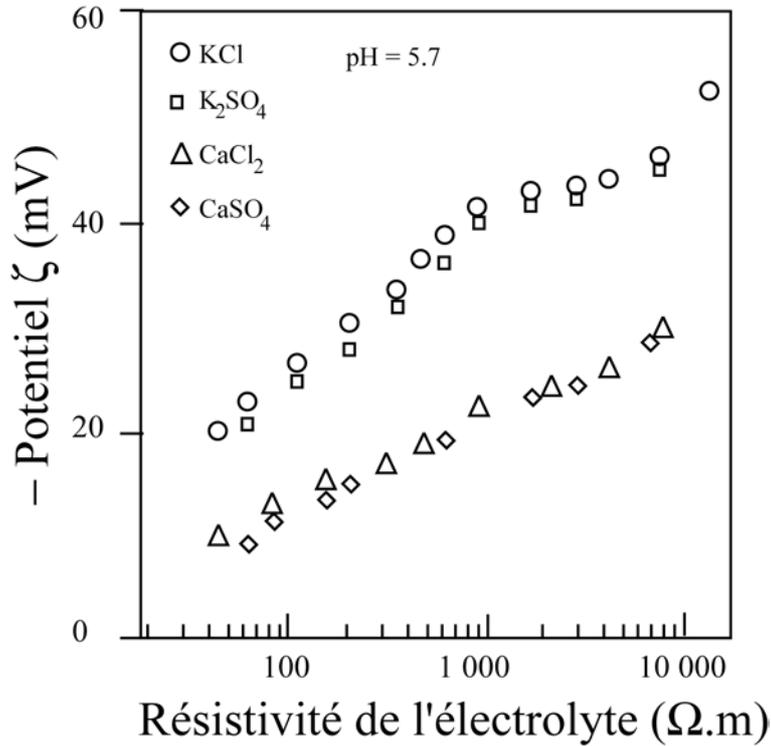


Figure 5: Potentiels zêta obtenus avec un grès de Fontainebleau broyé, et saturé avec différents électrolytes. Le pH est fixé à 5.7, d'après Lorne *et coll.* (1999 a).

2.3. Influence de la minéralogie de la roche

Les minéraux formant les roches présentent une grande diversité. Le but du présent paragraphe n'est pas de répertorier les différentes familles minéralogiques, et d'associer à chaque famille un coefficient de couplage électrocinétique, mais de présenter des résultats obtenus sur quelques minéraux. La figure 3 présente l'évolution du coefficient de couplage de deux roches, un granite et une quartzite, et d'un feldspath alcalin pour un pH fixé, en fonction de la résistivité électrique d'une solution de NaCl. On remarque que quelque soit la nature minéralogique les coefficients de couplage mesurés par Morgan *et coll.* (1989) sont proches pour des résistivités électriques inférieures à 40 Ω.m. Par contre pour des solutions ayant des résistivités électriques supérieures à 40 Ω.m de grandes variations des coefficients de couplage sont observées pour les trois minéralogies.

Ishido et Mizutani (1981) ont étudié en fonction du pH, le potentiel zêta de plusieurs minéraux et de plusieurs roches (figures 2, 6 et 7).

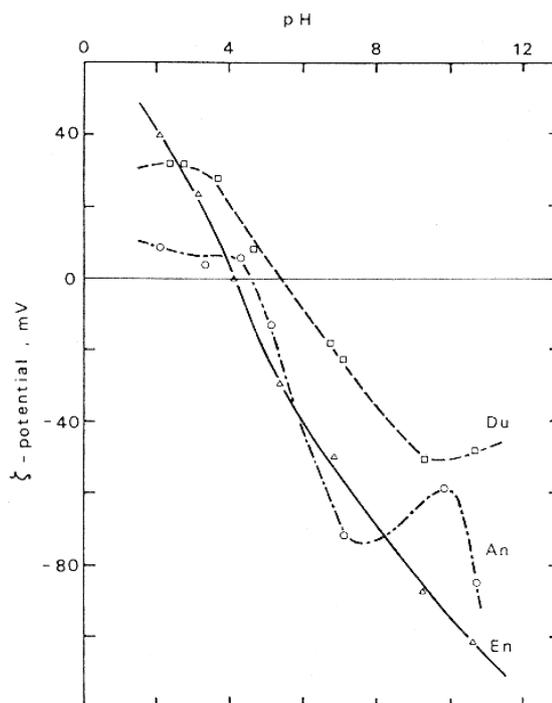


Figure 6: Evolution du potentiel zéta en fonction du pH d'une solution de 10^{-3} mol/L de KNO_3 pour différents minéraux (An : anorthite ; En : enstatite) et une roche (Du : dunite). Température de mesure $45^\circ C$. D'après Ishido et Mizutani (1981).

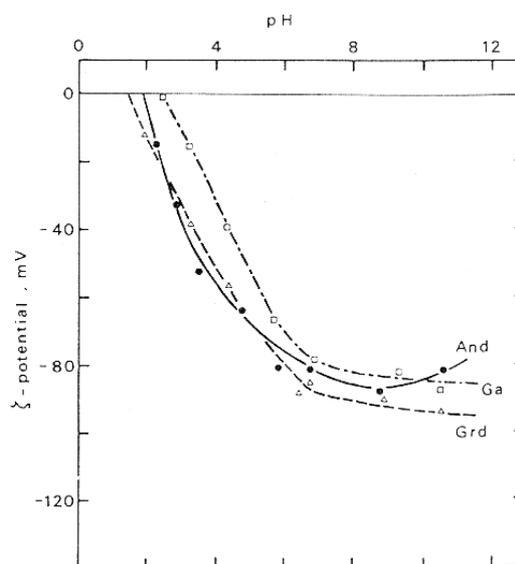


Figure 7: Evolution du potentiel zéta en fonction du pH d'une solution de 10^{-3} mol/L de KNO_3 pour différentes roches (And : andésite ; Ga : gabbro ; Grd : granodiorite). Température de mesure $45^\circ C$. D'après Ishido et Mizutani (1981).

Comme pour la figure 2, Ishido et Mizutani (1981) utilisent une solution de nitrate de potassium de 10^{-3} mol/L dont ils font varier le pH en ajoutant de l'acide nitrique dans la région acide et de l'hydroxyde de potassium dans la région basique. Sur la figure 6 les potentiels de surface de l'anorthite, l'enstatite, et dunite sont représentés. Quelque soit l'échantillon, l'évolution générale du potentiel de surface est globalement la même. Avec le pH qui augmente, le potentiel de surface initialement positif, diminue et s'annule, puis continue à diminuer. Les pH pour lesquels les potentiels de surface s'annulent s'échelonnent de 4 à 5.5. Les potentiels de surface de l'anorthite, l'enstatite et de la dunite sont respectivement de -70 mV, -60 mV et -20 mV pour le pH=7.

La figure 7 regroupe les potentiels de surface de différentes roches en fonction du pH. Comme pour les minéraux le potentiel de surface diminue avec le pH, et des différences de plus de 10 mV peuvent être observées suivant la nature des roches.

2.4. Effets de la perméabilité

La figure 8 présente les résultats obtenus par Lorne *et coll.* (1999 a) avec des grès de Fontainebleau broyés. Leur étude permet de couvrir une large gamme de perméabilités, allant de 0.1 à 1000 Darcy (10^{-12} m²). Les auteurs observent que pour des perméabilités inférieures à 10 Darcy le coefficient de couplage reste constant, alors qu'il diminue fortement pour des perméabilités supérieures à 50 Darcy.

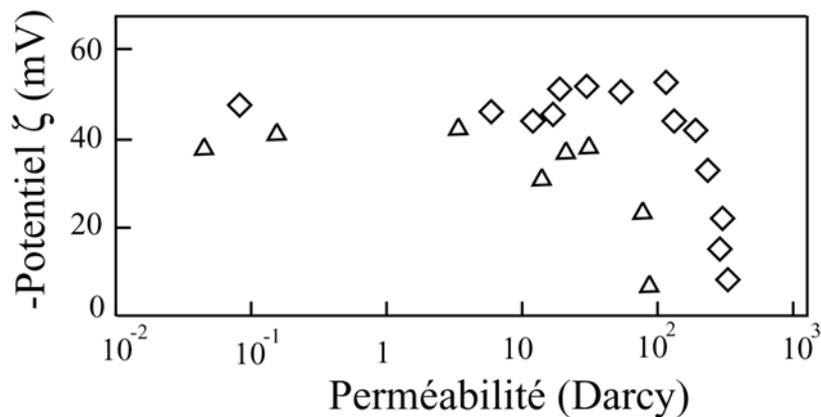


Figure 8: Evolution du potentiel de surface pour des grès de Fontainebleau broyés en fonction de la perméabilité de l'échantillon. Les losanges sont obtenus avec une solution de KCl de résistivité électrique égale à $400 \Omega.m$ et un pH=7, les triangles sont obtenus avec une solution de KCl de résistivité électrique égale à $1000 \Omega.m$ et un pH=5.7, d'après Lorne *et coll.* (1999 a).

2.5. Effets de la saturation partielle

Les études expérimentales traitant des phénomènes électrocinétiques en saturation partielle sont au nombre de trois (Antraygues et Aubert, 1993, Jiang *et coll.*, 1998, Sprunt *et coll.*, 1994). Antraygues et Aubert (1993) mesurent le potentiel d'électrofiltration d'une colonne remplie de sable quartzeux ou de scories basaltiques dans laquelle ils injectent de la vapeur d'eau. Les auteurs observent que le potentiel est une fonction du flux de vapeur, et qu'une augmentation de la fraction de vapeur peut générer une anomalie de potentiel importante. Comme Antraygues et Aubert (1993) ne mesurent pas la différence de pression entre les points de mesures électriques, ils ne peuvent pas estimer le coefficient de couplage. De plus, avec leur protocole expérimental, ils ne peuvent pas distinguer les effets dus au changement de température accompagnant le passage de la vapeur dans la colonne et les effets dus de la saturation partielle.

Jiang *et coll.* (1998) effectuent des mesures d'électrofiltration sur des carottes de saturées avec de l'eau salée, ou bien avec un mélange d'eau salée et d'huile. Les auteurs observent une augmentation de deux ordres de grandeur du coefficient de couplage lorsque les mesures sont effectuées en milieu diphasique. Comme Jiang *et coll.* (1998) ne montrent aucune donnée expérimentale, il est très difficile de juger leur travail.

Sprunt *et coll.* (1994) effectuent des mesures sur des échantillons de calcaire. Ceux-ci sont initialement saturés, et les auteurs injectent des bulles d'air dans le circuit d'eau. Ils notent que lorsque la bulle traverse l'échantillon, le potentiel électrique augmente fortement, et n'est pas stable. Sprunt *et coll.* (1994) utilisent des électrodes polarisables, et remarquent que les bulles d'air restent parfois piégées au niveau des électrodes ; dans ce cas la réponse des électrodes n'a aucune signification physique. Le dispositif utilisé ne permet pas de mesurer le coefficient de couplage puisque la pression n'est pas mesurée aux niveau des électrodes.

Ces trois études concluent rapidement que le coefficient de couplage en condition diphasique augmente fortement, alors qu'aucune des trois études ne dispose d'un dispositif lui permettant de mesurer le coefficient de couplage. De plus nous venons de voir que, dans le cas de l'étude d'Antraygues et Aubert (1993), il n'était pas possible de distinguer les effets de la température de ceux de la saturation partielle, et que dans le cas des études (Jiang *et coll.*, 1998, Sprunt *et coll.*, 1994) nous devons interpréter prudemment les valeurs de potentiels mesurés. Dans ces conditions, il est très délicat d'énoncer une loi concernant l'évolution du coefficient de couplage en saturation partielle.

2.6. Effets de la température

La figure 9 présente l'évolution du coefficient de couplage du quartz en fonction de la température (le pH de la solution de KNO_3 de 10^{-3} mol/L étant fixé à 6.1) obtenus par Ishido et Mizutani (1981). Les nombres associés à chaque points de mesure indiquent le temps en heures écoulé depuis le début de l'expérience jusqu'au moment de la mesure. Le coefficient de couplage augmente en valeur absolue avec la température. Les expériences d'Ishido et Mizutani (1981) montrent aussi que pour une température donnée, le coefficient de couplage change dans le temps, par exemple pour 44°C . Ishido et Mizutani (1981) expliquent que cette variation temporelle par un lent équilibrage thermique de la distribution des charges au voisinage de l'interface. Morgan *et coll.* (1989) ont mesuré le coefficient de couplage du granite de Westerly entre 20 et 70°C , pour une solution de NaCl de résistivité électrique $8.5 \Omega\cdot\text{m}$ à 25°C et de $\text{pH}=5.5$. Ils observent une tendance inverse de celle observée par Ishido et Mizutani (1981), ils trouvent que le coefficient de couplage diminue en valeur absolue avec la température. Morgan *et coll.* (1989) font varier la température très rapidement, puisqu'ils passent de 10° à 80°C en quatre heures. Comme Morgan *et coll.* (1989) le notent, leurs mesures ne sont pas effectuées à l'équilibre thermique, et l'équilibre thermique ne semble pas atteint pour toutes les mesures effectuées par Ishido et Mizutani (1981), si bien que l'évolution du coefficient de couplage en fonction de la température et du temps mériterait de nouvelles investigations.

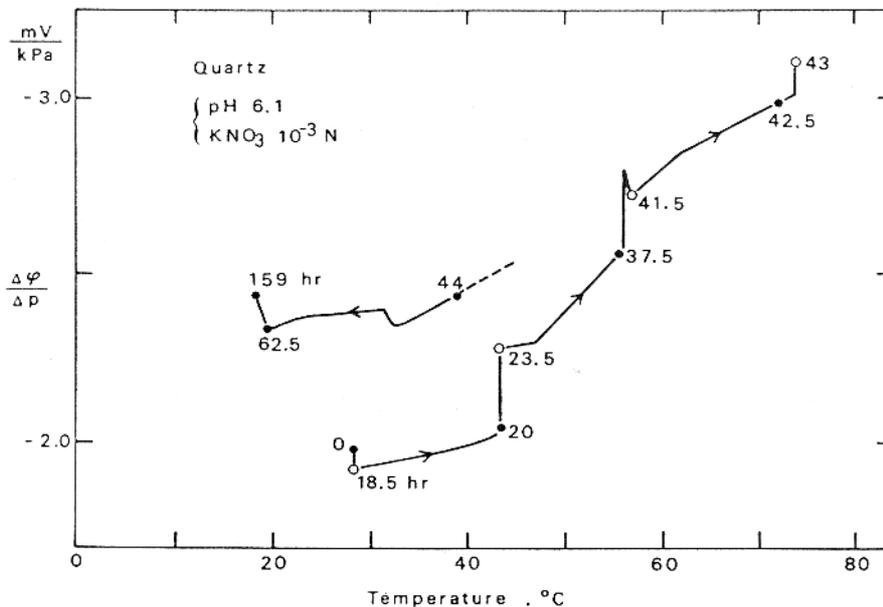


Figure 9: Variation du coefficient de couplage du quartz en fonction de la température pour une solution de KNO_3 , de concentration 10^{-3} mol/L d'après Ishido et Mizutani (1981).

2.7. Les modèles

Le présent paragraphe fournit un aperçu de la modélisation des phénomènes d'électrofiltration pour les milieux poreux. Dans tout ce chapitre nous considérons que nous disposons d'une roche saturée par un électrolyte, et que l'électrolyte s'écoule dans les pores sous l'effet de forces de pression (figure 1). Nous supposons aussi que la surface des pores est chargée négativement, et possède un potentiel électrique ϕ_d . Dans l'introduction du chapitre j'avais appelé le potentiel de surface : potentiel zêta. Ce changement d'appellation va être rapidement justifié.

Si la surface des minéraux est chargée négativement, les cations de la solution sont attirés électriquement par la surface des minéraux. Ainsi au voisinage de la surface des pores apparaît une ségrégation des charges dans l'électrolyte, les cations étant plus concentrés au voisinage de la surface que dans l'électrolyte loin de la surface des pores. En s'accumulant au voisinage de la surface les cations forment un essaim d'ions, qui est couramment appelé couche diffuse. L'accumulation des cations contrebalance la charge électrique de surface des minéraux, afin de satisfaire le principe d'électroneutralité. Lorsque l'on s'éloigne de la surface, la charge de surface est de plus en plus écrantée par les cations de la solution, si bien que le potentiel de surface décroît (en valeur absolue) au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface. On comprend aisément que la couche diffuse ainsi formée possède une épaisseur finie d_e , et que loin de la surface l'électrolyte ne ressent plus les effets de la charge de surface. C'est-à-dire que pour un volume donné de l'électrolyte, situé à une distance supérieure à la distance d_e de la surface, on trouve le même nombre d'ions chargés positivement que d'ions chargés négativement.

Lorsque l'électrolyte s'écoule dans le pore, il existe à la surface du pore une couche dite limite dans laquelle les forces électriques liant les cations de la solution aux charges de surface des minéraux, maintiennent les cations les plus proches de la surface fixes. Ce n'est qu'à une certaine distance d_m de la surface des pores que le fluide entre en mouvement. Dans tous les modèles qui vont être présentés, la surface des pores est considérée localement plane, car la distance d_e , caractérisant l'épaisseur de la couche diffuse, est petite par rapport à la taille des grains formant la roche (voir paragraphe 3.4.1). Dans ces conditions le plan parallèle à la surface des pores, localisé à une distance d_m de la surface des pores, est appelé plan de cisaillement, et le potentiel électrique au niveau de ce plan de cisaillement est appelé potentiel zêta.

Une description précise de la charge électrique et du potentiel électrique de la couche diffuse en fonction de l'éloignement de la surface des pores, de la nature de l'électrolyte, et de la valeur ϕ_d est fournie au paragraphe 3.4. Pour comprendre les modèles présentés ci-dessous, une telle description n'est pas nécessaire. En effet, historiquement le traitement théorique des phénomènes d'électrofiltration a fait appel à la notion de charge et de potentiel électrique de

surface de manière formelle, ne s'interrogeant pas sur les mécanismes à l'origine des propriétés électriques de surface, et ne donnant aucune description spatiale des charges au niveau de l'interface (Dukhin et Derjaguin, 1974, p 14). De façon arbitraire, je décide de reprendre le cheminement intellectuel historique, de telle sorte que je ne présenterai pas ici plus en détail les phénomènes ayant lieu à l'interface eau-roche. Le chapitre trois est entièrement consacré à la description et à la modélisation de ces phénomènes.

En nous référant à la figure 10, nous pouvons imaginer que lorsque le fluide dans les pores va s'écouler, il va entraîner avec lui l'excès de charges électriques positives situées au delà du plan de cisaillement. Ce dragage des charges s'accompagne d'une redistribution des charges tangentiellment à la direction d'écoulement, et entraîne l'apparition d'une différence de potentiel électrique entre les extrémités de l'échantillon. Cette différence de potentiel est appelée potentiel d'électrofiltration.

Les phénomènes d'électrofiltration appartiennent à la famille des phénomènes électrocinétiques. Si sous l'effet d'un gradient de pression, la phase fluide restait immobile, mais que la phase solide bougeait, le potentiel électrique s'appellerait potentiel de Dorn. Si au lieu d'imposer un gradient de pression aux extrémités de l'échantillons, nous imposons une différence de potentiel, la couche diffuse chargée positivement bougerait sous l'effet de ce champ extérieur, dans la direction du pôle négatif. Le mouvement de la couche diffuse se propage dans le fluide sous l'effet des forces visqueuses. Inversement, la matrice rocheuse chargée négativement tend, sous l'effet du champ extérieur, à se déplacer vers le pôle positif. Lorsque le fluide se déplace, on parle d'électroosmose, lorsque le solide se déplace on parle d'électrophorèse (Dukhin et Derjaguin, 1974) p 7.

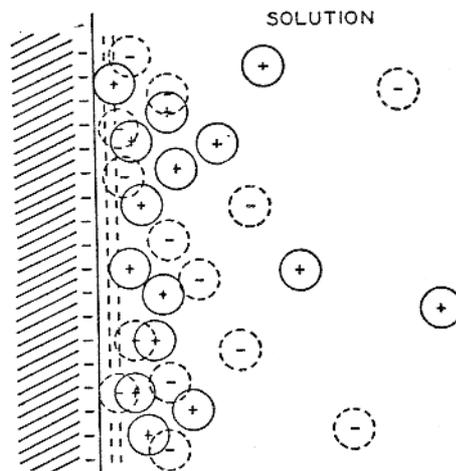


Figure 10: Représentation schématique de double couche électrique pour une surface de minéral chargée négativement, d'après Grahame (1947).

Comme nous allons le voir pour l'électrofiltration, la valeur un potentiel zêta peut être reliée au coefficient de couplage C_s ; dans le cas de l'électrophorèse il est possible de relier la vitesse de migration des particules solides au potentiel zêta. Ainsi les phénomènes électrocinétiques fournissent une information sur le potentiel électrique au voisinage de l'interface eau-roche. Les phénomènes électrocinétiques peuvent donc être perçus comme des outils d'investigation des propriétés de l'interface. Dukhin et Derjaguin (1974) notent que deux écoles existent : (1) la première qui a pour principal objet d'étude les propriétés de l'interface, ses dépendances vis à vis de la chimie de la phase solide et la chimie de l'électrolyte, utilisant les phénomènes électrocinétiques uniquement comme un outil d'investigation, et (2) la seconde dont le but principal est l'élaboration et la vérification de théories des phénomènes électrocinétiques et de méthodes expérimentales, permettant d'établir des corrélations entre la structure de l'interface et les phénomènes électrocinétiques. Aujourd'hui encore une telle division persiste : la géochimie, s'affiliant à la première école, la physique des roches se rattachant à la seconde.

2.7.1. Hypothèses générales

Les modèles qui sont présentés ci-après reposent tous sur quatre hypothèses importantes (Dukhin et Derjaguin, 1974) :

- (1) l'épaisseur de la couche diffuse d_e est petite devant la taille des pores
- (2) les couches moléculaires les plus proches de la surface des pores restent fixes pendant l'écoulement du fluide saturant les pores. Il existe un plan de cisaillement, localisé à la distance d_m de la surface. L'écoulement du fluide de la couche diffuse est laminaire.
- (3) La matrice rocheuse est considérée comme un isolant électrique, et le fluide saturant les pores est un électrolyte conducteur.
- (4) La différence de potentiel d'électrofiltration est simplement superposée à la différence de potentiel interne à la couche diffuse. C'est-à-dire que le champ électrique d'électrofiltration ne déforme pas la couche diffuse, ne perturbe pas la structure d'équilibre de la couche diffuse, malgré l'existence d'un mouvement continu des charges de la couche diffuse le long de la surface. Les interactions entre les particules de la couche diffuse sont si importantes que l'équilibre est aussitôt rétabli.

2.7.2. Modèle d'Helmholtz-Smoluchowski.

Quand une différence de pression est imposée aux extrémités de l'échantillon, elle entraîne un écoulement laminaire du fluide saturant les pores. Cet écoulement drague avec lui les ions de la couche diffuse, tel qu'un courant électrique de convection permanent des ions de la couche diffuse apparaît le long de la surface du pore. Comme ce courant électrique de convection apparaît sous l'effet de l'écoulement du fluide, il est appelé courant d'électrofiltration. Le transport des ions par ce courant de convection s'accompagne de l'accumulation de charges électriques de signe opposé aux extrémités de l'échantillon, et a pour conséquence l'apparition d'une différence de potentiel. Le champ électrique généré par l'accumulation des charges aux extrémités, entraîne l'apparition d'un courant de conduction des ions dirigé dans le sens opposé au courant de convection, conformément au principe de Lenz. Comme ce courant de conduction augmente lorsque les charges s'accumulent aux extrémités, juste après l'application de la différence de pression, le courant électrique accompagnant la migration des ions dans le champ électrique de convection, atteint une valeur égale à celle du courant électrique de convection. L'augmentation du nombre de charges aux extrémités cesse. Un état stationnaire est établi, et la valeur de la différence de potentiel entre les extrémités de l'échantillon est appelé potentiel d'électrofiltration (Dukhin et Derjaguin, 1974, p 68).

Pour obtenir l'expression de potentiel d'électrofiltration il faut donc connaître l'expression du courant de conduction et l'expression du courant de convection, et écrire l'égalité entre ces deux courants. Dukhin et Derjaguin (1974) font le calcul dans le cas d'un pore cylindrique de rayon a .

L'expression du coefficient de couplage C_{HS} obtenu avec le modèle d'Helmholtz-Smoluchowski est :

$$C_{HS} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\sigma_f} \quad (1.3)$$

avec ε la permittivité de l'électrolyte, ζ le potentiel zêta, η la viscosité de l'électrolyte, et σ_f la conductivité électrique de l'électrolyte. Dukhin et Derjaguin (1974) soulignent que le modèle initial de Helmholtz était établi pour un seul capillaire, et que le potentiel figurant dans l'équation était le potentiel ϕ_d , et non le potentiel zêta. Smoluchowski a généralisé l'expression à un milieu poreux possédant des pores de différentes formes et tailles.

Nous remarquons que dans l'expression (2.3) le potentiel d'électrofiltration est indépendant de la taille de l'échantillon.

2.7.3. Effets de la conductivité de surface

Dukhin et Derjaguin (1974) rapportent que Smoluchowski fut le premier à souligner que les ions de la double couche participent à un accroissement de la conductivité électrique de l'échantillon. En effet la concentration des ions au voisinage de la surface est plus importante que dans l'électrolyte loin de la surface du pore, et comme une partie de ces ions est mobile, cette dernière contribue à la conductivité électrique. Cette contribution est appelée conductivité de surface. Pour Smoluchowski les ions de la double couche sont uniquement mobiles au delà du plan de cisaillement, si bien que le potentiel zêta qui apparaît dans l'équation (2.3), prend en compte la participation de la conductivité de surface. La conductivité de surface modifie donc la valeur apparente du potentiel zêta si les ions de la couche diffuse, compris entre le plan de cisaillement et la surface du minéral, participent à la conductivité électrique de la roche.

Il est délicat de trouver une définition rigoureuse de la conductivité de surface. En première approximation la conductivité électrique d'une roche formée de minéraux isolant est déterminée par la conductivité électrique de l'électrolyte saturant l'espace poreux. Au premier ordre on peut chercher une relation linéaire entre la conductivité de la roche σ_r et la conductivité de l'électrolyte σ_f , et dans ce cas la conductivité de surface σ_s représente le résidu :

$$\sigma_r = \frac{1}{F} \sigma_f + \sigma_s \quad (1.4)$$

On écrit généralement le coefficient de proportionnalité sous la forme $1/F$ pour suivre la notation introduite par Archie (1942)¹, F étant appelé facteur de formation. Je ne connais pas de définition plus précise de la conductivité de surface. Ensuite de nombreuses études théoriques ont essayé de modéliser la conductivité de surface (Bussian, 1983, Glover *et coll.*, 1994, Johnson *et coll.*, 1986, Revil *et coll.*, 1998, Revil et Glover, 1997), mais il apparaît que les valeurs obtenues sont dépendantes du modèle (Bernard, 1999). Quel modèle retenir ? De plus ces modèles sont onéreux en paramètres difficilement mesurables, et ont un pouvoir prévisionnel limité. Par exemple (1) Johnson *et coll.* (1986) définissent des paramètres micro structuraux différents pour les ions participant au transport électrique se trouvant au voisinage de la surface des pores et ceux se trouvant dans l'électrolyte non perturbé par la double couche ; (2) Revil et Glover (1997) discutent de la conductivité de surface en considérant que seuls les ions de la couche diffuse participent au transport électrique, alors que dans (Revil *et coll.*, 1998), les auteurs considèrent cette fois que les ions de la couche diffuse représentent une partie négligeable du transport électrique, et définissent des mobilités

¹Archie (1942) ne fut pas le premier à chercher une relation de la sorte ; Dukhin et Derjaguin (1974) rapportent que Briggs (1928) procéda de même.

ioniques dans la double couche différentes des mobilités ioniques dans l'électrolyte non perturbé par la double couche. Comme le but du présent travail n'est pas de comparer les différents modèles de conductivité de surface, je ne discuterai pas davantage ces modèles.

Notons que leur pouvoir prévisionnel est limité, et que de nombreux paramètres doivent d'être calibrés pour chaque roche. Pratiquement pour exploiter ces modèles il faut mesurer la conductivité de la roche en fonction de la conductivité du fluide saturant l'espace poreux. Les paramètres des modèles sont alors optimisés afin de satisfaire les données expérimentales. Or, lorsque l'on dispose expérimentalement de la relation entre la conductivité de la roche et la conductivité du fluide, l'intérêt des modèles présentés précédemment est limité. Il est alors possible d'utiliser la méthode empirique proposée par Briggs (1928), et qui a été employée dans les études de Ishido et Mizutani (1981), Jouniaux *et coll.* (2000), Lorne *et coll.* (1999 a), pour tenir compte des effets de la conductivité de surface sur le coefficient de couplage d'électrofiltration. A partir du comportement asymptotique de la conductivité de la roche pour les fortes valeurs de la conductivité du fluide, nous déterminons le facteur de formation F (figure 11). On définit alors une conductivité effective de fluide par

$$\sigma_{eff} = F\sigma_r \quad (1.5)$$

Si la conductivité de surface est négligeable, la conductivité effective σ_{eff} est égale à la conductivité du fluide, sinon elle lui est supérieure (figure 11). Le coefficient de couplage tenant compte de la conductivité de surface est défini par :

$$C_s = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\sigma_{eff}} \quad (1.6)$$

Si la conductivité de surface est négligeable, le coefficient de couplage défini par la relation (2.6) est égal au coefficient d'Helmholtz-Smoluchowski défini par la relation (2.3).

La figure 12 illustre l'effet de la conductivité de surface sur la valeur du potentiel zêta déduite soit à partir de la relation de Helmholtz-Smoluchowski (équation (2.3)) soit à partir de la relation (2.6), pour des milieux poreux (membranes de colloïdes formées de la même matière pour les courbes de 2 à 7) présentant différents diamètres de pores. Pour les fortes concentrations (fortes conductivités de l'électrolyte saturant les pores) les deux modèles donnent les mêmes valeurs pour le potentiel de surface. Les potentiels zêta obtenus avec la relation de Helmholtz-Smoluchowski présentent un comportement différent suivant la taille des pores : pour les pores les plus grands (courbes 6 et 7) le potentiel zêta augmente (en valeur absolue) de manière monotone pour des conductivités de fluide décroissantes ; pour les tailles de pores inférieures les potentiels zêta présentent un maximum pour une conductivité de fluide qui augmente lorsque la taille des pores diminue. Lorsque la conductivité de surface est prise en compte en utilisant la relation (2.6) les potentiels zêta déduits augmentent tous de manière monotone pour des conductivités de fluide décroissantes, quelque soit la taille des

pores. De plus la courbe obtenue est indépendante de la taille des pores (Dukhin et Derjaguin, 1974).

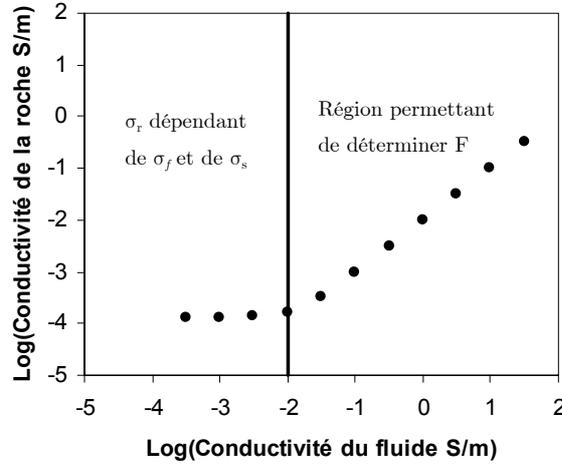


Figure 11: Evolution de σ_r la conductivité électrique d'une roche en fonction de σ_f la conductivité électrique du fluide saturant son espace poreux ; pour les fortes valeurs de σ_f la linéarité entre σ_r et σ_f permet de déterminer F le facteur de formation de la roche. Pour les faibles valeurs de σ_f , σ_r dépend de σ_f et de σ_s la conductivité de surface. On définit alors σ_{eff} la conductivité effective du fluide pour tenir compte de la conductivité de surface de la roche.

2.7.4. Effets de la saturation partielle

Seule l'étude de Revil *et coll.* (1999 b) propose un modèle évaluant les effets de la saturation partielle sur le coefficient de couplage d'électrofiltration. Revil *et coll.* (1999 b) notent que deux effets doivent être pris en compte lorsque des bulles de gaz sont présentes dans le réseau poreux : (1) les bulles de gaz possèdent un déficit de charges électriques sur leur surface extérieure qui fait apparaître un potentiel de surface négatif à la surface de la bulle ; (2) les bulles de gaz se comportent comme des isolants. Le premier point est relativement mal connu et n'est pas pris en compte dans la modélisation de Revil *et coll.* (1999 b).

Revil *et coll.* (1999 b) prennent en compte le deuxième point en utilisant les relations empiriques de Waxman et Smits (1968):

$$\begin{cases} F \rightarrow F/S_w^n \\ \sigma_s \rightarrow \sigma_s/S_w \end{cases} \quad (1.7)$$

Après quelques manipulations algébriques, Revil *et coll.* (1999 b) obtiennent dans le domaines des hautes salinités (conductivité de surface négligeable devant la conductivité de l'électrolyte), pour $n=m=2$:

$$\frac{C}{C_{HS}} = 1 / S_e^2 \left(1 + 2 \left(\frac{F}{S_e^2} - 1 \right) \frac{\sigma_r / \sigma_f}{S_e} \right) \quad (1.8)$$

Dans cette dernière expression la saturation est la saturation effective définie par :

$$S_e \equiv \begin{cases} \frac{S_w - S_{w0}}{1 - S_{w0}} & \text{si } S_w \geq S_{w0} \\ 0 & \text{si } S_w < S_{w0} \end{cases} \quad (1.9)$$

La figure 13 montre l'évolution du coefficient de couplage normalisé par le coefficient de couplage d'Helmholtz-Smoluschowski en fonction de la saturation en eau du réseau poreux, dans le domaine des hautes salinités. Le coefficient de couplage augmente lorsque la saturation en eau diminue de 1 jusqu'à une valeur caractéristique dépendant de $\xi = \sigma_r / \sigma_f$.

Pour des saturations inférieures à cette valeur caractéristique, le coefficient de couplage diminue lorsque la saturation diminue jusqu'à ce que la valeur de la saturation irréductible soit atteinte. Pour des saturations inférieures à la saturation irréductible, l'eau ne s'écoule plus dans le réseau poreux, et les phénomènes d'électrofiltration ne peuvent plus être mesurés (Revil *et coll.*, 1999 b)

Notons que le coefficient de couplage normalisé augmente lorsque la saturation en eau diminue de 1 jusqu'à une valeur caractéristique dépendant de ξ , et que cette augmentation est d'autant plus importante que ξ est petit, c'est-à-dire lorsque la conductivité électrique du fluide augmente. Or d'après la relation (1.3), plus la conductivité électrique du fluide est grande et plus le coefficient de couplage C_{HS} diminue. Donc le coefficient de couplage en saturation partielle n'aura pas nécessairement une grande valeur absolue. Nous discuterons ce point et le modèle de Revil *et coll.* (1999 b) plus en détails au chapitre 5.

Revil *et coll.* (1999 b) n'ont pas pu opérer de comparaison directe de leur modèle avec des données expérimentales puisque au moment de la rédaction de leur article, aucune donnée expérimentale fournissant l'évolution du coefficient de couplage en fonction de la saturation n'était disponible

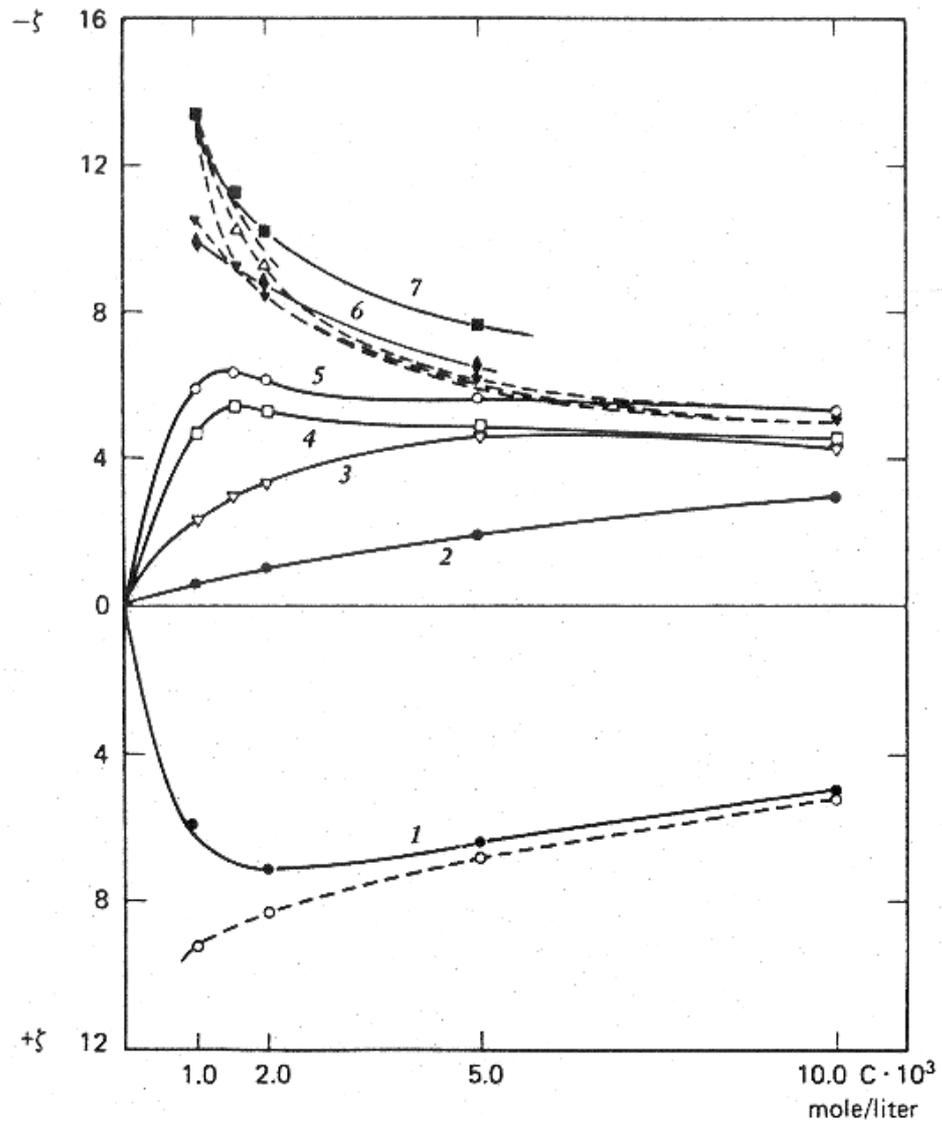


Figure 12: Dépendance du potentiel zêta de membranes colloïdale de différents rayons en fonction de la concentration de l'électrolyte. Les lignes continues sont obtenues avec la relation de Helmholtz-Smoluchowski, et les lignes brisées représentent les valeurs corrigées des effets de la conductivité de surface en utilisant le modèle de (Briggs, 1928); courbe 1, $r=280 \times 10^{-10}$ m; 2, $r=40 \times 10^{-10}$ m; 3, $r=90 \times 10^{-10}$ m; 4, $r=140 \times 10^{-10}$ m; 5, $r=250 \times 10^{-10}$ m; 6, $r=980 \times 10^{-10}$ m; 7, $r=2570 \times 10^{-10}$ m; d'après Dukhin et Derjaguin (1974).

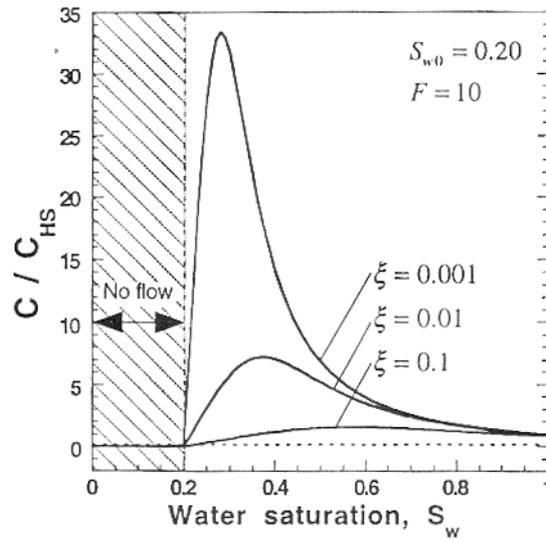


Figure 13: Evolution du coefficient de couplage normalisé par le coefficient de couplage d'Helmholtz-Smoluchowski en fonction de la saturation en eau du réseau poreux, dans le domaine des hautes salinités, prévue par le modèle de Revil *et coll.* (1999 b)²

2.8. Conclusion

De nombreuses études expérimentales ont été menées sur les propriétés d'électrofiltration des roches ; néanmoins les relations entre les potentiels d'électrofiltration et des paramètres physiques (température), et pétrophysiques (perméabilité, état de saturation) demandent à être précisées. La modélisation des phénomènes d'électrofiltration repose sur le formalisme et les hypothèses générales (paragraphe 2.7.1) dégagées dès les travaux de Smoluchowski. Pour des roches saturées avec des fluides naturels les hypothèses (1) et (3) sont toujours vérifiées. Les hypothèses (2) et (4) sont beaucoup plus contraignantes.

L'hypothèse (2) suppose que l'écoulement doit être laminaire dans la couche diffuse. Lorsque l'écoulement est laminaire dans l'espace poreux, la loi de Darcy s'applique. David (1991) rapporte que dans les milieux poreux hétérogènes tels que les roches, la limite entre écoulement inertiel (écoulement pour lequel les forces inertielles ne sont plus négligeables devant les forces de viscosité) et écoulement laminaire est mal contrainte. Les nombres de Reynolds, exprimant le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité, sont difficilement estimables dans les milieux poreux hétérogènes, et leur valeur critique traduisant la limite entre les deux types d'écoulement présente une large gamme de variabilité, entre 0.1

² La figure 13 directement tirée de l'article Revil *et coll.* (1999b) présente une erreur. Les valeurs de ξ pour lesquelles l'équation (1.8) est tracée sont 10 plus petites que celles indiquées.

et 75. David (1991) note que les effets inertiels apparaîtront à des vitesses d'autant plus petites que la viscosité cinématique du fluide est plus petite. Dans la partie expérimentale, je vérifierai que la loi de Darcy s'applique. Naturellement cette vérification macroscopique nous renseigne peu sur les conditions d'écoulement dans la double couche, mais comme la viscosité dans la double couche est très certainement plus élevée que dans l'espace poreux loin de l'interface (cf. paragraphe 3.2.1), je ferai l'hypothèse que si la loi de Darcy est vérifiée alors la condition (2) est remplie.

L'hypothèse (4) suppose que l'intensité du champ électrique d'électrofiltration est suffisamment faible pour ne pas déformer la couche diffuse. Lorsque les valeurs du potentiel de surface restent inférieurs à 50 mV, les phénomènes de polarisation de l'interface peuvent être négligés (Dukhin et Derjaguin, 1974). Le lecteur peut se rapporter à Dukhin et Derjaguin (1974) qui traitent longuement le sujet.

Notons que l'étude en fréquence du coefficient de couplage n'a pas été abordée dans ce chapitre, par souci de concision ; la modélisation du coefficient de couplage en fonction de la fréquence a récemment progressée (Pride, 1994, Pride et Morgan, 1991), et des mesures ont été effectuées (Pengra *et coll.*, 1999).

Suite à cet état d'avancement des recherches sur les potentiels d'électrofiltration, de nombreux points nécessitent d'être approfondis. Comme dans de nombreux contextes géologiques les circulations de fluides sont diphasiques, le réseau poreux des roches n'étant pas totalement saturé par une phase liquide, je me suis efforcé d'étudier d'un point de vue expérimental les phénomènes d'électrofiltration en condition diphasique. Les résultats expérimentaux sont présentés au chapitre 5.

2.9. Références

- Antraygues, P. et M. Aubert. (1993) Self potential generated by two phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological application. *Journal of Geophysical Research* **98**(B12), 22273-22281.
- Archie, G. E. (1942) The electrical resistivity Log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Transactions AIME* **146**, 54-62.
- Bernard, M. L. (1999) Etude expérimentale des propriétés physiques des roches pyroclastiques de la Montagne Pelée, Université Paris 7.
- Briggs, D. K. (1928) *J. Phys. Chem.* **32**, 641.
- Bussian, A. E. (1983) Electrical conductance in a porous medium. *Geophysics* **48**(9), 1258-1268.
- David, C. (1991) La perméabilité et la conductivité électrique des roches dans la croûte: expériences en laboratoire et modèles théoriques., Université Louis Pasteur.
- Dukhin, S. S. et B. V. Derjaguin. (1974) Electrokinetic Phenomena. In *Surface and Colloid Science*, Vol. vol. 7 (ed. E. Matijevic). John Wiley.
- Glover, P. W. J., P. G. Meredith, P. R. Sammonds, et S. A. F. Murrell. (1994) Ionic surface electrical conductivity in sandstone. *Journal of Geophysical Research* **99**(11), 21635-21650.
- Grahame, D. C. (1947) The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical review* **41**, 441-501.
- Ishido, T. et H. Mizutani. (1981) Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research* **86**, 1763-1775.
- Jiang, Y. G., F. K. Shan, H. M. Jin, L. W. Zhou, et P. Sheng. (1998) A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration. *Geophysical Research Letters* **25**, 1581-1584.
- Johnson, D. L., J. Koplík, et L. M. Schwartz. (1986) New pore-size parameter characterizing transport in porous media. *Physical Review Letter* **57**, 2564-2567.
- Jouniaux, L., M. L. Bernard, M. Zamora, et J. P. Pozzi. (2000) Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée. *Journal of Geophysical Research* **105**(B4), 8391-8401.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 a) Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research* **104**, 17857-17877.
- Massenet, F. et V. N. Pham. (1985) Experimental and theoretical basis of self-potential phenomena in volcanic areas with reference to results obtained on Mount Etna. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 415-429.
- Morgan, F. D., E. R. Williams, et T. R. Madden. (1989) Streaming potential properties of westerly granite with applications. *Journal of Geophysical Research* **94**, 12449-12461.
- Pengra, D. B., S. Xi Li, et P. Wong. (1999) Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics. *Journal of Geophysical Research* **104**(B12), 29485-29508.
- Pride, S. (1994) Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media. *Physical Review* **50**(B), 15678-15696.
- Pride, S. et F. D. Morgan. (1991) Electrokinetic dissipation induced by seismic waves. *Geophysics* **56**(7), 914-925.
- Revil, A., I. L. M. Cathles, S. Losh, et J. A. Nunn. (1998) Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications. *Journal of Geophysical Research* **103**(B10), 23925-23936.
- Revil, A. et P. W. J. Glover. (1997) Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review* **55**(B), 1757-1773.
- Revil, A., H. Schwaeger, I. L. M. Cathles, et P. D. Manhardt. (1999 b) Streaming potential in porous media 2- Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research* **104**(B9), 20033-20048.
- Sigg, L., P. Behra, et W. Stumm. (2000) *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod.
- Sprunt, E. S., T. B. Mercer, et N. F. Djabbarah. (1994) Streaming potential from multiphase flow. *Geophysics* **59**, 707-711.
- Waxman, M. H. et L. J. M. Smits. (1968) Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Transactions AIME* **243**, 107-122.

3. Description de l'interface eau-roche

3.1. Introduction

La surface des minéraux est le siège d'un grand nombre de réactions : adsorption, échange d'ions, réactions d'oxydo-réduction, précipitation, dissolution, formation de solutions solides, hydrolyse, et polymérisation. Nous allons porter notre attention sur les réactions qui contrôlent les propriétés électriques de l'interface eau-minéral, c'est-à-dire l'adsorption et l'échange d'ions. L'adsorption du soluté i n'a de sens que d'un point de vue macroscopique et est définie comme l'excès relatif du soluté i à l'interface eau-minéral (Davis et Kent, 1990). La densité d'adsorption du soluté i est définie par :

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A_s} \quad (3.1)$$

avec n_i le nombre de moles du soluté i en excès à la surface du minéral par unité de masse du minéral, et A_s la surface spécifique de la phase minérale. Cette définition suppose que le soluté i ne pénètre pas la structure du minéral, et exclut les arrangements en trois dimensions, c'est-à-dire les précipités.

Les études des propriétés des phases au voisinage de surfaces ont démontré que la surface perturbe les phases adjacentes jusqu'à une certaine profondeur, c'est-à-dire que la surface possède une certaine épaisseur, mais qui reste mal définie (Parks, 1990). Pour définir une densité d'adsorption rigoureusement il faut donc choisir entre prendre ou ne pas prendre en compte l'épaisseur de la surface. La définition thermodynamique adoptée par Gibbs est celle d'un plan mathématique sans épaisseur, avec des propriétés au voisinage du plan définies par l'excès positif ou négatif par rapport aux propriétés des phases adjacentes loin du plan. L'interface possède, comme les phases adjacentes, des propriétés thermodynamiques. De plus à la surface de l'interface est associée une énergie libre de surface, équivalente à une énergie libre de formation positive. En effet une bulle de savon, par exemple, adopte spontanément une forme sphérique, et si l'on veut augmenter sa surface il nous faut apporter un travail. Cette énergie libre de surface γ est définie comme la variation élémentaire de l'enthalpie libre G engendrée par une variation élémentaire de la surface A de l'interface :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T,n} \quad (3.2)$$

avec P la pression, T la température, n la composition, toutes trois gardées constantes. Ainsi l'excès d'énergie libre associé à la formation de i interfaces de surface A_i est $\sum \gamma_i A_i$.

L'adsorption se traduit par une modification de la composition au voisinage de la surface. En faisant varier la composition au voisinage de la surface dans l'expression de l'enthalpie libre de la surface à température et pression constantes, on obtient une relation entre l'énergie libre de surface et la densité d'adsorption des i espèces chimiques présentes à l'interface. Cette variation est donnée par l'équation de Gibbs (Parks, 1990):

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.3)$$

avec μ_i le potentiel chimique de l'espèce i . Ainsi une diminution de l'énergie libre de surface accompagne toute adsorption positive à l'interface.

Si les principes de la thermodynamique nous permettent de comprendre l'évolution d'un système composé de plusieurs espèces chimiques et comportant plusieurs interfaces, il reste à donner une définition thermodynamique et à mesurer n_i et A_s pour comprendre les phénomènes d'adsorption. Cette étude a commencé au début du siècle avec des approches empiriques telles que le tracé d'isothermes de Langmuir (Adamson, 1990, Davis et Kent, 1990). Ces approches se sont avérées non satisfaisantes dans le cadre des interactions entre roches et soluté. Aujourd'hui les phénomènes d'adsorption sont décrits par des réactions chimiques, dans le cadre de la théorie de la complexation de surface (Davis *et coll.*, 1978, Stumm *et coll.*, 1970). Les espèces dissoutes réagissent avec une surface sur des sites de réactions précis, et qui peuvent présenter une affinité plus ou moins importante pour certaines espèces chimiques. Il apparaît naturellement que la compréhension et la description de ces réactions doivent être couplées à l'étude de la spéciation ionique des éléments en solution (Parks, 1990). L'approche moléculaire adoptée pour modéliser les phénomènes d'adsorption doit naturellement intégrer les principes généraux de la physique et de la chimie ; ils intègrent aussi des hypothèses moléculaires, souhaitant décrire les mécanismes d'adsorption, fondés sur une approche théorique, théorie de la coordination par exemple, et sur une approche empirique. Or cette dernière fait souvent appel à des expériences mesurant des grandeurs macroscopiques, expériences de titration par exemple, les informations au niveau microscopique restant difficilement accessibles, si bien que les modèles développés sont souvent insensibles aux mécanismes et à la spéciation moléculaire (Sposito, 1990). Différents modèles, faisant appel à des mécanismes de réaction divers, donnent une bonne quantification des résultats expérimentaux. De plus, si aujourd'hui une bonne quantification des résultats est obtenue pour des réactions adsorption ayant lieu à la surface de minéraux synthétiques, ou sur des minéraux isolés, la description des propriétés pour un milieu naturel est beaucoup plus complexe. Quels sont les sites de réactions pour une roche ? Quelles sont les propriétés de la double couche électrique pour un assemblage de minéraux, ou un minéral recouvert par

une phase minérale ou amorphe secondaire ? Davis et Kent (1990) notaient qu'une expertise réaliste de ces problèmes donne une vue pessimiste de l'avenir de la modélisation des phénomènes de complexation de surface dans un contexte géochimique.

Dans le paragraphe suivant j'adopterai une approche phénoménologique des réactions d'adsorptions qui ont lieu à l'interface eau-minéral ; les grandeurs thermodynamiques qui seront utilisées ne seront pas définies rigoureusement, le lecteur pourra se référer à des ouvrages de thermo-chimie, par exemple (Sigg *et coll.*, 2000, Sposito, 1989, Sposito, 1994). Je m'intéresserai à l'origine des charges électriques de surface, aux différents mécanismes de réactions entre les ions de la solution et la surface des minéraux. Dans le paragraphe 3.3 je présenterai le recensement des sites de réactions pour différentes familles de minéraux. Je ferai ensuite une brève revue des modèles de la double couche électrique, le lecteur en trouvera une discussion très détaillée dans l'article Davis et Kent (1990).

3.2. Description électrique de l'interface

3.2.1. Origine des charges

A la surface d'un minéral, l'environnement d'un atome est différent de celui qu'il aurait s'il était au sein du minéral, le nombre de liaisons chimiques avec ses voisins n'est pas identique. Les atomes à la surface du minéral possèdent des électrons désappareillés propices à la formation de nouvelles liaisons chimiques. Dans le cas des roches, la surface des minéraux présente des sites qui vont réagir avec les ions et les molécules de la solution saturant les pores. Si l'on immerge un minéral dans une solution aqueuse, le pH de la solution change et se stabilise à une valeur appelée pH critique, notée pH_c . Pour un pH initial de la solution inférieur au pH_c , la surface du minéral semble fournir des ions OH^- (ou accepter des ions H^+), et pour un pH initial supérieur au pH_c la surface du minéral semble fournir des ions H^+ (ou accepter des ions OH^-). En 1942, Gaudin et Rizo-Patron sont les premiers à justifier ce phénomène par la dissociation des molécules d'eau à la surface du minéral (Parks, 1990), expliquant que pour la surface du quartz les ions H^+ ainsi formés réagissent avec les atomes d'oxygène, et les ions OH^- avec les atomes de silicium. Parks (1990) rapporte aussi le résultat de nombreuses expériences qui ont étudié l'adsorption des molécules d'eau à la surface du quartz, montrant ainsi la formation de nombreuses couches de molécules d'eau liées à la surface (figure 14).

Lorsque un minéral est plongé dans une solution aqueuse, plusieurs couches de molécules d'eau vont s'adsorber à sa surface, et certaines vont se dissocier pour satisfaire la coordination des atomes à la surface du minéral. Il y a hydratation et hydrolyse de la surface,

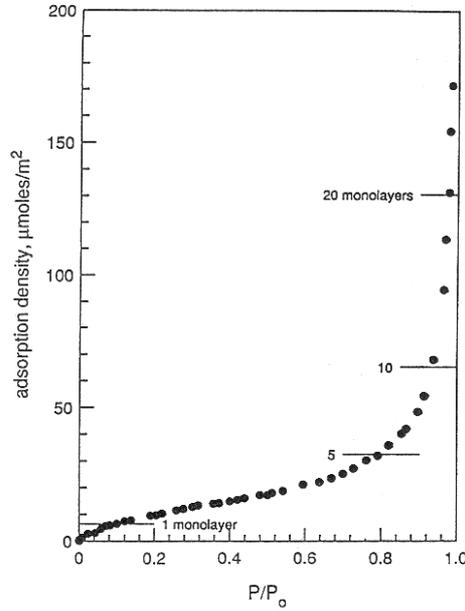


Figure 14: Adsorption de molécules d'eau à la surface du quartz, P est la pression de vapeur d'eau en équilibre avec l'échantillon de quartz, P_0 est la pression à saturation, d'après Parks (1990)

avec la formation d'hydroxydes de surface notés $>SOH$, $>S$ pour surface. L'étude des propriétés diélectriques des molécules d'eau adsorbées montrent que la mobilité des molécules est fortement diminuée, la constante diélectrique de l'eau adsorbée est voisine de celle de la glace pour les trois premières couches de molécules, et augmente rapidement ensuite (Bockris *et coll.*, 1966, Kurosaki, 1954, McCafferty *et coll.*, 1969). La conductivité électrique de l'eau adsorbée est due à une conduction protonique (Fripiat *et coll.*, 1982). Ainsi les hydroxydes de surface sont mobiles, et s'ils diffusent perpendiculairement à la surface, la surface du minéral peut échanger des ions hydroniums et hydroxydes avec la solution, et voir la charge électrique de surface changer avec le pH de la solution (Parks, 1990)(figure 15).

Le changement de la charge surface est interprété par une ionisation des hydroxydes de surface



où $>S$ représente le site à la surface du minéral. On parle aussi de réaction de protonation du site $>S$ (Sverjensky et Sahai, 1996). La densité de charge de surface Σ_H (en C/m^2 , ou C/kg de roche), appelée par abus de langage charge de surface, est définie par :

$$\Sigma_H = e(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) \quad (3.6)$$

avec e la charge élémentaire et Γ_H la densité de sites $>SOH_2^+$ et Γ_{OH} la densité de sites $>SO^-$.

Revenons au pH_c défini précédemment. Pour des pH inférieurs au pH_c , la surface du minéral semble fournir des ions OH^- (ou accepter des ions H^+), et pour un pH initial supérieur au pH_c la surface du minéral semble fournir des ions H^+ (ou accepter des ions OH^-). Donc pour $pH < pH_c$ on a $\Sigma_H > 0$, et pour $pH > pH_c$ on a $\Sigma_H < 0$, c'est-à-dire que pH_c correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle.

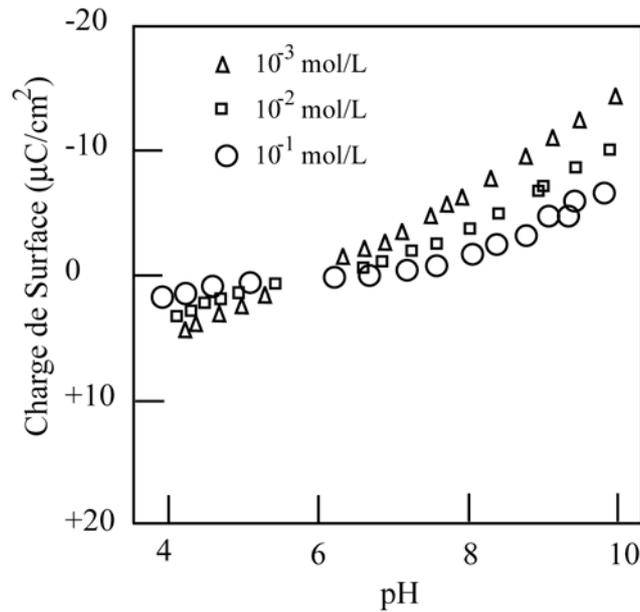


Figure 15: Evolution de la charge électrique de surface du rutile des solutions de KCl (les concentrations en KCl sont indiquées sur la figure) en fonction du pH de la solution, d'après Davis et Kent (1990).

3.2.2. Différents types de charges

La description des réactions de surface et de la charge de surface faite précédemment s'applique par exemple au quartz dans le cas de solutions aqueuses simples ; l'effet d'espèces ioniques autres que H^+ et OH^- n'a pas été discuté. Sarkar *et coll.* (1999) ont étudié récemment l'adsorption de l'ion mercure (II) sur la surface du quartz pour diverses compositions de solutions aqueuses. Je présente certains de leurs résultats qui permettent d'avoir un aperçu des différentes réactions d'adsorption qui peuvent avoir lieu à la surface d'un minéral. La figure 16 présente le pourcentage d'ions mercure (II) qui sont adsorbés à la surface du quartz en fonction du pH et de différentes concentrations de $NaCO_3$.

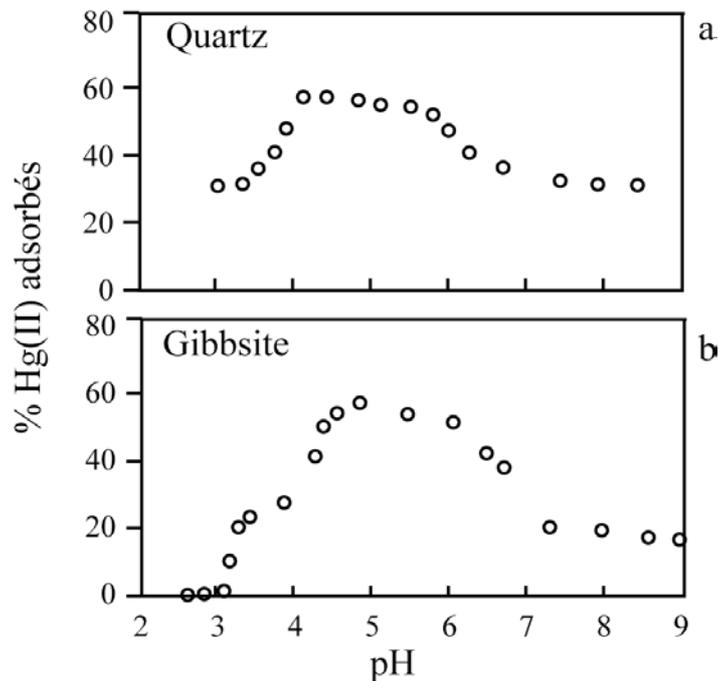


Figure 16: Adsorption de Hg(II) à 0.6 $\mu\text{mol/L}$ par le quartz et par la gibbsite en fonction du pH et de la force ionique contrôlée par NaNO_3 , d'après Sarkar *et coll.* (1999).

La concentration en ions mercure (II) est de 0.6 $\mu\text{mol/L}$, et est très inférieure aux concentrations en ions Na^+ et NO_3^- qui sont de 0.1 mol/L. Pourtant l'ion mercure (II) est très fortement adsorbé par la surface, et l'adsorption semble insensible à la concentration en NaNO_3 . L'adsorption de l'ion mercure (II) dépend du pH de la solution, augmentant jusqu'à une adsorption maximum quand le pH augmente, avant de diminuer jusqu'à une valeur constante d'environ 30% pour les pH élevés. Les expériences sont faites pour des pH supérieurs à 2, pH critique du quartz, donc la surface du quartz est chargée négativement. Les cations sont donc attirés par la surface, pourtant le comportement des ions mercure (II) et des ions Na^+ est très différent.

Kinniburgh *et coll.* (1975) étudient l'adsorption de l'ion calcium Ca^{2+} sur les hydroxydes de fer et d'aluminium. Ils remarquent que l'ion calcium est adsorbé par les hydroxydes pour des pH inférieurs au pH critique des hydroxydes, c'est-à-dire que l'ion calcium chargé positivement s'adsorbe sur une surface chargée positivement.

Une liaison forte semble lier l'ion mercure à la surface de quartz, et le calcium à la surface des hydroxydes de fer et d'aluminium. L'ion sodium quant à lui ne semble pas présenter de liaison forte avec la surface de quartz. Dans le premier cas on dit que l'ion forme un complexe interne sur la surface du minéral, et que l'ion est spécifiquement adsorbé à la surface du minéral. Dans le deuxième cas l'ion forme un complexe externe.

Lorsque l'ion forme un complexe interne, il est directement lié à la surface, il y a formation d'une liaison chimique entre l'ion et la surface, puisque ce type de complexation se produit même si la charge de l'ion et celle de la surface ont le même signe. On parle aussi de chimie-sorption. Dans le cas de la formation de complexes externes, l'ion n'est pas adsorbé spécifiquement, la charge électrique semble être le principal facteur contrôlant le mécanisme d'adsorption. On parle de physi-sorption, il n'y a pas formation de liaison chimique entre l'ion et la surface (Parks, 1990).

Comme des espèces ioniques autres que les ions H^+ et OH^- sont adsorbées à la surface des minéraux, la charge électrique des complexes formés à la surface du minéral, par les espèces chimiques autres que H^+ et OH^- , participe à la densité de charge de surface du minéral. L'équation (3.6) qui définit la charge de surface dans le cas où uniquement les ions H^+ et OH^- sont adsorbés, ne prend pas en compte ni la charge des complexes internes ni la charge des complexes externes. Dans le cas général on définit la charge nette totale Σ_p (C/m^2 , ou C/kg de roche) d'un minéral ou d'une particule dans un sol par :

$$\Sigma_p = \Sigma_0 + \Sigma_H + \Sigma_{IS} + \Sigma_{OS} \quad (3.7)$$

avec Σ_0 la charge structurale permanente, Σ_H la charge nette de protons définie par l'équation (3.6), Σ_{IS} la charge des complexes internes, Σ_{OS} la charge des complexes externes (Sposito, 1989). Σ_0 la charge structurale permanente a pour origine les substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. Tous les minéraux ne présentent pas de charge structurale permanente, cette dernière est importante pour les phyllosilicates présentant des substitutions cationiques : le groupe des argiles. Schématiquement les minéraux argileux présentent des sites tétraédriques où des ions trivalents peuvent se substituer à l'ion silicium, et des sites octaédriques où des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) peuvent se substituer à des ions trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}). Je n'étudierai pas plus la charge structurale permanente, les roches étudiées par la suite ne possédant pas de minéraux argileux. Le lecteur peut consulter Davis et Kent (1990) et Sposito (1989).

Des terminologies supplémentaires existent : la somme algébrique de Σ_0 et Σ_H est appelée charge de surface intrinsèque, montrant que ces deux termes sont peu sensibles à la composition ionique de la solution saturant les pores (Sposito, 1989).

Σ_0 est toujours de signe négatif ou nulle, alors que Σ_H , Σ_{IS} , Σ_{OS} peuvent être positives, négatives ou nulles, de même que Σ_p . Bien que le minéral, ou plus généralement une particule formant un sol possède une charge, une roche ou un sol sont électriquement neutres. Donc Σ_p , lorsqu'elle n'est pas nulle, doit être compensée par une autre charge de surface. Cette dernière est formée par les ions de la solution saturant les pores, qui ne forment pas de complexes avec la surface, mais qui s'en approchent suffisamment près pour former un essaim diffus au voisinage de la surface. Ces ions sont donc adsorbés, mais bougent librement dans la

solution. Ils sont suffisamment près de la surface pour créer une densité de charges de surface contrebalançant Σ_p . Finalement le bilan électrique pour la roche ou pour un sol s'écrit :

$$\Sigma_p + \Sigma_D = 0 \quad (3.8)$$

avec Σ_D la densité de charges diffuses (Sposito, 1989).

3.2.3. Points de charge nulle

Au paragraphe 3.2.1 nous avons défini un pH critique pour lequel Σ_H est nulle. Or nous avons vu au paragraphe 3.2.2 que l'expression de la charge de surface ne se limite pas seulement à Σ_H . En fait, considérant les équations (3.7) et (3.8) il est possible de définir d'autres pH pour lesquels une ou plusieurs composantes de la charge de surface vont s'annuler. Les paragraphes qui suivent passent en revue les différents pH de charge nulle. Ces définitions peuvent paraître rébarbatives, mais évitent des interprétations erronées. Le lecteur peut se reporter à Davis et Kent (1990) et Sposito (1989).

Le pH_{PZC} appelé « point of zero charge », est le pH pour lequel la charge nette totale Σ_p s'annule. Si $\Sigma_p = 0$ alors d'après l'équation (3.8) la charge diffuse s'annule. Dans ces conditions on n'observe pas de phénomènes d'électrofiltration.

Le pH_{PZNPC} appelé « point of zero net proton charge », est le pH pour lequel la charge nette en proton Σ_H s'annule.

Le pH_{PZNC} appelé « point of zero net charge », est le pH pour lequel la charge nette adsorbée, pour les espèces chimiques autres que H^+ et OH^- s'annule, c'est-à-dire $\Sigma_{\text{IS}} + \Sigma_{\text{OS}} + \Sigma_D = 0$. Des ions mobiles sous forme d'une couche diffuse sont présents au PZNC ; l'observation des phénomènes d'électrofiltration est possible.

Souvent la charge nette en protons Σ_H est déterminée par dosage en présence d'un électrolyte indifférent à différentes forces ioniques. On trace les courbes représentant Σ_H en fonction du pH pour les différentes forces ioniques. Si toutes les courbes se croisent pour une même valeur du pH, celle-ci pH_{PZSE} est appelée « point of zero salt effect ». (Sposito, 1989) note qu'à la différence des pH_{ZPC} , pH_{PZNPC} , pH_{PZNC} , le pH_{PZSE} est un point d'invariance de Σ_H , et non une valeur du pH pour laquelle la charge de surface s'annule.

Nous avons vu au premier chapitre qu'il est possible de relier les mesures électrocinétiques à un potentiel électrique localisé au voisinage de la surface, le potentiel zêta. Nous avons vu au paragraphe 3.2.1 que la mobilité des molécules d'eau au voisinage de la surface du minérale était diminuée. Lorsque le fluide dans le réseau poreux s'écoule, un plan de glissement, aussi appelé plan de cisaillement, apparaît entre l'eau adsorbée et l'eau « libre » à cause de la différence de la viscosité entre la phase liée et la phase libre. Le potentiel zêta

est le potentiel électrique au niveau de ce plan de glissement. Lorsque l'on trace le potentiel zêta en fonction du pH de la solution, il existe une valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta s'annule. Ce point est appelé point d'isoélectricité, pH_{IEP} . Pour relier le potentiel zêta à la charge de surface, il faut connaître la localisation du plan de cisaillement, or cette dernière est incertaine. L'hypothèse faite généralement est que le plan de cisaillement est localisé entre les complexes externes et les ions formant l'essaim diffus, ainsi le pH_{IEP} peut être utilisé pour estimer Σ_D (Davis et Kent, 1990).

Sposito (1989) note qu'au pH_{PZC} la relation suivante est vérifiée :

$$\Sigma_H = -(\Sigma_0 + \Sigma_{IS} + \Sigma_{OS}) \quad (3.9)$$

Comme Σ_H décroît avec le pH (voir figure 15), la valeur du pH pour laquelle la relation (3.9) est vérifiée augmente si la charge $\Sigma_{IS} + \Sigma_{OS}$ augmente, et diminue si la charge $\Sigma_{IS} + \Sigma_{OS}$ diminue. Ainsi on peut énoncer que d'une manière générale, la formation de complexes décale la valeur du pH_{PZC} dans la même direction que le changement de la charge nette de complexes. Dans certaines conditions les variations de charge nette de complexes sont faibles, si bien que les variations du pH_{PZC} restent petites, mais mesurables ; certains ont alors défini le pH_{PPZC} , de « pristine point of zero charge ».

Les définitions sont nombreuses, et dans certains cas redondantes. Il faut donc être très prudent sur la dénomination à utiliser. Des abus de langages commis dans certains articles peuvent entraîner des confusions.

Finalement, Parks (1990) résume les différents caractères qui permettent de distinguer les deux types d'adsorption présentés plus haut :

Physi-sorption :

- (1) Les ions sont adsorbés sur une surface de charge opposée ; l'adsorption est faible au point de charge nulle, et très faible quand la charge de l'ion et de la surface sont les mêmes.
- (2) Le pH_{PZNPC} et le pH_{IEP} sont proches
- (3) Le potentiel zêta diminue mais ne change pas de signe lorsque la concentration de l'ion adsorbé augmente.
- (4) Augmenter la force ionique diminue la densité d'adsorption.

Chimie-sorption :

- (1) L'adsorption est insensible à la charge de surface. Les ions peuvent s'adsorber sur une surface de même charge ou de charge nulle.
- (2) Le pH_{PZNPC} et le pH_{IEP} mesurés en présence de d'espèces adsorbées sont différents
- (3) Le potentiel zêta peut changer de signe lorsque la concentration de l'ion adsorbé augmente.

(4) Augmenter la force ionique ou la concentration d'un électrolyte indifférent a peu d'effets sur la densité d'adsorption.

3.3. Sites de réactions et réactions de surface

3.3.1. Sites de réactions

Nous avons vu au paragraphe 3.2.1 que la variation de la charge de surface avec le pH est interprétée par l'adsorption des ions hydroniums et hydroxydes sur des sites de réactions, qui dans le cas du quartz sont soit des atomes d'oxygène soit des atomes de silicium.

Au paragraphe 3.2.2 les résultats des expériences de Sarkar *et coll.* (1999) et Kinniburgh *et coll.* (1975) montrent des affinités très différentes entre les ions et les surfaces, qui ont été interprétées par la distinction des phénomènes de physi-sorption et de chimie-sorption. Au paragraphe 3.2.3 il apparaît que l'évolution de la charge de surface est très différente suivant le type d'adsorption qui lie les ions à la surface.

Au paragraphe 3.2.2 les expériences de Sarkar *et coll.* (1999) et Kinniburgh *et coll.* (1975) sont interprétées par la formation de complexes internes et externes, c'est-à-dire que les ions adsorbés forment un complexe à la surface du minéral, la surface du minéral jouant le rôle de ligand. Essayer de quantifier ces résultats, d'estimer la charge de surface, nécessitent la connaissance de deux grandeurs : la nature des ions en solution, et la nature des ligands à la surface, appelés sites de réaction de surface (surface functional groups). La réussite de la modélisation des réactions de surface, par des modèles de complexation de surface adoptés par la communauté géochimique, repose sur une détermination précise des sites de réactions, car ceux-ci contrôlent la stœchiométrie des réactions – l'évolution des phénomènes d'adsorption avec la nature chimique de l'électrolyte, les propriétés électriques de l'interface – par la formation de complexes de charges électriques différentes, et leur densité contrôle la capacité d'adsorption de la surface.

Les espèces chimiques en solution seront étudiées au chapitre 4.

Ces trente dernières années, de nombreuses expériences de géochimie ont permis de distinguer des grands groupes de sites de réaction suivant la nature minéralogique des surfaces.

3.3.1.1. Oxydes et des aluminosilicates sans charge structurale permanente

Dans le cas des oxydes et des aluminosilicates sans charge structurale permanente ($\Sigma_0 = 0$), les groupes hydroxydes de surface forment les principaux sites de réaction. Nous avons vu au paragraphe 3.2.1 que les molécules d'eau se dissociaient au voisinage de la surface pour former les sites hydroxydes, et contrebalancer la charge des atomes de surface dont la coordinence n'est pas satisfaite. Ainsi pour le quartz il y a formation de sites silanols $>SiOH$, pour les feldspaths de groupes silanols et aluminols $>AlOH$. De manière générale, si le cation métallique de l'oxyde est Me, il y a formation de sites $>MeOH$. Ces sites sont donneurs ou accepteurs de protons ; les sites $>MeOH$ se comportent comme des acides amphotères. A partir de la stéréochimie on peut distinguer plusieurs sites OH pour une même surface. Ainsi (Sposito, 1989) distingue trois sites pour la surface de la goëthite, un site A pour lequel le radical OH est relié à un seul Fe^{3+} , un site B pour lequel le radical OH est relié à deux Fe^{3+} , un site C pour lequel le radical OH est relié à trois Fe^{3+} . Davis et Kent (1990) rapportent des expériences de spectroscopies sur des verres siliceux qui présentent des sites $O_3Si(OH)$, $O_2Si(OH)_2$.

Le site $>MeOH_2^+$ est aussi appelé site de l'acide de Lewis (Lewis acid site), avec le cation métallique identifié comme acide de Lewis.

3.3.1.2. Carbonates

La majorité des études des propriétés de surface des carbonates ont été menées avec des échantillons de calcite. Je présente ici uniquement des résultats concernant la calcite. Des nombreuses études menées depuis le travail de Douglas (1950), deux points importants se distinguent (1) les ions déterminant le potentiel de surface sont les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , (2) des flux d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} résultant des phénomènes de dissolution et de précipitation existent à la surface de la calcite (Davis et Kent, 1990). Ces deux points, applicables aux autres carbonates – par exemple dans le cas de la sidérite il faut considérer les ions Fe^{2+} au lieu des ions Ca^{2+} – font que le comportement de l'interface des carbonates est singulièrement différent de celui des silicates.

En effet d'après le point (1) ce sont les ions formant le cristal qui s'adsorbent et qui déterminent les propriétés électriques de surface. L'étude spectroscopique de la surface de la calcite menée par Stipp et Hochella (1991) a permis d'observer des ions hydratés à la surface. Cependant il est difficile de savoir si ce sont des ions hydratés qui s'adsorbent à la surface, ou bien si ce sont les ions se trouvant à la surface du minéral qui s'hydratent. En résumé il est possible de distinguer deux types de sites, les sites où s'adsorbent les ions Ca^{2+} et les sites où s'adsorbent les ions CO_3^{2-} .

3.3.1.3. Minéraux avec une charge permanente

Les minéraux argileux qui présentent une charge permanente jouent un rôle important pour les phénomènes d'adsorption, car ils sont de petite taille ($<2 \mu\text{m}$) et présentent donc une grande surface de réaction. Ces minéraux présentent une structure en feuillets, et la réactivité des sites varie fortement suivant leur localisation, plan du feuillet ou bien bordure. De plus ils présentent des cavités dans lesquelles se logent des cations échangeables. Un grand nombre de réactions peut avoir lieu au niveau de la surface des minéraux argileux. Je ne présenterai pas davantage les réactions qui peuvent avoir lieu à la surface des minéraux argileux car les échantillons étudiés dans cette thèse ne possèdent pas de minéraux argileux. Le lecteur peut consulter Davis et Kent (1990) et Sposito (1989)

3.3.1.4. Densité des sites de surface

La densité des sites détermine la capacité d'adsorption de la surface. Connaître la densité des sites et la surface spécifique de l'échantillon permet de calculer le nombre total de sites de réaction du minéral, paramètre indispensable si l'on désire quantifier les réactions de surface. Il est reconnu que la surface des minéraux est hétérogène, c'est-à-dire que sa topographie est complexe, et qu'elle possède des impuretés chimiques, qui font que les sites présents à la surface sont énergétiquement différents les uns des autres. Le développement de modèles prenant en compte différents sites nécessite la connaissance, pour chaque type de sites, de leur nombre et de leur distribution. Ces données ne sont jamais disponibles. C'est pourquoi on fait généralement l'hypothèse simplificatrice que tous les sites de réactions sont identiques. La densité totale de sites est généralement définie comme le nombre total d'atomes d'hydrogène échangeables par unité de surface.

Différentes méthodes d'estimation de la densité des sites de surface ont été utilisées. Des estimations théoriques, fondées sur la structure cristallographique, sont généralement utilisées pour des échantillons naturels. Différentes méthodes expérimentales fournissent une estimation de la densité de sites. (1) En faisant l'hypothèse que tous les sites disponibles à la surface sont occupés par des ions hydronium ou hydroxyde, une estimation de la densité peut être obtenue par dosage acido-basique. Cette hypothèse est vérifiée loin du pH_{PZC} c'est-à-dire généralement pour des pH extrêmes. La densité peut être estimée à partir du tracé des isothermes d'adsorption pour différentes espèces chimiques. (2) La densité de sites peut être estimée en dosant divers éléments pouvant être adsorbés par la surface. Cette méthode fournit une valeur de la densité qui varie suivant l'espèce utilisée et qui généralement sous

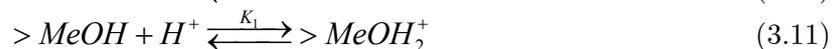
estime le nombre total d'atomes d'hydrogène échangeables. (3) La mesure d'échange d'isotope de l'hydrogène, soit du deutérium soit du tritium. Cette méthode suppose que le dégazage à température ambiante pendant une longue période permet de chasser l'eau physiquement adsorbée à la surface de l'échantillon sans chasser l'eau chimiquement adsorbée, et sans entraîner de changement minéralogique de surface. Davis *et coll.* (1978) et Sahai et Sverjensky (1997 a) pensent que le dosage des échanges isotopiques en utilisant du tritium fournissent les meilleurs valeurs de la densité de sites, et que cette valeur correspond très certainement à une valeur supérieure.

Vu la difficulté pour estimer la densité des sites de réactions et, les variations observées suivant la méthode utilisée, Davis et Kent (1990) proposent que la densité de sites soit fixée à 2.31 sites/nm² pour tous les minéraux et échantillons naturels. L'utilisation d'une valeur fixée permet une comparaison directe de modélisations effectuées sur des milieux différents. Sahai et Sverjensky (1997 a) préfèrent travailler avec différentes valeurs de densité pour différents minéraux, la densité pouvant refléter la structure cristallographique.

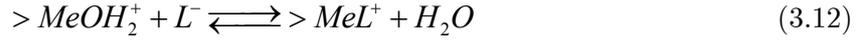
3.3.2. Réactions de surface

Si un site de surface réagit avec un ion, ou une molécule, dissout dans la solution saturant les pores pour former une unité moléculaire simple, un complexe de surface est alors formé, et la réaction de formation est appelée complexation de surface. Le présent paragraphe a pour but de regrouper les différentes écritures des réactions de complexation de surface, avec formations de complexes internes ou externes. Idéalement ces réactions reposent sur des modèles moléculaires développés à partir d'analyses spectrographiques ; pourtant, habituellement les informations proviennent d'expériences macroscopiques regardant l'effet du pH, de la force ionique, l'effet de la composition de l'électrolyte sur les isothermes d'adsorption, si bien qu'il est difficile de dire quelle réaction a réellement lieu. Les réactions qui sont écrites ci-dessous, doivent donc être perçues comme des hypothèses moléculaires, plutôt que comme des modèles (Sposito, 1989).

La protonation de surface peut être représentée par un équilibre entre les espèces $>MeO^-$, $>MeOH$, $>MeOH_2^+$ et H^+ en solution :



Le site $>MeOH_2^+$, appelé site de l'acide de Lewis, est très réactif et permet la formation de complexes internes :

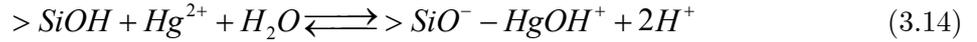


avec L^- un anion de la solution. L'équation est aussi appelée réaction d'échange de ligand. Cette réaction a lieu pour les faibles pH.

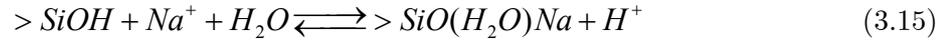
La dissociation du radical hydroxyde du site $> MeOH$ peut s'accompagner de la formation de complexes internes :



ou externes



Les réactions (3.13) et (3.14) étant les réactions de surface proposées par Sarkar *et coll.* (1999) pour expliquer la formation de complexes entre l'ion Hg^{2+} et la surface du quartz. La dernière équation peut être vue comme l'échange d'un proton de la surface avec un proton d'une des molécules d'eau de l'ion Hg^{2+} solvaté. On parle aussi d'hydrolyse du cation solvaté. Remarquons que les notations concernant les complexes externes ne sont pas uniformes, ainsi Davis et Kent (1990) écrivent la formation d'un complexe externe de sodium sur la surface du quartz par :



Avec cette dernière écriture la molécule d'eau entre le site de surface et le cation est explicitée. Certaines notations omettent la molécule d'eau ou le tiré comme dans l'équation (3.15) ce qui rend parfois la lecture difficile.

3.3.2.1. Description thermodynamique

Dans ce paragraphe je considère que la roche est en équilibre avec la solution saturant les pores. La cinétique des réactions telles que les réactions (3.10) à (3.15) sera abordée dans la section 3.6.

Comme les réactions s'effectuent à température et à pression constantes, il est commode de raisonner avec l'enthalpie libre G . L'enthalpie libre d'un système est égale à la somme des enthalpies libres de ses constituants. On définit le potentiel chimique de l'espèce chimique i par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (3.16)$$

avec P la pression, T la température, et n_i le nombre de particules des espèces chimiques autres que l'espèce i gardés constants. L'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.17)$$

Généralement n_i est exprimé en mole par litre, et dans ce cas μ_i est appelé potentiel chimique molaire de l'espèce i . Le potentiel chimique représente une grandeur chimique intrinsèque, qui dépend de la nature chimique de l'espèce étudiée, si bien qu'il est impossible de construire une échelle absolue fournissant la valeur du potentiel chimique. Par convention on choisit donc un état thermodynamique, appelé état standard, dans lequel la valeur du potentiel chimique μ^0 est prise comme valeur de référence. La définition de l'état standard nécessite d'énoncer la température, la pression et d'autres spécificités de la phase dans laquelle se trouve la substance considérée. Classiquement pour l'état standard, la température est fixée à 298.15 K et la pression à 101,3 kPa. Par exemple, pour les espèces ioniques en solution, la définition de l'état standard nécessite en plus les trois conditions suivantes :

- la solution est idéale, c'est-à-dire que les espèces chimiques n'interagissent pas entre elles
- l'électrolyte a une concentration de 1 mol/L
- le potentiel électrique dans la solution est nul.

Lorsqu'une espèce chimique n'est pas dans son état standard, son potentiel chimique μ dévie de sa valeur μ^0 . Ainsi le potentiel chimique d'une espèce ionique de concentration $[i]$ se trouvant dans une solution non idéale, présentant un potentiel électrique ϕ , s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + Z_i F \phi \quad (3.18)$$

avec :

- (1) μ_i^0 le potentiel chimique de l'espèce ionique i dans l'état standard
- (2) a_i l'activité de l'espèce chimique i , qui est reliée à la concentration de l'espèce $[i]$ en solution par le coefficient d'activité γ_i :

$$a_i \equiv \gamma_i [i] \quad (3.19)$$

Le coefficient d'activité a la dimension inverse d'une concentration, et est exprimé généralement en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

(3) Z_i la valence de l'ion i , et F la constante de Faraday qui est égale à 96485 Coulomb/mol.

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation est une correction apportée au potentiel chimique prenant en compte la non-idéalité de la solution. Le troisième terme représente l'énergie nécessaire pour déplacer une mole de l'espèce ionique i prise dans une solution sans potentiel électrique, dans une solution présentant un potentiel électrique ϕ .

Le coefficient d'activité des espèces chimiques en solution tend vers l'unité pour les solutions peu concentrées. L'évolution du coefficient d'activité en fonction de la concentration de la solution est décrit par différentes lois empiriques de la forme (Sposito, 1989):

$$\gamma_i = f(I) \quad (3.20)$$

I, appelée force ionique, est définie par :

$$I \equiv \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 \cdot [i] \quad (3.21)$$

L'expression de la fonction $f(I)$ de l'équation (3.20) dépend de la nature électrique de l'espèce chimique, le lecteur trouvera différentes expressions pour $f(I)$ dans Sposito (1989).

Considérons la réaction chimique suivante :



où les espèces A et B réagissent pour donner les espèces C et D avec les coefficients stœchiométriques ν_A , ν_B , ν_C , ν_D (et inversement). La variation d'enthalpie libre qui accompagne une réaction est définie par :

$$\Delta G_r = \sum_{\text{produits}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{réactifs}} \nu_i \mu_i \quad (3.23)$$

ce qui dans le cas de la réaction (3.22) s'écrit :

$$\Delta G_r = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) \quad (3.24)$$

Supposons que les espèces chimiques de la réaction (3.22) sont des espèces ioniques en solution et qu'un potentiel électrique macroscopique ϕ est imposé à la solution. L'expression du potentiel chimique de chaque espèce de la réaction (3.22) est alors obtenue avec l'équation (3.18).

Lorsque la réaction (3.22) est à l'équilibre, la variation d'enthalpie libre accompagnant cette réaction est nulle, l'on obtient :

$$0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K + F\phi \cdot \Delta Z \quad (3.25)$$

avec (1) $\Delta G_r^0 = \nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - (\nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0)$

(2) $\Delta Z = \nu_C Z_C + \nu_D Z_D - \nu_A Z_A - \nu_B Z_B$

(3) K la constante d'équilibre de la réaction (3.22) définie par :

$$K \equiv \frac{a_C^{\nu_C} \cdot a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \quad (3.26)$$

La constante de réaction est donc une grandeur sans dimension.

Dans les constantes d'équilibre associées aux équations (3.10) à (3.15), apparaissent des activités d'espèces chimiques de surface et d'espèces chimiques en solution. Par exemple pour l'équilibre (3.11), la constante de réaction K_1 s'écrit :

$$K_1 = \frac{a_{>MeOH_2^+}}{a_{>MeOH} \cdot a_{H_{aq}^+}} \quad (3.27)$$

avec $a_{>MeOH_2^+}$, $a_{>MeOH}$ les activités des espèces chimiques de surface et $a_{H_{aq}^+}$ l'activité de l'ion hydronium en solution. Le coefficient d'activité des espèces de surface est supposé être égal à l'unité (Chan *et coll.*, 1975).

Pour un système électrolyte-minéral, ou plus généralement électrolyte-roche, l'ensemble composé des réactions ayant lieu à l'interface eau-roche, telles que celles décrites par les équations (3.10) à (3.15), les constantes de réaction associées à ces réactions, et le nombre total de sites de réaction (paragraphe 3.3.1.4) constituent l'ensemble des paramètres d'un modèle géochimique de l'interface électrolyte-roche. Ce type de modèle est appelé modèle de complexation de surface. Connaissant les constantes d'équilibre, le nombre total de sites de réactions, et l'analyse des ions en solution il est alors possible de calculer la proportion des différentes espèces chimiques se formant à l'interface eau-roche, si le système eau-roche est à l'équilibre thermodynamique.

3.3.2.2. Compétition entre réactions de complexation

La description des réactions d'adsorption qui a été faite s'applique à des systèmes simples. En effet je n'ai présenté que des résultats concernant des systèmes formés généralement d'un seul minéral, et d'électrolytes simples, c'est-à-dire présentant un seul sel. Dans ce paragraphe nous allons revenir à l'étude de Sarkar *et coll.* (1999) qui ont étudié les effets de la composition de l'électrolyte sur l'adsorption de l'ion mercure à la surface du quartz et de la gibbsite.

Les auteurs observent deux types de compétitions :

(1) Une compétition entre deux métaux directement à la surface du minéral; la figure 17 illustre le pourcentage d'ions mercure adsorbés à la surface du quartz et de la gibbsite en présence d'autres ions métalliques en solution soit du nickel, soit du plomb. Le maximum de l'adsorption des ions mercure a lieu pour un pH voisin de 4.5, et est d'environ 60%. En présence de nickel ou bien de plomb en solution, ce maximum diminue. Il apparaît que la

présence de plomb annihile davantage l'adsorption du mercure que le nickel et que la diminution est plus importante pour une surface du quartz que pour une surface de gibbsite. Sarkar *et coll.* (1999) expliquent ces résultats par une compétition entre différentes réactions de complexation de surface ; par exemple pour leurs conditions expérimentales la surface de quartz forme préférentiellement des complexes avec l'ion Pb^{2+} qu'avec l'ion Hg^{2+} , c'est pourquoi en présence d'ions Pb^{2+} seuls 20% des ions Hg^{2+} sont adsorbés au maximum.

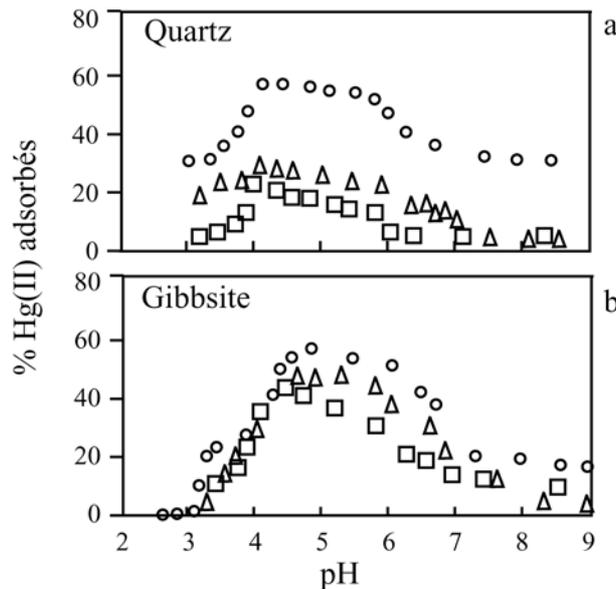


Figure 17: Compétition entre les réactions d'adsorption du mercure, du nickel et du plomb sur une surface de quartz et de gibbsite, d'après Sarkar *et coll.* (1999). Cercles : $NaNO_3$ 0.1 mol/L ; Triangles : $NaNO_3$ 0.1 mol/L + Ni 48×10^{-6} mol/L ; Carrés : $NaNO_3$ 0.1 mol/L + Pb 14×10^{-6} mol/L.

(2) Une compétition entre une réaction de complexation de surface et une réaction de complexation en solution. La figure 18 illustre le pourcentage d'ions mercure adsorbés à la surface du quartz et de la gibbsite en présence soit d'ions chlorure, soit d'ions sulfate en solution (Sarkar *et coll.*, 1999). Le maximum de l'adsorption des ions mercures a lieu pour un pH voisin de 4.5, et est d'environ 60%. En présence d'ions sulfate en solution le maximum est légèrement diminué ; en présence d'ions chlorure, l'adsorption des ions mercure est totalement annihilée pour des pH variant de 3 à 6, et atteint son maximum pour des pH compris entre 8 et 9. Sarkar *et coll.* (1999) expliquent ces résultats par la formation préférentielle d'un complexe entre l'ion mercure et l'ion chlorure pour des pH acides, empêchant le formation de complexes de surface avec l'ion mercure.

Ces expériences montrent qu'avec un électrolyte présentant plusieurs espèces ioniques, les réactions de complexations de surface d'un même ion peuvent avoir des comportements très différents, et sont difficilement quantifiables sans une analyse chimique précise de la solution. Nous reviendrons sur les réactions de complexation en solution au chapitre 4.

3.3.2.3. Cas des carbonates

A température ambiante, les phénomènes de dissolution-précipitation de la calcite sont importants. Dans le cas de systèmes où les échanges de CO_2 gazeux entre la solution et l'atmosphère sont possibles, la pression partielle en CO_2 contrôle la concentration en ions HCO_3^- , Ca^{2+} et CO_3^{2-} , et donc les phénomènes de dissolution-précipitation. Comme les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} déterminent le potentiel de surface, il apparaît naturellement que le potentiel de surface se stabilise lorsque les phénomènes dissolution-précipitation atteignent l'équilibre. Dans ces conditions il est difficile de définir un état d'équilibre (Davis et Kent, 1990) ; Somasundaran et coll. (Somasundaran et Agar, 1967) présentent des potentiels de surface qui évoluent pendant deux mois.

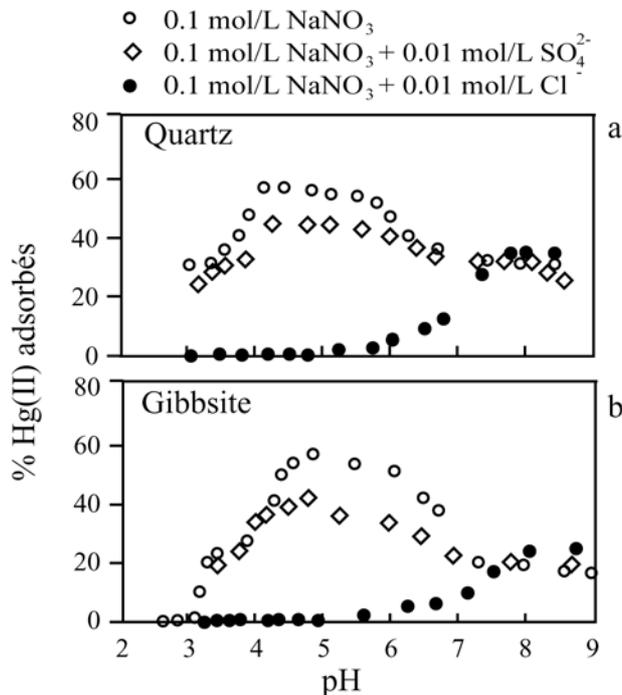


Figure 18: Influence de la présence d'ions chlorure en solution sur les réactions d'adsorption du mercure sur une surface quartz et de gibbsite, d'après Sarkar *et coll.* (1999)

De plus au paragraphe 3.3.1.2 nous avons vu qu'il était difficile de déterminer les sites de réaction, et de faire une distinction entre des réactions d'adsorption d'espèces hydratées, ou hydratation de sites de réaction. Dans ces conditions il est peu envisageable de présenter un modèle des phénomènes d'adsorption à la surface de la calcite, avec des constantes de réaction fiables. Van Cappellen *et coll.* (1993) ont proposé un modèle thermodynamique de la surface de la calcite en considérant l'hydratation des sites de réaction. Van Cappellen *et coll.* (1993) s'attachent à discuter le potentiel de surface en fonction du pH comme pour les oxydes et silicates, alors que de nombreuses études (Foxall *et coll.*, 1979, Thomson et Pownall, 1989, Zachara *et coll.*, 1991, Zachara *et coll.*, 1993) s'accordent à présenter les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} comme les ions déterminant le potentiel de surface. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5.

3.4. Modèles de la double couche électrique

L'équation (3.8) avec l'équation (3.7) prennent en compte l'origine des différents types de charge de surface. De manière générale on parle de double couche électrique en distinguant les charges comme dans l'équation (3.8), c'est-à-dire les charges liées au minéral et les charges diffuses. Dukhin et Derjaguin (1974) rapportent que Freundlich établit une possible connexion entre l'apparition de la double couche et les phénomènes d'adsorption, en considérant que, si les coefficients d'adsorption des ions diffèrent suivant la nature de l'ion, les ions fortement adsorbés devraient être à la surface du minéral, alors que les ions faiblement adsorbés devraient être présents en excès dans la partie liquide de la double couche.

Aujourd'hui les modèles de la double couche électrique reposent sur le principe que la charge électrique à la surface du minéral est une conséquence des réactions d'adsorption qui ont lieu à la surface du minéral. Les modèles présentés dans les paragraphes suivants font l'hypothèse que la surface du minéral peut être considérée localement comme plane, et que l'adsorption des ions se fait suivant divers plans parallèles. Ces modèles permettent de calculer l'évolution de la charge (ou du potentiel) électrique en fonction de l'éloignement de la surface.

Pour tous les modèles, la charge diffuse – partie liquide de la double couche - est estimée par le modèle de Gouy-Chapman présenté au paragraphe 3.4.1. Le calcul de la charge du minéral repose sur des modèles de complexation de surface, c'est-à-dire des réactions entre les ions de la solution et les sites de surfaces (voir paragraphe 3.3.2). Dans la littérature, les modèles sont distingués suivant le niveau de raffinement qu'ils adoptent pour la description des réactions de complexation. Je présente ici les modèles de double couche diffuse et de triple couche.

Les géochimistes qui ont élaboré ces modèles mesuraient les potentiels de surface pour des solutions de compositions chimiques simples et en déduisaient les constantes de réactions pour les réactions de complexation de surface telles que équations (3.10) et (3.11). L'utilisation que je fais de ces modèles, voir chapitres 5, est différente puisque je suppose les constantes des réactions de complexation de surface connues. Je calcule à partir des constantes de réactions déterminées par des études géochimiques, le potentiel de surface. Le potentiel de surface calculé est ensuite comparé au potentiel zêta déduit des expériences d'électrofiltration.

3.4.1. Modèle de la charge diffuse : modèle de Gouy-Chapman

Le modèle de Gouy-Chapman décrit l'évolution du potentiel électrique à l'intérieur de l'essaim d'ions diffus qui se forme au voisinage de la surface du minéral pour contrebalancer la charge Σ_p . Il permet aussi de calculer la charge Σ_p . Les hypothèses du modèle sont les suivantes (Sposito, 1990):

(1) La surface du minéral est plane, et possède une charge de surface Σ_p uniforme, à laquelle est associé le potentiel de surface ϕ_0 .

(2) Les ions de la solution sont complètement dissociés du plan de surface du minéral.

(3) L'eau (le solvant) est considérée comme un milieu liquide continu et uniforme, de permittivité électrique constante ϵ .

(4) Le potentiel électrique ϕ détermine l'énergie potentielle $z.e.\phi$ de l'ion dans le champ électrique, avec z la valence de l'ion et e la charge électrique élémentaire. La probabilité de trouver un ion en un point particulier est proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-ze\phi/kT}$, avec k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

(5) Le potentiel est fonction uniquement de x , l'axe des x étant défini perpendiculairement au plan de la surface du minéral, $x=0$ à la surface. Les conditions aux limites pour le potentiel sont :

$$\begin{cases} \phi(x=0) = \phi_0 \\ \phi(x=\infty) = 0 \text{ comme conséquence de l'électroneutralité} \end{cases} \quad (3.28)$$

La concentration des ions i au voisinage de la surface en fonction de leur concentration dans l'électrolyte –loin de la surface–, est déterminée à partir de l'hypothèse (4) :

$$C_i(x) = C_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e \phi(x)}{kT}\right) \quad (3.29)$$

La densité de charge en tout point est la somme des densités de charge de chaque espèce ionique

$$\rho(x) = \sum_i C_i(x) z_i e \quad (3.30)$$

Pour obtenir l'expression de la densité de charge de surface Σ_D il faut alors résoudre l'équation de Poisson à une dimension avec les conditions (5) (Grahame, 1947). Après calculs, on obtient dans le cas général :

$$\begin{aligned} \Sigma_D &= \int_0^\infty \rho(x) dx \\ \Sigma_D &= \sqrt{2\varepsilon kT \sum_i C_i^\infty (\exp(-z_i e \phi_0 / kT) - 1)} \end{aligned} \quad (3.31)$$

En réinjectant l'expression de Σ_D dans l'équation de Poisson il est alors possible de déterminer l'évolution du potentiel de surface en fonction de la distance x . Le lecteur peut suivre le calcul dans Grahame (1947) pour un électrolyte symétrique de type 1 : 1 ou 2 : 2. Retenons que pour des températures ambiantes et des potentiels de surface $\phi_0 \leq 25mV$ l'expression se simplifie. Le potentiel électrique de surface décroît de façon exponentielle avec la distance x :

$$\phi(x) \approx \phi_0 e^{-\kappa x} \quad (3.32)$$

avec la longueur de Debye défini par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{2e^2 I}} \quad (3.33)$$

Grahame (1947) discute longuement le modèle de Gouy-Chapman, je rapporte ici deux points importants. (1) Dans le cas d'un électrolyte 1 : 1 de concentration unimolaire, la longueur de Debye est de l'ordre du rayon ionique des ions non solvatés. Il apparaît alors difficile de définir un potentiel de couche diffuse dans le cas de solutions concentrées. Le modèle de Gouy-Chapman donnera donc des résultats fiables dans le cas de solutions peu concentrées. (2) l'hypothèse (4) suppose que l'on néglige toutes les formes de travaux autres que le travail électrique ; sont négligés le travail lié au déplacement de molécules polaires du solvant dans une région de fort champ électrique, le travail lié à la déformation ou au dépouillement de l'enveloppe des molécules d'eau entourant l'ion hydraté, et le travail lié au déplacement des ions dans une région à plus fort encombrement.

Après cet examen de l'hypothèse (4) il apparaît légitime de ne pas utiliser le modèle de Gouy-Chapman pour des concentrations élevées. Au paragraphe 3.5 je présente les résultats récents des articles de Sverjensky et Sahai qui relient les constantes des réactions d'adsorption aux propriétés physiques et chimiques du système électrolyte-minéral. La

déformation de l'enveloppe des molécules d'eau entourant l'ion hydraté, ainsi que le déplacement de molécules d'eau dans une région de fort champ électrique sont discutés.

Avant d'entrer dans le détail thermodynamique des processus d'adsorption je présente les modèles de la double couche les plus utilisés.

3.4.2. Modèle de la double couche

Les modèles de double couche intègrent les phénomènes d'adsorption. Alors que le modèle de la couche diffuse de Gouy-Chapman est déterminé uniquement par les interactions électriques, Stern en 1928 propose un modèle d'interface prenant en compte l'adsorption, et la dimension des ions. Stern fait l'hypothèse que le rayon d'action des forces entraînant l'adsorption des ions est de l'ordre du rayon ionique. Ainsi les forces d'adsorption et la taille des ions doivent être uniquement prises en compte pour les ions s'approchant le plus près de la surface du minéral. Le modèle de Stern divise donc l'interface en deux régions, la région interne et la région externe (Dukhin et Derjaguin, 1974). Dans la région externe les forces d'adsorption et la taille des ions sont négligés, et il est possible d'appliquer le modèle de Gouy-Chapman. La région interne est formée d'une couche d'ions adsorbés. Stern considère que les ions ne peuvent pas approcher la surface à une distance inférieure à d , si bien qu'il distingue la valeur maximale du potentiel de la couche diffuse $\phi_d = \phi(x = d)$ et la valeur du potentiel à la surface $\phi_0 = \phi(x = 0)$ (Dukhin et Derjaguin, 1974).

Le modèle de Stern peut être perçu comme le modèle d'interface à la base des deux modèles aujourd'hui les plus usités, le modèle de double couches diffuses (« Double Diffuse Layer Model » ou (DDL)) et le modèle de triple couches (« Triple Layer Model » ou (TLM)).

3.4.2.1. Double diffuse layer model DDL

Ce modèle a été introduit par Stumm *et coll.* (1970). L'interface est décrite par deux plans : le premier représente la surface du minéral sur laquelle ont lieu les réactions d'adsorption, le deuxième représente le plan d'approche des ions de la couche diffuse (figure 19).

Le premier plan de charge électrique Σ_1 et de potentiel électrique ϕ_1 est défini par la surface du minéral. Tous les ions participant à Σ_1 sont supposés former des complexes internes. Σ_1 est donc calculée en considérant des réactions de surface en terme de réactions amphotères des groupes hydroxyles et des réactions de surface de formation de complexes internes telles que (3.10), (3.11) et (3.12). La charge de surface Σ_1 est limitée en considérant

un nombre fini de sites de réaction. Avec les notations du paragraphe 3.2.2, on a $\Sigma_1 = \Sigma_H + \Sigma_{IS}$ pour un minéral sans charge permanente.

La charge diffuse est décrite avec le modèle de Gouy-Chapman.

Le DDLM se distingue alors du modèle de Stern, en supposant que le potentiel du plan diffus est égal au potentiel de la surface du minéral, c'est-à-dire $\phi_1 = \phi_d$.

Pour calculer le potentiel de surface ϕ_1 il faut résoudre le système :

$$\begin{cases} \Sigma_1 + \Sigma_D = 0 \\ \Sigma_D = f_{Gouy-Chapman}(\phi_d) \\ \phi_1 = \phi_d \end{cases} \quad (3.34)$$

Notons que ce modèle simplifie le modèle de Stern, et diffère peu du modèle de Gouy-Chapman. A la différence du modèle original de Gouy-Chapman, il limite la charge a des valeurs raisonnables en considérant un nombre fini de sites de réaction. Davis et Kent (1990) rapportent que de bons résultats sont obtenus pour des forces ioniques inférieures à 0.1 mol/L. Le potentiel zêta est alors supposé être égal au potentiel ϕ_d .

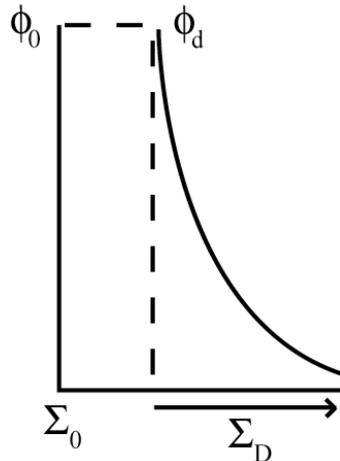


Figure 19: Schéma de l'interface pour le modèle DDLM, d'après (Davis et Kent, 1990)

3.4.3. Modèle de triple couches

Le modèle DDLM présente uniquement un plan d'adsorption pour les ions alors que nous avons vu au paragraphe 3.2.1 que les ions s'approchent plus ou moins près de la surface du minéral suivant qu'ils forment des complexes internes ou externes. Dans le modèle de triple couche, proposé par Davis *et coll.* (1978), un plan supplémentaire est ajouté pour décrire l'adsorption des ions formant des complexes externes (figure 20).

Le premier plan de potentiel électrique est associé à l'adsorption des ions H^+ et OH^- , ainsi qu'aux ions formant des complexes internes. La charge de surface associée à ce plan est $\Sigma_\alpha = \Sigma_H + \Sigma_{IS}$. Le potentiel associé à ce plan est ϕ_α .

Le deuxième plan de potentiel électrique est associé à l'adsorption des complexes externes, la charge de surface associée à ce plan est $\Sigma_\beta = \Sigma_{OS}$. Le potentiel associé à ce plan est ϕ_β .

Le troisième plan de potentiel électrique est associé aux ions de la couche diffuse, de charge électrique Σ_D . Le potentiel associé à ce plan est ϕ_D .

Le modèle de triple couche est plus complexe que le modèle proposé initialement par Stern, puisqu'il distingue les potentiels ϕ_β et ϕ_D . Entre les plans chargés le potentiel électrique est supposé décroître linéairement, conformément au modèle de Stern-Grahame (Grahame, 1947). Pour déterminer les potentiels de surface il faut donc résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \Sigma_\alpha + \Sigma_\beta + \Sigma_D = 0 \\ \phi_\alpha - \phi_\beta = \Sigma_\alpha / C_1 \\ \phi_\beta - \phi_D = -\Sigma_D / C_2 \\ \Sigma_D = f_{Gouy-Chapman}(\phi_D) \end{cases} \quad (3.35)$$

Le potentiel zêta est supposé être égal au potentiel ϕ_d .

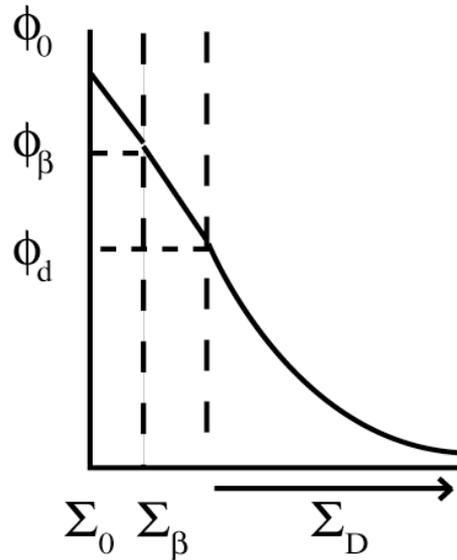


Figure 20: Schéma de l'interface pour le modèle TLM

Le modèle de triple couche présente trois plans qui possèdent des potentiels électriques uniformes. Les charges électriques de surface sont reliés aux variations de potentiels entre ces plans par les capacités C_1 et C_2 . Comme les potentiels ne peuvent pas être mesurés directement, les valeurs de C_1 et de C_2 sont déterminantes, pour prédire le potentiel zêta. Pourtant les valeurs de C_1 et de C_2 demeurent mal connues. Initialement le modèle de

Grahame (1947) considère deux condensateurs plans au voisinage de la surface du minéral ; dans ce cas les capacités C_1 et de C_2 ont pour expression :

$$C_{1,2} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{int}} / \beta_{1,2} \quad (3.36)$$

avec ε_{int} la permittivité électrique de l'électrolyte au niveau de l'interface, et $\beta_{1,2}$ la distance entre les plans 0 et β (β et d respectivement). Si l'on connaît l'ordre de grandeur des permittivités et des distances entre les plans, il est très délicat d'en avoir une estimation précise. Les valeurs de la permittivité de l'eau au voisinage de la surface du minéral sont certainement plus faibles que celle de l'eau loin de l'interface (cf. paragraphe 3.2.1), et les estimations prévoient une valeur minimale de 6 (Bockris *et coll.*, 1966, Kurosaki, 1954, McCafferty *et coll.*, 1969). Les distances entre les plans sont de l'ordre de la taille atomique, disons quelques angströms. Des calculs d'ordre de grandeurs et l'interpolation des données expérimentales ont fourni à Davis *et coll.* (1978) des valeurs de C_1 comprises entre 0.8 et 1.4 F.m⁻², et de $C_2 = 0.2$ F.m⁻². Ces valeurs sont généralement utilisées par la communauté, bien que certaines études expérimentales gardent les capacités C_1 et de C_2 comme des paramètres ajustables pour optimiser la régression des données Davis et Kent (1990).

Très récemment Sverjensky (2001) a essayé de modéliser la capacité C_1 , en prenant en compte la nature du minéral, la nature de l'électrolyte et l'état d'hydratation de l'électrolyte. La présence de molécules d'eau à la surface des minéraux a été mise en évidence (cf. paragraphe 3.2.1) mais le détail de la configuration des molécules d'eau et des ions adsorbés n'est pas connu (Sverjensky, 2001). Dans ce cas Sverjensky (2001) écrit la distance b comme la somme du rayon de l'ion adsorbé r_M et d'un paramètre r_1 ajustable. Dans ces conditions, Sverjensky (2001) obtient pour expression de C_1

$$C_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{int}} / (r_1 + r_M) \quad (3.37)$$

Ensuite Sverjensky (2001) a regroupé un grand nombre de mesures expérimentales de charges de surface pour différentes forces ioniques et différents électrolytes, et a tracé pour chaque minéral l'évolution de la capacité C_1 en fonction du rayon des ions adsorbés, et déduit par régression une valeur la permittivité ε_{int} et la distance r_1 . Il a pu ainsi optimiser la valeur de C_1 pour quelques minéraux (Tableau 3.1)

Notons que les travaux de Sverjensky (2001) confirment la représentation de l'interface eau-minéral fournie par Davis *et coll.* (1978), à savoir que le minéral est recouvert par une couche de molécules d'eau chimiquement adsorbées et par une couche de cations de l'électrolyte. Le modèle de triple couche semble donc fournir une représentation réaliste de l'interface. Les valeurs des permittivités électriques déduites des régressions sont comprises entre 20 et 62 (Sverjensky, 2001).

3.5. Analyse physique et chimique des constantes de réaction – Modèle de Sverjensky et Sahai

Je présente ici les résultats des articles de Sverjensky et Sahai qui essaient de relier les constantes des réactions d'adsorption aux propriétés physiques et chimiques du système électrolyte-minéral. Leurs travaux, fondés sur ceux de James et Healy (1972) et de Parks (1965) permettent d'estimer les constantes de réactions pour des électrolytes de différentes forces ioniques et une large famille de minéraux. Ces travaux sont basés sur la théorie « Born

Table 3. Predicted inner-layer capacitances (C_1 , $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) consistent with the triple-layer model.^a

Solid	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	N(CH ₃) ₃ ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺
α -TiO ₂	155	131	108	103	94	104	55	157	132	121	110
β -TiO ₂	155	131	108	103	94	104	55	157	132	121	110
Fe ₃ O ₄	155	131	108	103	94	104	55	157	132	121	110
α -MnO ₂	155	131	108	103	94	104	55	157	132	121	110
Fe ₂ O ₃	80	88	96	94	90	94	67	67	71	71	74
FeOOH	56	60	63	63	61	63	50	50	52	52	53
α -Al ₂ O ₃	89	99	107	107	103	107	74	74	78	78	81
γ -Al ₂ O ₃	89	99	107	107	103	107	74	74	78	78	81
Quartz	90	99	108	106	102	113	77	77	81	81	83
am. SiO ₂	73	95	126	119	103	119	50	50	56	56	61

^a Calculated with Eqns. 6 and 11 through 15 and radii from Table 1.

Tableau 3.1 : valeurs de la capacité C1 déduites par Sverjensky (2001).

solvation » et la théorie de l'électrostatique (Sverjensky, 1994, Sverjensky et Sahai, 1996). Les équations obtenues, qui décrivent les constantes de réaction en fonction des propriétés physiques et chimiques du système électrolyte-minéral, ont été calibrées sur des valeurs obtenues empiriquement avec le modèle de triple couche, de telle sorte que les relations théoriques permettent de prédire les réactions pour des systèmes qui n'ont pas été étudiés expérimentalement (Sahai et Sverjensky, 1997 a, Sahai et Sverjensky, 1997 b).

3.5.1. Adsorption des protons (Sverjensky, 1994, Sverjensky et Sahai, 1996)

En reprenant les travaux de James et Healy (1972), Sverjensky et Sahai (1996) écrivent que la variation d'enthalpie libre qui accompagne les réactions (3.10) et (3.11) présentent une contribution liée à l'énergie électrostatique ΔG_{elect}^0 , une contribution liée à l'énergie

d'hydratation de l'ion H^+ ΔG_{solv}^0 , et une contribution qui prend en compte tous les autres effets non définis ΔG_{ch}^0 :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{elect}^0 + \Delta G_{solv}^0 + \Delta G_{ch}^0 \quad (3.38)$$

Parks (1965) a montré que l'énergie électrostatique pouvait se décomposer en deux termes, un terme de répulsion agissant entre l'ion H^+ et le cation Me^{s+} présent dans la structure cristallographique, et un terme d'attraction agissant entre l'ion H^+ et l'ion oxygène du site d'adsorption :

$$\Delta G_{elect}^0 = \Delta G_{atr}^0 + \Delta G_{rep}^0 \quad (3.39)$$

avec le terme de répulsion inversement proportionnel à la distance entre l'ion H^+ et l'ion métallique, le terme d'attraction inversement proportionnel à la distance entre l'ion H^+ et l'ion oxygène.

Le terme lié à l'hydratation de l'ion introduit par James et Healy (1972) correspond au changement d'énergie accompagnant une modification de la structure de la seconde couche d'hydratation de l'ion lorsque celui-ci s'approche de la surface du minéral. Lorsque l'ion forme un complexe de surface les molécules de ses couches d'hydratation sont remplacées par des molécules d'eau adsorbées à la surface du minéral. Comme la permittivité électrique de l'eau au voisinage de la surface est différente de celle des molécules d'eau autour de l'ion (voir paragraphe 3.2.1), il faut apporter un travail pour que cet échange se réalise. Le calcul de ΔG_{solv}^0 nécessite la connaissance de l'évolution de la permittivité de l'eau en fonction de l'éloignement de la surface. Par souci de simplification des calculs, James et Healy (1972) définissent trois zones pour décrire l'interface : (1) la surface du minéral de permittivité électrique relative ϵ_k , (2) une couche d'eau adsorbée de permittivité électrique faible, environ 6, et (3) l'eau loin de la surface avec une permittivité électrique d'environ 80. Finalement ΔG_{solv}^0 présente deux termes, un inversement proportionnel à la permittivité électrique de l'eau adsorbée et un inversement proportionnel à la permittivité électrique du minéral.

Sverjensky et Sahai (1996) regroupent le terme d'attraction électrostatique ΔG_{atr}^0 , le terme d'hydratation inversement proportionnel à la permittivité électrique de l'eau adsorbée, et le terme ΔG_{ch}^0 , et écrivent :

$$\Delta G_{ads}^0 = A_1 \frac{1}{\epsilon_k} + A_2 \frac{s}{r_{M-OH}} + \Delta G_{ii}^0 \quad (3.40)$$

avec A_1 et A_2 des constantes, ϵ_k la permittivité électrique du minéral, r_{M-OH} la distance entre l'ion H^+ et le cation de charge s dans la structure cristallographique, et ΔG_{ii}^0 regroupant tous les autres termes. Les constantes dépendent du modèle électrique utilisé pour décrire l'interface, DDLM, ou TLM.

Sverjensky et Sahai (1996) font alors l'hypothèse que le terme ΔG_{ii}^0 est une constante pour tous les solides. Dans ce cas l'énergie dépend uniquement de la permittivité et de la structure cristallographique du minéral. Sverjensky et Sahai (1996) comparent l'équation (3.40) pour les réactions (3.10) et (3.11) aux constantes de réactions obtenues expérimentalement, et observent un très bon accord, confirmant l'hypothèse faite sur ΔG_{ii}^0 . Finalement Sverjensky et Sahai (1996) fournissent des équations qui permettent de calculer les constantes de réactions des réactions (3.10) et (3.11) pour une grande famille de minéraux. Dans les cas du TLM, les équations sont :

$$\log K_1 = 21.1158(1/\varepsilon_k) - 49.2608(s/r_{M-OH}) + 12.9181 \quad (3.41)$$

$$\log K_2 = 21.1158(1/\varepsilon_k) - 36.5688(s/r_{M-OH}) + 16.4551 \quad (3.42)$$

Sverjensky et Sahai (1996) ont effectué les calculs pour une grande famille de minéraux ; les constantes calculées sont regroupées dans le tableau 3.2 :

3.5.2. Adsorption des cations et anions

Pour les ions autres que les ions hydroniums, Sahai et Sverjensky (1997 b) supposent que l'adsorption s'effectue au niveau du plan bêta du modèle de triple couche. Dans ce cas l'ion adsorbé demeure hydraté, et ces auteurs supposent que l'ion ne ressent pas les interactions électrostatiques de courte portée. Ainsi l'enthalpie libre d'adsorption des ions $\Delta G_{ads,M^+}^0$ comporte un terme lié à l'enthalpie libre de solvation $\Delta G_{solv,M^+}^0$ et un terme appelé enthalpie libre intrinsèque $\Delta G_{ii,M^+}^0$, qui dans le cas d'un ion métallique s'écrit:

$$\Delta G_{ads,M^+}^0 = \Delta G_{solv,M^+}^0 + \Delta G_{ii,M^+}^0 \quad (3.43)$$

Le terme d'enthalpie libre de solvation obtenu précédemment est une expression générale indépendante de la nature de l'ion, elle peut aussi bien être appliquée à l'adsorption de H^+ , M^+ , L^+ . Dans le cas d'un ion métallique M^+ son expression est :

$$\Delta G_{solv,M^+}^0 = \Delta \Omega_{M^+} \left(\frac{1}{\varepsilon_k} \right) + \Delta G_{ifc,M^+}^0 \quad (3.44)$$

avec $\Delta \Omega_{M^+}$ le coefficient de Born solvation de l'ion M^+ , ε_k la permittivité électrique du minéral, $\Delta G_{ifc,M^+}^0$ un terme d'enthalpie libre d'interface dépendant de la permittivité électrique de l'interface et de la permittivité électrique de l'eau à l'interface. Sahai et Sverjensky (1997 b) font ensuite l'hypothèse que propriétés diélectriques de l'interface et de l'eau à l'interface

	logK _n	pH _{ZPC}	logK ₁	logK ₂
KAOLINITE	7.0	4.7	1.1	8.2
γ-Al ₂ O ₃	6.0	8.5	5.5	11.5
RUTILE	6.4	5.2	2.0	8.4
AMOR. SILICA	8.4	3.8	-0.3	8.0
GOETHITE	5.6	9.4	6.6	12.2
PYROLUSITE	7.2	4.8	-1.3	5.9
AMOR. Fe(OH) ₃	5.6	9.4	6.6	12.2
ThO ₂	5.4	9.6	6.9	12.2
ZrO ₂	5.8	7.9	5.0	10.8
CORUNDUM	5.7	9.4	6.5	12.2
HEMATITE	5.6	8.5	5.7	11.3
MAGNETITE	5.8	7.1	4.2	10.0
QUARTZ	8.4	2.9	-1.3	7.1
NEPHELINE	6.4	8.3	5.1	11.6
FORSTERITE	6.0	9.1	6.1	12.2
GIBBSITE	5.7	9.8	7.0	12.7
BeO	5.9	9.5	6.6	12.5
MgO	4.9	12.2	9.8	14.7
CaO	4.8	12.3	9.9	14.7
NiO	4.9	11.8	9.4	14.3
CuO	5.7	8.6	5.8	11.5
ZnO	5.7	10.0	7.1	12.8
SnO ₂	6.3	7.7	4.5	10.8
UO ₂	5.4	9.2	6.5	11.9
CaTiO ₃	5.3	8.8	6.1	11.4
MgAl ₂ O ₄	5.7	9.9	7.1	12.8
FeAl ₂ O ₄	5.7	7.9	5.1	10.8
FeCr ₂ O ₄	5.6	9.4	6.6	12.2
ZIRCON	5.5	9.8	7.1	12.6
ANDALUSITE	6.7	6.9	3.5	10.3
SILLIMANITE	7.0	4.9	1.4	8.4
KYANITE	6.6	7.1	3.8	10.4
GROSSULAR	6.2	8.1	5.0	11.2
ALMANDINE	6.2	10.4	7.3	13.6
FAYALITE	6.0	8.7	5.7	11.7
TEPHROITE	6.0	8.6	5.6	11.6
OH-TOPAZ	6.6	8.6	5.3	11.9
ENSTATITE	6.6	7.4	4.1	10.7
JADEITE	6.0	8.5	5.5	11.5
WOLLASTONITE	6.5	7.0	3.7	10.2
DIOPSIDE	6.5	7.3	4.0	10.5
HEDENBERGITE	6.5	5.9	2.6	9.1
ANTHOPHYLLITE	6.7	6.6	3.3	10.0
TREMOLITE	6.6	7.0	3.7	10.3
TALC	6.9	7.0	3.6	10.5
MUSCOVITE	6.8	6.6	3.2	9.9
PHLOGOPITE	6.3	8.0	4.9	11.2
LOW ALBITE	7.2	5.2	1.6	8.8
H-ALBITE	8.0	2.6	-1.4	6.6
MICROCLINE	7.2	6.1	2.5	9.7
ANORTHITE	7.1	5.6	2.0	9.1

Tableau 3.2 : Constantes de réactions et points de charge nulles calculés avec les équations (3.41) et (3.42), pour une température de 25°C et une pression de un bar, d'après Sverjensky et Sahai (1996).

sont indépendantes de l'ion étudié, donc que $\Delta G_{ifc,M^+}^0$ est une constante. Il est alors possible d'écrire :

$$\Delta G_{ads,M^+}^0 = \Delta \Omega_{M^+} \left(\frac{1}{\varepsilon_k} \right) + \Delta G_{ii,M^+}'' \quad (3.45)$$

avec $\Delta G_{ii,M^+}''$ la somme des enthalpies $\Delta G_{ifc,M^+}^0$ et $\Delta G_{ii,M^+}^0$. En terme de constante de réaction l'équation (3.45) s'écrit :

$$\log K_M = -\frac{\Delta\Omega_{M^+}}{2.303RT} \left(\frac{1}{\varepsilon_k} \right) + \log K_{ii,M^+}'' \quad (3.46)$$

Sahai et Sverjensky (1997 b) supposent que $\log K_{ii,M^+}''$ est une constante pour chaque ion et est indépendant du minéral. Les auteurs tracent alors $\log K_M$ pour différents cations monovalents et pour différentes permittivités ε_k c'est-à-dire différents minéraux. La figure 21 présente par exemple les résultats obtenus pour le cation Na^+ . Afin de prédire des constantes de réaction pour d'autres ions, Sahai et Sverjensky estiment la dépendance des termes $\Delta\Omega_{M^+}$ et $\log K_{ii,M^+}''$ en fonction des propriétés du cation, à partir des valeurs obtenues par régression linéaire comme sur la figure 21 pour le sodium.

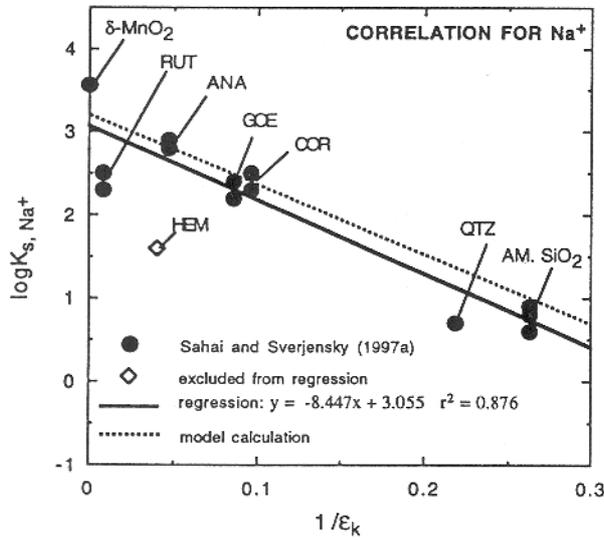


Figure 21: Logarithme de la constante de réaction pour l'ion sodium en fonction de l'inverse de la permittivité des minéraux, d'après Sahai et Sverjensky (1997 b).

Le terme $\Delta\Omega_{M^+}$ est relié à l'inverse du rayon efficace d'adsorption de l'ion (le rayon efficace d'adsorption étant défini comme la somme du rayon cristallographique et d'une longueur Γ représentant un terme de correction ajustable). Suivant l'hypothèse faite par Sverjensky (1993), la longueur Γ est supposée indépendante de l'ion. En faisant une interpolation des valeurs de $\Delta\Omega_{M^+}$ obtenues pour différents cations, mono et divalents, Sahai et Sverjensky (1997 b) obtiennent que $\Gamma = 1.4492 \times 10^{-10}$ m, et que :

$$\begin{aligned} \Delta\Omega_{M^+} &= 41.5 \frac{1}{r_{x,M^+} + 1.4492} - 5.720 \\ \Delta\Omega_{M^{2+}} &= 166.027 \frac{1}{r_{x,M^{2+}} + 1.4492} - 44.0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

Ces expressions sont dépendantes du modèle utilisé, c'est-à-dire qu'elles s'appliquent dans le cas d'ions qui s'adsorbent au niveau du plan bêta du modèle de triple couche.

Pour que le modèle devienne totalement prédictif, il reste à estimer le terme $\log K_{ii,M^+}''$. Sahai et Sverjensky (1997 b) notent que le terme a été défini comme une grandeur liée intrinsèquement à l'ion, et recherchent une corrélation entre $\log K_{ii,M^+}''$ et une propriété simple de l'ion. Ils observent une forte corrélation entre $\log K_{ii,M^+}''$ et l'inverse du rayon électrostatique de l'ion :

$$\log K_{ii,M^+}'' = 3.824 \frac{1}{r_{e,M^+}} + 1.200 \quad (3.48)$$

Avec les équations (3.46), (3.47) et (3.48) il est possible d'estimer la constante d'adsorption pour un cation au niveau du plan bêta du modèle de triple couche.

Reste à prédire les constantes d'adsorption pour les anions. Sahai et Sverjensky (1997 b) notent que le modèle de triple couche ne fait pas de distinction entre les cations et les anions, que ce sont des espèces chimiques qui sont sensées rester hydratées et s'adsorber au niveau du plan β . De plus la théorie de Born considère les anions et les cations comme des sphères dures avec un rapport charge sur rayon, sans faire de distinction entre les anions et les cations. Dans ces conditions les auteurs estiment que le logarithme de la constante d'adsorption des anions $\log K_L$ s'exprime de manière analogue à équation (3.46). Sahai et Sverjensky (1997 b) n'ont pas trouvé suffisamment de données expérimentales pour calibrer le terme de solvation $\Delta\Omega_L$ et le terme $\log K_{ii,L}''$. Cependant les données disponibles attestent d'un comportement d'adsorption des anions différent de celui des cations, voir par exemple les données présentées par Sahai et Sverjensky (1997 a). Par analogie avec le comportement de solvation des anions et des cations en solution, les auteurs supposent que la solvation des anions au voisinage de la solution va se faire différemment de celui des cations, et décident de modifier l'équation (3.47) pour les anions. Ils proposent en première approximation que la longueur Γ doit être prise égale à zéro comme pour les anions en solution ; dans ces conditions les équations (3.47) et (3.48) s'écrivent pour les anions monovalents :

$$\begin{aligned} \Delta\Omega_L &= 41.5 \frac{1}{r_{x,L}} - 5.720 \\ \log K_{ii,L}'' &= 3.824 \frac{1}{r_{e,L}} + 1.200 \end{aligned} \quad (3.49)$$

3.5.3. Evolution des constantes de réactions en fonction de la température

Après avoir estimé l'enthalpie libre de réaction des ions mono et divalents pour divers minéraux, les auteurs décident de modéliser l'enthalpie d'adsorption des ions mono-valents

(Sahai, 2000, Sverjensky et Sahai, 1998). Connaître l'enthalpie d'adsorption permet de calculer l'évolution des constantes de réactions en fonction de la température, en utilisant la loi de Van't Hoff. Pour obtenir une expression de l'enthalpie d'adsorption, les auteurs dérivent par rapport à la température l'expression de l'enthalpie libre d'adsorption (équation (3.40) pour l'ion H^+ , et équation (3.45) pour les autres cations), et obtiennent une équation compliquée présentant des termes tels que les dérivées partielles par rapport à la température du coefficient de Born solvation, des permittivités électriques relatives du minéral, de l'interface et de l'eau. Les auteurs simplifient cette équation en analysant la dépendance par rapport à la température de chacun des termes. En résumé : (1) le coefficient de Born qui dépendant du rayon atomique de l'élément qui s'adsorbe est indépendant de la température pour des températures inférieures à $250^\circ C$, car le rayon atomique n'est pas modifié pour cette gamme de températures ; (2) le terme d'enthalpie libre intrinsèque ΔG_{ii}^0 est supposé dépendre uniquement de la valence et du rayon ionique qui sont indépendants de la température ; (3) la variation de la permittivité électrique des minéraux est supposée être de $0.001 K^{-1}$, valeur mesurée expérimentalement pour de l'olivine ; (4) la permittivité électrique de l'interface est supposée avoir la même dépendance en température que la permittivité de l'eau « libre » loin de l'interface. Dans ces conditions, l'expression de l'enthalpie d'adsorption de l'ion i s'écrit :

$$\Delta H_{i,k}^0 = \Delta \Omega_i \cdot T \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_k^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial T} \right) - \frac{1}{\varepsilon_w^2} \left(\frac{\partial \varepsilon_w}{\partial T} \right) \right] + \Delta G_{i,k}^0 \quad (3.50)$$

avec ε_w la permittivité relative électrique de l'eau.

En utilisant la relation de Van't Hoff et l'équation (3.50), la constante de la réaction d'adsorption de l'ion i sur le minéral k peut être calculée pour différentes températures T_2 , si la constante d'adsorption à la température T_1 est connue. Comme les travaux précédemment cités de Sverjensky et Sahai permettent de calculer les constantes d'adsorptions dans les conditions standards, les constantes d'adsorption pour diverses températures T peuvent être obtenues en utilisant la relation suivante :

$$\log(K_{i,k,T}) = \log(K_{i,k,298}) - \frac{\Delta H_{i,k}^0}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (3.51)$$

avec R la constante des gaz parfaits, et 2.303 le logarithme népérien de 10. La relation (3.51) est valide pour des températures inférieures ou égales à $70^\circ C$ (Sverjensky et Sahai, 1998).

Les valeurs d'enthalpie d'adsorption des cations sont positives pour la majorité des oxydes considérés, ce qui correspond à des réactions d'adsorption endothermiques qui augmentent avec la température. Les valeurs d'enthalpie d'adsorption des anions quant à elles sont négatives pour tous les oxydes considérés. Ainsi l'adsorption de l'électrolyte n'est pas symétrique lorsque la température varie (Sahai, 2000).

3.5.4. Signification du modèle

Je reprends ici les arguments avancés par les auteurs dans différents articles (Sahai, 2000, Sahai et Sverjensky, 1997 b). Premièrement les constantes d'adsorption obtenues par le modèle appelé S.E., pour Solvation–Electrostatic, par ses auteurs sont valables pour des réactions d'adsorption ayant lieu sur une surface présentant un seul site de réaction, et une interface eau-minéral décrite avec le modèle de triple couche. Le modèle de triple couche est une simplification grossière de l'interface, puisque la surface du minéral est supposée être plane et non poreuse. De plus comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3.2 la stœchiométrie des réactions de surface de protonation, de déprotonation, et d'adsorption de cations et d'anions sont hypothétiques, et n'ont peut-être pas de sens physique en terme de liaison de surface. Comment justifier l'utilisation d'un modèle ayant un seul site de réaction ? Comment les constantes de ces réactions d'adsorption hypothétiques peuvent-elles être reliées à des grandeurs physiques caractérisant les minéraux et l'électrolyte ?

Les auteurs justifient l'approche basée sur un seul site de réaction par : (1) les expériences de dosage acide-base permettant d'estimer les réactions des ions hydronium avec les surfaces sont réalisées sur des minéraux broyés ou sur des précipités micro-cristallins, si bien que les surfaces considérées présentent un aspect moyen ; (2) Le dosage n'est pas sensible à l'environnement de liaison des ions, seul importe le nombre d'ions impliqués dans les réactions ; (3) Pour calculer les spéciations de surface, les constantes de réactions sont combinées à des modèles d'interface décrivant l'évolution du potentiel électrique (DDL, TLM) et ces modèles supposent des potentiels moyens à chaque plan d'adsorption. En effet une approche multi-sites apparaît peu compatible avec les descriptions du potentiel électrique de la double couche faites par les modèles DDL, TLM ; plusieurs sites impliquent des hétérogénéités de charges de surface. Une approche multi-sites nécessite une connaissance de la distribution des faces et clivages des minéraux – les différents sites résultant de différentes coordinations des atomes d'oxygène qui varient suivant les faces et clivages des minéraux - . Ainsi l'approche mono-site paraît mieux adaptée à une connaissance approximative ou du moins moyenne des surfaces et réactions s'y produisant.

Avec l'approche mono-site il est possible de définir une stœchiométrie des diverses réactions entre les ions et la surface. Et l'utilisation des théories de solvation et des théories électrostatiques relie les constantes de ces réactions aux paramètres physiques des minéraux et des ions. Les auteurs soulignent que certains de ces paramètres comme la permittivité électrique des minéraux sont des grandeurs tensorielles –souvent mal connues -, alors qu'ils les considèrent comme des scalaires. Là encore l'aspect moyen des expériences de dosage justifie cette approximation.

3.6. Discussion et conclusions

Les phénomènes d'électrofiltration apparaissent si la surface de l'espace poreux est électriquement chargée. Ce chapitre nous renseigne sur l'origine de cette charge électrique de surface. Il apparaît que les propriétés électriques de l'interface eau-roche sont déterminées par les réactions physiques et chimiques entre les ions de la solution saturant les pores et la surface des minéraux. Une détermination de l'état électrique de la surface nécessite une approche microscopique, basée sur un recensement des réactions possibles entre la surface et les ions de la solution. Des résultats quantitatifs sont aujourd'hui possibles pour des systèmes simples, formés d'un seul minéral, en utilisant des modèles géochimiques, tel que le modèle dit de triple couche. Les nombreux travaux expérimentaux, effectués par la communauté géochimique, ayant pour but la détermination de la charge de surface d'un minéral pour des solutions aqueuses simples ont permis de construire une base de données fiable pour les constantes de réaction, qui a été synthétisée par les récents travaux de Sahai et Sverjensky (1997 a).

Néanmoins, les mécanismes contrôlant les réactions de surface sont nombreux et certains sont encore mal compris. Au paragraphe 3.5.1, trois contributions à l'énergie accompagnant ces réactions ont été distinguées : une contribution électrique, une contribution liée à l'état d'hydratation des ions, et une contribution appelée chimique englobant les autres effets non définis. Le modèle S-E, solvation-electrostatic, développé par Sahai et Sverjensky (1997 a), Sahai et Sverjensky (1997 b), Sverjensky (1994), Sverjensky et Sahai (1996), et présenté au paragraphe 3.5 prend en compte ces trois contributions et fournit une justification théorique des constantes de réaction de surface déterminées expérimentalement, en les reliant à la permittivité électrique du minéral et à la distance inter-atomique entre l'ion qui s'adsorbe et la surface du minéral.

Le modèle TLM et les constantes de réaction déterminées par Sahai et Sverjensky (1997 b) fournissent une bonne description des résultats expérimentaux Sahai et Sverjensky (1997 a). Est-ce pour cela que le modèle TLM décrit avec fidélité l'interface eau-roche ? Comme le soulignent Sahai et Sverjensky (1997 b), les constantes de réaction calculées à partir du modèle S-E sont tributaires du modèle d'interface choisi (DDL, ou bien TLM) car certains paramètres du modèle S-E ont été optimisés à partir de données expérimentales ajustées par calculs en utilisant soit le TLM soit le DDL. Ainsi le TLM et les constantes de réaction du modèle S-E reproduisent les mesures, mais ne fournissent pas nécessairement une image réaliste des processus microscopiques ayant lieu à l'interface. Ces deux modèles reposent sur deux hypothèses très fortes : (1) la surface comporte un seul type de site de réaction, (2) la surface des minéraux est plane et non poreuse. Le premier point a été discuté par Sahai et Sverjensky (1997 b) et présenté dans le paragraphe 3.5.4.

Sahai et Sverjensky (1997 b) ne discutent pas de la géométrie de la surface. Les études portant sur la dissolution des minéraux apportent des éléments de réponses. Dans le cas des oxydes simples (quartz par exemple) les groupes OH, produits par l'hydratation de la surface, peuvent soit accepter un proton, soit donner un proton, expliquant ainsi la dépendance de la cinétique des réactions de dissolution avec le pH (Stumm *et coll.*, 1976), - les espèces chargées de surface sont considérées comme les précurseurs d'un complexe activé contrôlant la vitesse de dissolution. Dans ce cas la surface ne semble pas poreuse, et peut être considérée comme localement plane à l'échelle de l'épaisseur de la double couche. Les études portant sur la dissolution des aluminosilicates (Amrhein et Suarez, 1988 , Blum et Lasaga, 1991 , Gout *et coll.*, 1997 , Nagy et Lasaga, 1992 , Nesbitt et Skinner, 2001 , Oelkers et Schott, 2001 , Oelkers *et coll.*, 1994 , Weissbart et Rimstidt, 2000 , Wollast et Chou, 1992) montrent aussi une relation entre la charge de surface et la cinétique des réactions de dissolution, mais les réactions apparaissent plus complexes. Les minéraux, tels que les feldspaths peuvent être considérés comme un réseau d'atomes de silicium, liés par des liaisons covalentes, qui est interrompu et modifié par des cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) faiblement liés. Lors des expériences de dissolution, les quantités de silicium, de proton, et de cations libérés en solution ne suivent pas la stoechiométrie du minéral ; on parle de dissolution incongruente. Une libération des cations et des protons plus rapide que celle du silicium entraîne la formation d'une couche résiduelle à la surface du minéral, qui est enrichie en silicium ; on parle généralement d'un gel enrichi en silicium, qui peut soit accepter soit donner des protons. Une relation entre la concentration des complexes chargés à la surface du minéral et la vitesse de dissolution a été observée (Amrhein et Suarez, 1988 , Blum et Lasaga, 1991), mais la nature et les propriétés de ces complexes sont moins bien compris que dans le cas des oxydes simples, car (1) différents sites sont disponibles à la surface du minéral (Si, Al), (2) la stoechiométrie des réactions incongruentes est mal connue (Wollast et Chou, 1992).

Je n'ai nullement l'intention de faire une revue détaillée de l'ensemble des articles essayant de préciser les deux derniers points, ceci nécessiterait une présentation des différentes lois de cinétique chimique qui serait hors de propos - les lecteurs intéressés peuvent se rapporter aux articles de Wollast et Chou (1992), Weissbart et Rimstidt (2000), Oelkers et Schott (2001) et Oelkers *et coll.* (1994). Néanmoins intéressons-nous aux propriétés du gel se formant à la surface du minéral.

Si les gels ont été considérés jusqu'à récemment comme homogènes d'un point de vue de leur composition chimique et possédant une épaisseur constante, plusieurs études montrent que leur nature chimique et leur comportement sont relativement complexes (Gout *et coll.*, 1997 , Nesbitt et Skinner, 2001 , Weissbart et Rimstidt, 2000). Weissbart et Rimstidt (2000) étudient la dissolution de cristaux de wollastonite (CaSiO_3). Ils observent que la libération plus rapide du calcium que du silicium entraîne la formation d'un gel enrichi en silicium dont l'épaisseur moyenne augmente avec le temps. Le taux de libération du silicium dans le gel est

supérieur de plusieurs ordres de grandeur au taux de libération du silicium dans des verres de silice, et le taux de libération du silicium diminue avec le temps en suivant une loi puissance. Weissbart et Rimstidt (2000) expliquent leurs résultats par le fait que le silicium libéré par le gel se présente sous forme de polymères, et que le gel de silicium est le siège de réactions de reconstruction qui forment des régions plus polymérisées, et qui se dissolvent plus lentement. Weissbart et Rimstidt (2000) mesurent aussi la surface spécifique de leur échantillon, et observent une augmentation en fonction du temps qu'ils associent à une « fissuration » de la surface et le développement d'une porosité interne. Les résultats de Weissbart et Rimstidt (2000) confirment les travaux de Casey *et coll.* (1993) qui proposaient que le gel n'est pas homogène et que sa structure change avec le temps. Casey *et coll.* (1993) suggèrent que la polymérisation dans le gel s'opère par conversion de deux structures silanoles en un pont siloxane, et que le gel devient de plus en plus vitreux avec le temps. Casey *et coll.* (1993) proposent que la dissolution du gel, beaucoup plus rapide que la dissolution d'un verre, s'opère par hydrolyse de liaison Si-O le long des chaînes polymérisées, libérant ainsi des chaînes de longueur variable dans la solution. La fissuration du gel permet aux molécules d'eau de pénétrer profondément dans le gel, les chaînes libérées peuvent atteindre plusieurs milliers de monomères. Ce scénario est hypothétique, néanmoins les mesures d'échange d'isotopes de l'oxygène faites par Westrich *et coll.* (1989) sur des échantillons de labradorite, ne peuvent être expliquées que si les molécules d'eau pénètrent dans le gel. Nesbitt et Skinner (2001) étudient la dissolution de labradorite, et observent par spectroscopie photoélectronique que l'épaisseur du gel augmente de 500×10^{-10} m après 12 heures d'expérience à 1500×10^{-10} m après 143 heures. La précision de leurs mesures est d'environ 50×10^{-10} m. Nesbitt et Skinner (2001) mesurent aussi les gradients de composition en Na, Ca, Si, et Al, pouvant ainsi estimer des vitesses de diffusion des éléments dans le gel. Ils concluent que l'interface minéral-solution et la zone active de lessivage des éléments sont séparées après deux jours d'expérience par un gel riche en silice dans lequel les vitesses de diffusion des éléments sont très grandes et approchent celles observées dans les solutions aqueuses.

Pour conclure, lors de la dissolution des aluminosilicates et des silicates tels que la wollastonite, une libération des cations et des protons plus rapide que celle du silicium entraîne la formation d'une couche résiduelle à la surface du minéral, qui est enrichie en silicium ; le gel formé à la surface du minéral présente une épaisseur de plusieurs centaines d'angströms, et une microporosité perméable aux ions et aux molécules d'eau. Dans ces conditions les hypothèse des modèles TLM et SE, surface des minéraux planes et non poreuses, ne sont pas satisfaites. Pourtant Sahai et Sverjensky (1997 b) fournissent des constantes de réaction pour les surfaces de feldspaths et de pyroxènes. Dans ce cas, en toute rigueur, les constantes de réactions fournies par Sahai et Sverjensky (1997 b) n'ont aucune signification physique, et ne doivent pas être utilisées.

Nous devons nous interroger sur la démarche à adopter lorsque nous effectuons des mesures d'électrofiltration sur des échantillons de silicates : (1) pouvons-nous tenter une modélisation de l'interface avec un modèle de complexation de surface ? (2) est-ce que la surface peut être assimilée à une surface de verre de silicium ? (3) comment définir la surface du minéral, et où se situe le potentiel zêta déduit des expériences d'électrofiltration ?

3.7. Références

- Adamson, A. W. (1990) *Physical Chemistry of surfaces*. Wiley Interscience.
- Amrhein, C. et D. L. Suarez. (1988) The use of surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2785-2793.
- Blum, A. E. et A. C. Lasaga. (1991) The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2193-2201.
- Bockris, J. O. M., E. Gileadi, et K. Müller. (1966) Dielectric relaxation in the electric double layer. *The Journal Of Chemical Physics* **44**, 1445-1456.
- Casey, W. H., H. R. Westrich, J. F. Banfield, G. Ferruzzi, et G. W. Arnold. (1993) Leaching and reconstruction at the surface of dissolving chain-silicate minerals. *Nature* **366**, 253-256.
- Chan, D., J. W. Perram, L. R. White, et T. W. Healy. (1975) Regulation of surface potential at amphoteric surfaces during particule-particule interaction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1046-1057.
- Davis, J. A., R. O. James, et J. Leckie. (1978) Surface ionization and complexation at the Oxide/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **63**, 480-499.
- Davis, J. A. et D. B. Kent. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral water interface geochemistry*, Vol. 20 (ed. M. F. Hochella etA. F. White). Mineralogical Society of America.
- Douglas, H. W. et R. A. Walker. (1950) the electrokinetic behaviour of Iceland Spar against aqueous electrolyte solutions. *Transaction of the Faraday Society* **46**, 559-568.
- Dukhin, S. S. et B. V. Derjaguin. (1974) Electrokinetic Phenomena. In *Surface and Colloid Science*, Vol. vol. 7 (ed. E. Matijevic). John Wiley.
- Foxall, T., G. C. Peterson, H. M. Rendall, et A. L. Smith. (1979) Charge determination at Calcium Salt/Aqueous Solution Interface. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I* **175**, 1034-1039.
- Fripiat, J. J., A. Jelli, et J. André. (1982) Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gel. *Journal of Colloid and Interface Science* **89**(2), 378-400.
- Gout, R., E. H. Oelkers, J. Schott, et A. Zwick. (1997) The surface chemistry and structure of acid-leached albite: new insights on the dissolution mechanism of alkali feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(14), 3013-3018.
- Grahame, D. C. (1947) The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical review* **41**, 441-501.
- James, R. O. et T. W. Healy. (1972) Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **40**(1), 65-81.
- Kinniburgh, D. G., J. K. Syers, et M. L. Jackson. (1975) Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil Science Society of America Journal* **39**, 464-470.
- Kurosaki, S. (1954) The dielectric behavior of sorbed water on silica gel. *Journal of physical chemistry* **58**, 320-324.
- McCafferty, E., V. Pravdic, et A. C. Zettlemoyer. (1969) Dielectric behavior of adsorbed water films on the α -Fe₂O₃ surface. *Transactions of the Faraday Society* **66**, 1720-1731.
- Nagy, K. L. et A. C. Lasaga. (1992) Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3093-3111.
- Nesbitt, H. W. et W. N. Skinner. (2001) Early development of Al, Ca, and Na compositional gradients in labradorite leached in pH 2 HCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(5), 715-727.
- Oelkers, E. H. et J. Schott. (2001) An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(8), 1219-1231.
- Oelkers, E. H., J. Schott, et J.-L. Devidal. (1994) The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(9), 2011-2024.
- Parks, G. A. (1965) The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical review* **65**, 177-198.
- Parks, G. A. (1990) Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: an introduction. In *Mineral water interface geochemistry*, Vol. 20 (ed. M. F. Hochella etA. F. White). Mineralogical Society of America.
- Sahai, N. (2000) Estimating adsorption enthalpies and affinity sequences of monovalent electrolyte ions on oxide surfaces in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(21), 3629-3641.

- Sahai, N. et D. A. Sverjensky. (1997 a) Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(14), 2801-2826.
- Sahai, N. et D. A. Sverjensky. (1997 b) Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(14), 2827-2848.
- Sarkar, D., M. E. Essington, et K. C. Misra. (1999) Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Science Society of America Journal* **63**, 1626-1636.
- Sigg, L., P. Behra, et W. Stumm. (2000) *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod.
- Somasundaran, P. et G. E. Agar. (1967) The zero point of charge of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* **24**, 433-440.
- Sposito, G. (1989) *The Chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Sposito, G. (1990) Molecular models of ion adsorption on mineral surfaces. In *Mineral water interface geochemistry*, Vol. 23 (ed. M. F. Hochella et A. F. White). Mineralogical Society of America.
- Sposito, G. (1994) *Chemical equilibria and kinetics in soils*. Oxford University Press.
- Stipp, S. L. et M. F. Hochella. (1991) Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1723-1736.
- Stumm, W., H. Hohl, et F. Dalang. (1976) Interaction of metal ion with hydrous oxide surfaces. *Croatica Chemica Acta* **48**, 491-504.
- Stumm, W., C. P. Huang, et J. S.R. (1970) Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta* **42**, 223-245.
- Sverjensky, D. A. (1993) Physical surface complexation models for sorption at the mineral-water interface. *Nature* **364**, 776-780.
- Sverjensky, D. A. (1994) Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(14), 3123-3129.
- Sverjensky, D. A. (2001) Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(21), 3643-3655.
- Sverjensky, D. A. et N. Sahai. (1996) Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(20), 3773-3797.
- Sverjensky, D. A. et N. Sahai. (1998) Theoretical prediction of single site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3703-3716.
- Thomson, D. W. et P. G. Pownall. (1989) Surface electrical properties of calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* **131**, 74-82.
- Van Cappellen, P., L. Charlet, W. Stumm, et P. Wersin. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3505-3518.
- Weissbart, E. J. et J. D. Rimstidt. (2000) Wollastonite: incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(23), 4007-4016.
- Westrich, H. R., W. H. Casey, et G. W. Arnold. (1989) Oxygen isotope exchange in the leached layer of labradorite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1681-1685.
- Wollast, R. et L. Chou. (1992) Surface reactions during the early stages of weathering of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3113-3121.
- Zachara, M. J., C. E. Cowan, et C. T. Resch. (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1549-1562.
- Zachara, M. J., C. E. Cowan, et C. T. Resch. (1993) Metal Cation/Anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentration in groundwater. In *Metals in Groundwater* (ed. H. E. Allen, et coll.). Lewis Publishers.

4. Description de l'électrolyte

La solution saturant les pores d'une roche, ou d'un sol, peut être définie comme une phase liquide aqueuse dont la composition est influencée par des flux de matière et d'énergie entre elle et son environnement (Sposito, 1989). La solution saturant les pores est donc un système ouvert. Comme le note Sposito (1989) la désignation de phase implique deux critères : (1) la solution doit avoir des propriétés macroscopiques uniformes, telles que la température et les concentrations, (2) la solution peut être isolée de la roche ou du sol et examinée en laboratoire. Dans le présent chapitre, je considérerai que les deux points précédents sont vérifiés, que nous disposons d'une solution représentative du milieu étudié.

La solution échange des éléments avec les minéraux constituant les roches, par les processus de dissolution et de précipitation, et échange aussi des éléments avec l'atmosphère par les processus de dissolution gazeuse ou de dégagement gazeux. En ce qui concerne les minéraux et certaines phases gazeuses telles que le dioxyde de carbone, leur dissolution se traduit par un enrichissement de la solution en espèces ioniques. La solution forme alors un électrolyte. Les éléments les plus importants sont le calcium, le carbone, le chlore, le magnésium, le sodium, l'azote, le potassium, le silicium, et le soufre (Sigg *et coll.*, 2000, Sposito, 1989).

Les ions en solution forment des complexes, c'est-à-dire des unités moléculaires telles que l'ion attire et se lie avec un autre ion, ou molécule. Ainsi l'ion silicium Si^{4+} forme en solution avec l'ion hydroxyde OH^- un complexe $\text{Si}(\text{OH})_4^0$. Généralement les cations métalliques servent d'ion central, et forment avec les anions ou les molécules d'eau appelés alors ligands, un complexe. Dans les eaux naturelles, le nombre de réactions possibles est très important, et chaque élément chimique peut alors former un grand nombre de complexes ; on désigne de manière très générale par spéciation, la distinction entre les différentes espèces chimiques possibles pour un élément (Sigg *et coll.*, 2000). Dans ce chapitre nous allons aborder la spéciation ionique, c'est-à-dire nous intéresser aux complexes couramment rencontrés dans les électrolytes naturels. Je n'ai nullement la prétention de faire un cours de chimie des solutions, mais uniquement de dégager des idées essentielles pour l'interprétation des phénomènes ayant lieu à l'interface minéral-électrolyte, et la compréhension du potentiel de surface.

Vu la diversité des réactions de complexation possibles, il est intéressant de classer les éléments selon leurs propriétés chimiques de coordination. Il ressort que les ions sodium, potassium, et magnésium ont peu tendance à former des complexes. Les ions calcium, aluminium, et fer ont tendance à se lier aux ligands donneurs d'oxygène (Sigg *et coll.*, 2000).

4.1. Hydrolyse et formation d'hydroxydes

4.1.1. Influence du pH – Seuil de précipitation

Les cations métalliques sont hydratés lorsqu'ils sont en solution. Ils sont entourés d'un cortège de molécules d'eau. Ainsi pour les ions majoritaires tels que sodium, le potassium, le calcium et le magnésium le nombre de molécules d'eau est de six. Suivant la valeur du potentiel ionique du cation métallique, c'est-à-dire sa valence divisée par son rayon ionique, il est possible de distinguer différents comportements. Si le potentiel ionique est inférieur à 30 nm^{-1} , le cation reste uniquement entouré de molécules d'eau. C'est le cas du sodium, et du potassium par exemple. Si le potentiel ionique est supérieur à 30 nm^{-1} , le cation repousse suffisamment les protons des molécules d'eau pour que celles-ci s'hydrolysent. C'est le cas de l'aluminium, du magnésium, et du zinc par exemple (Sposito, 1994). Dans ce dernier cas le cation hydraté se comporte comme un acide faible. Le pH de la solution va donc influencer la spéciation ionique. En règle générale, il apparaît que pour les faibles pH, les cations sont sous forme libre, et que pour les pH élevés les cations forment des complexes carbonatés et hydroxydes (Sposito, 1994).

Le seuil de précipitation des hydroxydes dépend fortement du pH. A certains pH peuvent apparaître facilement de nouvelles phases solides, qui vont précipiter sur les minéraux déjà présents ; par exemple à pH 6, l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite sous forme amorphe pour des concentrations en fer supérieures à 10^{-8} mol/L (Sigg *et coll.*, 2000). Négliger la précipitation d'hydroxyde dans l'étude des phénomènes d'interface peut entraîner des interprétations erronées.

La concentration d'un élément dans une solution s'exprime comme la somme de la concentration de l'élément libre et des concentrations des différents complexes formés par cet élément. La distribution des différentes espèces chimiques de cet élément peut être obtenue, si les réactions de formation et de dissociation des différents complexes sont à l'équilibre, et si l'on connaît les constantes de réaction. D'un point de vue cinétique les réactions de complexions sont rapides, si bien que la condition d'état stable est généralement vérifiée dans les expériences de laboratoire. Différents temps de formation et de dissociation de complexes sont regroupés dans le tableau 4.1.

4.1.2. Exemple de l'aluminium

Pour illustrer de manière simple les calculs de spéciation, je reprends ici un exemple développé par Sigg *et coll.* (2000), qui concerne l'hydrolyse et la solubilité de Al^{3+} en présence d'un hydroxyde d'aluminium solide $Al(OH)_{3(s)}$.

Reaction	Order ^b	Time Scale(s)
$MnSO_4^0 \rightarrow Mn^{2+} + SO_4^{2-}$	1	10^{-9}
$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$	1	10^{-7}
$FeOH^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$	2 ^c	10^{-6}
$Mn^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow MnSO_4^0$	2 ^c	10^{-4}
$NiC_2O_4^0 \rightarrow Ni^{2+} + C_2O_4^{2-}$	1	10^{-1}
$Ni^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow NiC_2O_4^0$	2 ^c	1
$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3^0$	1	10
$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$	1	10^3

^aTaken from data compiled in J. F. Pankow and J. J. Morgan, Kinetics for the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.* 15:1155(1981). All reactants and products are aqueous species.

^bSum of the orders with respect to reactant species other than water.

^cInitial concentrations of 10 mmol m^{-3} assumed for both reactants in second-order reactions.

Tableau 4.1 : Différents temps de formation et de dissociation de complexes, d'après Sposito (1994).

Dans ce cas la concentration en ion aqueux Al^{3+} est fixée par le produit de solubilité K_{s0} de l'hydroxyde solide :

$$[Al^{3+}] = K_{s0} [OH^-]^{-3} = K_{s0} K_W^{-3} [H^+]^3 \quad (4.1)$$

avec K_W le produit ionique de l'eau.

La concentration totale en aluminium dissout est égale à la somme des concentrations des espèces hydroxylées :

$$Al_T = [Al^{3+}] + [AlOH^{2+}] + [Al(OH)_2^+] + [Al(OH)_4^-] \quad (4.2)$$

La concentration de chacune des espèces s'exprime en fonction des constantes de complexation β_i , du pH, du produit ionique de l'eau et du produit de solubilité K_{s0} .

$$\begin{aligned}
[Al^{3+}] &= K_{s_0} K_W^{-3} [H^+]^3 \\
[AlOH^{2+}] &= K_{s_0} K_W^{-3} \beta_1 [H^+]^2 \\
[Al(OH)_2^+] &= K_{s_0} K_W^{-3} \beta_2 [H^+] \\
[Al(OH)_4^-] &= K_{s_0} K_W^{-3} \beta_4 [H^+]^{-1}
\end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\text{avec } \beta_i = \frac{[Al(OH)_i^{(3-i)+}][H^+]^i}{[Al^{3+}]} .$$

Connaissant les valeurs des constantes de complexation, on peut alors construire un diagramme représentant l'évolution du logarithme des concentrations en fonction du pH, figure 22. On observe donc que la concentration totale d'aluminium en solution varie avec le pH. On peut aussi calculer le coefficient de distribution $\alpha_{Al^{3+}}$ de l'ion libre en fonction du pH, défini par le rapport de la concentration de l'ion Al^{3+} par la concentration totale d'aluminium en solution, ainsi que les coefficients de distribution des différents complexes (figure 23). Il apparaît que l'ion libre Al^{3+} est l'espèce majoritaire pour les pH inférieurs à 4.5, et devient négligeable pour les pH supérieurs à 6.

Dans la littérature l'interprétation des expériences de Ishido et Mizutani (1981) et des expériences de Lorne *et coll.* (1999 a), qui étudient l'évolution du potentiel zêta du quartz en fonction de la concentration en aluminium pour des pH variant de 5.7 à 6.2, ne tient pas compte de la spéciation de l'ion aluminium en solution. D'après les résultats de la figure 23, il apparaît pourtant essentiel pour cette gamme de pH de considérer la spéciation de l'élément aluminium. Je reviendrai plus en détail sur ce point au chapitre 5.

L'exemple développé ci-dessus est simple, et considère la formation de complexes d'aluminium avec uniquement un seul ligand, OH. Le lecteur peut consulter Sposito (1989) qui présente le calcul de la spéciation de l'élément aluminium dans une solution comportant comme ligands supplémentaires des ions sulfates, fluor, et un ligand organique. Dans ce cas, l'auteur procède par raffinement itératif pour le calcul des coefficients de distribution des espèces, c'est-à-dire qu'à chaque étape de calcul il considère la spéciation avec plus de détail. Dans le cas de solutions présentant un grand nombre d'éléments chimiques, ce mode de calcul itératif est à suivre.

Aujourd'hui plusieurs codes numériques effectuant les calculs de spéciation ionique, développés par différentes équipes de recherche ou sociétés, sont disponibles. Ces codes procèdent par raffinements itératifs, et disposent d'importantes banque de constantes de complexation. Personnellement j'utilise le code WATEQ développé par le U.S. Geological Survey (Ball et Nordstrom, 1991, Plummer *et coll.*, 1976), qui peut être téléchargé gratuitement sur le site du U.S. Geological Survey.

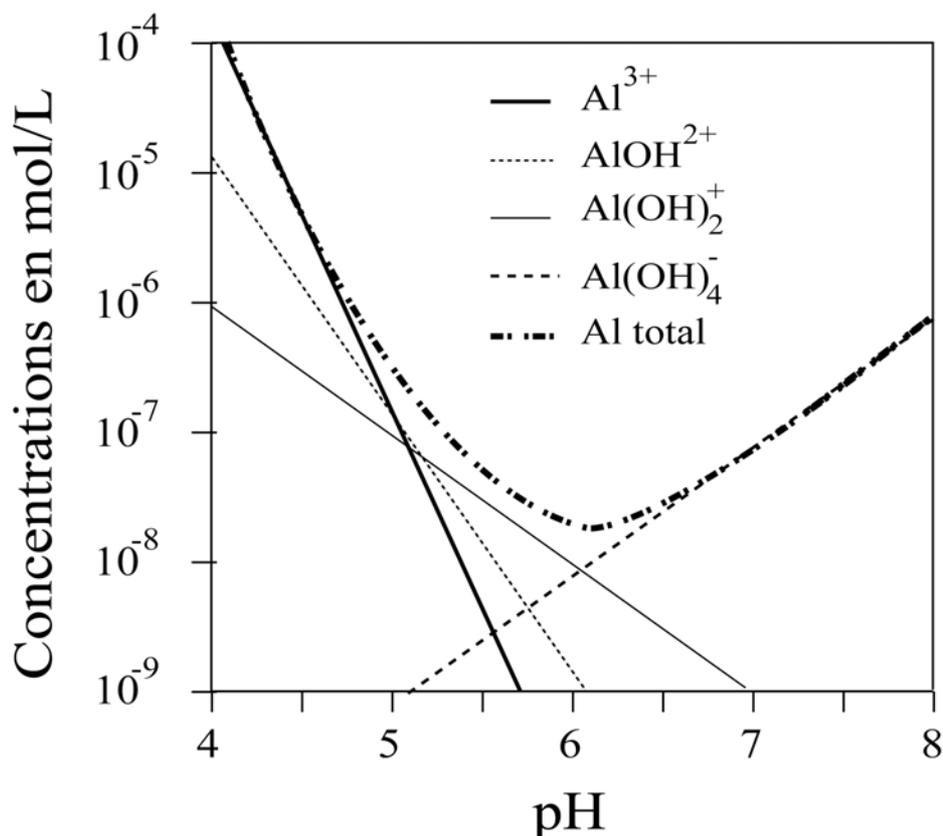


Figure 22: Solubilité de Al^{3+} en équilibre avec $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ en fonction du pH.

Il ne faut pas oublier que les calculs de ces codes numériques sont basés sur un modèle d'équilibre thermodynamique, qui peut être une mauvaise approximation de la solution étudiée. L'état d'invariance dans le temps de la solution ne reflète pas nécessairement un état d'équilibre, mais uniquement un état permanent. Il est aussi important de remarquer que lorsque l'on effectue le bilan de masse, comme dans l'exemple ci-dessus pour calculer la concentration totale d'aluminium dissout, nous choisissons de modéliser le système par un système fermé, dont le comportement doit calquer le comportement du système naturel qui est ouvert (Sposito, 1989).

4.2. Composition d'une eau naturelle

Une eau naturelle peut contenir aisément entre 100 et 200 complexes solubles (Sposito, 1994). Si l'on garde comme objectif de quantifier les réactions d'adsorption à la surface les minéraux, le nombre d'une centaine de complexes solubles apparaît monstrueux et décourageant. En même temps, comme les solutions naturelles ne comportent pas un nombre

d'une centaine d'éléments chimiques dissous, ce grand nombre de complexes nous informe qu'il est nécessaire de mener un calcul de spéciation des espèces dans la solution étudiée, afin de pouvoir déterminer quelles peuvent être les espèces dominantes, et/ou susceptibles d'interagir avec la surface des minéraux.

Les principaux ligands inorganiques dans les solutions naturelles sont OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , et Cl^- . Leurs concentrations varient typiquement entre 10^{-4} et 10^{-3} mol/L (Sigg *et coll.*, 2000). Les constantes de complexation des ligands inorganiques sont bien connues.

Le tableau 4.2 regroupe les espèces chimiques susceptibles d'être rencontrées dans une eau saturant un sol.

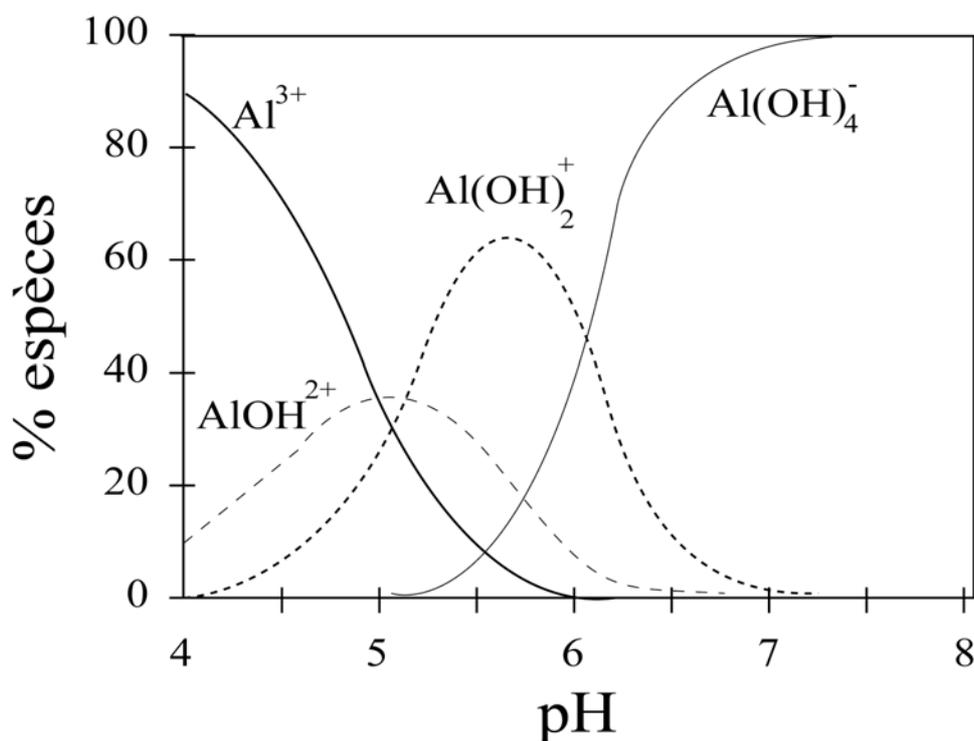


Figure 23: Spéciation de l'élément aluminium en fonction du pH, pour une solution en équilibre avec $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

4.3. Spéciation et adsorption

La figure 18 du chapitre 3 « Description de l'interface eau-roche » présente l'influence de la présence d'ions Cl^- en solution sur l'adsorption du mercure par une surface de quartz (Sarkar *et coll.*, 1999). Comparativement à la solution sans ion chlorure, pour laquelle le maximum de l'adsorption du mercure a lieu pour des pH compris entre 4 et 5, la présence des ions chlorure décale ce maximum pour des pH compris entre 7 et 8. Comme pour les pH

supérieurs à 3 la surface du quartz est chargée négativement, l'adsorption des ions chlorure semble peu probable pour des pH supérieurs à 4. Donc la surface du quartz n'est pas occupée par les ions chlorures, mais les ions mercures ne s'adsorbent pas.

Sarkar *et coll.* (1999) effectuent des calculs de spéciation de l'ion mercure, pour une solution comportant 0.1 mol/L de NaNO_3 , et pour une solution comportant 0.1 mol/L de $\text{NaNO}_3 + 0.01$ mol/L de NaCl (figure 24). Il apparaît que la présence de l'ion chlorure modifie totalement la spéciation de l'ion mercure. En accord avec des études précédentes, Sarkar *et coll.* (1999) observent que le maximum de l'adsorption du mercure accompagne la formation du complexe soluble $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$. Or en présence d'ions chlorure, la formation de ce complexe est décalée vers les pH basiques (figure 24).

Cation	Principal Species	
	Acid Soils	Alkaline Soils
Na^+	Na^+	Na^+ , NaHCO_3^0 , NaSO_4^-
Mg^{2+}	Mg^{2+} , MgSO_4^0 , org ^a	Mg^{2+} , MgSO_4^0 , MgCO_3^0
Al^{3+}	org, AlF^{2+} , AlOH^{2+}	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, org
Si^{4+}	$\text{Si}(\text{OH})_4^0$	$\text{Si}(\text{OH})_4^0$
K^+	K^+	K^+ , KSO_4^-
Ca^{2+}	Ca^{2+} , CaSO_4^0 , org	Ca^{2+} , CaSO_4^0 , CaHCO_3^+
Cr^{3+}	CrOH^{2+}	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Cr^{6+}	CrO_4^{2-}	CrO_4^{2-}
Mn^{2+}	Mn^{2+} , MnSO_4^0 , org	Mn^{2+} , MnSO_4^0 , MnCO_3^0 , MnHCO_3^+ , $\text{MnB}(\text{OH})_4^+$
Fe^{2+}	Fe^{2+} , FeSO_4^0 , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	FeCO_3^0 , Fe^{2+} , FeHCO_3^+ , FeSO_4^0
Fe^{3+}	FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, org	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, org
Ni^{2+}	Ni^{2+} , NiSO_4^0 , NiHCO_3^+ , org	NiCO_3^0 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+} , $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$
Cu^{2+}	org, Cu^{2+}	CuCO_3^0 , org, $\text{CuB}(\text{OH})_4^+$, $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]_2^0$
Zn^{2+}	Zn^{2+} , ZnSO_4^0 , org	ZnHCO_3^+ , ZnCO_3^0 , org, Zn^{2+} , ZnSO_4^0 , $\text{ZnB}(\text{OH})_4^+$
Mo^{6+}	H_2MoO_4^0 , HMoO_4^-	HMoO_4^- , MoO_4^{2-}
Cd^{2+}	Cd^{2+} , CdSO_4^0 , CdCl^+	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdSO_4^0 , CdHCO_3^+
Pb^{2+}	Pb^{2+} , org, PbSO_4^0 , PbHCO_3^+	PbCO_3^0 , PbHCO_3^+ , org, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, PbOH^+

^aorg = metal-organic complex

Tableau 4.2 : Espèces chimiques représentatives d'une solution saturant un sol, d'après Sposito (1994).

Ces résultats illustrent qu'il est indispensable d'effectuer des calculs de spéciation aqueuse pour comprendre quels sont les ions qui sont susceptibles d'être adsorbés à la surface des minéraux.

4.4. Un mot de bio-géochimie

Dans les eaux naturelles, des composés organiques sont présents, ceux-ci se comportent comme des ligands pour les cations métalliques. Il est aujourd'hui possible d'obtenir dans la littérature, par exemple (Fuller et Davis, 1987, Sigg *et coll.*, 2000, Sposito, 1994), des

constantes de complexation pour des composés organiques simples ; or des résultats d'expériences obtenus à partir d'échantillons d'eaux naturelles montrent que les calculs basés sur ces constantes sous-estiment la formation de complexes organiques. De plus il est hasardeux d'indiquer des constantes de complexation valables pour les ligands organiques naturels (Sigg *et coll.*, 2000). Très succinctement la complexité des substances organiques naturelles est due au fait qu'elles possèdent un grand nombre de groupes fonctionnels différents, ayant chacun des constantes de complexation différentes, et qu'il n'est pas possible de négliger les interactions entre les différents groupes présents sur une même molécule.

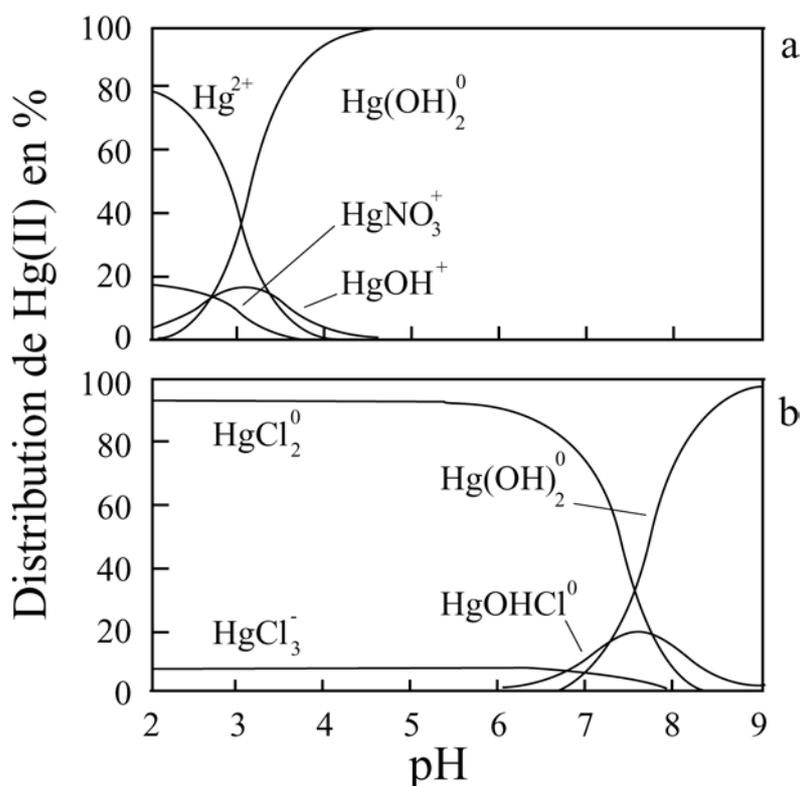


Figure 24: Spéciation aqueuse de 0.6×10^{-6} mol/L de Hg(II) dans une solution a) de 0.1 mol/L de NaNO_3 , b) de 0.1 mol/L de NaNO_3 + 0.01 mol/L de NaCl , d'après Sarkar *et coll.* (1999).

Je ne développerai pas davantage ce paragraphe, n'ayant pas mené d'expériences incluant les effets de substances organiques naturelles – ou du moins les ayant négligés allègrement ! -. Le lecteur pourra trouver des références dans Sigg *et coll.* (2000).

4.5. Conclusions

Nous avons vu chapitre 2 « Phénomènes d'électrofiltration » que la composition chimique de l'électrolyte saturant les pores a une grande influence sur les coefficients de couplage électrocinétique. Lorsque l'on s'intéresse aux signaux électriques engendrés par la circulation d'une solution aqueuse à travers un milieu poreux ou une fracture, il est essentiel de connaître spéciation des éléments chimiques composant cette solution. Le principe des calculs de spéciation ionique a été rappelé. Finalement j'ai choisi d'inclure un court paragraphe sur la biogéochimie car il me semble de toute évidence qu'en vue d'application, ou de comparaison de résultats obtenus en laboratoire avec des résultats de terrain, il pourrait être judicieux de mener des expériences avec des échantillons d'eaux naturelles, susceptibles de comporter des substances organiques, en plus des expériences menées avec des échantillons d'eaux synthétiques.

4.6. Références

- Ball, J. W. et D. K. Nordstrom. (1991) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey.
- Fuller, C. C. et J. A. Davis. (1987) Process and kinetic of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1491-1502.
- Ishido, T. et H. Mizutani. (1981) Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research* 86, 1763-1775.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 a) Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research* 104, 17857-17877.
- Plummer, N. L., B. F. Jones, et A. H. Truesdell. (1976) WateQF - A Fortran IV version of WateQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, pp. 61. U.S. Geological Survey.
- Sarkar, D., M. E. Essington, et K. C. Misra. (1999) Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Science Society of America Journal* 63, 1626-1636.
- Sigg, L., P. Behra, et W. Stumm. (2000) *Chimie des milieux aquatiques*. Dunod.
- Sposito, G. (1989) *The Chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Sposito, G. (1994) *Chemical equilibria and kinetics in soils*. Oxford University Press.

DESCRIPTION DE L'ÉLECTROLYTE

5. Electrofiltration et systèmes hydrothermaux - Etude expérimentale et calculs numériques

5.1. Présentation d'un système hydrothermal

Depuis des travaux de Zohdy (1973) et de Zablocki (1976), la communauté des géophysiciens utilisent essentiellement les mesures de potentiels spontanés pour cartographier et délimiter les zones hydrothermales, soit dans le cadre de prospections géothermiques, soit dans le cadre de l'étude des circulations de fluides dans les édifices volcaniques actifs.

Un système hydrothermal peut être simplement défini comme une distribution de fluides chauds circulant soit latéralement soit verticalement à différentes températures et pressions, sous la surface terrestre. La présence et le mouvement de ces fluides constituent l'activité hydrothermale. Néanmoins une définition plus rigoureuse se doit d'inclure la situation géologique au sein de laquelle les circulations de fluides sont mises en place (Pirajno, 1992). A cause de la diversité des contextes géologiques présentant des systèmes hydrothermaux, je ne présenterai ici que sommairement les caractéristiques des systèmes hydrothermaux liés au volcanisme actif. Le lecteur souhaitant avoir une description plus complète des circulations hydrothermales selon leur environnement géologique peut consulter Pirajno (1992). La description suivante des systèmes hydrothermaux, en contexte de volcanisme actif, reprend les travaux de Henley et Ellis (1983).

Un système hydrothermal est constitué de deux éléments essentiels : une source de chaleur et une phase fluide³. La source de chaleur est fournie par la chambre magmatique ou bien par des intrusions magmatiques. La phase fluide peut avoir diverses origines.

En surface le système hydrothermal peut être étudié soit à partir des sources chaudes, soit à partir des inclusions fluides, et parfois de fumeroles. Dans le cas des systèmes hydrothermaux en contexte de volcanisme actif, les analyses isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène montrent que les fluides circulant sont essentiellement d'origine météorique. Le schéma général qui apparaît est celui de fluides météoriques froids qui pénètrent dans la croûte terrestre, et qui se réchauffent en profondeur au voisinage d'un corps magmatique se refroidissant. La densité des fluides réchauffés étant plus faible, ces derniers remontent vers la surface participant ainsi au refroidissement du corps magmatique. Le refroidissement du corps magmatique peut se faire soit par conduction, soit par convection. Le transport de

³ Les termes fluide et solution seront utilisés de manière interchangeable par abus de langage.

chaleur par convection domine le transport de chaleur par conduction si le nombre de Rayleigh est supérieur à une valeur critique variant de 1 à 40 dépendant des caractéristiques thermodynamiques choisies pour le fluide (Henley et Ellis, 1983). Le facteur déterminant la valeur du nombre de Rayleigh est la perméabilité à grande échelle du système ; typiquement la conduction domine pour des perméabilités d'environ 10^{-17} m^2 , alors que pour des perméabilités de 10^{-14} m^2 à 10^{-15} m^2 , le nombre de Rayleigh a des valeurs comprises entre 500 et 5000, traduisant une convection vigoureuse. Des perméabilités de 10^{-18} m^2 semblent être caractéristiques de roches crustales massives, alors que des perméabilités de 10^{-14} m^2 à 10^{-15} m^2 rencontrées lors d'exploration de systèmes hydrothermaux (Henley et Ellis, 1983, Keller *et coll.*, 1979) sont associées à un transport des fluides à travers des fractures - des perméabilités de 10^{-14} m^2 à 10^{-15} m^2 peuvent être expliquées par la présence d'une seule fracture de 0.04 mm de large traversant un bloc de 1 m^3 de roche.

Un système hydrothermal convectif est donc formé d'une zone de recharge en eaux météoriques, d'une cellule de convection et d'une zone de décharge d'eaux hydrothermales. Le système hydrothermal se manifeste en surface par la présence de sources chaudes, dont la classification générale est : eaux riches en chlore, eaux riches en sulfates et bicarbonate, eaux riches en chlore « diluées ». De manière générale, dans les régions présentant un relief important comme les strato-volcans andésitiques et les volcans d'arc insulaire (figure 25), la cellule de convection est localisée profondément dans l'édifice (1, sur la figure 25), et la recharge du système se fait à partir des zones de basses altitudes (2). Le haut relief central empêche l'émergence d'eaux chlorées dans la zone surplombant la cellule de convection. En effet, lors de la remontée, par décompression adiabatique, l'eau chlorée bout libérant, principalement du CO_2 et H_2S sous forme gazeuse, et qui peuvent soit s'échapper par des zones de fumeroles (3), soit donner naissance à des aquifères formés d'eaux acides sulfatées par oxydation de H_2S en H_2SO_4 lorsque les gaz rencontrent des eaux météoriques froides (4). Les sources d'eaux chlorées peuvent se trouver à très grande distance de l'édifice ($>20\text{km}$) (5). Dans le cas des arcs océaniques, l'eau peut aussi être d'origine marine. L'eau de mer en pénétrant l'édifice volcanique, empêche l'eau d'origine météorique de pénétrer profondément et par contraste de densité deux cellules de convection se mettent en place (Figure 26) : une formée d'eau fraîche localisée dans la partie supérieure du volcan, et une d'eau de mer localisée dans la partie inférieure de l'édifice.

Le paragraphe précédant fournit les grands traits d'un système hydrothermal, où l'on imagine différents réservoirs d'eau avec des propriétés chimiques contrastées. En réalité ces réservoirs peuvent communiquer, et l'on obtient alors des eaux dites « hybrides ». Si une eau de pluie est très peu minéralisée ($10 < \text{mg/L}$), les eaux hydrothermales ont typiquement 10 g/L de Cl dans les terrains andésitiques (Henley, 1985). Lors de sa circulation dans le système hydrothermal la composition chimique de l'eau évolue fortement.

Sous l'appellation altération hydrothermale, sont rangés l'ensemble des interactions eau-roche ayant lieu dans le système hydrothermal, c'est-à-dire des évolutions minéralogiques, chimiques et de la texture des roches, résultant de la modification des conditions physico-chimiques.

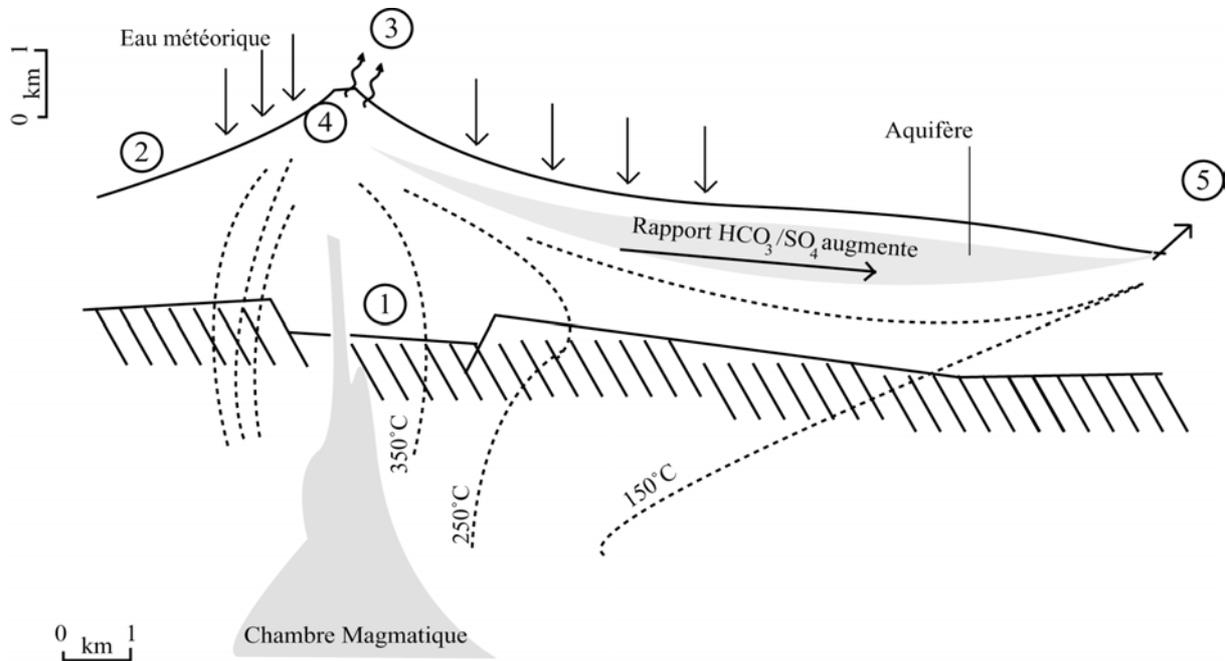


Figure 25: Schéma d'un système hydrothermal rencontré sur un strato-volcan. Des aquifères de basses altitudes et le relief de l'édifice volcanique entraînent une dispersion des sources d'eaux chlorées. Les remontées hydrothermales se manifestent par la présence de fumaroles, de roches altérées, d'après Henley et Ellis (1983).

Les fluides hydrothermaux attaquent chimiquement les minéraux constituant les roches encaissantes, qui tendent vers de nouveaux équilibres minéralogiques en formant des nouveaux minéraux en équilibre avec les conditions chimiques. Ce processus est une forme de métasomatisme, c'est-à-dire un échange d'éléments chimiques entre les fluides et la roche encaissante. C'est pourquoi les fluides aussi voient leur composition chimique évoluer. Les paramètres contrôlant l'évolution de l'altération sont : (1) la nature de la roche encaissante, (2) la composition du fluide. Néanmoins Henley et Ellis (1983) pensent que la nature des produits d'altération dépend moins de la minéralogie de la roche encaissante que de la perméabilité, de la température et de la composition du fluide. Ils citent les travaux de Browne (1978) qui notent la présence d'un assemblage commun de minéraux (quartz-albite-feldspath potassique-chlorite-épidote ferreuses-illite-calcite-pyrite) pour une gamme de températures de 250-280°C qui a été observé dans des basaltes d'Islande, des grès de l'Imperial Valley, des rhyolites de Nouvelle-Zélande et des andésites d'Indonésie. Un

paramètre important de l'altération est aussi le rapport eau/roche, traduisant la quantité d'eau traversant la roche. Les rapports eau/roche, calculés à partir des échanges des isotopes de l'oxygène pendant les interactions eau-roche, varient entre 0.1 à 4 dans les systèmes hydrothermaux (Pirajno, 1992). Plus le rapport eau/roche est élevé, plus l'altération de la roche encaissante et la formation de nouveaux minéraux sont importantes.

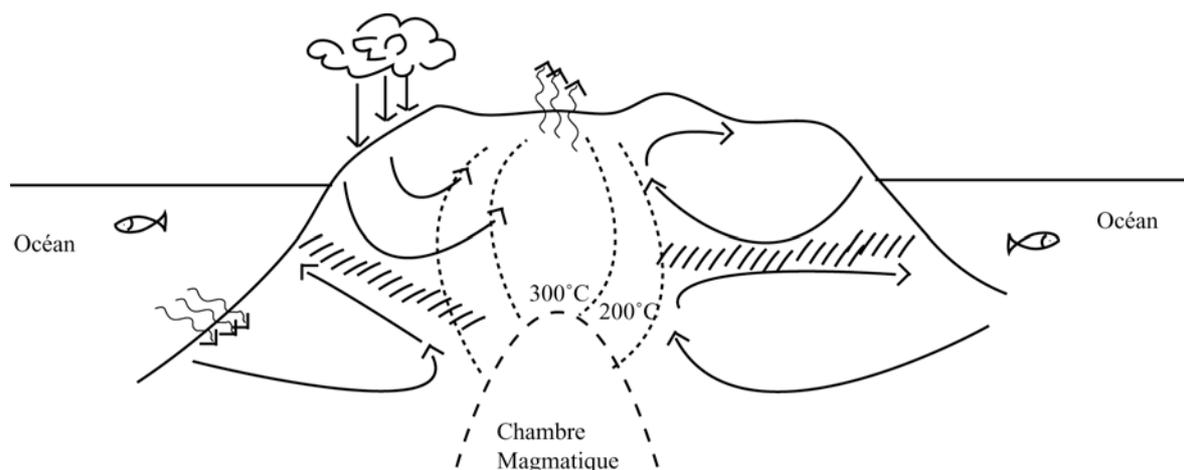


Figure 26: Schéma d'un système hydrothermal rencontré sur un volcan d'arc insulaire, présentant une cellule de convection d'eau marine et une cellule de convection d'eaux d'origine météorique, d'après Pirajno (1992).

Le fluide hydrothermal s'enrichit en éléments dissous au fur et à mesure de sa circulation dans la cellule convective. En plus d'altérer la roche encaissante, il va aussi former des minéraux dit secondaires par précipitation. Plusieurs grands scénarii permettent d'expliquer la formation des minéraux secondaires. Par exemple, lorsque le fluide hydrothermal bout (à cause de la décompression par exemple) il libère des éléments volatils. Par exemple la libération de CO_2 , de H_2S entraîne une augmentation du pH du fluide et le développement d'assemblages caractéristiques de calcite et de feldspath alcalins (Henley et Ellis, 1983).

Le but du présent paragraphe n'est pas de faire une revue exhaustive des différents systèmes chimiques qui peuvent être rencontrés. Le lecteur peut consulter le chapitre trois de Pirajno (1992) qui est entièrement consacré à l'altération hydrothermale, et qui présente plusieurs systèmes chimiques. La figure 27 donne une indication sur la présence des minéraux qui peuvent être produits par altération hydrothermale en fonction de la température. La présence réelle (ou l'absence) d'un minéral particulier dépend naturellement de paramètres cinétiques, ainsi que de l'activité du CO_2 , du sulfure d'hydrogène, et du pH (Henley et Ellis, 1983).

Finalement, nous avons vu que le fluide hydrothermal se vaporisait à une certaine profondeur ; selon l'importance de la phase vapeur, les systèmes hydrothermaux sont classés soit comme dominés par la phase liquide (liquid-dominated) soit dominés par la phase vapeur (vapor-dominated) (Lowell, 1991). Un système dominé par la phase liquide présente une couche où se mêlent une phase vapeur et une phase liquide, au dessus d'une couche purement liquide. La distribution de pression au sein de tout le système est proche de la distribution hydrostatique. Un système hydrothermal dominé par la phase liquide se manifeste en surface par la décharge de sources chaudes et éventuellement de geysers, et les fluides sont riches en chlorures et ont des pH neutres voir alcalins. Ces systèmes représentent la majorité des systèmes hydrothermaux.

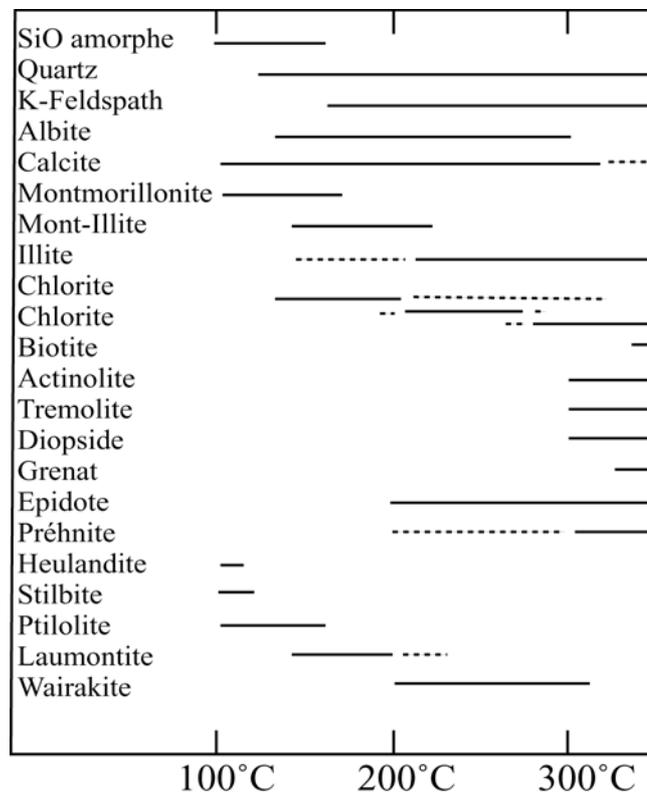


Figure 27: Résumé général de la gamme de température d'apparition des minéraux d'altération. Les lignes continues fournissent une indication de la gamme de température observée le plus communément, d'après Henley et Ellis (1983). Les conditions chimiques de stabilité des minéraux ne sont pas discutées, le lecteur peut consulter Henley et Ellis (1983).

Les systèmes dominés par une phase vapeur, présentent une distribution de pression qui est généralement plus faible que la pression hydrostatique, et qui est souvent uniforme sur l'épaisseur de la région dominée par la vapeur. L'existence de pressions plus faibles que la pression hydrostatique nécessite que la zone dominée par la phase vapeur soit isolée de la

recharge en eau météorique froide par une barrière imperméable. La chaleur est transportée par la vapeur jusqu'à la base de la barrière imperméable, et une petite quantité de liquide condense et s'écoule vers la base du système (Lowell, 1991). De tels systèmes se manifestent en surface par des décharges acides, riches en sulfates et pauvre en chlore par rapport aux systèmes dominés par la phase liquide.

Nous pouvons imaginer une dynamique entre ces deux types de systèmes. Comme nous avons vu que la vaporisation du fluide hydrothermal entraîne par exemple la précipitation de calcite, cette calcite néoformée peut imperméabiliser le toit du système hydrothermal qui peut passer d'une dynamique dominée par la phase liquide à une dynamique dominée par la phase vapeur. Inversement, nous pouvons imaginer que par exemple une recharge de la chambre magmatique entraîne un bombement de l'édifice volcanique et une fracturation de la barrière imperméable.

Comme nous l'avons vu en introduction, l'origine physique des potentiels spontanés mesurés à la surface des édifices volcaniques est communément attribuée aux phénomènes d'électrofiltration depuis des travaux de Zohdy *et coll.* (1973) et de Zablocki (1976). Après cette brève revue des conditions physico-chimiques qui règnent dans un système hydrothermal, nous pouvons nous interroger sur le comportement des potentiels d'électrofiltration dans de telles conditions physico-chimiques. Aujourd'hui aucune étude de laboratoire ne fournit des mesures de potentiels d'électrofiltration dans des conditions de température et de pression représentatives d'un système hydrothermal. Seuls les travaux de Ishido et Mizutani (1981) et de Somasundaran et Kulkarni (1973) se sont intéressés à l'évolution du potentiel d'électrofiltration en fonction de la température. Les études portant sur des roches volcaniques sont elles aussi peu nombreuses (Ishido et Mizutani, 1981, Jouniaux *et coll.*, 2000, Massenet et Pham, 1985). Antraygues et Aubert (1993) ont mesuré les potentiels spontanés d'une colonne soit remplie d'un sable de quartz, soit de scories basaltiques dans laquelle ils injectaient de la vapeur d'eau. Leur dispositif ne possédant pas de capteurs de pression, la mesure du coefficient de couplage d'électrofiltration fut impossible.

Dans ce chapitre, je présente des résultats expérimentaux de potentiels d'électrofiltration, ainsi que des résultats de modélisation des propriétés de l'interface eau-roche. Ma motivation fut double. (1) Etudier le comportement des potentiels d'électrofiltration en condition diphasique, puisque nous avons vu que dans les systèmes hydrothermaux, lors de la remontée des fluides chauds, il y a vaporisation et libération de phases volatiles. Pour cela un dispositif expérimental fut mis au point pour étudier les potentiels d'électrofiltration lors de la circulation simultanée d'une phase gazeuse et d'une phase liquide. (2) Etudier l'influence de minéralisations secondaires sur le potentiel d'électrofiltration. Nous avons vu que le signe des potentiels d'électrofiltration est directement relié au signe du potentiel de surface des minéraux au sein desquels se fait la circulation de fluide. Si les propriétés de surface du quartz, et des oxydes simples sont bien connues, par contre les propriétés de surface de la

calcite sont controversées. D'après la figure 27, la calcite est un minéral d'altération hydrothermale que l'on est susceptible de rencontrer sur une large gamme de température. C'est pourquoi j'ai décidé de faire précipiter de la calcite dans un sable composé essentiellement de quartz et d'étudier l'évolution des potentiels d'électrofiltration. Finalement, en lisant les articles Ishido et Mizutani (1981) et Lorne *et coll.* (1981, 1999 a), il apparaît que lorsque un échantillon de quartz est saturé avec une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, le potentiel de surface du quartz se comporte différemment que lorsque la solution présente d'autres ions tri-valents (Lorne *et coll.*, 1999 a), et que le potentiel peut même changer de signe pour des pH neutres (Ishido et Mizutani, 1981). De plus Ishido et Mizutani (1981) ont effectué des mesures du potentiel de surface du quartz en fonction de la température avec une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, et observent un comportement difficilement explicable intuitivement et qualitativement. Lorne *et coll.* (1999 a) ont essayé de modéliser leurs mesures avec le modèle de triple couche, néanmoins je trouve leur démarche peu convaincante puisqu'ils considèrent les constantes des réactions de surface comme des paramètres ajustables. Comme les données d'Ishido et Mizutani (1981) font partie des rares données expérimentales sur les potentiels d'électrofiltration en fonction de la température, je me suis intéressé à la chimie de l'aluminium en solution, et je propose une nouvelle interprétation des données expérimentales d'Ishido et Mizutani (1981). Il apparaît qu'un hydroxyde d'aluminium recouvre très certainement la surface de quartz, et qu'Ishido et Mizutani (1981) mesurent le potentiel de surface en fonction de la température d'une minéralisation secondaire plutôt que celui du quartz.

Une partie de ces résultats fait l'objet de deux articles scientifiques présentés ci-dessous. L'étude des potentiels d'électrofiltration en fonction de la saturation partielle est acceptée au Journal of Geophysical Research. L'étude des potentiels d'électrofiltration lorsque de la calcite précipite dans un sable de quartz a été soumise au Journal of Geophysical Research. La présentation des résultats sous forme d'articles scientifiques entraîne des répétitions, qui j'espère ne gêneront pas trop la lecture.

5.2. Etude des potentiels d'électrofiltration en condition de saturation partielle

Streaming potential of a sand column in partial saturation conditions

Xavier Guichet ^{1,2}, Laurence Jouniaux ¹ and Jean-Pierre Pozzi ¹

¹ : École Normale Supérieure, Laboratoire de Géologie, UMR 8538, Paris, France

² : Laboratoire des Géomatériaux, I.P.G.P., Université Paris – Denis Diderot, Paris, France

Abstract. The understanding of the streaming potential in partial water saturation conditions in porous media is of great interest for the interpretation of spontaneous polarization observations. We built a device which allows us to quantify the streaming potential at various saturation conditions using a sand column of one meter height and 8 cm diameter. This is the first time that such a quantification has been performed. Different gases such as argon, nitrogen, and carbon dioxide are injected into the sand to decrease its water saturation, and to make the fluid flow within the sand. The measured electrokinetic coupling coefficient in partial saturation is either constant or decreases by a factor ~ 3 with decreasing water saturation from 100% to 40%, whereas the sand electrical resistivity is enhanced by a factor ~ 5 .

1. Introduction

Spontaneous polarization (SP) anomalies are observed in several geophysical contexts. In tectonically active areas the time scale of observed SP anomalies prior to earthquakes ranges from a few minutes to a few hours with an amplitude around 100 mV [for a review see: *Park et al.*, 1993]. On volcanoes SP anomalies are used to define the lateral extent of the hydrothermal zone [*Finizola et al.*, 2002; *Ishido et al.*, 1997; *Jackson and Kauahikaua*, 1987; *Lénat et al.*, 2000; *Malengreau et al.*, 1994; *Zlotnicki et al.*, 1998; *Zlotnicki et al.*, 1994] and show usually dipolar characteristics which can reach 4V [*Finizola et al.*, 1998]. The thermoelectric effect, piezoelectric effect or electrochemical effect have been proposed to explain SP anomalies, but the best candidate is the streaming potential, i.e. SP created by the motion of an electrolyte through a porous medium, related to a pressure gradient [*Zablocki*, 1978; *Zohdy et al.*, 1973]. Minerals forming the rock develop an electric double layer when in contact with an electrolyte, because the mineral surface is usually negatively charged. Qualitatively the fluid motion drags the electrical double layer with it, and a macroscopic separation of ions appears in the fluid, as the result of convection currents. The macroscopic electrical potential difference ΔV is called the streaming potential.

In tectonically active zones SP anomalies could be explained by a mechanism based on the of fluid motions between reservoirs triggered by strain perturbations [*Bernard*, 1992], or by changes in high pore pressure in fault zones [*Fenoglio*, 1995]. On volcanoes the qualitative interpretation is that the negative anomalies observed on the flanks of volcanoes are associated with rainfall, which percolates downward. These negative anomalies can be related to the depth of the water table [*Aubert et al.*, 1993; *Zablocki*, 1978]. The positive anomalies observed on the active zone have their origin in upward convective flows [*Aubert and Kieffer*, 1984; *Zablocki*, 1978], and are used to define the hydrothermal zone. Electrostatic investigations are also based on the electrokinetic phenomena and are used to detect small rock interface property changes like permeability, saturation state [*Beamish*, 1999; *Garambois and Dietrich*, 2001].

Modeling of all these observations needs a good understanding of electrokinetic phenomena. Therefore experimental studies have been performed for a better understanding of the electrokinetic effect at the level of the rock-electrolyte interface. Many streaming potential measurements have been made on crushed rocks at various temperatures or pH [*Ishido and Mizutani*, 1981; *Lorne et al.*, 1999 a], on rock samples [*Jouniaux et al.*, 2000; *Jouniaux and Pozzi*, 1995 a; *Jouniaux and Pozzi*, 1997; *Pengra et al.*, 1999], and during deformation [*Jouniaux et al.*, 1994; *Jouniaux and Pozzi*, 1995 a; *Lorne et al.*, 1999 b; *Yoshida*, 2001]. However only a few experiments have studied streaming potentials in two-phase flow conditions. *Antraygues and Aubert* [1993] measured the electrokinetic potential generated by wet steam flow in a vertical cylindrical column of porous

material, using non-polarising electrodes. They observed that the potential is mainly a function of the vapour flow rate, and an increase in the fraction of vapour can induce a large and long lived increase in the potential differences along the vapour flow direction. Two-phase flow observations [*Antraygues and Aubert*, 1993; *Jiang et al.*, 1998; *Sprunt et al.*, 1994] are in agreement with the fact that partial saturation should increase the streaming potential, with or without a temperature effect, because the electrical resistance of the medium is increased.

Measurements of streaming potentials of partially saturated rocks are therefore crucially needed since the partially saturated zone has to be taken into account to model and to interpret the SP observations. Indeed understanding and monitoring the distribution and transport of water using SP measurements has recently been reinvestigated [*Gibert and Pessel*, 2001; *Ishido*, 1999; *Sailhac and Marquis*, 2001]. Moreover *Bernard* [1992] reported that strong local amplification was required for a streaming potential to be observed at long distances from its source. The effect of non-saturating conditions on the streaming potential is expected to largely enhance the electrical signal, related to an enhancement of the electrical resistivity of the medium, and thus to be of great interest in the interpretation of SP observations. Nevertheless to take into account the electrokinetic coupling in partially saturated zones, geophysical methods must rely on accurate laboratory measurements for calibration.

Measurements of streaming potential as a function of water saturation have not previously been reported in the literature. In this paper we measure the streaming potential in a column of sand in two-phase flow conditions, at various water saturations. Of specific interest to this study is the form and the magnitude of the coupling coefficient when the water content of the porous medium changes. Our measurements are the first quantification of the evolution of the electrokinetic coupling coefficient as a function of the water saturation. Attempts to model streaming potential in partial saturation state are also scarce, and hence we propound a phenomenological law describing the behaviour of the coupling coefficient as a function of water saturation. Our measurements have also been compared to the model recently derived by *Revil et al.* [1999 b].

2. Electrokinetic phenomena

In a saturated porous medium, and steady state fluid circulation, a linear relation is observed between the macroscopic electrical potential difference ΔV and the applied pressure difference ΔP . The ratio $\Delta V / \Delta P$ is called the electrokinetic coupling coefficient (V/Pa):

$$C_{HS} = \Delta V / \Delta P = (\epsilon \zeta) / (\eta \sigma_f) \quad (4)$$

where ζ is the zeta potential defined as the electric potential on the shear plane, σ_f is the electric conductivity of the circulating fluid, $\epsilon = \epsilon_{\text{water}} \epsilon_0$ is the electric permittivity of the fluid with ϵ_{water} the relative dielectric constant of the fluid and $\epsilon_0 = 8.84 \times 10^{-12}$ F/m the dielectric constant of vacuum, and $\eta = 10^{-3}$ Pa.s is the shear viscosity of the circulating fluid. The relative permittivity

of water used is computed as a function of temperature according to results of [Malmberg and Maryott, 1956]. Equation (1) is obtained with the Helmholtz-Smoluchowski model, and it implies that the surface conductivity is small and negligible compared to the fluid conductivity σ_f , and that the convection back currents are of equal magnitude and opposite along the same path [Dukhin and Derjaguin, 1974].

Several models take into account the effects of surface electrical conductivity σ_s . For example an empirical correction [Ishido and Mizutani, 1981; Jouniaux et al., 2000; Lorne et al., 1999 a], replaces the electrolyte conductivity σ_f by the effective conductivity σ_{eff} in equation (1); the effective conductivity is defined by:

$$\sigma_{eff} = F\sigma_r \quad (5)$$

where F is the formation factor and σ_r the electrical conductivity of the rock when the rock is saturated by a fluid, which has the same electrical conductivity than the fluid used for the electrokinetic measurement, and including possible surface conductivity.

For a complete development of the equations governing the coupled electro-magnetics and flow of porous media, see [Pride, 1994; Revil et al., 1999 a; Revil et al., 1999 b], and for further details on surface conductivity, see [Glover et al., 1994; Revil and Glover, 1998].

The effects of partial saturation S_w are not taken into account in equation (4). Recently Revil et al. [1999 b] derived a new equation, which relates the electrokinetic coupling coefficient to the partial water saturation. The equation derived by Revil et al. [1999 b] is rigorously valid for $m=n=2$, with m Archie's first exponent ($m = -\ln F / \ln \Phi$ with Φ the porosity) and n Archie's second exponent ($\sigma_r(S_w < 1) = \sigma_r(S_w = 1)S_w^n$ with S_w the water saturation) [Archie, 1942]. In the high salinity domain (i.e. $\sigma_f \geq 5(m-1)\sigma_s$), following the calculation process of Revil et al. [1999 b] coupling results of Bussian's model [Bussian, 1983] with results of the model of Pride [1994], we have generalized their results to any values of m and n :

$$C(S_e \leq 1) = \frac{\varepsilon\zeta/\eta\sigma_f}{S_e^n \left(1 + m \left(\frac{F}{S_e^n} - 1 \right) \frac{\sigma_s/\sigma_f}{S_e} \right)} \quad (6)$$

S_e is the effective water saturation defined by:

$$S_e = \begin{cases} \frac{S_w - S_{w0}}{1 - S_{w0}} & \text{as } S_e > S_{w0} \\ 0 & \text{as } S_e < S_{w0} \end{cases} \quad (7)$$

with S_w the water saturation and S_{w0} the water saturation below which there is no longer flow of the wetting phase. Revil et al. [1999 b] foresaw an enhancement of the streaming potential with a decrease in the water saturation from unity to a critical value,

$$S_e^c = \left(F \frac{\sigma_s}{\sigma_f} \right)^{1/(n+1)} \quad (8)$$

and that the coupling coefficient decreases below this critical value with decreasing water saturation until the S_{w0} water saturation value is reached.

To take into account the influence of the partial saturation in equation (3), Revil et al. [1999 b] used an equation for the electrical conductivity in partial saturation, which reduces in the high salinity domain to:

$$\sigma_r = \frac{\sigma_f}{F} S_e^n + m \left(1 - \frac{S_e^n}{F} \right) \frac{\sigma_s}{S_e} \quad (9)$$

Equation (9) is obtained using empirical relationships developed by [Archie, 1942] and [Waxman and Smits, 1968]. However equation (9) fails to explain the evolution of the electrical conductivity of a rock/fluid mixture below the critical water saturation S_e^c , since according to equation (9) the electrical conductivity of a rock/fluid mixture is expected to increase below the critical water saturation until the effective water saturation goes to zero. The increase of the electrical conductivity of a rock/fluid mixture with decreasing saturation has no physical meaning, since gas bubbles in the porous space behave like insulators. Therefore equation (3) can be only compared to measurements when the effective water saturation is greater than S_e^c .

Equation (6) takes into account only the enhancement of the electrical potential caused by the insulating role of gas bubbles. In fact the effects of gas bubbles in the pore are more complicated. There is a ζ -potential at the interface liquid-gas [Graciaa et al., 1995]; the gas can react with the solution and change pH, and conductivity. These changes can be monitored but new ionic species due to gas dissolution can be adsorbed onto the mineral surface and can change the ζ -potential. The modification of the species adsorbed is not easy to take into account, and the reactions are not always known so that it is not possible to quantify a change in the ζ -potential.

3. Experimental apparatus

We use a 1 m high cylindrical column with an 8 cm inside diameter (figure 1) that we fill with sand of known petrophysical properties. The water is made to flow through the sand column from bottom to top, using a reservoir located at incremental heights. Along the column, an electrode and a pressure sensor are placed every 10 cm. We monitor the humidity in the middle of the column by a capacitive sensor. At each end of the column sifters with 30 μm meshes allow measurement of the electrical resistivity of the whole column by an HP 4284A impedancemeter.

We acquired the data in differential mode using high resistance amplifiers and silver-silver chloride non polarising electrodes (figure 2). They are grounded by coaxial wire, earthed at one of the 10 electrodes, which are numbered 0 to 9 from the top of the column (figure 1). Each rod is put into a porous ceramic pot filled with deionised water, which is in contact with the porous medium, so that charge accumulation on the rods is avoided. The porous ceramics remain saturated unless 0.1 MPa pression is applied, and therefore remain electrically conducting.

Electrical surface conductivity is determined following the process drawn up by Waxman and Smits [1968]. A small device formed by a PVC cylinder 2.5 cm in diameter and 10 cm long, filled with the sand under study, enables us to measure the electrical conductivity of

the sand for several electrolyte conductivities. Each measurement is made after waiting one day to ensure equilibrium between the electrolyte and sand. We add sodium chloride in distilled water to control the conductivity of the electrolytes.

4. Method of measurements

The sand is sifted to have a mean grain diameter of 300 μm . In order to determine the initial mineralogy of the sand and possible mineralogical changes, we carry out X-ray diffraction analyses before any fluid circulation and after the circulation of each kind of gas.

Once the column is filled with sand, we perform all the experiments for one kind of gas (argon or nitrogen), at various states of saturation. We only empty and refill the column with the same sand when we test a new gas.

Deionised water is forced through the sand to saturate the pore space. The liquid-phase saturation S_w is measured with the capacitive sensor. First we check the linearity between fluid flow and pressure gradient for several heights of the water reservoir, and we calculate the permeability of the column using Darcy's law. Second a water reservoir height is chosen, and we check the linearity between the electrical potential gradient and the pressure gradient, leading to the saturated state coupling coefficient $C_m(S_w = 1)$.

Then the reservoir is disconnected from the column. Gas is forced through the sand with a constant pressure of injection. The inlet pressure ranges from 29 kPa to 32 kPa for argon injections, and from 23 kPa to 30 kPa for nitrogen injections. The motion of the gas bubbles induces fluid flow, since gas circulation empties water from the column. Gas injection is maintained as long as necessary to reach a steady state, which is determined by the constant water flow rate. Flow rate values are around 10^{-3} L per minute. Measurements of electrical potential and pressure of the steady state allow us to obtain an electrokinetic coefficient, for a partially saturated state $C_m(S_w)$. After each experiment the electrical conductivity of the column is measured at 1 kHz, to determine Archie's second exponent.

After circulation through the column a sample of water is collected to measure pH and electrical conductivity. The chemical species, which are dissolved by circulation through the sand, are also tested.

5. Experimental results

5.1. Petrophysical properties of the sand column

Table 1 lists the petrophysical properties of the sand column. X-ray diffraction revealed two kinds of sand minerals: quartz is the major component at around 98%, calcite the remaining 2%. After water circulation and gas injection, either argon or nitrogen, the major changes in composition are a decrease of the calcite peak associated with calcite dissolution. Calcite dissolution is revealed by chemical fluid analysis (Table 2), and the pH of the solutions (Tables 3 and 4) ranges from 6.8 to 8.7. The Calcite-Water-Atmospheric CO_2 system balances at pH about 8.6 at room pressure and temperature [Sigg *et al.*, 2000].

When the sand electrical conductivity is measured as a function of water conductivity, the conductivity of the fluid, which came out of the sand was never less than 4×10^{-3} S/m, even if the sand was saturated with distilled water. The increase of the fluid conductivity is related to exchange of ions between fresh distilled water and the rock matrix. Therefore the electrical surface conductivity of the sand cannot be measured exactly (figure 3), but is estimated to be smaller than 2×10^{-4} S/m. Revil and Glover [1998] reported a surface conductance of 8×10^{-9} S for quartz, independent on the electrolyte conductivity when it exceeds 10^{-2} S/m. Electrical conductivities of the water circulating in the sand column are around 10^{-2} S/m (see Table 3 and 4), so that we assume that the specific surface conductance of the sand is 8×10^{-9} S, which is equivalent to a surface conductivity of about 1.0×10^{-4} S/m for a mean grain diameter of 300 μm . Note that the formation factor observed in figure 3 is not the formation factor of the sand column; the sand is not packed down as it is in the column.

Archie's second exponent n is deduced to be 1.3 according to equation (6) with negligible surface conductivity, by measuring the sand conductivity for several water saturations (Figure 4). Waxman and Smits [1968] reported that the n value is close to the value of Archie's first exponent m . Archie [1942] measured m of about 1.3 for relatively coarse granular media, giving confidence in the value of n that we deduced. The measured normalized electrical resistivity is enhanced by a factor about 5 while water saturation is decreased from 100% to 40%.

5.2. Coupling coefficients measurements

5.2.1. Saturated sand column

The electric potential variations induced by pressure variations corresponding to water reservoir height of 0.6 m are shown in figure 5. All potential measurements are referenced to electrode 0. The cause of the electrical noise with a period of about 60 seconds is not known. We note that the magnitude of the streaming potential is only about few mV, and measurements of streaming potential below 1 mV are difficult because of the noise. When a plateau is reached for both pressure and electrical potential, the changes in pressure and in potential are calculated from the initial state, for each electrode and pressure sensor couple. The potential variations of the 8 electrodes as a function of the imposed pressure variation are shown in figure 6. Linear regression (figure 6) gives a value of the coupling coefficient: $C_m(S_w=1) = -1140 \pm 92$ mV/MPa. In this experiment ($n^\circ 1$ in table 1) $\sigma_f = 1.78 \times 10^{-2}$ S/m, pH=7.3.

5.2.2. Partially saturated sand column

A first result is that the streaming potential remains proportional to the driving pressure when the sand is not saturated (Figure 7). Measured coupling coefficients at various saturations are shown in table 3 and 4 when argon and nitrogen are made to flow respectively.

The measured coupling coefficients range from -575 to -2440 mV/MPa, depending on water saturation, electrical conductivity and pH of the electrolyte (tables 3 and 4). The variation of the coupling coefficient versus water saturation is shown in figure 8 for argon and nitrogen

circulation. In the case of argon circulation, a decrease of the coupling coefficient (in absolute value) is observed with decreasing water saturation. While the water saturation varies from 1 to 0.4, the absolute value of the coupling coefficient is reduced by a factor of ~3. The coupling coefficients obtained with nitrogen circulation have large error bars, and it is difficult to distinguish a clear behavior versus water saturation. The coupling coefficient remains roughly constant.

With decreasing water saturation, the electrical conductivity and the pH of the electrolyte also change as shown in tables 3 and 4. Therefore the variations in coupling coefficients shown in figure 8 may be also related to electrical conductivity and pH variations.

6. Discussion

We begin by looking for a simple relation between water saturation and the measured coupling coefficients without taking into account changes in water pH and conductivity (Figure 8). In the case of argon circulation, it appears that the coupling coefficient decreases linearly with increasing water saturation:

$$C(S_w \leq 1) = A \times S_w + B \quad (10)$$

with A and B two constants. Since there is no fluid flow when the porous medium is totally dry, B should be equal to zero. When the water saturation equals unity, the simplest expression of the constant A is the Helmholtz-Smoluchowski relation (equation (1)). This relation is valid when the surface electrical conductivity of the sample is negligible. Since the surface electrical conductivity for our sample is too low to be measured, we assume that equation (1) is valid. Therefore equation (10) becomes:

$$C(S_w \leq 1) = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta \sigma_f} \times S_w \quad (11)$$

We have now to take into account the variation of the ζ -potential with fluid conductivity in order to compare our measurements to the coupling coefficient calculated according to equation (8). To compute equation (11), all the parameters are measured except the ζ -potential. Since the ζ -potential originates at the water-rock interface and is related to the water composition [Davis and Kent, 1990; Ishido and Mizutani, 1981], we make the assumption that the ζ -potential is not influenced by the saturation state for our experiments. This assumption can be justified by (1) nitrogen and argon are inert gases which do not change the chemical composition of the circulating water (2) the liquid phase remains the wetting phase because the water saturation is always greater than 0.4 (tables 3 and 4). Point (2) is deduced from our electrical resistivity measurements (Figure 4); indeed in water wet systems the electrical resistivity of rocks shows two domains as a function of water saturation. In the first the resistivity increase is associated with the removal of bulk water, the normalised resistivity and the water saturation are linear in a log resistivity-linear saturation plot, and the resistivity increase is about one order of magnitude; in the second the resistivity increase is partly caused by water inside the network which is physically isolated by gas bubbles. The film of water wetting the grain surface provides a path for electrical flow, and the

normalised resistivity shows an increase of several orders in magnitude in a log-linear plot versus water saturation. The reader can find for example measurements of electrical resistivity versus water saturation in [Roberts and Lin, 1997] and simulation in [Suman and Knight, 1997]. In our study the normalised electrical resistivity is increased only by about ~5 (Figure 4), so that the current path is provided by bulk water, meaning that the electrical double layer is not disturbed by gas bubbles.

Next we seek an empirical expression from which to estimate ζ -potential versus water conductivity to insert into eq. (8). Using our measurements performed in saturated state at $pH = 8.3 \pm 0.25$, the ζ -potential according to equation (1) is related to the electrolyte electrical conductivity in the range 10^{-2} - 2.5×10^{-2} S/m by a logarithmic relation (figure 9):

$$\zeta(V) = -0.0146 \times \ln(\sigma_f) - 0.0854 \quad (12)$$

meaning that the ζ -potential decreases with increasing fluid conductivity, which is the reverse of the usual variation. Actually the ζ -potentials measured on crushed Fontainebleau sandstones by Lorne *et al.* [1999 a] show an increase, with increasing fluid electrical conductivity, of about 20 mV per decade in the range 10^{-4} S/m to 10^{-1} S/m, in agreement with the compilation of Pride and Morgan [1991]:

$$\zeta(mV) \propto 20 \log_{10}(\sigma_f) \quad (13)$$

We do not discuss here this unusual variation of ζ -potential with fluid electrical conductivity.

Knowing the fluid electrical conductivity for each experiment, the ζ -potential is calculated using equation (12), and the electrokinetic coupling coefficient is computed with equation (11) for various saturation states, and compared to the measured electrokinetic coupling coefficient in figure 10. In the case of argon circulation, the calculated coupling coefficients are in reasonable agreement with the measured coupling coefficients (figure 10 a). On the other hand, eq. (11) fails to explain the measurements in the case of nitrogen circulation (figure 10 b). When using equation (10) to describe the variation of zeta potential with water conductivity the results are roughly the same.

Since a relatively good estimate of the coupling coefficient in partial saturation is obtained in Figure 10 a for argon circulation, we compare the ratio $C_m(S_w < 1)/C_m(S_w = 1)$ of the measured coupling coefficient in partial water saturation to the measured coupling coefficient of the saturated sand, with the ratio:

$$\frac{C(S_w \leq 1)}{C(S_w = 1)} = S_w \quad (14)$$

in order to interpret the evolution of the measured coupling coefficient versus water saturation. To compare the ratio $C_m(S_w < 1)/C_m(S_w = 1)$ to the ratios (14), experiments in saturated and in partially saturated states must be conducted with the same pH and electrical conductivity of the electrolyte, otherwise we are not able to discern the variations of the coupling coefficient related to electrolyte properties from the variations of the coupling coefficient related to the partial saturation condition. The ζ -potential depends on the electrical conductivity and on the pH of the electrolyte, but the

partial saturation is not assumed to have an influence on the ζ -potential [Revil *et al.*, 1999 b]. Thus the ζ -potential is deduced from our measurements according to equation (8), and empirical relations are used to correct pH and fluid electrical conductivity variations. To perform pH corrections we use the experimental law determined by Lorne *et al.* [1999 a] for crushed Fontainebleau sandstones, which relates the ζ -potential (in V) measured at $\text{pH}=\text{pH}_0$ to the ζ -potential at $\text{pH}=\text{pH}_1$ through a linear relation

$$\zeta(pH_1) = \zeta(pH_0) - (pH_1 - pH_0) \times 1.45 \times 10^{-3} \quad (15)$$

Electrolyte conductivity corrections are made using either eq. (12) or (13). The ratio $C_m(S_e < 1)/C_m(S_e = 1)$ that would have been measured at a fixed pH ($\text{pH}=8$) and a fixed fluid electrical conductivity (1.4×10^{-2} S/m), is calculated using the corrected ζ -potential values in accordance with equation (16):

$$\frac{C_m(S_w \leq 1)}{C_m(S_w = 1)} = \frac{\zeta(S_w \leq 1)}{\zeta(S_w = 1)} \times S_w \quad (16)$$

When argon is made to flow the saturation ranges from approximately 40% to 80% (figure 11). The normalized coupling coefficient decreases while the water saturation decreases, and equals zero as the water saturation reaches 40%. The behaviour of the normalized coupling coefficient is not greatly affected by the ζ -potential changes versus water conductivity according to either eq. (9) (Figure 11a) or eq. (10) (Figure 11b). The normalized coupling coefficient is not in agreement with equation (14), but decreases according to a rough linear relation with water saturation. The phenomenological equation (11) does not take into account the water saturation S_{w0} under which the water in the porous media does not flow. According to figure 11, the water saturation S_{w0} can be estimated to be about 40%. Note that when the water saturation is 40% (experiment n°29 table 3) the water starts to flow out of the column 75 minutes after the beginning of the gas circulation. Our measurements in the case of argon can be explained by eq. (11) if the water saturation is replaced by the effective water saturation.

We do not observe any enhancement of the coupling coefficient with two phase flow as reported by Antraygues and Aubert [1993] and by Sprunt *et al.* [Sprunt *et al.*, 1994]. Nevertheless the electrical resistivity of the porous medium increases by a factor ~ 5 when the water saturation ranges from 100% to 40% (figure 4). During experiments Antraygues and Aubert [1993] injected wet steam in a vertical column. Initially their medium was not saturated, and was at room temperature. The steam warmed and condensed into the column. The authors did not control humidity, and could not distinguish the effect of partial saturation from the effect of temperature. An increase of temperature enhances the ζ -potential, and therefore the coupling coefficient [Ishido and Mizutani, 1981]. Sprunt *et al.* [1994] performed experiments on limestone samples, in which they injected gas bubbles. They observed an increase of two orders of magnitude in the coupling coefficient in partial saturation. However they did not use non-polarising electrodes; furthermore the authors mentioned that gas bubbles were trapped in the electrode

enclosures, and that the voltage was unstable during the passage of the bubbles. Therefore the increase of the coupling coefficient observed by Sprunt *et al.* [1994], was probably due to bubbles being trapped in the electrodes, which can not occur in our experimental setup because porous ceramics were used.

Finally if we assume that the water saturation S_{w0} is close to 40%, we can calculate the coupling coefficient in partial saturation conditions according to eq. (6), for an effective saturation greater than the critical saturation S_e^c , which is in our case about 50%. In figure 12 the calculated coupling coefficient, assuming a ζ -potential independent of water saturation (using eq. 9), is plotted versus the measured coupling coefficient. The calculated coupling coefficients are not in agreement with the measured ones.

We carried out experiments with carbon to take into account chemical changes in two phase flow conditions. When carbon dioxide is forced through the sand column, the pH of the solution ranges from 5.8 to 7.9, and the electrical conductivity of the solution ranges from 1.6×10^{-2} to 0.18 S/m. Carbon dioxide circulation leads to lower pH and higher electrical conductivity of the solution than argon and nitrogen circulation does, because carbon dioxide is a reagent gas at room pressure and temperature. When the electrical conductivity of the solution increases, the coupling coefficient decreases (equation 1). Thus for a given pressure difference, the induced voltages are smaller and their measurement is more difficult. The increase of one order of magnitude in the electrical conductivity of the solution makes the determination of the coupling coefficient in saturated and in partially saturated state unreliable for the pressure differences that we can reach. Therefore we cannot deduced either an increase or a decrease of the electrokinetic coupling coefficient with decreasing saturation when carbon dioxide is used. However if the electrokinetic coupling coefficient had been enhanced by a factor ten we would have been able to measure it.

7. Conclusion

The measured electrokinetic coupling coefficient in partial saturation is either constant or decreases by a factor ~ 3 with decreasing water saturation from 100% to 40%, whereas the electrical resistivity is enhanced by a factor ~ 5 . Our measurements show that the critical saturation below which there is no longer fluid flow, and therefore no electrokinetic coupling, is about 40% for our sand. Our measurements are the first to provide the evolution of the coupling coefficient versus water saturation. Nevertheless we observe two different behaviours, so that it is not possible to provide a general evolution of the streaming potential in the partially saturated state. We hope that these measurements will motivate further theoretical and experimental investigation of electrokinetic phenomena in the partially saturated state.

The main conclusion of our study for geophysical interpretation is that the electrokinetic coupling coefficient does not increase with decreasing water saturation. During laboratory measurements the convection current due to fluid flow is exactly balanced

by the conduction current. To interpret self potential measurements performed in the field, the convection current has to be calculated in partially saturated crust taking into account the increase of the electrical resistivity, but the electrokinetic coupling coefficient itself is not enhanced.

Acknowledgments. We thank J.L. Thony and J.P. Laurent for providing us basic equipment of the sand column. We thank G. Marolleau for help of the construction of the apparatus, N. Catel for water analysis and L. Mamou for the X-Ray diffraction analyses. This paper has been greatly improved by constructive remarks from the associated editor Kathy Whaler, the reviewer T. Ishido and an anonymous reviewer. This research was supported by CNRS and by ACI Prévention des Catastrophes Naturelles. This is a CNRS-INSU-PNRH contribution 324 (thème circulation des fluides dans la croûte), and a CNRS-INSU-PNRN contribution 324 (Thème risques volcaniques).

X. Guichet, L. Jouniaux, and J.-P. Pozzi, Laboratoire de Géologie & CNRS UMR 8538, École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France. (xavier.guichet@ens.fr; jouniaux@geologie.ens.fr; pozzi@geologie.ens.fr)

8. References

- Antraygues, P., and M. Aubert, Self potential generated by two phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological application, *Journal of Geophysical Research*, 98 (B12), 22273-22281, 1993.
- Archie, G.E., The electrical resistivity Log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Transactions AIME*, 146, 54-62, 1942.
- Aubert, M., P. Antraygues, and E. Soler, Interprétation des mesures de polarisation spontanées (PS) en hydrogéologie des terrains volcaniques. Hypothèse sur l'existence d'écoulements préférentiels sur le flanc sud du Piton de la Fournaise (île de la Réunion), *Bulletin de la Société Géologique de France*, 164 (1), 17-25, 1993.
- Aubert, M., and G. Kieffer, Evolution d'une intrusion magmatique dans le flanc sud de l'Etna entre juin 1982 et juin 1983, Résultats de potentiel spontané (PS) et essai d'interprétation de l'éruption de 1983., *C. R. Académie des Sciences., Ser. II*, 298, 379-382, 1984.
- Beamish, D., Characteristics of near- surface electrokinetic coupling, *Geophys. J. Int.*, 132, 231-242, 1999.
- Bernard, P., Plausibility of long distance electrotelluric precursors to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 97 (b12), 17531-17546, 1992.
- Bussian, A.E., Electrical conductance in a porous medium, *Geophysics*, 48 (9), 1258-1268, 1983.
- Davis, J.A., and D.B. Kent, Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
- Dukhin, S.S., and B.V. Derjaguin, Electrokinetic Phenomena, in *Surface and Colloid Science*, edited by E. Matijevic, John Wiley, New York, 1974.
- Fenoglio, M.A., Johnston, Malcolm J. S., Byerlee, Jim D, Magnetic and electric fields associated with changes in high pore pressure in fault zones; application to the Loma Prieta ULF emissions, *J Journal of Geophysical Research*, 100, 12,951-12,958, 1995.
- Finizola, A., D. Ramos, and O. Macedo, Self potential studies of hydrothermal systems structure on Misti and Ubina volcanoes south Peru, in *XXIII General Assembly EGS*, pp. C194, Nice, 1998.
- Finizola, A., F. Sortino, J.F. Lénat, and M. Valenza, Fluid circulation at Stromboli volcano from self-potential and CO₂ surveys, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 116, 1-18, 2002.
- Garambois, S., and M. Dietrich, Seismoelectric wave conversions in porous media: Field measurements and transfert function analysis, *Geophysics*, 66 (5), 1417-1430, 2001.
- Gibert, D., and M. Pessel, Identification of sources of potential fields with the continuous wavelet transform: application to self-potential profiles, *Geophysical Research Letters*, 28 (9), 1863-1866, 2001.
- Glover, P.W.J., P.G. Meredith, P.R. Sammonds, and S.A.F. Murrell, Ionic surface electrical conductivity in sandstone, *Journal of Geophysical Research*, 99 (11), 21635-21650, 1994.
- Graciaa, A., G. Morel, P. Saulnier, J. Lachaise, and R.S. Schechter, The zeta-potential of gas bubbles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 172, 131-136, 1995.
- Ishido, T., and J. W. Pritchett, Numerical simulation of electrokinetic potentials associated with subsurface fluid flow, *J. Geophysical Research*, 104, 15247-15259, 1999.
- Ishido, T., T. Kikuchi, N. Matsushima, Y. Yano, S. Nakao, M. Sugihara, T. Tosha, S. Takakura, and Y. Ogawa, Repeated self-potential of Izu-Oshima volcano, Japan, *Journal Geomag. Geoelectr.*, 49, 1267-1278, 1997.
- Ishido, T., and H. Mizutani, Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics, *Journal of Geophysical Research*, 86, 1763-1775, 1981.
- Jackson, D.B., and J. Kauahikaua, Regional self-potential anomalies at Kilauea volcano, *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 1350, 947-959, 1987.
- Jiang, Y.G., F.K. Shan, H.M. Jin, L.W. Zhou, and P. Sheng, A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration, *Geophysical Research Letters*, 25, 1581-1584, 1998.

- Jouniaux, L., M.L. Bernard, M. Zamora, and J.P. Pozzi, Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée, *Journal of Geophysical Research*, 105 (B4), 8391-8401, 2000.
- Jouniaux, L., S. Lallemand, and J.-P. Pozzi, Changes in the permeability, streaming potential and resistivity of a claystone from the Nankai prism under stress, *Geophysical Research Letters*, 21, 149-152, 1994.
- Jouniaux, L., and J.-P. Pozzi, Streaming potential and permeability on saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 100, 10197-10209, 1995 a.
- Jouniaux, L., and J.-P. Pozzi, Anomalous 0.1-0.5 Hz streaming potential measurements under geochemical changes: Consequences for electrotelluric precursors to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 102, 15335-15343, 1997.
- Lénat, J.F., D. Fitterman, and D.B. Jackson, Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion), *Bulletin of volcanology*, 62 (2), 75-89, 2000.
- Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *Journal of Geophysical Research*, 104, 17857-17877, 1999 a.
- Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rock samples during deformation, *Journal of Geophysical Research*, 104, 17879-17896, 1999 b.
- Malengreau, B., J.F. Lénat, and A. Bonneville, Cartographie and temporal observation of self-potential (SP) anomalies at Piton de la Fournaise, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 165, 221-232, 1994.
- Malmberg, C.G., and A.A. Maryott, Dielectric constant of water from 0° to 100°C, *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, 56 (1), 2641, 1956.
- Park, S.K., M.J.S. Johnston, T.R. Madden, F.D. Morgan, and H.F. Morrison, Electromagnetic precursors to earthquakes in the ULF band : a review of observations and mechanisms, *Reviews of Geophysics*, 31, 117-132, 1993.
- Pengra, D.B., S. Xi Li, and P. Wong, Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B12), 29485-29508, 1999.
- Pride, S., Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Physical Review*, 50 (B), 15678-15696, 1994.
- Pride, S., and F.D. Morgan, Electrokinetic dissipation induced by seismic waves, *Geophysics*, 56 (7), 914-925, 1991.
- Revil, A., and P.W.J. Glover, Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones and clays, *Geophysical Research Letters*, 25, 691-694, 1998.
- Revil, A., P.A. Pezard, and P.W.J. Glover, Streaming potential in porous media 1- Theory of the zeta potential, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20021-20031, 1999 a.
- Revil, A., H. Schwaeger, I.L.M. Cathles, and P.D. Manhardt, Streaming potential in porous media 2- Theory and application to geothermal systems, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20033-20048, 1999 b.
- Roberts, J.J., and W. Lin, Electrical properties of partially saturated Topograph Spring Tuff water distribution as a function of saturation, *Water Resources Research*, 33 (4), 577-587, 1997.
- Sailhac, P., and G. Marquis, Analytic potential for the forward and inverse modeling of SP anomalies caused by subsurface fluid flow, *Geophysical Research Letters*, 28, 1851-1854, 2001.
- Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques*, Dunod, 2000.
- Sprunt, E.S., T.B. Mercer, and N.F. Djabbarah, Streaming potential from multiphase flow, *Geophysics*, 59, 707-711, 1994.
- Suman, R.J., and R. Knight, Effects of pore structure and wettability on the electrical resistivity of partially saturated rocks, *Geophysics*, 62 (4), 1151-1162, 1997.
- Waxman, M.H., and L.J.M. Smits, Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Transactions AIME*, 243, 107-122, 1968.
- Yoshida, S., Convection current generated prior to rupture in saturated rocks, *Journal of Geophysical Research*, 106, 2103-2120, 2001.
- Zablocki, C.J., Streaming Potentials resulting from the descent of meteoric water - a possible mechanism for Kilauean self potential anomalies, *Geothermal Resources council Transactions*, 2, 747-748, 1978.
- Zlotnicki, J., G. Boudon, J.P. Viodé, J.F. Delarue, A. Mille, and F. Bruère, Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84, 73-81, 1998.
- Zlotnicki, J., M. Feuillard, and G. Hammouya, Water circulation on La Soufrière volcano inferred by self-potential surveys (Guadeloupe, Lesser Antilles). Renew of volcanic activity?, *Journal of Geomagn. and Geoelectr.*, 46, 797-813, 1994.
- Zohdy, A.A.R., L.A. Anderson, and L.J.P. Muffler, Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system, *Geophysics*, 38 (6), 1130-1144, 1973.

	F	σ_s (S.m ⁻¹)	n	Permeability (m ²)
Experiments 1 to 29	22	<10 ⁻⁴	1.3	3x10 ⁻¹²
Experiments 30 to 43	15	<10 ⁻⁴	1.3	3x10 ⁻¹²

Table 1. Measured petrophysical properties of the sand. (F : formation factor ; σ_s : electrical surface conductivity ; n : Archie's second exponent)

Exp. n°	Gas	Na ⁺ 10 ⁻³ mol/L	K ⁺ 10 ⁻³ mol/L	Ca ²⁺ 10 ⁻³ mol/L	Mg ²⁺ 10 ⁻³ mol/L	Cl ⁻ 10 ⁻³ mol/L	SO ₄ ²⁻ 10 ⁻³ mol/L	HCO ₃ ⁻ 10 ⁻³ mol/L	SiO ₂ 10 ⁻³ mol/L	NH ₄ ⁺ 10 ⁻³ mol/L
1	no	0.191	0.095	0.719	0.010	0.257	0.036	1.515	0.218	-
18	Argon	0.191	0.097	0.489	0.006	0.195	0.021	1.030	0.175	-
19-22	Argon	0.213	0.097	0.559	0.005	0.186	0.065	1.394	0.184	-
23-25	Argon	0.183	0.077	0.499	0.004	0.171	-	1.233	0.170	-
26-27	Argon	0.178	0.072	0.584	0.003	0.210	0.021	1.313	0.166	-
33	Nitrogen	0.161	0.036	0.514	0.019	0.149	-	1.010	0.180	0.025
34	Nitrogen	0.174	0.059	0.599	0.016	0.171	-	0.909	0.161	0.026
35	Nitrogen	0.148	0.056	0.367	0.009	0.460	-	-	0.082	0.010
39	Nitrogen	0.148	0.026	0.302	0.007	0.282	0.052	0.534	0.170	0.017
41	Nitrogen	0.157	0.023	0.402	0.009	0.138	-	1.010	0.184	0.027

- Amount of ion was not measured

Table 2. Chemical analyses of the solutions after flowing through the sand

Experiment n°	Temperature °C	Fluid conductivity μS/cm	pH	Saturation S _w	C _m mV/MPa	error %	Zeta Potential \$ mV	Zeta Potential £ mV
1	25.3	178	7.3	1	-1140	8	-29	-
2	20	99	8.0	1	-1750	5	-24	-
3	20.6	98	8.1	1	-1710	3	-24	-
4	19.8	93.5	8.0	1	-1780	1	-23	-
5	20.4	89.5	8.5	1	-1430	10	-18	-
6	21	91	8.4	1	-1660	4	-21	-
7	19.8	90.5	8.3	1	-1720	3	-22	-
8	20.4	90.5	8.3	1	-1730	4	-22	-
9	20.6	90	8.4	1	-1550	6	-20	-
10	20.8	102	8.7	1	-1660	5	-24	-
11	20.4	106.6	8.4	1	-1720	3	-26	-
12	20.4	105	8.5	1	-1760	2	-26	-
13	20.4	104	8.6	1	-1760	3	-26	-
14	20.6	99.2	8.5	1	-1740	4	-24	-
15	20.6	95.3	8.5	1	-1650	3	-22	-
16	21.3	264	8.1	1	-960	32	-36	-
17	24.6	145	7.9	0.81	-1290	4	-27	-22
18	25	146.8	8.0	0.73	-997	9	-21	-15
19	25	152	8.0	0.66	-866	13	-19	-13
20	24.6	164	8.1	0.65	-916	7	-22	-14
21	24.6	157	8.2	0.58	-1010	2	-23	-13
22	24.6	147	8.3	0.55	-1060	2	-22	-12
23	24.4	139	8.3	0.51	-1100	2	-22	-11
24	22.8	146	8.4	0.52	-721	12	-15	-8
25	23	133	8.5	0.48	-732	18	-14	-7
26	23.2	126	8.5	0.48	-860	14	-16	-7
27	23.2	126	8.6	0.46	-575	35	-10	-5
28	24.4	115.5	8.7	0.44	-669	30	-11	-5
29	24.4	105.5	8.7	0.43	-843	16	-13	-5

\$ Calculated according to equation (1)

£ Calculated according to equation (8)

Table 3. Measurements of coupling coefficient $C_m(S_w \leq 1)$: n°1 to 16 in saturated conditions, n°17 to 29 when argon is forced through the sand column, at various water saturation S_w .

Experiment n°	Temperature °C	Fluid conductivity μS/cm	pH	Saturation S _w	C _m mV/MPa	error %
30	20	138	6.8	1	-1530	13
31	20	138	6.8	1	-1380	37
32	20	148	8.0	0.74	-2360	63
33	20	130	8.2	0.80	-1620	4
34	20	122	8.0	0.83	-1600	9
35	20	96	8.3	0.48	-1090	12
36	20	96	8.3	0.45	-1380	4
37	20	96	8.3	0.44	-1520	4
38	20	96	8.3	0.41	-1440	5
39	25	91	8.4	0.59	-1520	1
40	25	85	8.3	0.53	-1950	4
41	25.3	102	8.0	0.69	-1720	1
42	25.3	110.5	8.2	0.59	-2440	16
43	27.4	128	7.8	0.66	-1540	2

Table 4. Measurements of coupling coefficient $C_m (S_e \leq 1)$: n°30 to 31 in saturated conditions, n°32 to 43 when nitrogen is forced through the sand column, at various water saturation S_w .

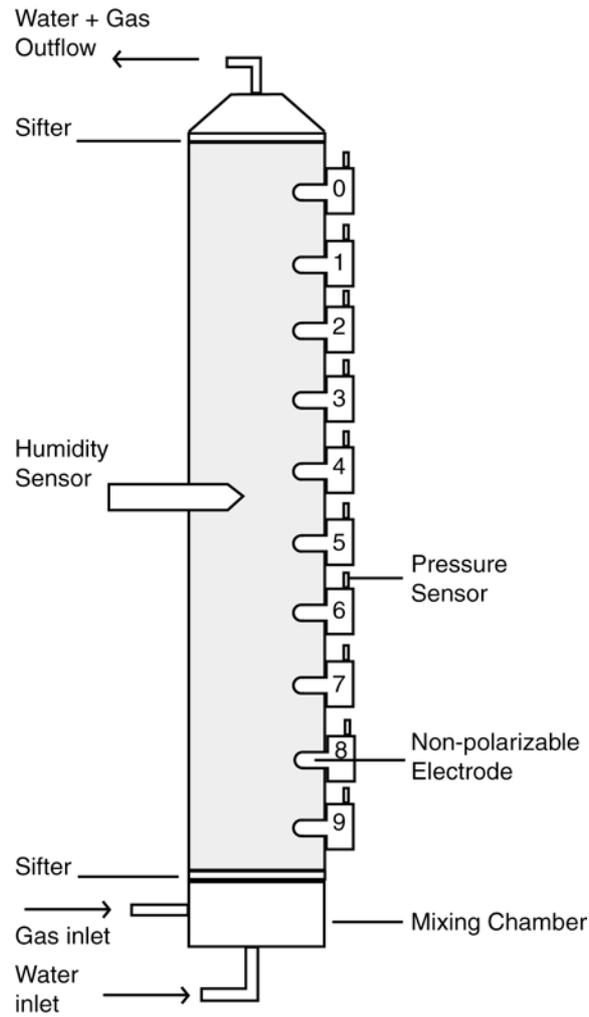


Figure 1. Sketch of the sand column, one meter high and 8 cm diameter. Ten pressure sensors and electrodes are located along the column every 10 cm.

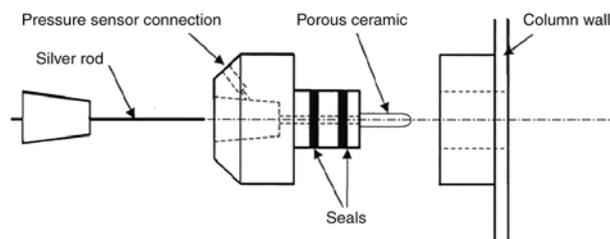


Figure 2. Sketch of an electrode.

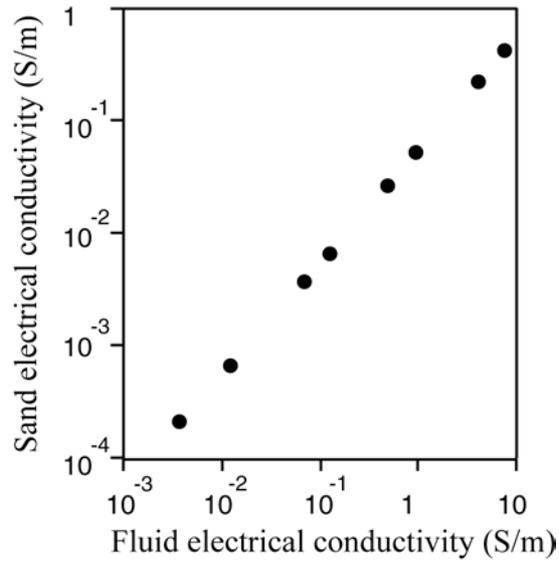


Figure 3. Electrical conductivity of the sand as a function of the electrical conductivity of NaCl solutions.

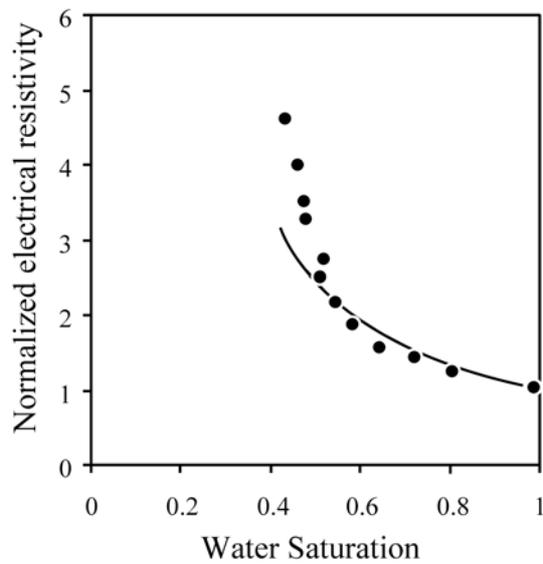


Figure 4. Normalized Electrical resistivity of the sand as a function of water saturation. The curve fit to Archie's second law leads to $n=1.3$.

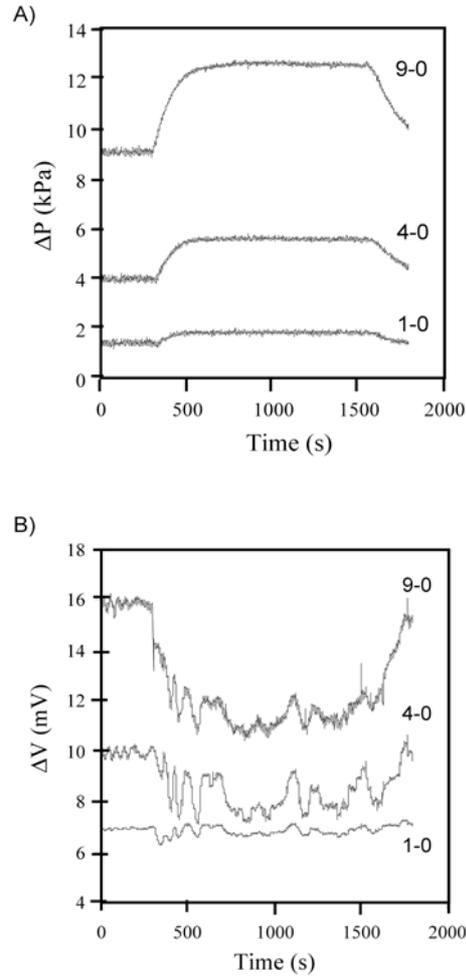


Figure 5. a. Evolution of three pressure differences referenced to the sensor n°0 with the reservoir located at around 60 cm above the top of the column. Water flows between time 300s and 1600s

b. Evolution of three electrical potential differences referenced to the electrode n°0, when water is forced through the sand column with the same conditions as in 5a.

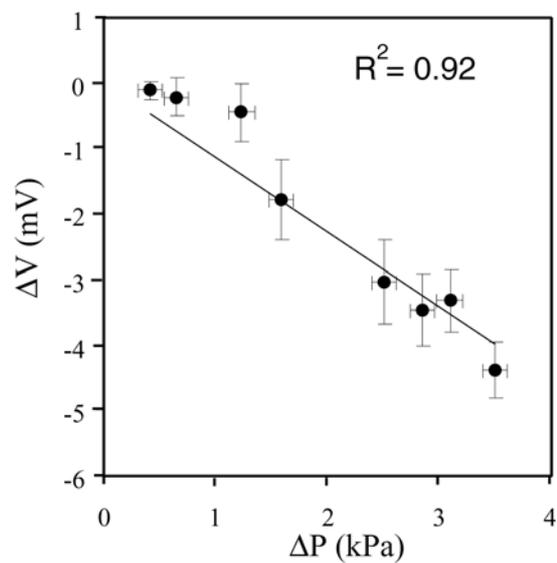


Figure 6. Streaming potential differences versus applied pressure differences, in steady state and saturated state. The determination of the coupling coefficient is from the linear regression curve shown.

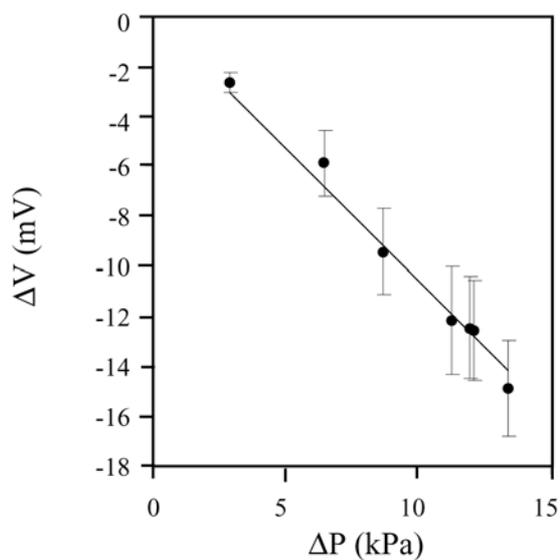


Figure 7. Streaming potential differences versus applied pressure differences, in steady state and partially saturated state. The determination of the coupling coefficient is from the linear regression curve shown.

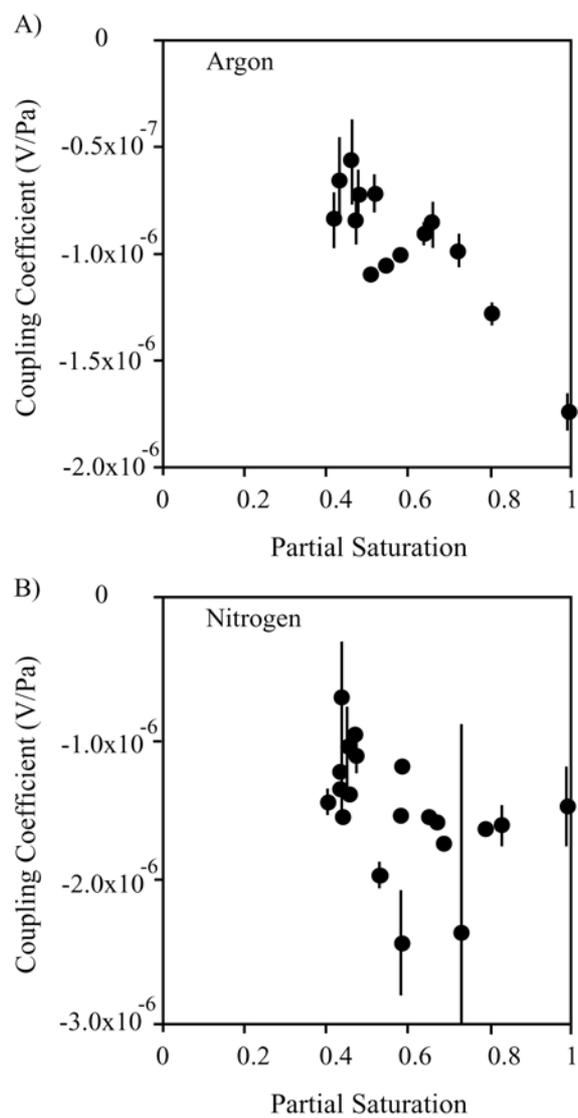


Figure 8. Variation of the measured coupling coefficient versus water saturation. Water pH and conductivity changes are reported in tables 3 and 4. A) argon circulation, B) nitrogen circulation.

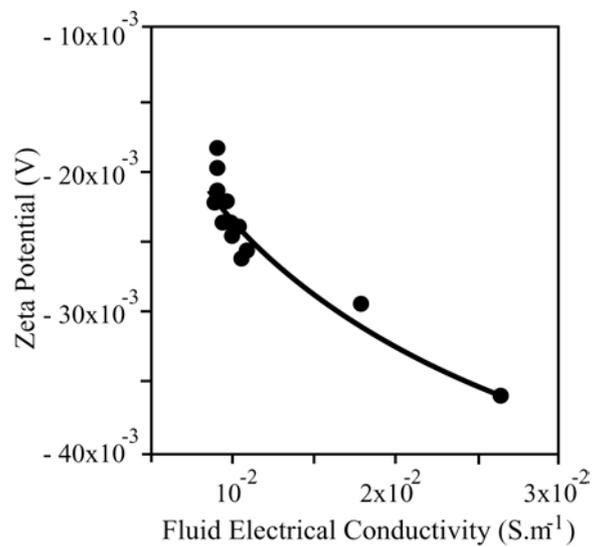


Figure 9. Variation of the ζ -potentials deduced using equation (1) from the measured coupling coefficients in saturated state (experiments 1 to 16) as a function of the fluid electrical conductivity. pH range is 7.3 to 8.7.

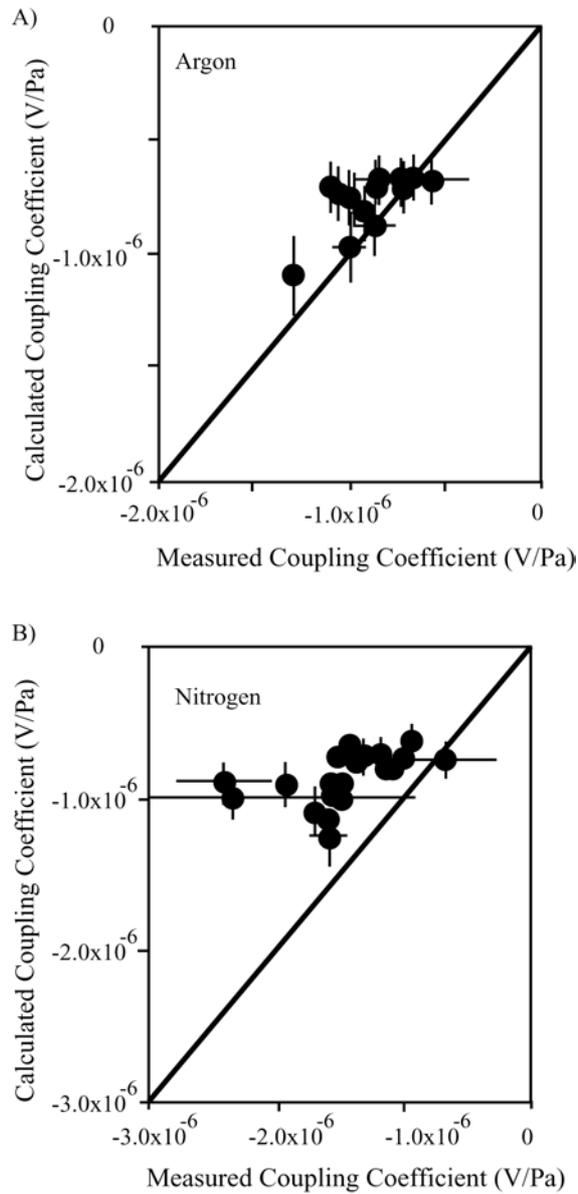


Figure 10. Coupling coefficient in partial saturation state. Comparison between the prediction of the coupling coefficient from equation (8) using equation (9) to calculate the ζ -potential and our measurements. The line has a slope of unity to compare measured and calculated values.

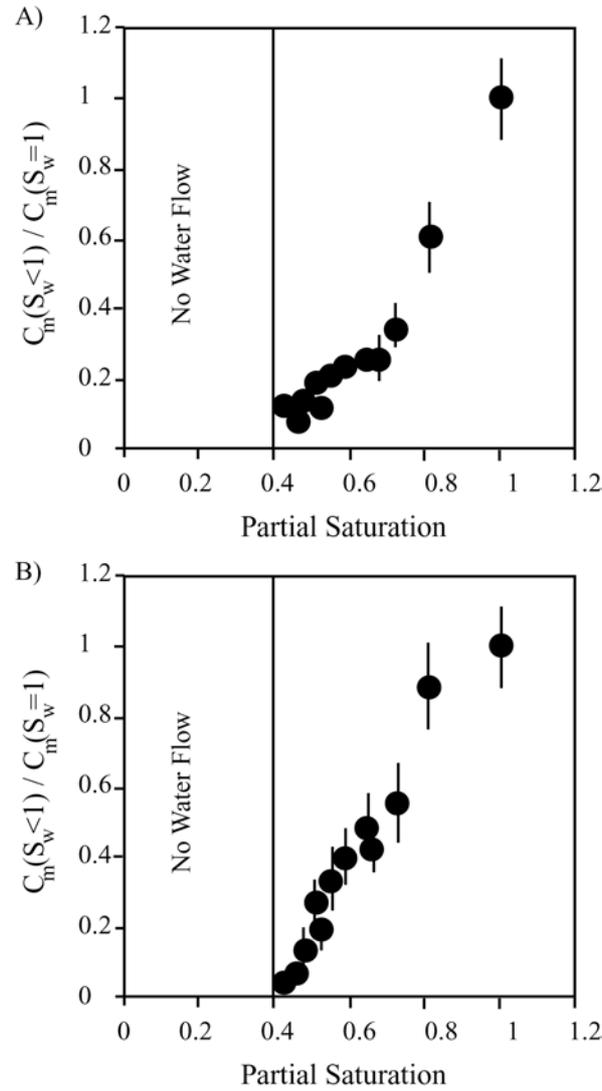


Figure 11. Normalized coupling coefficient $C_m(S_w < 1)/C_m(S_w = 1)$ versus water saturation. The ζ -potential is assumed to be insensitive to water saturation, and is calculated with equation (8). The gas injected is argon.

The experimental results are corrected for pH (equation (12)) and fluid electrical conductivity (equation (9)) variations in ζ -potential to a pH value of 8 and a fluid electrical conductivity of 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

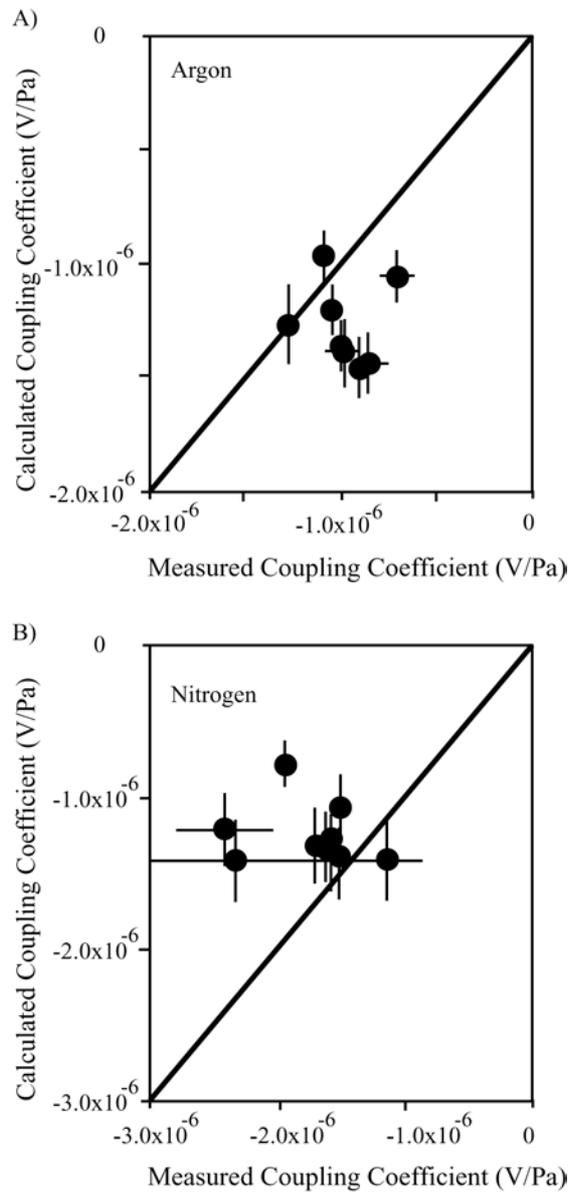


Figure 12. Coupling coefficient in partial saturation state. Comparison of the prediction of the coupling coefficient equation (3) derived by [Revil *et al.*, 1999 b] and our measurements, with the effective water saturation greater than the critical saturation S_e^c (about 50% for our sand). The ζ -potential is calculated according to equation (9). The line has a slope of unity to compare measured and calculated values. A) Argon circulation, B) Nitrogen circulation.

5.3. Etude des potentiels d'électrofiltration en présence de minéraux secondaires

5.3.1. Potentiels d'électrofiltration et précipitation de calcite

L'article soumis au Journal of Geophysical Research est présenté en annexe A.

La présente version (Annexe A) a été remaniée selon les commentaires de deux reviewers anonymes, mais n'est pas la version définitive de l'article. Un des reviewers souhaiterait que des expériences supplémentaires soient effectuées pour :

- (1) éventuellement mieux suivre le changement de signe du potentiel zêta
- (2) essayer d'estimer la conductivité de surface pour des pH voisins de 10, lorsque de la calcite a précipité.

De plus les reviewers ne sont pas convaincus que la régions des pH supérieurs à 9 pour lesquels la calcite précipite dans nos expériences soient d'un très grand intérêt pour la communauté des géophysiciens.

C'est pourquoi nous allons effectuer des nouvelles expériences avec une concentration initiale en CaCl_2 plus élevée, afin que la calcite précipité pour des pH inférieurs. Nous allons essayer de suivre l'évolution du facteur de formation en plus de l'évolution de la perméabilité. Finalement, nous allons essayer de mettre en évidence la précipitation de la calcite par spectroscopie Raman.

Estimer l'a conductivité de surface de nos échantillons sur lesquels de la calcite a précipité, est extrêmement délicat. Comme la méthode traditionnelle qui permet d'estimer la conductivité de surface consiste à mesurer la conductivité de l'échantillon pour différentes conductivités de l'électrolyte, particulièrement avec de l'eau distillée, nous allons être confronter à des problème de dissolution lors des mesures. Maria Zamora m'a communiqué la conductivité de surface de plusieurs échantillons de roche calcaire. La conductivité de surface moyenne de ces échantillon est $1.4 \pm 0.5 \times 10^{-3} \text{ S/m}$. Cette conductivité de surface est nettement supérieure à la conductivité de surface initiale de notre sable. La figure 28 présente le potentiel zêta de nos échantillons pour des pH supérieurs à 10, calculés avec la formule (1) de l'article en considérant une conductivité de surface de $1.4 \pm 0.5 \times 10^{-3} \text{ S/m}$. La valeur absolue des potentiels zêta est bien entendue modifiée, mais l'allure générale du potentiel zêta

en fonction du pH est la même. La correction de conductivité de surface est moins sensible à pH 11.7 car la conductivité de l'électrolyte est plus importante (tableau 1).

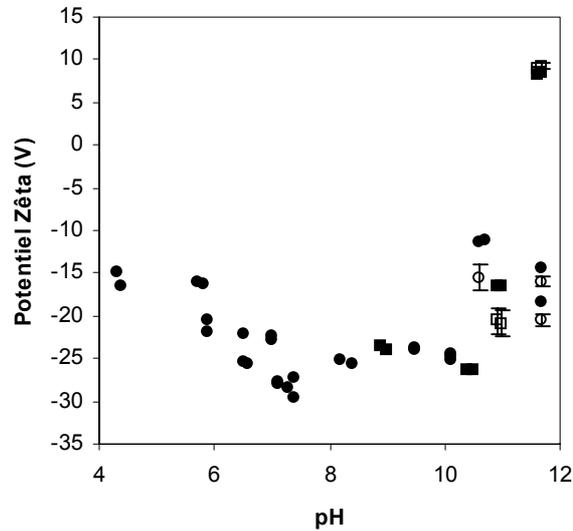


Figure 28: Potentiels zêta en fonction du pH. Pour des pH supérieurs à 10, les potentiels zêta ont été calculé pour deux conductivités de surface. Points noirs $\sigma_s = 10^{-4}$ S/m, points blancs $\sigma_s = 1.4 \pm 0.5 \times 10^{-3}$ S/m. La seconde conductivité de surface est représentée la moyenne de conductivités de surface de 13 échantillons de roches calcaires (Maria Zamora, communication personnelle)

5.3.2. Potentiels d'électrofiltration et précipitation d'hydroxydes d'aluminium

Dans ce paragraphe, je me propose de réinterpréter les mesures d'électrofiltration effectuées par Ishido et Mizutani (1981) avec des échantillons de quartz saturés avec des solutions contenant de l'aluminium.

Ishido et Mizutani (1981) ont effectué des mesures de potentiel d'électrofiltration avec des échantillons de quartz saturés avec une solution de KNO_3 (pH=6.2 ; 10^{-3} mol/L KNO_3 , T=22°C) et des concentrations variables en $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Figure 29). Les auteurs observent que le potentiel zêta augmente lorsque la concentration en Al augmente, et le signe du potentiel zêta s'inverse pour une concentration en Al de 2×10^{-6} mol/L. Les auteurs expliquent l'inversion du signe du potentiel zêta par l'adsorption de l'ion Al^{3+} ou de l'un de ses complexes pouvant se former avec les ions hydroxydes, au niveau du plan de Stern de l'interface quartz-solution. Ishido et Mizutani (1981) ont aussi effectué des mesures de potentiel d'électrofiltration avec des échantillons de quartz saturés avec une solution KNO_3 et de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (pH=6.2 ; 10^{-3} mol/L KNO_3 , 10^{-3} mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) pour des températures variant de 22°C à 75°C (Figure 30). La variation du potentiel zêta en fonction de la température, lorsque la solution contient de l'aluminium, est très différente de la variation du potentiel zêta en fonction de la température lorsque la solution contient uniquement du nitrate de potassium. En présence d'aluminium, la variation du potentiel zêta en fonction de la température est étrange, le potentiel augmente pour des températures comprises entre 22°C et 52°C, puis diminue pour des températures comprises entre 52°C et 75°C. Les auteurs expliquent la diminution du potentiel zêta pour des températures supérieures à 52°C par une éventuelle désorption de l'ion Al^{3+} (ou d'un de ses hydroxo-complexes).

L'interprétation fournie par Ishido et Mizutani (1981) reste qualitative, et en aucun cas les auteurs n'expliquent l'augmentation du potentiel zêta pour des températures comprises entre 22°C et 52°C.

Récemment Lorne *et coll.* (1999 a) ont effectué des mesures d'électrofiltration sur des grès de Fontainebleau broyés avec des solutions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dont la conductivité électrique variait de 10^{-4} à 2×10^{-3} S/m, le pH est fixé à 5.7 (Figure 20 de Lorne *et coll.* (1999 a)). Les auteurs observent un comportement différent avec l'aluminium qu'avec le titane, un autre ion trivalent. Les potentiel zêta augmente beaucoup plus rapidement et s'annule lorsque la conductivité de la solution est voisine 2×10^{-3} S/m. Lorne *et coll.* (1999 a) interprètent leurs résultats par l'adsorption de l'ion Al^{3+} sur la surface du quartz, et modélisent leur résultat avec le modèle TLM. Néanmoins je trouve leur démarche peu convaincante puisqu'ils considèrent les constantes des réactions de surface comme des paramètres ajustables.

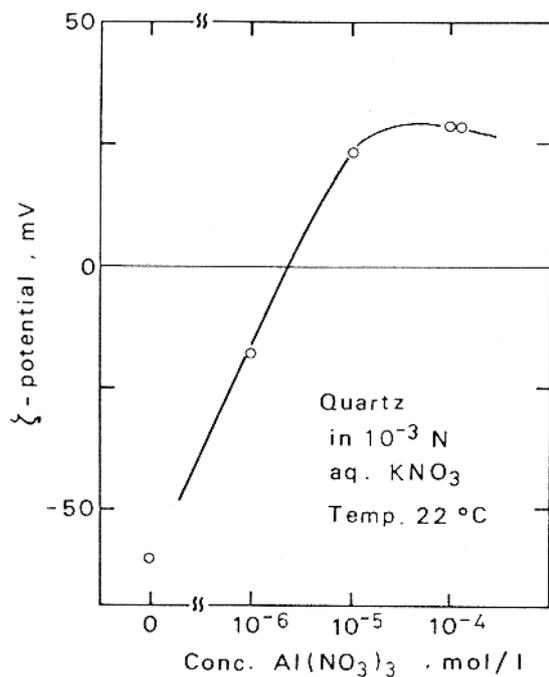


Figure 29: Variation du potentiel zêta du quartz (pH=6.2 ; 10⁻³ mol/L KNO₃, T=22°C) en fonction de la concentration en Al(NO₃)₃, d'après Ishido et Mizutani (1981).

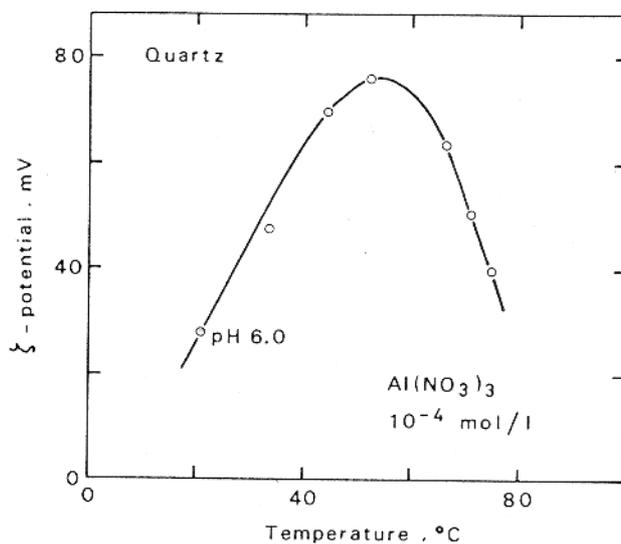


Figure 30: Variation du potentiel zêta du quartz (pH=6.2 ; 10⁻³ mol/L KNO₃, 10⁻³ mol/L Al(NO₃)₃) pour des températures variant de 22°C à 75°C, d'après Ishido et Mizutani (1981).

Au chapitre 4 (paragraphe 4.1.2), la spéciation de l'aluminium a été présentée (Figures 22 et 23). Il apparaît qu'à température ambiante, pour des pH voisins de 6, l'ion Al^{3+} est l'espèce minoritaire (Figure 23). Dans ce cas les calculs de Lorne *et coll.* (1999 a) n'ont aucune signification physique. Les espèces majoritaires sont $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Fort de ces résultats de géochimie, je me propose de réinterpréter les précieuses données d'Ishido et Mizutani (1981) en fonction de la température.

La spéciation aqueuse de l'aluminium a été intensément étudiée les trente dernières années (Dezelic *et coll.*, 1971, May *et coll.*, 1979, Parks, 1972). Wesolowski *et coll.* (1994) font une revue et fournissent des constantes d'équilibre optimisées en fonction de la force ionique et de la température. A partir de ces constantes, la spéciation de l'aluminium a été recalculée pour les solutions d'Ishido et Mizutani (1981) à $T=22^\circ\text{C}$ (Figure 31) et pour la température variant de 22°C à 75°C (Figure 32). La figure 31 a) présente la concentration des différentes espèces en fonction du pH. Il apparaît clairement que la quantité totale d'aluminium soluble varie fortement en fonction du pH, et que cette dernière passe par un minimum pour des pH voisins de 6. Pour des pH compris entre 6 et 6.5, la quantité d'aluminium soluble est d'environ 3×10^{-9} mol/L. Pour des concentrations supérieures, la solution est dite saturée en aluminium, et la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_{3,s}$ précipite. Sur la figure 31 a) il apparaît clairement que la solution employée par Ishido et Mizutani (1981) est saturée en aluminium. Dans ce cas, lors des mesures d'électrofiltration, de la gibbsite devrait précipiter à la surface du quartz.

La spéciation de l'aluminium varie fortement en fonction de la température (Figure 32). Plus la température augmente, plus la quantité d'ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ augmente. Si nous souhaitons relier les variations du potentiel zêta du quartz en fonction de la distributions des différents complexes comme le suggèrent Ishido et Mizutani (1981), nous pouvons imaginer plusieurs scénarii.

(1) L'explication la plus simple est de supposer pour les températures inférieures à 40°C les cations formés par les hydroxydes d'aluminium s'adsorbent spécifiquement à la surface du quartz, chargeant cette dernière positivement. Ensuite pour des températures comprises entre 40°C et 50°C , l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ devient majoritaire, mais le rapport concentration des anions sur concentration des cations reste faible, inférieur à 3, si bien que les cations et les ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ s'adsorbent à la surface du quartz, chargeant cette dernière positivement. Pour les températures supérieures à 70°C , la concentration de l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est dix fois supérieure à la concentration des cations, on observe une forte diminution du potentiel de surface. Cependant le potentiel de surface reste positif, ce qui renforce l'argument d'une adsorption spécifique de l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

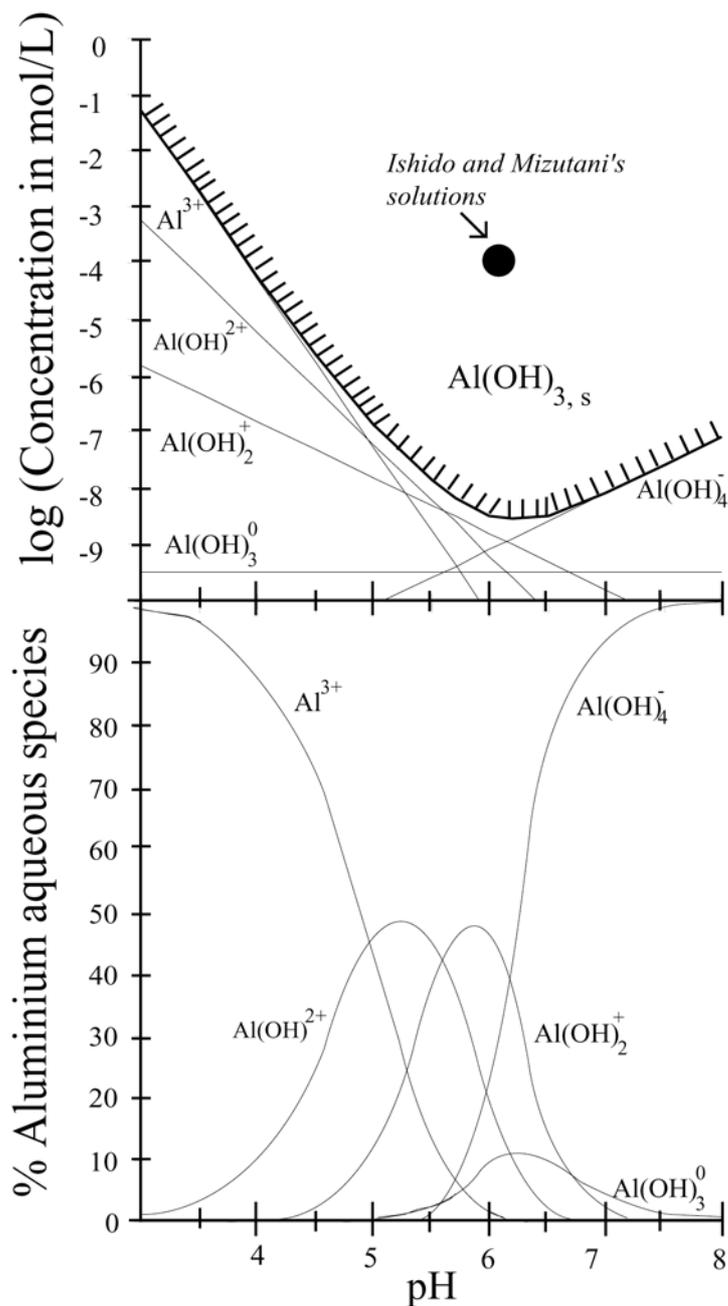


Figure 31: Spéciation aqueuse de l'aluminium à 25°C en fonction du pH. A) Le logarithme des concentrations des différents complexes est représenté en fonction du pH. La quantité totale d'aluminium soluble est représentée par la ligne pleine. Lorsque la quantité d'aluminium mise en solution est supérieure se trouve au dessus de cette ligne pleine, un hydroxyde d'aluminium solide, la gibbsite, apparaît. La solution utilisée par Ishido et Mizutani (1981) est clairement saturée en aluminium. B) Le pourcentage des différentes espèces chimiques est représenté en fonction du pH.

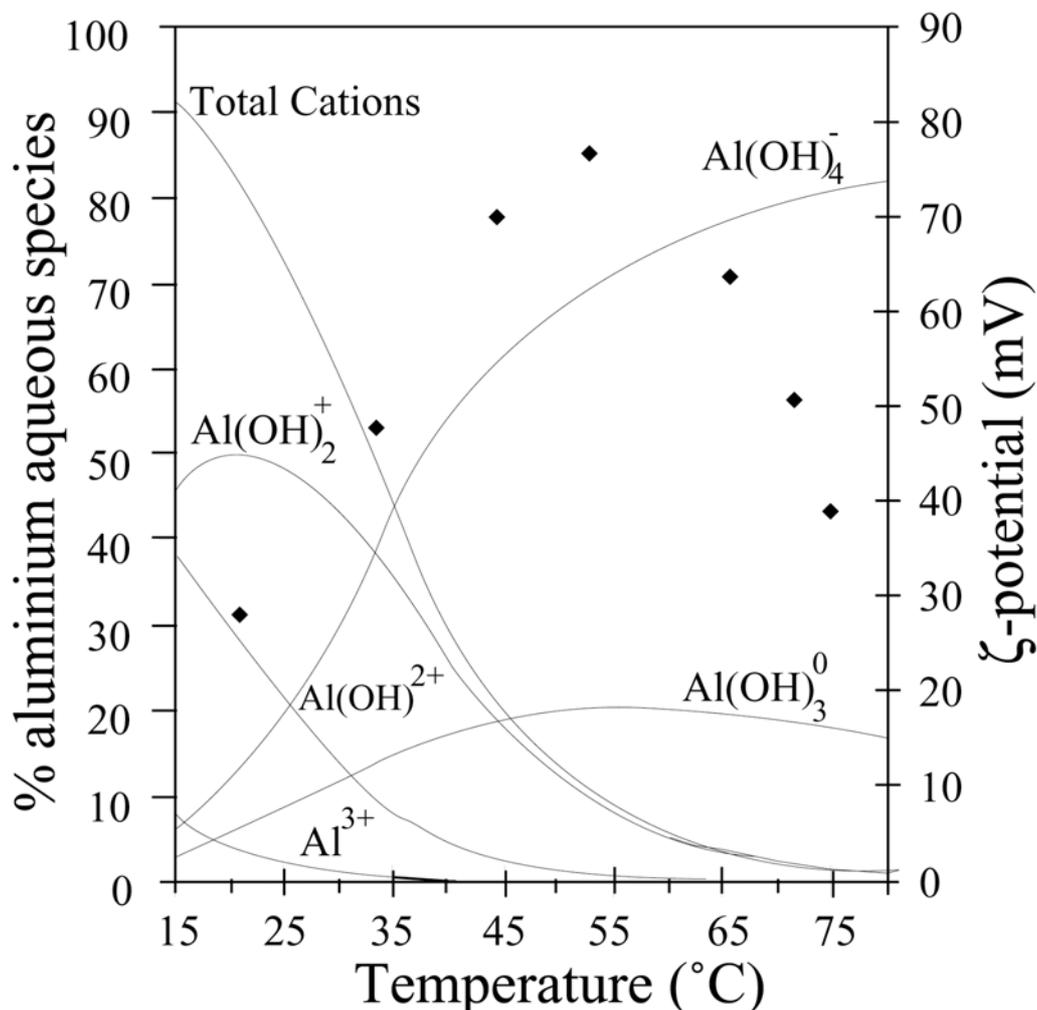
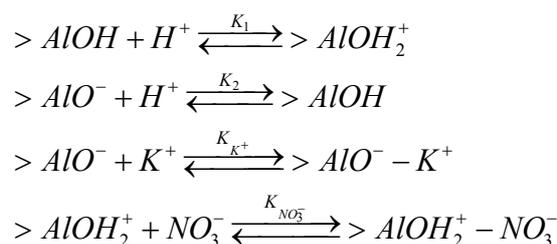


Figure 32: Spéciation aqueuse de l'aluminium en fonction de la température. Les calculs sont effectués avec les constantes d'équilibre de Wesolowski et Palmer (1994). La variation du potentiel zêta mesuré par Ishido et Mizutani (1981) est aussi représentée (Losanges)

(2) L'évolution du potentiel de surface est semblable à celle du pourcentage relatif de l'espèce Al(OH)_3 . Nous pouvons faire l'hypothèse que l'adsorption de l'aluminium sur le quartz dépend de la concentration relative en Al(OH)_3 , comme cette espèce est neutre, son adsorption est nécessairement spécifique. L'adsorption d'espèces neutres contrôlant l'adsorption d'un élément a déjà été observée ; par exemple l'adsorption du mercure sur le quartz est déterminée par la présence de l'ion Hg(OH)_2 (Sarkar *et coll.*, 1999) (figure 16 du chapitre 3, et figure 24 du chapitre 4). Cependant dans le cas de l'ion mercure l'espèce neutre Hg(OH)_2 est l'espèce majoritaire en solution. Dans le cas de l'aluminium l'espèce Al(OH)_3 ne représente que 17% au maximum. (1)

Aucuns de ces scenarii paraît satisfaisant. Comme la solution est saturée en aluminium, un hydroxyde d'aluminium solide doit précipiter à la surface du quartz. Dans ce cas je propose d'effectuer des calculs du potentiel zêta de la gibbsite, polymorphe le plus stable pour les pressions et les températures qui nous interessent, et de comparer les valeurs obtenues aux mesures d'Ishido et Mizutani (1981). La figure 33 présente l'évolution du potentiel zêta de la gibbsite pour une solution contenant 10^{-3} mol/L de KNO_3 , le pH étant fixé à 6, et la température variant de $20^\circ C$ à $70^\circ C$. Pour effectuer ces calculs, j'ai supposé que la surface de la gibbsite présente un seul site $>AlOH$ qui peut soit accepter soit perdre un proton, et réagir avec les ions K^+ et NO_3^- selon les réactions suivantes :



Les constantes de réactions qui ont été utilisées, sont celles fournies par Sverjensky et Sahai (1996) et par Sahai et Sverjensky (1997 b). Les travaux de ces auteurs ont été présentés en détail en chapitre 3. Les enthalpies de réaction nécessaire pour simuler l'évolution des réactions en fonction de la température sont celles fournies par Sahai (2000) et Sverjensky et Sahai (1998). Les constantes de réactions de surface ainsi que les enthalpies de surface sont regroupée dans le tableau 4.1. Les enthalpies peuvent être utilisées pour calculer la dépendance en température, tant que cette dernière n'excède pas $70^\circ C$ (Sahai, 2000, Sverjensky et Sahai, 1998) (Cf. chapitre 3, paragraphe 3.5.3).

Surface reaction	Log K	Enthalpies (kcal/mol)
$> AlOH + H^+ \rightleftharpoons > AlOH_2^+$	7	-11.9
$> AlO^- + H^+ \rightleftharpoons > AlOH$	12.7	-13.5
$> AlO^- + K^+ \rightleftharpoons > AlO^- - K^+$	2.08	-2.99
$> AlOH_2^+ + NO_3^- \rightleftharpoons > AlOH_2^+ - NO_3^-$	1.77	-2.51

Tableau 4.1 Réactions de complexation de surface avec leurs constantes d'équilibre ainsi que leurs enthalpies de réaction pour une surface de gibbsite, d'après (Sahai, 2000, Sahai et Sverjensky, 1997 b, Sverjensky et Sahai, 1996, Sverjensky et Sahai, 1998).

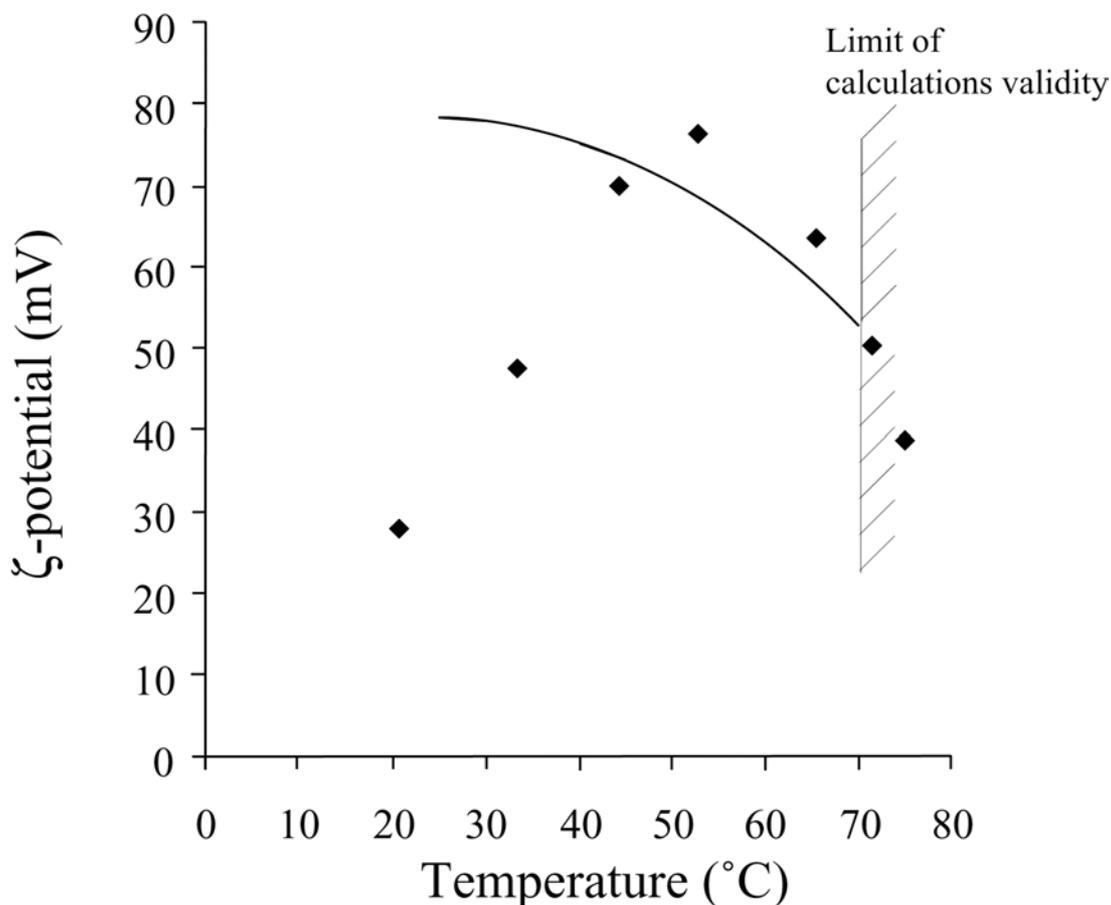


Figure 33: Evolution du potentiel zêta de la gibbsite en fonction de la température, calculée avec le modèle TLM (ligne continue), et comparée à l'évolution du potentiel zêta observée par Ishido et Mizutani (1981) (losanges).

Comme le point de charge nulle de la gibbsite est observé pour un pH de 9.2 (Dezelic *et coll.*, 1971), les potentiels zêta calculés sont positifs. Les potentiels calculés diminuent lorsque la température augmente, variant de 79 mV ($T=25^{\circ}\text{C}$) à 53 mV ($T=70^{\circ}\text{C}$). Lorsque la température augmente de 25 à 45°C , les potentiels calculés sont plus grands que les potentiels mesurés, et diminuent alors que les potentiels mesurés augmentent. Pour des températures supérieures à 45°C nous observons un bon accord entre les potentiels mesurés et les potentiels calculés.

Le bon accord observé pour des températures supérieures à 45°C , semble confirmer que de la gibbsite a précipité à la surface du quartz. Comme les potentiels mesurés par Ishido et Mizutani (1981) sont positifs dès 22°C , la présence de gibbsite est très certainement probable, et dans ce cas Ishido et Mizutani (1981) mesurent le potentiel de surface d'un système composé de quartz et de gibbsite.

Les calculs thermodynamiques prévoient que de la gibbsite précipite dans les conditions expérimentales d'Ishido et Mizutani (1981). Les calculs effectués avec le TLM pour une interface gibbsite-solution de KNO_3 sont en accord avec les valeurs mesurées par Ishido et Mizutani (1981). L'ensemble de ces calculs thermodynamiques, de l'équilibre, semblent indiquer que de la gibbsite a précipité pendant les expériences d'Ishido et Mizutani (1981). Néanmoins nous nous devons d'étudier la cinétique de précipitation de la gibbsite, afin de savoir si un hydroxyde d'aluminium a le temps de précipiter pendant les expériences d'Ishido et Mizutani (1981).

Je n'ai pas trouvé d'articles étudiant la précipitation de la gibbsite pour des conditions expérimentales proches de celles d'Ishido et Mizutani (1981). Les études de cinétique chimique sont menées soit dans des conditions acides, pour lesquelles la spéciation de l'aluminium est contrôlée par Al^{3+} (Nagy et Lasaga, 1992), soit dans des conditions basiques pour lesquelles la spéciation de l'aluminium est contrôlée par $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Van Straten et De Bruyn, 1984, Van Straten *et coll.*, 1984, Van Straten *et coll.*, 1985). Les résultats de Van Straten *et coll.* doivent être utilisés pour des $\text{pH} > 8.5$, néanmoins ils nous fournissent des indications. A 20°C , pour un indice de saturation de 3, les auteurs observent qu'une phase à précipiter au bout de 200 minutes. A 75°C , pour un indice de saturation de 2.5, les auteurs observent que la précipitation est immédiate. Ishido et Mizutani (1981) attendent entre 5 et 10 heures pour faire leur première mesure, puis attendent le même laps de temps avant de faire une nouvelle mesure lorsqu'ils augmentent la température. Dans ces conditions la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium est très probable dès la première mesure d'Ishido et Mizutani (1981). Nous pouvons imaginer que la quantité d'hydroxyde d'aluminium précipité n'est pas suffisante pour recouvrir totalement la surface de quartz pour des températures comprises entre 22°C et 45°C . Ainsi Ishido et Mizutani (1981) mesurent un potentiel zêta traduisant un mélange quartz-gibbsite. Pour des températures supérieures à 45°C , entre 15 à 30 heures après le début des expériences selon le protocole d'Ishido et Mizutani (1981), la quantité de gibbsite précipitée est certainement suffisante pour recouvrir la totalité de la surface de quartz ; ce qui explique le bon accord entre nos calculs considérant une interface gibbsite-solution et les mesures d'Ishido et Mizutani (1981).

Van Straten *et coll.* notent qu'au moins quatre hydroxydes d'aluminium solides existent à pression et température ambiantes. La phase la moins stable est souvent la première à se former, si bien que ces auteurs proposent comme séquence de précipitation :

Amorphe → pseudoboehmite → bayerite pour des températures inférieures à 50°C

Amorphe → pseudoboehmite → bayerite → gibbsite pour des températures supérieures à 50°C

N'ayant pas trouvé de constantes de réaction pour les polymorphes de la gibbsite, nous ne pouvons pas effectuer de calculs à l'aide du TLM. Eventuellement, des calculs pourraient être effectués en faisant varier le pK des réactions de plus ou moins une unité, mais nous ne trouverions pas de résultats fondamentalement différents. Lorne *et coll.* (1999 a) ont testé

cette hypothèse pour des grès de Fontainebleau avec différents électrolytes et observent une variation d'environ ± 10 mV sur les potentiels zêta calculés, pour une conductivité de 10^{-2} S/m (Figure 7 de Lorne *et coll.* (1999 a)).

Finalement, si une phase minérale précipite dans l'échantillon d'Ishido et Mizutani (1981), la perméabilité de l'échantillon devrait diminuer. Or les auteurs ne signalent aucune variation de la perméabilité de leur échantillon. Ce dernier point peu peut-être s'expliquer par le fait que la perméabilité initiale de l'échantillon était de l'ordre de 100×10^{-12} m² (Ishido et Mizutani, 1981), si bien que la précipitation d'une phase secondaire n'a peut-être pas diminué perceptiblement la perméabilité.

Comme dans le paragraphe précédent, le potentiel zêta est fortement modifié par la présence une phase minérale secondaire, et change même de signe. La précipitation de la gibbsite (ou de l'un de ses polymorphes) peut se rencontrer dans de nombreux contextes géologiques. Dans une roche cristalline, l'altération des feldspaths se traduit par l'enrichissement en Al de l'eau qui circule. Dans une roche magmatique, qu'elle soit basique ou acide, l'altération des plagioclases se traduit par l'enrichissement en Al de l'eau qui circule. Du fait de leur faible solubilité, les polymorphes de la gibbsite vont alors précipiter dans les zones de circulation d'eau, modifiant le potentiel zêta de la roche mère.

5.4. Conclusions et perspectives

Les résultats expérimentaux montrent que la circulation d'un fluide diphasique n'augmente pas le coefficient de couplage d'électrofiltration comme cela a été longtemps suspecté (Bernard, 1992, Revil *et coll.*, 1999 b). Nous observons une décroissance du coefficient de couplage entre sa valeur obtenue à saturation totale, et celle en l'absence de couplage électrocinétique pour des saturations inférieures à la saturation irréductible de la roche.

La présence de minéraux secondaires, tels que la calcite et des hydroxydes d'aluminium modifie fortement les propriétés électriques de l'interface eau-roche. Il apparaît qu'une minéralisation secondaire peut masquer les propriétés électriques de la roche sur laquelle elle précipite. De plus une inversion du signe du couplage électrocinétique est observée avec les deux minéralogies secondaires étudiées.

Aujourd'hui trois utilisations majeures de la cartographie PS sur les volcans actifs peuvent être distinguées. (1) Mettre en évidence la présence d'un système hydrothermal, et délimiter l'étendue spatiale des remontées convectives (Finizola *et coll.*, 2002, Lénat *et coll.*, 2000, Thouret *et coll.*, 2001, Zlotnicki *et coll.*, 1998). (2) Une utilisation plus localisée pour cartographier les failles et déterminer le sens de l'écoulement dans les failles (Aubert et

Kieffer, 1983, Finizola *et coll.*, 2002). (3) Un suivi temporel des anomalies PS, pour éventuellement déceler un changement dans l'activité hydrothermale (Malengreau *et coll.*, 1994, Zlotnicki *et coll.*, 1994). L'interprétation des mesures PS repose toujours sur la même hypothèse forte que la surface des minéraux présente un potentiel de surface électrique négatif. Ainsi une anomalie négative est interprétée comme une infiltration, une anomalie positive est interprétée comme une remontée convective.

Suite aux résultats présentés dans ce chapitre, l'hypothèse utilisée pour interpréter les mesures PS semble controversée, dans le cas où une minéralisation secondaire est présente. Les résultats de ce chapitre sont importants en ce qui concerne l'interprétation des anomalies PS lorsque l'on souhaite cartographier les failles et le sens des écoulements au niveau de ces failles. Il apparaît indispensable d'effectuer des analyses minéralogiques des zones de circulations avant de tirer des conclusions. Depuis plusieurs années (Henley et Ellis, 1983, Keller *et coll.*, 1979), la communauté des géophysiciens semble convaincue que la circulation des fluides dans les systèmes hydrothermaux est essentiellement localisée dans des fractures. La mesure PS nous renseigne alors sur l'état de la surface de ces fractures, et je suis convaincu qu'il faut focaliser les analyses minéralogiques sur les surfaces des fractures et cesser de raisonner sur une chimie et une minéralogie de l'encaissant. Une analyse des dépôts hydrothermaux apparaît indispensable pour pouvoir interpréter justement les anomalies PS. Pour cela, une approche combinée de la géophysique et de la géochimie apparaît souhaitable pour discuter des différents équilibres minéralogiques.

Aujourd'hui l'information fournie par les mesures PS reste qualitative, et nous renseigne peu sur les conditions qui règnent au sein de l'édifice volcanique. La géochimie des eaux dispose d'une panoplie d'informations beaucoup plus riche : une analyse chimique des sources renseigne sur la nature des minéraux en contact avec l'eau, des géothermomètres fournissent des indications sur les températures connues par les fluides, les dosages isotopiques permettent d'estimer par exemple la proportion des eaux météoriques et des eaux magmatiques, de distinguer différents aquifères. Pour que progresse notre connaissance des systèmes hydrothermaux, la combinaison de ces deux approches est souhaitable.

De gros efforts au niveau des études de laboratoire des phénomènes d'électrofiltration restent à fournir. Si nous pensons que les anomalies PS positives, ayant des longueurs caractéristiques de plusieurs kilomètres, sont la signature de convections profondes au voisinage de la chambre magmatique, il reste à estimer les coefficients de couplage électrocinétiques pour des conditions de température et de pression représentatives de celles rencontrées au sein de l'édifice volcanique. Là encore une approche conjointe avec la géochimie des eaux sera indispensable pour le choix des solutions à tester.

5.5. Références

- Antraygues, P. et M. Aubert. (1993) Self potential generated by two phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological application. *Journal of Geophysical Research* **98**(B12), 22273-22281.
- Aubert, M. et G. Kieffer. (1983) Circulation souterraine dans les structures volcaniques du versant sud de l'Etna. Résultats des mesures de potentiel spontané (P.S.). *C. R. Académie des Sciences., Ser. II* **296**, 1003-1006.
- Bernard, P. (1992) Plausibility of long distance electrotelluric precursors to earthquakes. *Journal of Geophysical Research* **97**(b12), 17531-17546.
- Browne, P. R. L. (1978) Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Ann. Rev. Earth Planet Sci* **6**, 229-250.
- Dezelic, N., H. Bilinski, et R. H. H. Wolf. (1971) Precipitation and hydrolysis of metallic ions - IV Studies on the solubility of aluminium hydroxides in aqueous solution. *Journal of inorganic and nuclear chemistry* **33**, 791-798.
- Finizola, A., F. Sortino, J. F. Lénat, et M. Valenza. (2002) Fluid circulation at Stromboli volcano from self-potential and CO₂ surveys. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **116**, 1-18.
- Henley, R. W. (1985) The Geothermal Framework of epithermal deposits. In *Geology and geochemistry of epithermal systems* (ed. B. R. Berger et P. M. Bethke), pp. 298. Society of Economic Geologists.
- Henley, R. W. et A. J. Ellis. (1983) Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review. *Earth Science Reviews* **19**, 1-50.
- Ishido, T. et H. Mizutani. (1981) Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research* **86**, 1763-1775.
- Jouniaux, L., M. L. Bernard, M. Zamora, et J. P. Pozzi. (2000) Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée. *Journal of Geophysical Research* **105**(B4), 8391-8401.
- Keller, G. V., L. Trowbridge Grose, J. C. Murray, et C. Skokan. (1979) Results of an experimental drill hole at the summit of Kilauea volcano, Hawaii. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **5**, 345-385.
- Lénat, J. F., D. Fitterman, et D. B. Jackson. (2000) Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion). *Bulletin of volcanology* **62**(2), 75-89.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 a) Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research* **104**, 17857-17877.
- Lowell, R. P. (1991) Modeling Continental and submarine Hydrothermal Systems. *reviews of Geophysics* **29**(3), 457-476.
- Malengreau, B., J. F. Lénat, et A. Bonneville. (1994) Cartographie and temporal observation of self-potential (SP) anomalies at Piton de la Fournaise. *Bulletin de la Société Géologique de France* **165**, 221-232.
- Massenet, F. et V. N. Pham. (1985) Experimental and theoretical basis of self-potential phenomena in volcanic areas with reference to results obtained on Mount Etna. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 415-429.
- May, H. M., P. A. Helmke, et M. L. Jackson. (1979) Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminium ions in aqueous solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 861-868.
- Nagy, K. L. et A. C. Lasaga. (1992) Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3093-3111.
- Parks, G. A. (1972) Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminium hydroxides and oxide hydroxides at 25°C. *American Mineralogist* **57**, 1163-1189.
- Pirajno, F. (1992) *Hydrothermal Mineral Deposits - Principles and fundamental concepts for the exploration geologist*. Springer-Verlag.
- Revil, A., H. Schwaeger, I. L. M. Cathles, et P. D. Manhardt. (1999 b) Streaming potential in porous media 2- Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research* **104**(B9), 20033-20048.
- Sahai, N. (2000) Estimating adsorption enthalpies and affinity sequences of monovalent electrolyte ions on oxide surfaces in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(21), 3629-3641.
- Sahai, N. et D. A. Sverjensky. (1997 b) Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(14), 2827-2848.
- Sarkar, D., M. E. Essington, et K. C. Misra. (1999) Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Science Society of America Journal* **63**, 1626-1636.

- Somasundaran, P. et R. D. Kulkarni. (1973) A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it. *Journal of Colloid and Interface Science* **45**(3), 591-600.
- Sverjensky, D. A. et N. Sahai. (1996) Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(20), 3773-3797.
- Sverjensky, D. A. et N. Sahai. (1998) Theoretical prediction of single site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3703-3716.
- Thouret, J. C., A. Finizola, M. Fornari, A. Legeley-Padovani, J. Suni, et M. Frechen. (2001) Geology of El Misti volcano near the city of Arequipa, Peru. *Geological society of America Bulletin* **113**(12), 1593-1610.
- Van Straten, H. A. et P. L. De Bruyn. (1984) Precipitation from supersaturated aluminate solutions : II Role of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* **102**(1), 260-277.
- Van Straten, H. A., B. T. W. Holtkamp, et P. L. De Bruyn. (1984) Precipitation from supersaturated aluminium solutions: I Nucleation and growth of solid phases at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* **98**(2), 342-362.
- Van Straten, H. A., M. A. A. Schoonen, et P. L. De Bruyn. (1985) Precipitation from supersaturated aluminate solutions : III Influence of alkali ions with special reference to Li+. *Journal of Colloid and Interface Science* **103**(2), 493-507.
- Wesolowski, D. J. et D. A. Palmer. (1994) Aluminium speciation and equilibria in aqueous solution: V Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(14), 2947-2969.
- Zablocki, C. J. (1976) Mapping thermal anomalies on an active volcano by the self-potential method, Kilauea, Hawaii. *Second U.N. Symposium on the development and use of geothermal resources*, 1299-1309.
- Zlotnicki, J., G. Boudon, J. P. Viodé, J. F. Delarue, A. Mille, et F. Bruère. (1998) Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **84**, 73-81.
- Zlotnicki, J., M. Feuillard, et G. Hammouya. (1994) Water circulation on La Soufrière volcano inferred by self-potential surveys (Guadeloupe, Lesser Antilles). Renew of volcanic activity? *Journal of Geomagn. and Geoelectr.* **46**, 797-813.
- Zohdy, A. A. R., L. A. Anderson, et L. J. P. Muffler. (1973) Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system. *Geophysics* **38**(6), 1130-1144.

6. Comparaison entre les données de terrain et de laboratoire

Depuis 1975, de nombreuses campagnes de mesures de potentiels spontanés ont été effectuées sur les volcans (Anderson et Johnson, 1976, Aubert *et coll.*, 1993, Aubert et Kieffer, 1983, Aubert et Kieffer, 1984, Corwin et Hoover, 1979, Finizola *et coll.*, 1998, Finizola *et coll.*, 2002, Ishido *et coll.*, 1997, Jackson et Kauahikaua, 1987, Lénat *et coll.*, 2000, Malengreau *et coll.*, 1994, Michel et Zlotnicki, 1998, Thouret *et coll.*, 2001, Zablocki, 1978, Zlotnicki *et coll.*, 1998, Zlotnicki *et coll.*, 1994). L'origine physique du signal électrique mesuré en surface sur le terrain peut être : thermoélectrique, électrochimique, ou l'électrofiltration (Corwin et Hoover, 1979, Zablocki, 1978, Zohdy *et coll.*, 1973). Aujourd'hui il est accepté que l'électrofiltration est la principale source du signal PS mesuré, et l'interprétation des mesures reste qualitative.

Parallèlement à ces mesures de terrain, des études de laboratoire se sont focalisées sur les phénomènes d'électrofiltration, déterminant le coefficient de couplage d'électrofiltration pour des roches broyées (Ishido et Mizutani, 1981, Lorne *et coll.*, 1999 a, Massenet et Pham, 1985), pour des échantillons consolidés (Jouniaux *et coll.*, 2000, Jouniaux et Pozzi, 1995 a, Lorne *et coll.*, 1999 b, Pengra *et coll.*, 1999), de différentes natures pétrographiques, grès (Jouniaux et Pozzi, 1995 a, Lorne *et coll.*, 1999 a, Lorne *et coll.*, 1999 b, Pengra *et coll.*, 1999), carbonates (Lorne *et coll.*, 1999 a, Pengra *et coll.*, 1999), roches volcaniques (Ishido et Mizutani, 1981, Jouniaux *et coll.*, 2000, Massenet et Pham, 1985).

Ma motivation pour la rédaction de ce chapitre est double : (1) synthétiser des données de laboratoire, acquises pour des conditions expérimentales variées et qui ont permis de tester l'effet de divers paramètres physico-chimiques – conductivité et pH du fluide, nature chimique de l'électrolyte, température, minéralogie. A partir de cette synthèse, je me propose de dégager un comportement général du coefficient de couplage électrocinétique. (2) Comparer les mesures de potentiels spontanés PS effectuées sur les volcans, tout particulièrement les coefficients de couplage déduits de ces mesures, au comportement général des coefficients de couplage d'électrofiltration mesurés en laboratoire, afin de déterminer l'origine physique des signaux PS.

La rédaction de ce chapitre est très ambitieuse, et naturellement sa version finale ne me donne pas entière satisfaction. Néanmoins il apparaît que toutes les données de laboratoire concernant les phénomènes d'électrofiltration sont cohérentes, mais que la comparaison avec les données de terrain reste très délicate, ne serait-ce que pour vérifier l'ordre de grandeur des phénomènes. Cette difficulté de comparaison reposant souvent sur un manque d'information complémentaire accompagnant les mesures PS effectuées sur le terrain. Finalement j'ébauche

sommairement une conduite qui permettrait la comparaison des données de terrain et de laboratoire, et de déduire le mécanisme physique à l'origine des signaux PS. J'espère surtout que ce chapitre permettra de développer de nouveaux axes de recherche et de collaboration entre les équipes scientifiques.

6.1. Synthèse d'études de laboratoire

D'après la loi d'Helmholtz-Schmoluchowski (équation (2.3) du Chapitre 2), le coefficient de couplage d'électrofiltration est proportionnel à la permittivité électrique du fluide qui circule, au potentiel électrique de surface de la roche (potentiel zêta), et inversement proportionnel à la viscosité et à la conductivité électrique du fluide. La permittivité électrique et la viscosité sont des paramètres physiques du fluide difficiles à mesurer sur le terrain et en laboratoire. Néanmoins leurs comportements en fonction de la température et de la concentration des sels dissous sont bien connus, et peuvent être calculés. Le potentiel de surface de la roche est directement relié aux phénomènes physico-chimiques de l'interface eau-roche. Le chapitre 3 « Description de l'interface eau-roche » nous donne un aperçu de la complexité des mécanismes de surface qui déterminent sa valeur. Si aujourd'hui ces mécanismes sont relativement bien compris pour les minéraux, beaucoup de travail reste à faire pour prévoir le comportement d'une roche. De plus il est très délicat d'estimer les erreurs faites lors du calcul du potentiel de surface, ces estimations nécessitant de connaître la composition chimique de l'eau qui circule. La conductivité électrique du fluide, facile à mesurer sur le terrain, apparaît donc comme le meilleur paramètre physique pour chercher une loi de comportement général. La conductivité électrique varie lors des essais en laboratoire entre 10^{-4} S/m (équivalent à une concentration d'environ 10^{-5} mol/L de NaCl à 25°C, soit environ 5.9×10^{-4} g/L) et 4 S/m c'est-à-dire la conductivité électrique de l'eau de mer (équivalent à une concentration d'environ 5×10^{-1} mol/L de NaCl à 25°C, soit environ 29 g/L).

Suivant la relation d'Helmholtz-Schmoluchowski, pour une roche donnée si tous les paramètres sont par ailleurs gardés constants, le coefficient de couplage d'électrofiltration décrit une hyperbole en fonction de la conductivité du fluide, ou une droite de pente -1 en échelle logarithmique. Naturellement ce comportement est idéal mais non réel, puisque lorsque la conductivité électrique augmente, à une température donnée, cela implique que la concentration des ions en solution augmente, et de ce fait que la viscosité du fluide augmente, et que le potentiel de surface change. Néanmoins, je me propose de regrouper un grand nombre de mesures du coefficient de couplage effectuées en laboratoire en fonction de la conductivité électrique du fluide (figure 34). Sur cette figure sont regroupées :

Les données d'Ishido et Mizutani (1981) concernant le quartz, l'albite, l'andésite, l'enstatite et l'anorthite, pour des pH compris entre 4 et 10.

Les données de Lorne *et coll.* (1999 a) concernant des grès de Fontainebleau broyés, pour des solutions de KCl et de NaCl, et des pH compris entre 4 et 10.

Les données de Pengra *et coll.* (1999) obtenues avec des grès de Fontainebleau, de Berea, et de Bandera, des carbonates et des échantillons synthétiques formés de billes de verre, pour une solution de NaCl.

Les données de Massenet et Pham (1985) obtenues avec des échantillons de l'Etna broyés pour des solutions de KNO₃ et des pH compris entre 4 et 10.

Les données de Jouniaux *et coll.* (2000) obtenus avec des échantillons de la Montagne Pelée, et des grès de Fontainebleau (communication personnelle)

Les données acquises pendant ce travail de thèse, concernent un sable composé de 98% de quartz et 2% de calcite, en condition de saturation partielle et en condition de saturation totale ; cendres du Misti pour des conductivités de fluide variant de 8×10^{-4} S/m à 2 S/m à pH=6.5+/-0.2, les solutions étant obtenues par dissolution soit de NaCl, soit de KCl, soit de CaCl₂, soit de MgCl₂ ; quatre échantillons de la Montagne Pelée (R, K, MA701(3) et MF201(3) suivant les dénominations de Jouniaux *et coll.* (2000)) pour une solution de NaCl de 10^{-2} mol/L.

Les données présentées sont corrigées au premier ordre des effets de la température suivant la relation :

$$\frac{dC}{dT} = -C(T_0) [\mathfrak{G}_\zeta + \mathfrak{G}_\eta - \mathfrak{G}_f] \quad (6.1)$$

avec $\mathfrak{G}_\zeta = 1.7 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\mathfrak{G}_\eta = 3.1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\mathfrak{G}_f = 2.3 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. L'équation (6.1) peut être obtenue à partir des équations (53), (73) et (81) de Revil *et coll.* (1999 b). Ces auteurs ont calibré la valeur de \mathfrak{G}_ζ avec les données d'Ishido et Mizutani (1981). La correction est perceptible sur les mesures d'Ishido et Mizutani (1981) qui ont été effectuées à 45°C.

L'ensemble des données s'organise selon une bande de pente -1, la largeur de la bande étant comprise entre 1 et 2 ordre de grandeur pour une conductivité électrique donnée, exceptées les données obtenues avec des roches de la Montagne Pelée par Jouniaux *et coll.* (2000). Le comportement des roches de la Montagne Pelée est singulier et les valeurs des coefficients de couplage montrent une grande dispersion. Afin de m'assurer de la reproductibilité des mesures obtenues, j'ai mesuré le coefficient de couplage des échantillons R, K, MA701(3) et MF201(3) de la Montagne Pelée pour une salinité de 0.1 S/m obtenue par dissolution de NaCl. Les coefficients alors obtenus se rangent dans la bande de pente -1. Pour une conductivité électrique de 0.1 S/m les coefficients de couplage mesurés sont de l'ordre de 10^{-7} V/Pa. Les valeurs obtenues par Jouniaux *et coll.* (2000) ne sont pas expliquées, et sont écartées pour la suite de la discussion ⁴.

⁴ Non équilibre de la solution avec les pores ?

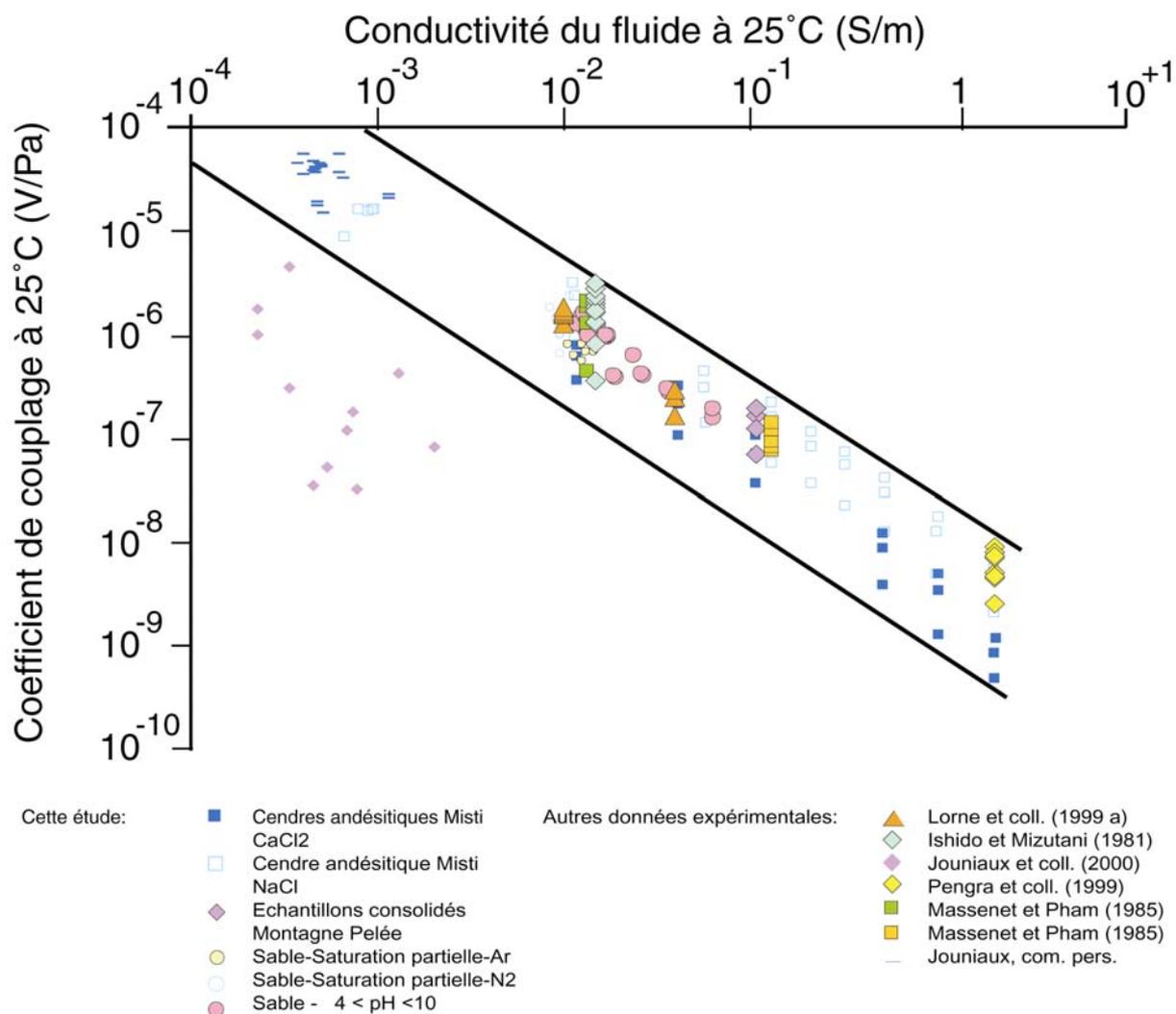


Figure 34: Variation de la valeur absolue du coefficient de couplage d'électrofiltration en fonction de la conductivité électrique de l'eau saturant les pores. Pour le détail des données présentées voir texte.

A partir de cette figure il est possible de déterminer une gamme de variation du coefficient de couplage d'électrofiltration. La largeur de la bande est attribuée : aux variations de minéralogie des échantillons qui modifient le potentiel de surface, aux variations de la chimie des solutions (ions divalents, monovalents) qui modifient le potentiel de surface, aux variations de pH, aux variations des propriétés physiques des échantillons tels que le facteur de formation, et la conductivité de surface.

Je tiens à préciser que les coefficients de couplage représentés sont des mesures brutes, non tributaires d'un modèle.

6.2. Comparaison avec les données de terrain

6.2.1. Problématique

L'interprétation des mesures de PS est aujourd'hui fondée sur les travaux de Charles J. Zablocki. Zablocki (1976) développa un modèle qui liait les anomalies PS aux phénomènes d'électrofiltration dus aux écoulements d'eau dans les sols volcaniques. En supposant que le potentiel de surface des roches volcaniques est toujours négatif, le potentiel d'électrofiltration généré par les mouvements de fluide dans les sols est alors positif dans le sens de l'écoulement. Fort de ce résultat Zablocki (1976) expliqua ses mesures sur le Kilauea par : (1) les anomalies négatives observées sont reliées aux infiltrations de fluides météoriques – écoulements vers le bas, (2) les anomalies positives sont reliées à la présence de cellules de convection, qui peuvent prendre naissance au dessus d'un corps magmatique chaud. Les anomalies négatives permettent de délimiter la zone dite « hydrogéologique », les anomalies positives permettent de délimiter la zone dite « hydrothermale ».

Pour placer les mesures effectuées sur le terrain sur la figure 34, il est nécessaire de connaître la conductivité électrique de l'eau (ou des eaux) qui circule(nt) dans la zone de mesure. Dans la littérature, l'analyse chimique des sources des zones étudiées ne figure jamais avec les mesures PS. Fort heureusement il est possible de trouver des résultats d'analyses géochimiques ; la difficulté étant de trouver des sources correspondant précisément aux zones de mesure.

Les mesures de terrain permettent de déterminer un coefficient de couplage qui s'exprime en volt par mètre, et qui traduit la variation des potentiels spontanés en fonction de l'altitude de mesure. Pour faire correspondre le coefficient de couplage exprimé en V/m à un coefficient de couplage d'électrofiltration exprimé en V/Pa, il est nécessaire de faire correspondre une différence de pression à une différence d'altitude. **Je fais l'hypothèse que le gradient de pression est le gradient hydrostatique, c'est-à-dire 10^4 Pa/m.** Ce choix est justifié par les résultats obtenus avec les expériences en saturation partielle, à partir desquelles le coefficient de couplage apparaît comme peu dépendant de l'état de saturation du milieu (chapitre 5). Les coefficients de couplage obtenus pour des milieux partiellement saturés sont représentés sur la figure 34, et sont pris en compte pour définir la bande de confiance. De plus la distribution de pression au sein des systèmes hydrothermaux dit « liquid-dominated », représentant la majorité des systèmes hydrothermaux continentaux, est proche de la distribution hydrostatique (Lowell, 1991).

Comme une partie des données de terrain est acquise à l'aplomb de systèmes hydrothermaux, zones chaudes au sein desquelles le fluide peut avoir des mouvements de

convection, il est nécessaire de corriger les effets de la température sur les mesures afin de les comparer avec les mesures de laboratoire. Plusieurs problèmes se posent pour effectuer cette correction. (1) Quelle température considérée pour effectuer la correction ? La température du sol en surface, très certainement différente de la température de la zone où prend naissance le signal, est rarement connue et communiquée dans les études de PS, exceptée celle d' Aubert et Kieffer (1984). La température des sources n'est pas toujours connue. (2) La correction proposée par Revil *et coll.* (1999 b) est valable pour des températures inférieures à 80°C, température maximale obtenue pendant les expériences d'Ishido et Mizutani (1981). Les études des phénomènes d'électrofiltration en fonction de la température sont très peu nombreuses, et les résultats parfois contradictoires (cf. Chapitre 1), si bien que la correction proposée par Revil *et coll.* (1999 b) doit être utilisée avec précaution. (3) Lorsque la température de la source est connue, il n'est pas toujours précisé à quelle température la mesure de conductivité électrique de l'eau a été effectuée : est-ce que la valeur de la conductivité de l'eau est celle à la température de la source, ou bien celle à 25°C ? Lorsque la conductivité de l'eau est celle mesurée à la température de la source, j'ai utilisé la relation empirique de Sen et Goode (1992) pour calculer la conductivité de l'eau à 25°C, en faisant l'hypothèse que la concentration des ions est indépendante de la température :

$$\sigma(C_f, T) = (d_1 + d_2 T + d_3 T^2) C_f - \frac{d_4 + d_5 T}{1 + d_6 C_f} C_f^{3/2} \quad (6.2)$$

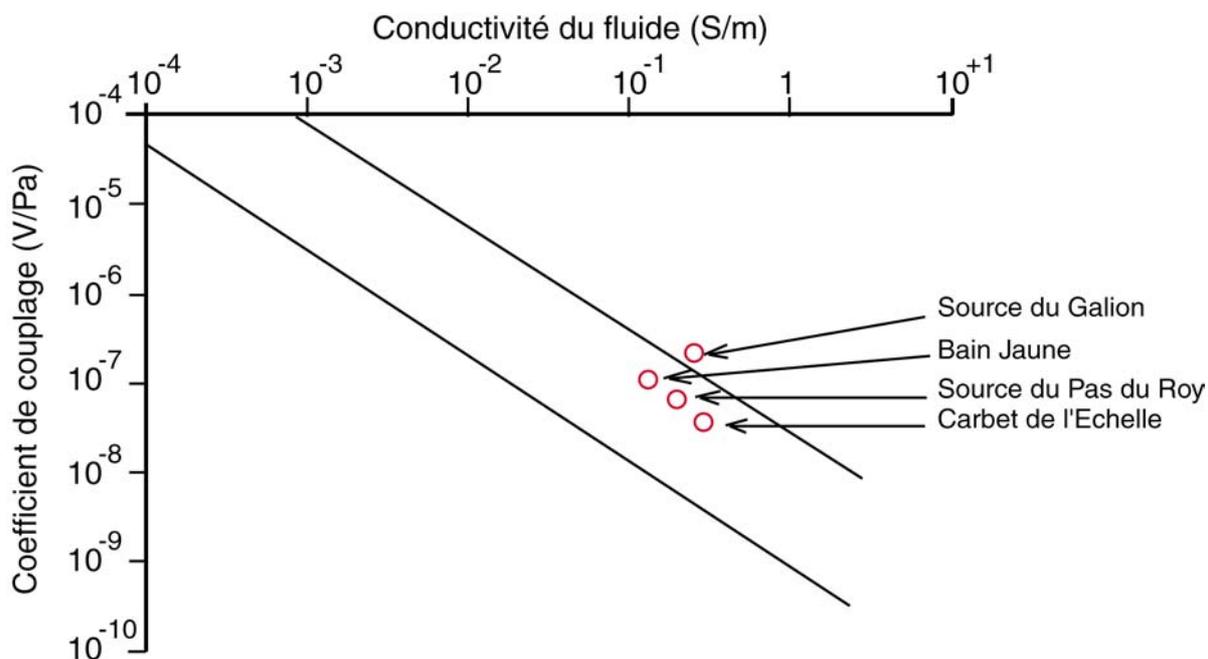
avec $d_1=5.6$, $d_2=0.27$, $d_3=-1.51 \times 10^{-4}$, $d_4=2.36$, $d_5=0.099$, $d_6=0.214$, la conductivité est en S/m, la température est en °C, et la salinité en mol/L. Cette relation est utilisable entre 20 et 200°C, et pour des salinités variant de 10^{-5} à 0.1 mol/L.

Beaucoup d'incertitudes apparaissent lorsque l'on veut corriger les données de terrain des effets thermiques.

6.2.2. Soufrière de la Guadeloupe

Les mesures de potentiels spontanés utilisées sont celles de Zlotnicki *et coll.* (1994), et les analyses de géochimie des eaux sont celles mises à disposition sur le site Internet de l'Institut de Physique du Globe de Paris par Michel Semet. La représentation des coefficients de couplage sur la figure 35 est relativement aisée puisque Zlotnicki *et coll.* (1994) a bouclé ses mesures sur des sources entourant le dôme de la Soufrière. Ainsi il est possible d'associer des coefficients de couplage directement à des sources du volcan (tableau 6.1). Les analyses géochimiques ne fournissent pas directement les conductivités électriques des sources, celles-ci ont été recalculées (tableau 6.1) en utilisant la formule empirique de Marion-Babcock (Sposito, 1989):

A)



B)

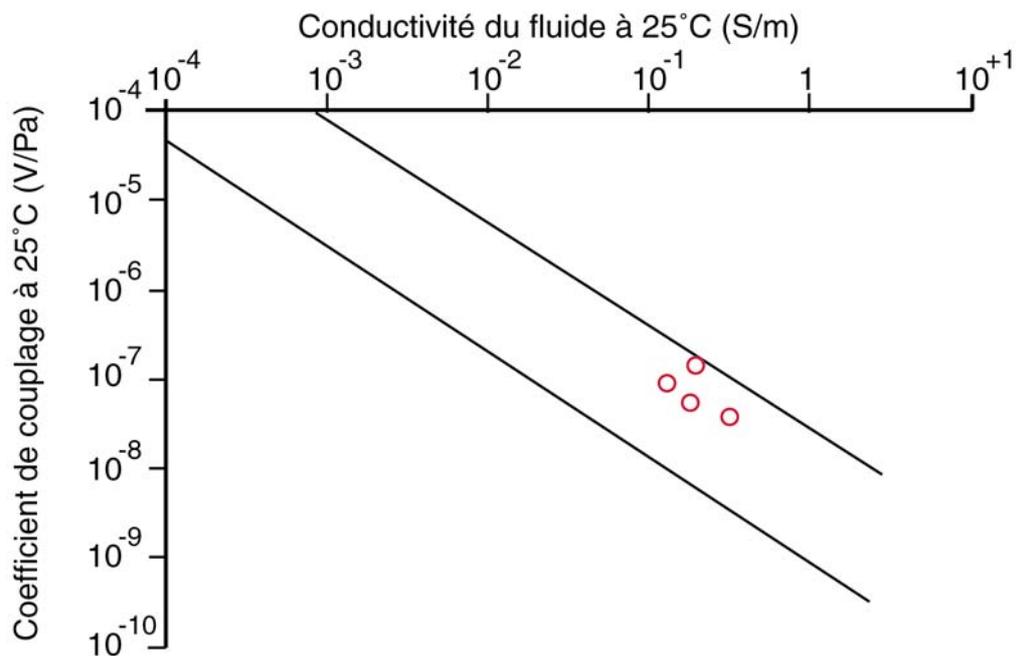


Figure 35: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur la Soufrière de La Guadeloupe par Zlotnicki et coll. (1994) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. A) sans correction de température, B) les coefficients de couplages et les conductivités électriques ont été recalculés à 25°C

$$\log I = 1.159 + 1.009 \log \sigma_f \quad (6.3)$$

avec I la force ionique de la solution exprimée en moles par mètre cube, et la conductivité électrique de la solution exprimée en décisiemens par mètre.

Sans correction de température seul le coefficient de couplage au voisinage de la Source du Galion est en dehors de la zone de confiance. La température de la source du Galion est de 42.5°C (tableau 6.1). Si nous supposons que le signal PS mesuré en surface autour de la source du Galion, a pour origine physique un mécanisme d'électrofiltration accompagnant l'écoulement de l'eau de la source du Galion, et que nous corrigeons les mesures des effets de la température en utilisant les équations (6.1) et (6.2), le coefficient de couplage rapporté à 25°C se range dans la bande de confiance (figure 35).

Source	Température °C	Conductivité électrique (S/m)	Coefficients de couplage (V/Pa)	Commentaire
Bain Jaune	27.8	0.133	9.6x10 ⁻⁸	Fig.3
Carbet de l'Echelle	23.1	0.294	3.5x10 ⁻⁸	Fig.4
Galion	42.5	0.259	2.1x10 ⁻⁷	Fig.7
Pas du Roy	30.6	0.197	6.3x10 ⁻⁸	Fig.7

Tableau 6.1 : Données pour le volcan de la Soufrière de la Guadeloupe ; en commentaire sont indiqués des numéros des figures de l'article de Zlotnicki *et coll.* (1994) fournissant les coefficients de couplage.

Dans le cas de la Soufrière de la Guadeloupe, le très bon accord entre l'ordre de grandeur des coefficients de couplage mesurés sur le terrain, et les coefficients de couplage d'électrofiltration mesurés en laboratoire, montrent que l'origine physique des signaux PS mesurés autour des sources du volcan est très certainement l'électrofiltration.

Nous pouvons noter que les points concernant la Soufrière s'alignent suivant une droite de pente -1 sur la figure 35, qui peut être interprétée par une homogénéité minéralogique des roches au niveau du cône de la Soufrière.

6.2.3. Montagne Pelée

Les mesures de potentiels spontanés utilisées sont celles de Zlotnicki *et coll.* (1998), et les analyses de géochimie des eaux sont celles reportées par Westercamp (1981). J'ai utilisé les

coefficients de couplage mesurés suivant le profil Plumet-Falaise, c'est-à-dire $C_o=1.83 \times 10^{-7}$ V/Pa pour le flanc ouest du profil et $C_{NE}=4.4 \times 10^{-8}$ V/Pa pour le flanc N-E. La conductivité électrique des sources hydrothermales est 0.1 S/m et leur température 73°C, et la conductivité de l'aquifère est de 0.032 S/m, sa température n'est pas fournie. Les mesures que j'ai effectuées en laboratoire avec les échantillons de la Montagne Pelée ont été faites pour une conductivité électrique de 0.1 S/m.

Comme les sources hydrothermales ont une température élevée, il est nécessaire de corriger les mesures de terrain des effets de la température. Un problème se pose, est-ce que la conductivité de la source de 0.1 S/m est mesurée à 73°C ou à 25°C ? N'ayant de réponse précise à cette question, j'envisage deux cas : (1) la conductivité de 0.1 S/m est la conductivité de la source hydrothermale à 25°C, dans ce cas seul le coefficient de couplage de terrain est corrigé avec l'équation (6.1) ; (2) la conductivité de 0.1 S/m est la conductivité de la source hydrothermale à 73°C ; les corrections de température s'opèrent alors sur le coefficient de couplage (équation (6.1)) et sur la conductivité de la source (équation (6.2)).

La figure 36 montre les deux cas envisagés. Pour les deux cas, nous observons un bon accord entre les mesures de laboratoire et les mesures de terrain, excepté le coefficient C_{NE} , qui est en dehors de la bande de confiance. Or les sources hydrothermales sont observées sur le flanc O. En toute rigueur ce point peut être écarté de l'analyse.

6.2.4. Piton de la Fournaise

Les mesures sur le Piton de la Fournaise sont nombreuses. J'ai représenté les données de Lénat *et coll.* (2000) effectuées au niveau de l'Enclos et du cône actif (cratère du Dolomieu, et Borie), et les données de Aubert *et coll.* (1993) effectuées sur le flanc sud du volcan pour des altitudes comprises entre 0 et 500m dans la région de Basse Vallée. Pour les données de géochimie des eaux j'ai utilisé les résultats de Coudray *et coll.* (1990) et de Nicolini *et coll.* (1991).

A partir du profil PS effectué par Aubert *et coll.* (1993) (figure 6 de l'article) j'ai déduit un coefficient de couplage de -0.9 mV/m pour des altitudes comprises entre 0 et 500m. Coudray *et coll.* (1990) communiquent deux conductivités électriques pour une résurgence dans la zone intertidale pour la région de Basse Vallée (Source n° 19 p338) variant de 0.055 S/m à 0.125 S/m. La température de la source est 20°C. Le coefficient de couplage mesuré par Aubert *et coll.* (1993) et tracé pour les deux conductivités électriques fournies par

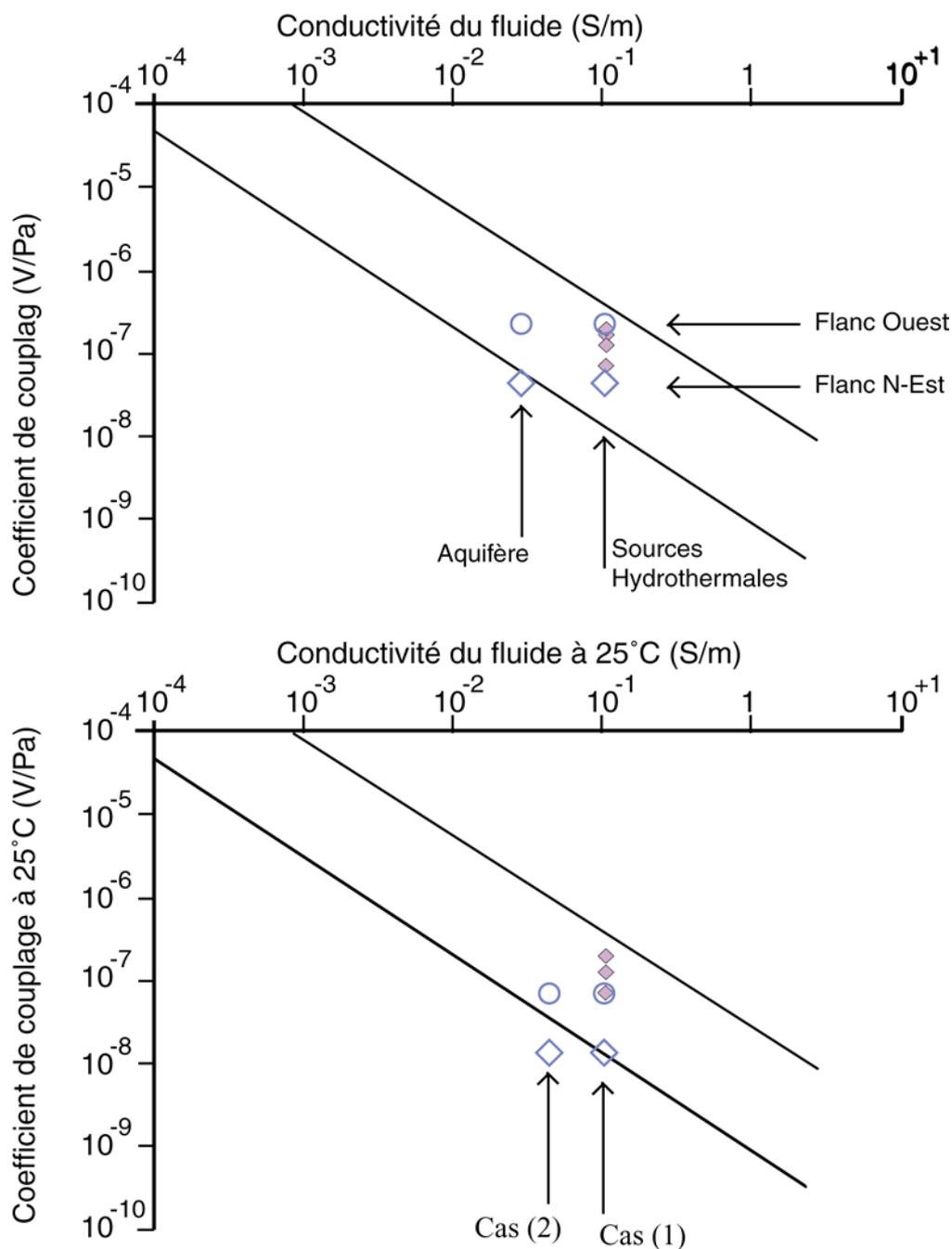


Figure 36: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur la Montagne Pelée par Zlotnicki et coll. (1998) suivant le profil Plumet-Falaise (Losanges et cercles vides) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Les losanges pleins représentent des coefficients d'électrofiltration mesurés sur des échantillons de la Montagne Pelée à la conductivité de la source hydrothermale. A) sans correction de température, B) avec deux corrections de température pour la source hydrothermale (cf. texte pour détails)

Coudray *et coll.* (1990) est en très bon accord avec les données de laboratoire (figure 40). Là encore, l'origine physique des signaux de PS peut être attribuée à des phénomènes d'électrofiltration.

Pour la région sommitale, les données de Lénat *et coll.* (2000), obtenues suivant un profil Est-Ouest (profil 1 de Lénat *et coll.* (2000)) et un profil Nord-Sud (profil 2 de Lénat *et coll.* (2000)) à l'intérieur de l'Enclos sont utilisées. Les coefficients C1 (profil 1) et C3 (profil 2) sont mesurés au niveau du cône central et sont associés d'après les auteurs au système hydrothermal, alors que les coefficients C2 (profil 1) et C4, C5 (profil 2) sont mesurés dans l'Enclos et ne sont pas associés au système hydrothermal. Aucune source n'étant apparente au niveau de l'Enclos il est délicat de comparer les coefficients de couplage mesurés sur le terrain avec les données de laboratoire, afin d'en déterminer l'origine physique. Néanmoins Coudray *et coll.* (1990) fournissent la valeur de la conductivité de la Rivière Langevin coulant sur le flanc S-O. Les conductivités électriques de la Source Noire et du Tunnel de la Rivière de l'Est (flanc N) sont fournies par Nicolini *et coll.* (1991). Suivant les bassins versants déterminés par Coudray *et coll.* (1990), j'ai associé les coefficients de couplage du profil 1 de Lénat *et coll.* (2000) entre les points DC10 et DC8 aux eaux de la Rivière Langevin, et ceux du profil 2 entre TEM10 et TEM16 aux eaux de la Source Noire et du Tunnel de la Rivière de l'Est. Naturellement ces associations sont très approximatives, le partage des eaux au niveau de l'Enclos étant mal compris (Coudray *et coll.*, 1990). Coudray *et coll.* (1990) fournissent aussi la conductivité électrique moyenne de l'eau de pluie tombant au sommet du Piton de la Fournaise ; cette valeur est aussi utilisée pour représenter l'ensemble des coefficients de couplage sur la figure 37.

Les coefficients de couplage du système hydrothermal (C1 et C3) peuvent être expliqués par des phénomènes d'électrofiltration à partir de l'ensemble des conductivités électriques de fluide dont nous disposons. Les coefficients de couplage C4 et C5 du profil 2 peuvent être associés à des phénomènes d'électrofiltration s'ils sont générés par des fluides ayant des conductivités électriques comparables à celles de la Source Noire ou du Tunnel de la Rivière de l'Est, mais pas à partir de circulation d'eaux de pluie. En ce qui concerne le coefficient de couplage C2, il ne peut pas être associé à des phénomènes d'électrofiltration générés par des fluides ayant soit une conductivité électrique comparable à celle de la Rivière Langevin, soit une conductivité électrique proche de celle des eaux de pluie. Pour expliquer la valeur du coefficient de couplage C2 par un mécanisme d'électrofiltration avec un gradient de pression hydrostatique, d'après la figure 40, la conductivité électrique de l'eau à l'origine du signal devrait être de l'ordre de 0.1 S/m. D'après Coudray *et coll.* (1990), de telles valeurs de conductivités électriques sont uniquement rencontrées sur le littoral.

Ainsi, désigner l'électrofiltration comme seule origine physique des signaux PS du Piton de la Fournaise s'avère être plus complexe, et pas uniquement due à l'électrofiltration.

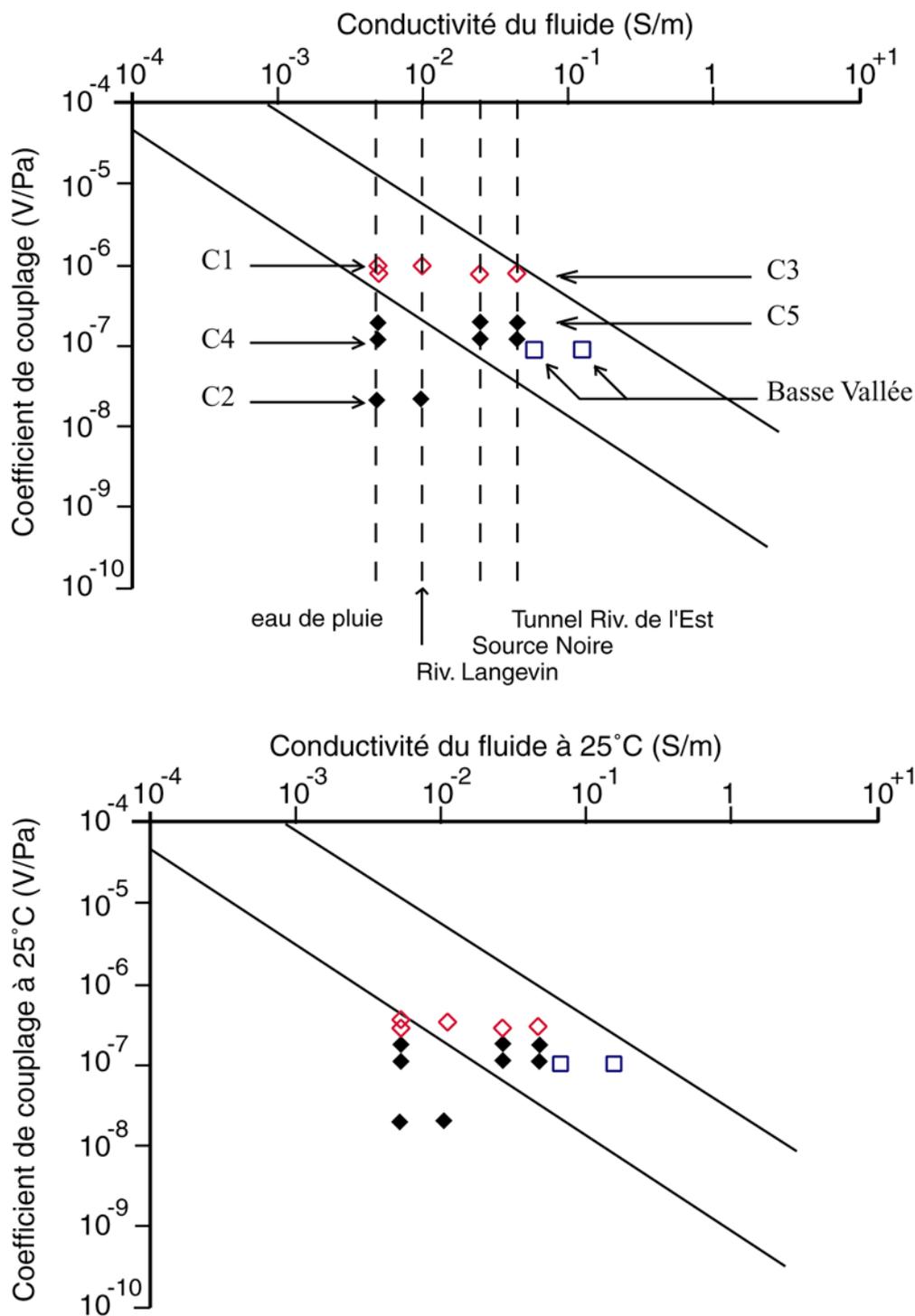


Figure 37: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Piton de la Fournaise par Lénat et coll. (2000) dans l'Enclos Fouqué (Losanges, cf. texte pour détails) et par Aubert et coll. (1993) dans la région de Basse Vallée (Carrés) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétique mesurés en laboratoire.

De plus, je n'ai pas trouvé de mesures de température du sol au niveau du cône central, et suis donc dans l'impossibilité d'effectuer des corrections de température. Néanmoins après avoir présenté le système hydrothermal du volcan Kilauea, nous reviendrons sur ce dernier point, puisque le fonctionnement de ces deux volcans bouclier semble présenter de grandes similitudes (Lénat *et coll.*, 2000).

6.2.5. Etna

Les mesures de potentiels spontanés utilisées sont celles d'Aubert et Kieffer (1983), et les analyses de géochimie des eaux sont celles reportées par Aiuppa *et coll.* (2000). Encore une fois il est difficile de comparer les valeurs de coefficients de couplage obtenues sur le terrain avec celles obtenues en laboratoire puisque Aubert et Kieffer (1983) signalent la présence d'aucune source dans la zone étudiée. Les mesures d'Aubert et Kieffer (1983) ont été effectuées pour des altitudes comprises entre environ 2000 et 3000 m en 1983. Aiuppa *et coll.* (2000) regroupent les analyses chimiques de 53 sources, situées dans les parties basses du volcan, et effectuées en 1997. Dans ces conditions il est difficile de faire correspondre l'écoulement lié à une source aux mesures PS, et la géochimie des sources a très certainement évolué depuis 1983 vu l'activité éruptive soutenue de l'Etna cette dernière décennie. Néanmoins j'ai tracé la valeur du coefficient de la zone hydrogéologique mesuré par Aubert et Kieffer (1983) pour l'ensemble des sources du flanc sud du volcan, et il apparaît que l'ordre de grandeur des signaux PS mesurés coïncide avec l'ordre de grandeur des coefficients d'électrofiltration mesurés en laboratoire (figure 38).

Massenet et Pham (1985) ont effectué des mesures d'électrofiltration sur des laves broyées de l'Etna (figure 38). La comparaison directe de ces mesures de laboratoire avec les mesures de terrain paraît difficile vu les incertitudes sur la géochimie des eaux circulant.

6.2.6. Kilauea

Les données de potentiels spontanés utilisées sont celles regroupées par Jackson et Kauahikaua (1987), et les données de géochimie sont celles regroupées par Tilling et Jones (1996). La correspondance entre les deux études est résumée dans le tableau 6.2. Pour les coefficients de la zone hydrothermale, les conductivités des fluides utilisées sont celles mesurées dans le puits creusé au sommet du Kilauea. Comme la température moyenne de l'eau est voisine de 70°C, les coefficients de couplage et les conductivités électriques ont été corrigés de la température (avec les équations (6.1) et (6.2) respectivement). Les mesures

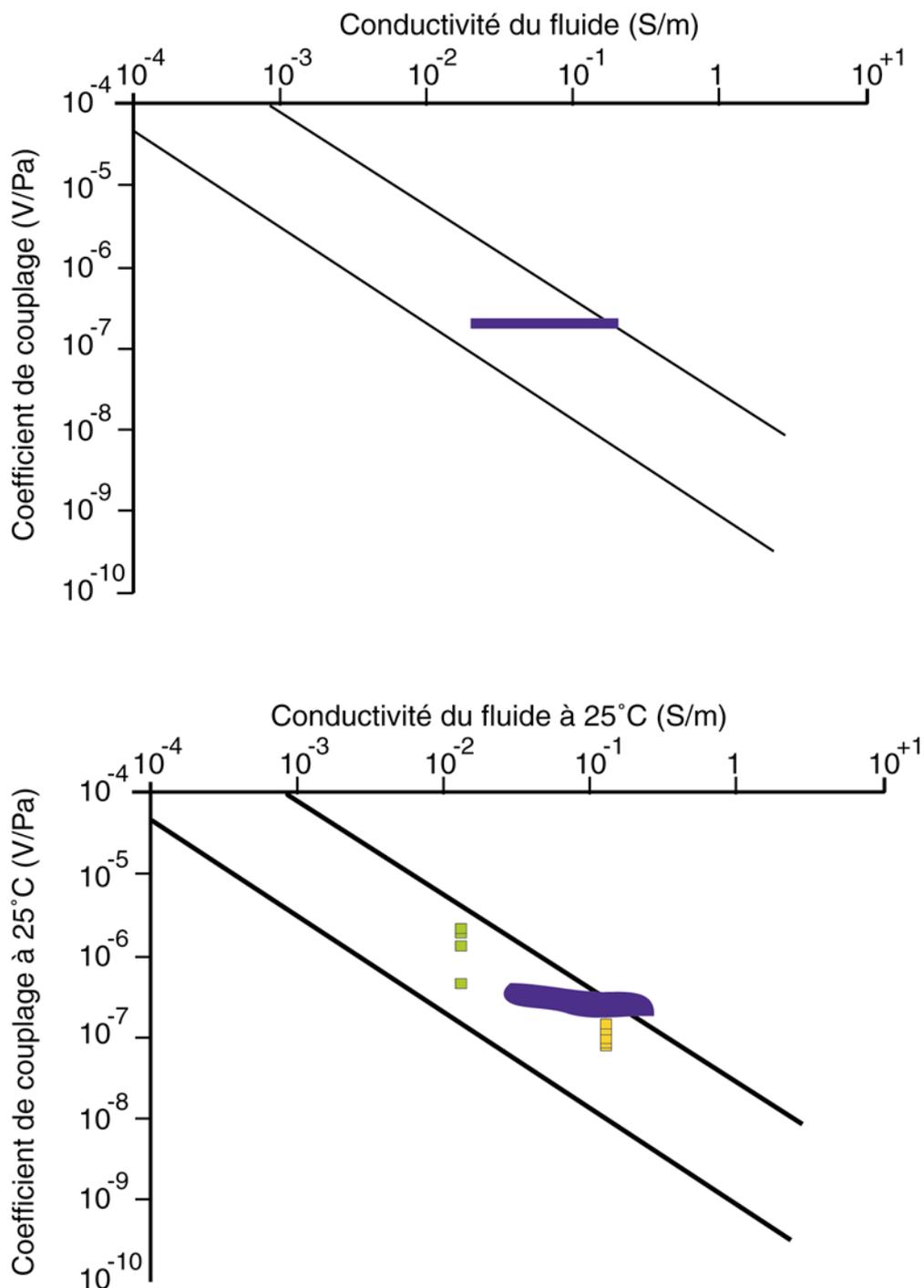


Figure 38: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur l'Etna par Aubert et Kieffer (1983) (Zones Bleues) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Les mesures de Massenet et Pham (1985) effectuées sur des échantillons de l'Etna sont aussi présentées (Carrés).

de terrain une fois corrigées de la température se placent en bordure de la bande de variation des coefficients de couplage mesurés en laboratoire (figure 39).

Source	Conductivité électrique	Température	Profil PS	Coefficient de couplage
*	10^{-6} S/cm	°C		$(10^{-3}$ V/m) [§]
KBW-1	3460	71	SWRZ	-3.2
KBW-2	3570	?	SWRZ	-3.2
KBW-3	3670	75	SWRZ	-3.2
KBW-4	2650	73	SWRZ	-3.2
KBW-5	3770	74	SWRZ	-3.2
32	3880	79	SWRZ	-3.2
KBW-10	3000	73	SWRZ	-3.2
KBW-11	2720	70	SWRZ	-3.2
KBW-12	1790	?	SWRZ	-3.2
KBW-13	1730	?	SWRZ	-3.2
WR-1	212	?	MERZ	-1.7
WR-3	250	?	MERZ	-1.7
WR-4	207	?	MERZ	-1.7
ERZ-1	2930	?	LERZ	-1.8
HILEA-1	56	?	SWRZ	-1.6
HILEA-2	?	?	SWRZ	-0.6

Tableau 6.2 : Données utilisées pour comparer les mesures PS effectuées sur le Kilauea avec les mesures d'électrofiltration de laboratoire. Les données de PS sont celles de Jackson et Kauahikaua (1987), les données de géochimie des eaux sont celles de Tilling et Jones (1996).

6.2.7. Misti

Les mesures de potentiels spontanés utilisées sont celles d'Anthony Finizola (Thouret *et coll.*, 2001), et les analyses de géochimie des eaux ont été effectuées par Francesco Sortino (communication personnelle). En ce qui concerne les mesures PS, Anthony Finizola a effectué plus de 170 km de profils ; il a observé différentes valeurs pour les coefficients de couplage suivant les radiales du cône volcanique empruntées. Je n'ai pas représenté toutes les valeurs de coefficients de couplage mesurés, mais uniquement les valeurs extrémales : pour la zone hydrogéologique les coefficients de couplage varient entre -2.5 mV/m et -6 mV/m, pour la zone hydrothermale les coefficients de couplage varient entre 1.5 mV/m et 13 mV/m. Aucune source n'est présente sur le volcan. A sa base sur le flanc N-O coule la rivière Rio Chili.

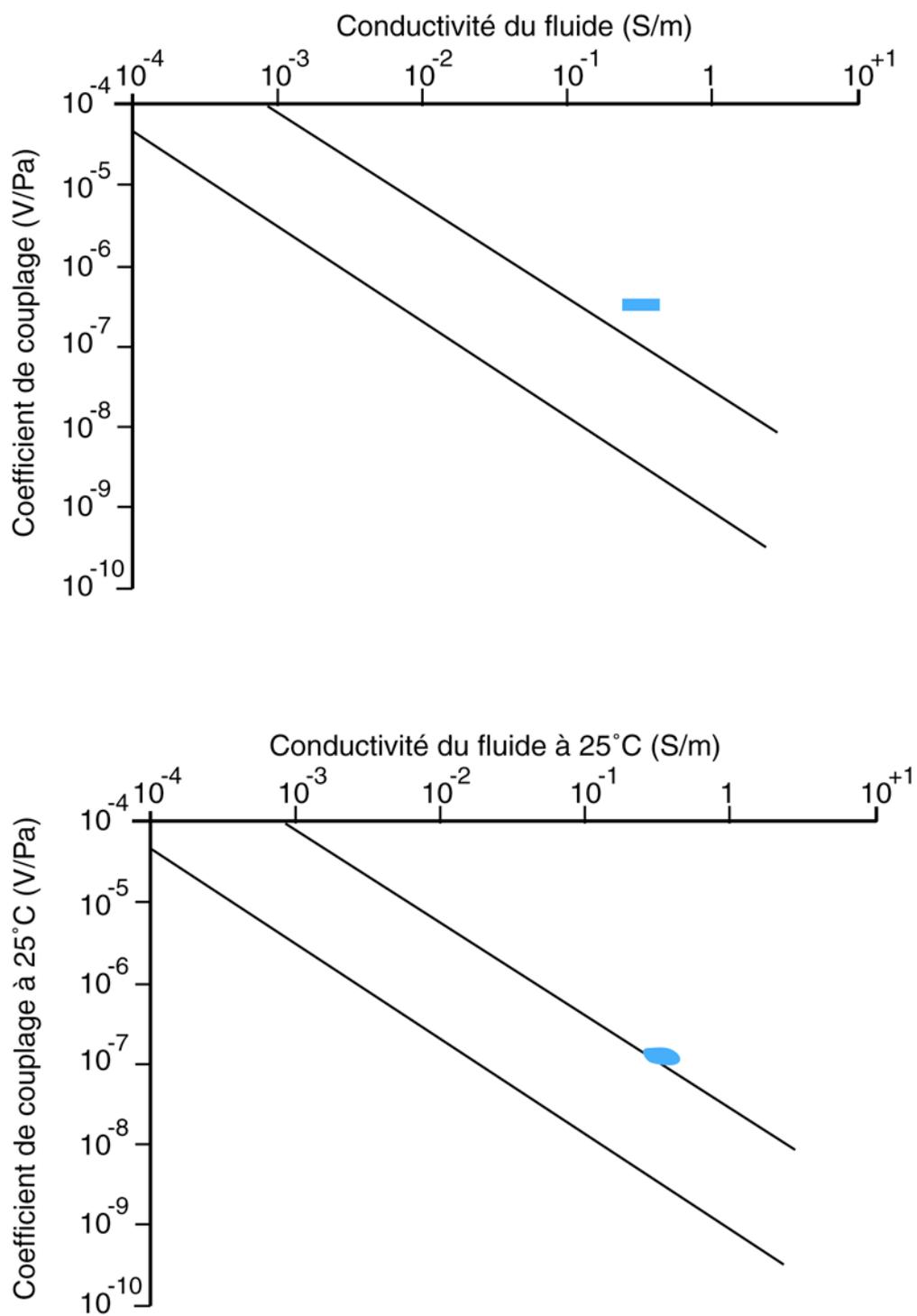


Figure 39: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Kilauea par Jackson et Kauahikaua (1987) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire.

F. Sortino a mesuré la conductivité électrique de la rivière en amont du volcan, ainsi qu'en aval. Il m'a aussi communiqué la conductivité électrique d'un captage. L'eau du Rio Chili est représentative d'une eau de pluie ayant ruisselé sur le flanc du volcan sans échanges hydrothermaux ; l'eau du captage est représentative d'une eau hydrothermale ; l'eau du Rio Chili en aval du volcan peut être assimilée en première approche comme le mélange de l'eau du Rio Chili en amont avec l'eau du captage (Sortino). Les caractéristiques des eaux sont regroupées dans le tableau 6.3. Notons que les conductivités électriques fournies sont mesurées à 25°C.

Pour tracer les données PS (Thouret *et coll.*, 2001) j'ai utilisé l'eau du Rio Chili pour les coefficients mesurés dans la zone hydrogéologique, et l'eau du captage pour les coefficients de couplage dans la zone hydrothermale. Sur la figure 40 a), les données sont représentées sans correction de température ; sur la figure 40 b) les coefficients de couplage ont été corrigés des effets de la température (équation (6.1)) en supposant que l'eau à l'origine du signal est à la température des sources. Il apparaît que les coefficients de couplage de la zone hydrogéologique peuvent être expliqués par des phénomènes d'électrofiltration. Pour les coefficients de la zone hydrothermale, les très forts coefficients, supérieurs à 10 mV/m, ne peuvent pas être associés à des phénomènes d'électrofiltration liés à la circulation de l'eau du captage à une température de 34°C (température du captage). Dans le paragraphe 6.3.3 nous reviendrons sur ces grandes valeurs du coefficient de couplage.

Source	Captage	Rio Chili (Aval)	Rio Chili (Amont)
Température (°C)	34.5	15.7	11.5
pH	6.91	8.78	8.62
Conductivité (25°C) S/m	0.2082	0.1008	0.0409
Li meq/l	0.165	0.045	0.008
Na meq/l	14.35	2.502	1.134
K meq/l	0.392	0.231	0.116
Mg meq/l	10.657	2.481	0.39
Ca meq/l	2.674	1.443	1.003
F meq/l	*	0.031	0.003
Cl meq/l	2.067	1.28	0.168
Br meq/l	0.018	0.004	0.001
NO3 meq/l	0.105	0.016	0
SO4 meq/l	2.271	2.629	0.151
HCO3 meq/l	13.55	1.85	2.2
CO3 meq/l	*	0.6	*

* non déterminé

Tableau 6.3 : Analyses des eaux du Misti (Francesco Sortino, communication personnelle)

Sur la figure 40 sont aussi présentées des mesures d'électrofiltration effectuées sur des échantillons de cendres andésitiques du Misti (âge d'environ 34 000 ans (Thouret *et coll.*, 2001)). La granulométrie de ces cendres varie de quelques micromètres à quelques centimètres. J'ai effectué les mesures d'électrofiltration sur des cendres tamisées pour trois

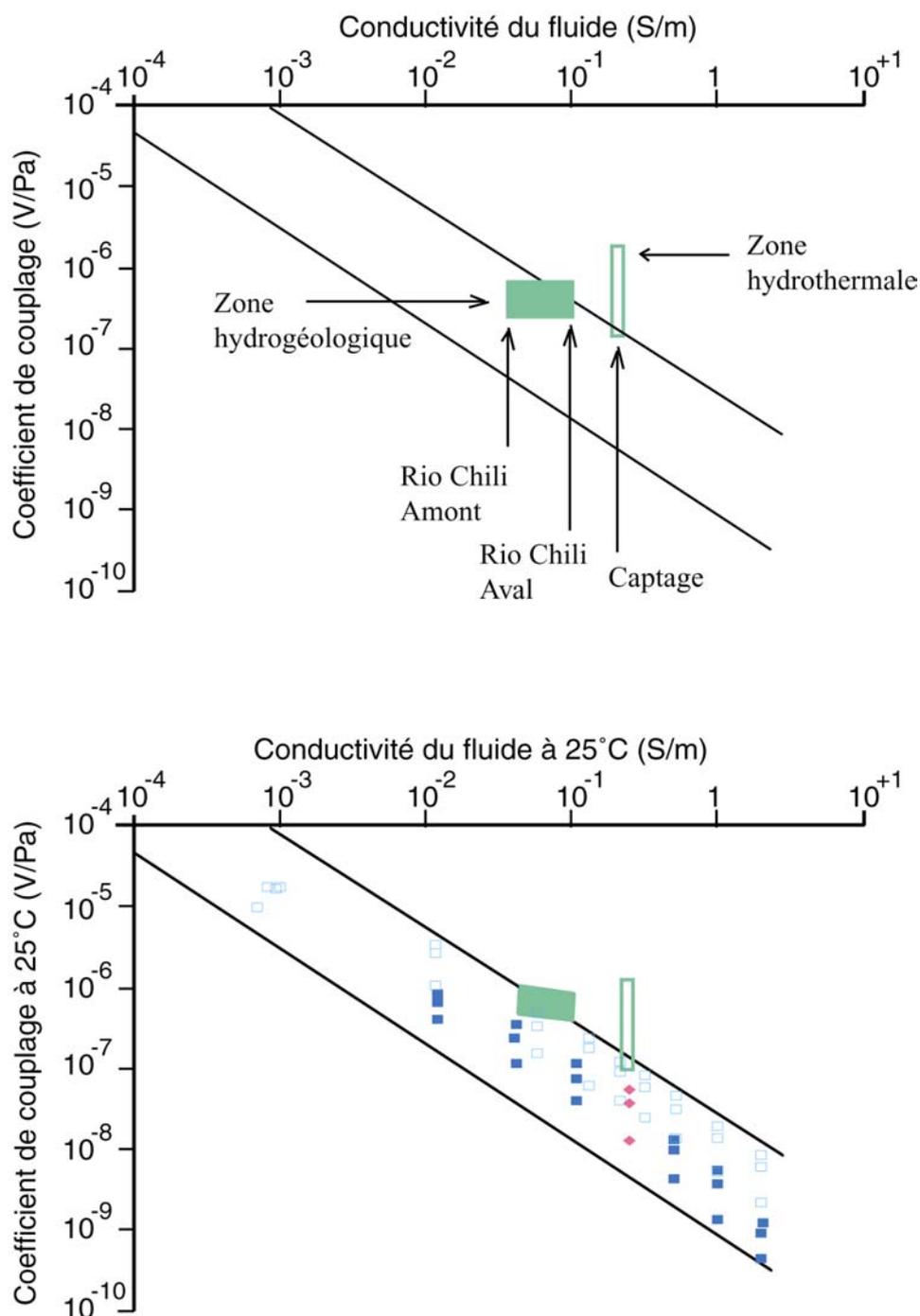


Figure 40: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Misti par Thouret et coll. (2001) (paralléogrammes verts) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Sur la figure b) sont représentés des coefficients de couplage électrocinétiques mesurés sur des échantillons de cendres andésitiques du Misti (Carré bleu foncé avec une solution de CaCl₂, carré bleu ciel avec une solution de NaCl, losange rose avec une eau synthétique ayant les propriétés de l'eau du captage sur le Misti (cf. texte et tableau 6.2 pour détails)).

granulométries différentes (100, 250 et 500 micromètres), avec des solutions de NaCl et de CaCl₂ dont la conductivité variait entre 9×10^{-4} S/m à 2 S/m, et dont le pH était compris entre 6.6 et 7.

Il apparaît que les mesures balaient toute la bande de confiance déterminée par les mesures de laboratoire. Des mesures d'électrofiltration ont aussi été effectuées avec une solution synthétique ayant la même composition chimique que l'eau du captage (Figure 40 b)). Nous remarquons que la variation du coefficient de couplage associée aux trois granulométries d'une seule éruption est aussi importante que la variation des coefficients de couplage, de la zone dite hydrothermale, mesurés sur le terrain à l'échelle de tout l'édifice !

6.2.8. Résumé

La comparaison des données de terrain et des données de laboratoire est généralement difficile, car les données de terrain ne sont jamais accompagnées d'informations concernant la géochimie des fluides circulant dans la zone d'étude. Des informations géochimiques sont néanmoins disponibles dans la littérature. Parfois plusieurs années séparent les mesures électriques des mesures géochimiques, ajoutant une nouvelle source d'incertitude. Les figures 38 à 43 montrent que l'ordre de grandeur des phénomènes mesurés sur le terrain est en accord avec l'ordre de grandeur des phénomènes d'électrofiltration mesurés en laboratoire. Il apparaît aussi qu'une interprétation hâtive, reliant les mesures de PS à des circulations de fluides dans le sous-sol, est hasardeuse comme par exemple dans le cas du Misti ou bien du Piton de la Fournaise. L'ordre de grandeur de certains coefficients de couplage ne s'explique pas par des phénomènes d'électrofiltration engendrés par des fluides circulant dans le voisinage de l'étude PS, en ayant supposé un gradient de pression hydrostatique.

6.3. Discussion

Il est communément admis que les anomalies positives de PS attestent de la présence d'un système hydrothermal, et l'extension de l'anomalie positive est utilisée pour cartographier l'extension du système hydrothermal. Dans le paragraphe précédent il apparaît que l'ordre de grandeur des coefficients de couplage mesurés dans les zones hydrothermales, en ayant fait l'hypothèse d'un gradient de pression hydrostatique, ne correspond pas nécessairement à l'ordre de grandeur des coefficients de couplage d'électrofiltration mesurés en laboratoire. Dans ce paragraphe je me propose de rechercher l'origine de ce désaccord. Dans un premier temps je reviens sur le système hydrothermal du Kilauea, qui est certainement le système hydrothermal volcanique le mieux connu, et sur les modèles géologiques qualitatifs

actuellement utilisés pour interpréter les données PS. Nous reviendrons alors sur les données de la zone hydrothermale du Misti.

6.3.1. Le système hydrothermal du Kilauea

Le système hydrothermal du Kilauea est bien connu, puisque la National Sciences Foundation Américaine a creusé un puits en bordure du cratère du Kilauea au début des années 70. Les résultats du forage sont regroupés dans Keller *et coll.* (1979). Le forage atteint une profondeur maximale de 1262 m. Il apparaît que les roches rencontrées sont uniformes d'un point de vue pétrographique, et que leurs propriétés physiques varient fortement d'une coulée à une autre. Le sommet de l'aquifère est situé à 488 m de profondeur. La perméabilité d'échantillons carottés pour des profondeurs comprises entre 0 et 488m varie entre 10 darcy et 1 mdarcy, alors que la perméabilité moyenne des échantillons carottés pour des profondeurs supérieures à 488m est de 0.05 mdarcy (1 darcy équivaut à 10^{-12} m²).

Le profil de température (Figure 41) permet de distinguer quatre zones : (1) entre 0 et 488 m de profondeur, le profil est isotherme avec une température voisine de 20°C, (2) entre 488 et 732 m la température augmente rapidement jusqu'à 80-95°C, (3) la température diminue entre 732 et 976 m, (4) la température augmente régulièrement entre 976 et 1262 m de profondeur. La première zone est associée à la descente d'eaux météoriques froides à travers des roches jeunes et perméables, qui maintient la température du sol à faible température. Keller *et coll.* (1979) modélisent les autres zones par une cellule de convection de 700m de diamètre, permettant d'expliquer l'augmentation brutale de la température pour une profondeur de 488 m par des remontées chaudes. La réduction de la perméabilité pour des profondeurs supérieures à 488m est expliquée par l'altération des roches liée à la convection d'eaux modérément salées. Pour des profondeurs supérieures à 1200 m, le fort gradient thermique implique que le transport de chaleur se fait par conduction plus que par convection, et si l'on prolonge le gradient observé entre 1000 et 1200 m, le point de fusion du basalte est obtenu pour des profondeurs comprises entre 3200 et 3500m, profondeurs en accord avec les estimations basées sur la déformation du volcan.

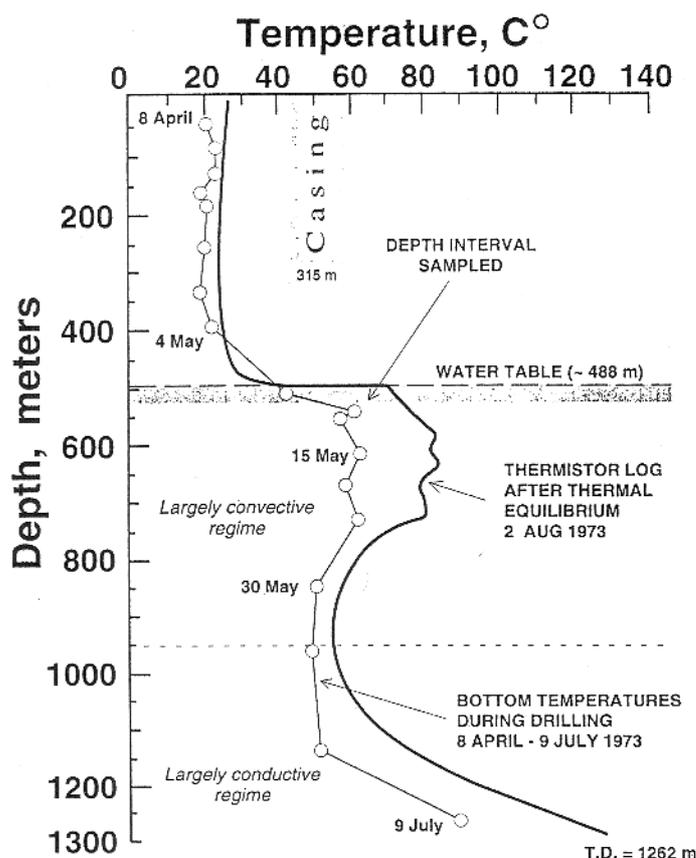


Figure 41: Profil de température dans le forage creusé au niveau du sommet du Kilauea, d'après (Keller *et coll.*, 1979).

Pour modéliser la convection, Keller *et coll.* (1979) supposent des vitesses de fluide de 3×10^{-8} m/s, et que la perméabilité est de 60 mdarcy. Cette perméabilité est plus forte que la perméabilité mesurée sur les échantillons, mais peut être expliquée par une faible densité de fracture (une fracture de 0.01 cm d'épaisseur tous les 1.4 m).

Dans la zone du forage, Zablocki (1978) a effectué des mesures de PS, et observe une anomalie positive. Pourquoi observe-t-on une anomalie positive, alors que des fluides météoriques s'infiltrent sur les 500 premiers mètres ?

6.3.2. Les modèles utilisés pour interpréter les mesures PS.

Comme dit précédemment, Zablocki (1976) expliqua ses mesures sur le Kilauea par : (1) les anomalies négatives observées sont reliées aux infiltrations de fluides météoriques – écoulements vers le bas, (2) les anomalies positives sont reliées à la présence de cellules de convection, qui peuvent prendre naissance au dessus d'un corps magmatique chaud, comme cela a été discuté dans le paragraphe précédent.

Zablocki (1978) a effectué des mesures suivant un nouveau profil, et n'est pas totalement satisfait par l'interprétation qualitative fournie par son premier modèle. Je reporte ici partiellement le premier paragraphe de la page 748 :

“Notwithstanding the qualitative merits that this model (le premier celui de 1976) has for explaining the source for Kilauean anomalies, a recent critical evaluation of a few anomalies has brought out some inconsistencies. The wavelength of some anomalies suggests top-of-source depths to be as shallow as 30 meters. Resistivity sounding measurements made in these areas indicated that the flanking lavas are undersaturated in water to depth of about 600 meters. Below these depths, lower resistivities were ascribed to the local water table. It is difficult to envision, therefore, how a well-developed convection cell could occur at such shallow depths in the undersaturated medium. Another inconsistency, or enigma, that is confronted when applying this, or any other model in which the potentials are assumed to be derived from the buried localized source, is the virtual absence of perturbations of the surface potentials due to some nearby large-scale topographic features. [...] Surprisingly, however, the large potentials remain essentially constant right up the edge of the caldera rim where the near-vertical scarp is about 100 meters above the caldera floor. Similarly, large and steep potential gradients that are developed on the flanks of some anomalies indiscriminately transect several large, deep pit craters with no apparent deviations that one might expect if there was a lateral component to the potential-derived currents.”

Pour répondre aux deux incohérences soulevées par l'analyse du nouveau profil, (Zablocki, 1978) propose alors un modèle qualitatif qui relie les anomalies PS aux mouvements verticaux descendant des fluides dans la zone vadose, et l'amplitude des anomalies à l'épaisseur de la zone vadose. Je reporte ici partiellement le troisième paragraphe de la page 748, qui sert à définir le modèle :

“ These observations strongly indicated that the vertical descent of abundant meteoritic water through the vadose zone can give rise to significantly large streaming potentials. [...] The proposed mechanism, then, involves the assumption that the surface potential intensities are directly proportional to the thickness of the vadose zone. Accordingly, the apparent positive anomalies developed over thermal areas may simply reflect the shallow depths to which cool meteoritic water may descend before encountering higher temperature fluids rising above a deeper heat source. The flanking cool lavas would allow the water to descend to great depths (i.e. to water table). The thicker vadose zone would result in large negative potentials at the surface whereas the thinner zone directly over the thermal area would be significantly less negative. A resulting potential profile across the thermal feature would therefore appear as a positive polarity anomaly.”

J'ai restitué ici les propos de Zablocki car ils m'apparaissent comme des exemples de concision, et qu'ils **fondent** les deux modèles aujourd'hui utilisés pour interpréter les mesures PS. J'ai préféré ne pas traduire ces paragraphes pour ne pas en modifier l'esprit.

6.3.3. Implications pour la comparaison des données de terrain et de laboratoire

Le mécanisme physique à l'origine du signal électrique observé en surface est dans les deux cas l'électrofiltration, et l'interprétation qui est faite pour les zones « froides » est la même pour les deux modèles –infiltration d'eaux météoriques. Néanmoins, l'interprétation des anomalies positives est fondamentalement différente. Dans le cadre du premier modèle, elles sont expliquées par des mouvements ascendants de fluides chauds. Le deuxième modèle, premièrement ne parle plus d'anomalies positives mais d'anomalies moins négatives – cette dénomination peut faire sourire puisque nous nous intéressons à des signaux relatifs qui dépendent naturellement de la référence choisie. Ce deuxième modèle associe ces anomalies « moins négatives » à l'infiltration d'eaux météoriques froides, de la même manière que les anomalies négatives observées généralement sur les flancs du volcan le sont. Dans le cadre du deuxième modèle, les anomalies positives sont donc générées par des phénomènes d'électrofiltration accompagnant des mouvements de fluides froids dirigés vers le bas, vers un aquifère perché, moins profond. A la lecture de l'article de Zablocki (1978), le deuxième modèle seulement semble fournir des explications satisfaisantes pour tous les profils PS réalisés sur le Kilauea⁵.

Nous pouvons essayer de réinterpréter les forts coefficients de la zone hydrothermale du Misti. Selon le premier modèle de Zablocki, le signal est généré par la remontée d'un fluide chaud. D'après les analyses d'eaux fournies par Sortino, l'eau hydrothermale circulant sur le Misti à une conductivité électrique de 0.2 S/m à 25°C. Sur la figure 42, les forts coefficients de couplage de la zone hydrothermale ont été représentés en supposant que le fluide à leur origine a une température de 34°C, température du captage, et les forts coefficients de couplage sont en dehors de la bande de confiance déterminée à partir des mesures de laboratoire. Nous pouvons supposer que l'eau à l'origine du signal est à une conductivité proche à celle du captage mais à une température supérieure. Une température de 45°C pour

⁵ Souvenons nous de la question posée à la fin du paragraphe 6.3.1 concernant le Kilauea : Pourquoi observe-t'on une anomalie PS positive, alors qu'il y a infiltration de fluides météoriques ? La réponse à cette question est fournie par le deuxième modèle de Zablocki. Zablocki a précisément développé son deuxième modèle pour répondre à cette question face à laquelle il s'était trouvé confronté 24 ans avant la rédaction de ce chapitre.

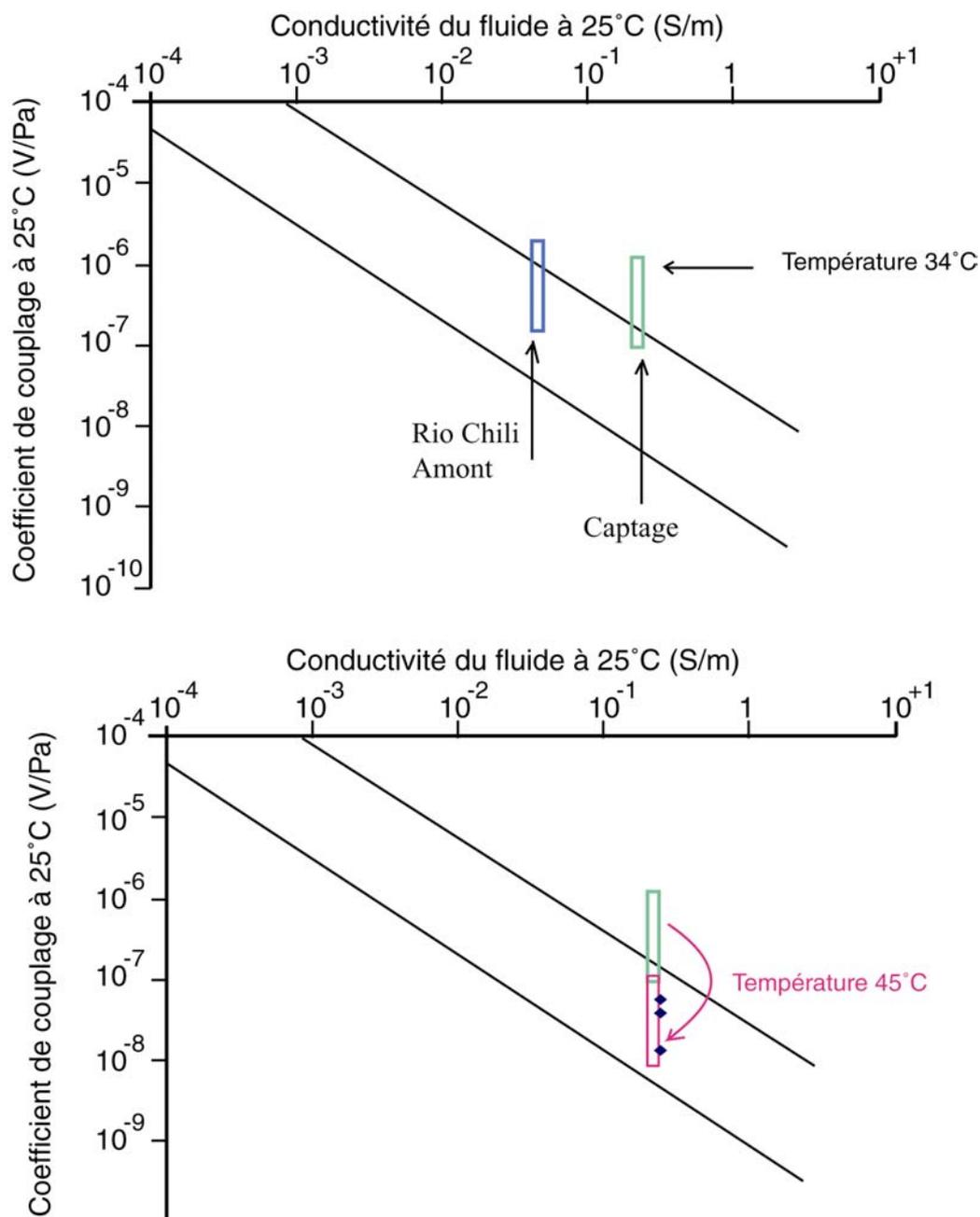


Figure 42: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Misti par Thouret et coll. (2001) (parallélogrammes) dans la zone "hydrothermale" avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. Sur la figure inférieure sont représentés des coefficients de couplage électrocinétiques mesurés sur des échantillons de cendres andésitiques du Misti (losange avec une eau synthétique ayant les propriétés de l'eau du captage sur le Misti (cf. texte et tableau 6.2 pour détails)). Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'origine électrocinétique des forts coefficients de couplage mesurés sur le volcan: (1) percolation d'un eau météorique (rectangle bleu), (2) circulation d'une eau ayant la conductivité électrique du captage et une température de 45°C (rectangle rose).

une eau ayant la composition de l'eau du captage permet de faire entrer le coefficient mesuré dans la zone de confiance, en supposant un gradient de pression hydrostatique⁶ (Figure 42).

Selon le deuxième modèle de Zablocki, les potentiels spontanés de l'anomalie positive sont générés par des descentes d'eaux météoriques. L'eau du Rio Chili en amont du volcan correspond à une eau météorique ayant percolée dans les cendres volcaniques (Sortino, communication personnelle). Si nous traçons des coefficients de couplage de la zone hydrothermale en fonction de la conductivité électrique du Rio Chili en amont du volcan, il apparaît que l'ordre de grandeur des coefficients de couplage mesurés est en accord avec les coefficients de couplage mesurés en laboratoire (Figure 42).

Ainsi les forts coefficients de couplage mesurés sur le terrain peuvent être expliqués à l'aide des deux modèles. Sans informations complémentaires, température du sol par exemple, ou bien mesure de la résistivité électrique du sol pouvant mettre en évidence des milieux conducteurs tels que des aquifères perchés, nous sommes dans l'incapacité de départager les deux modèles. Dans les deux cas l'origine physique du signal mesuré est l'électrofiltration, pourtant l'interprétation géologique qui nous intéresse pour comprendre la structure du volcan est totalement différente suivant le modèle choisi. Sommes-nous en présence d'un système hydrothermal avec des remontées convectives de fluides chauds, ou bien sommes-nous en présence d'aquifères perchés ? Actuellement nous ne pouvons répondre à la question, et poser les limites du système hydrothermal à partir des seules mesures de PS me semble risqué.

6.3.4. Critiques et limitations des modèles.

Jackson et Kauahikaua (1987) effectuent de nouvelles mesures PS sur le Kilauea, et portent un regard critique sur les modèles de Zablocki. Prenons par exemple le profil PS qu'ils effectuent à travers la Middle East Rift Zone, à l'est du cratère (Figure 43). Il apparaît que l'élévation de l'aquifère, calculée en supposant que le modèle n°2 de Zablocki valable, reste constante entre le rivage et le bord du complexe de dyke, situé entre 8 et 9 km de la côte. Au niveau de la fissure éruptive de 1977, l'élévation calculée de l'aquifère augmente fortement, et au nord ouest de la fissure l'élévation calculée de l'aquifère diminue jusqu'à une distance 14 km du rivage puis augmente lentement jusqu'à la fin du profil (Jackson et Kauahikaua, 1987). L'élévation de l'aquifère est calculée en supposant le modèle n°2 de Zablocki valable et avec un seul coefficient de couplage égal à -1.7 mV/m pour tout le profil.

⁶ Remarquons que nous pouvons faire entrer les coefficients de couplage de 10 mV/m mesurés sur le terrain en en gardant une température de 34°C, si nous supposons que le gradient de pression est 10 fois supérieur au gradient de pression hydrostatique pour les fluides de la cellule de convection.

Jackson et Kauahikaua (1987) expliquent l'amincissement de la zone vadose au dessus du complexe de dyke par la présence d'aquifères perchés.

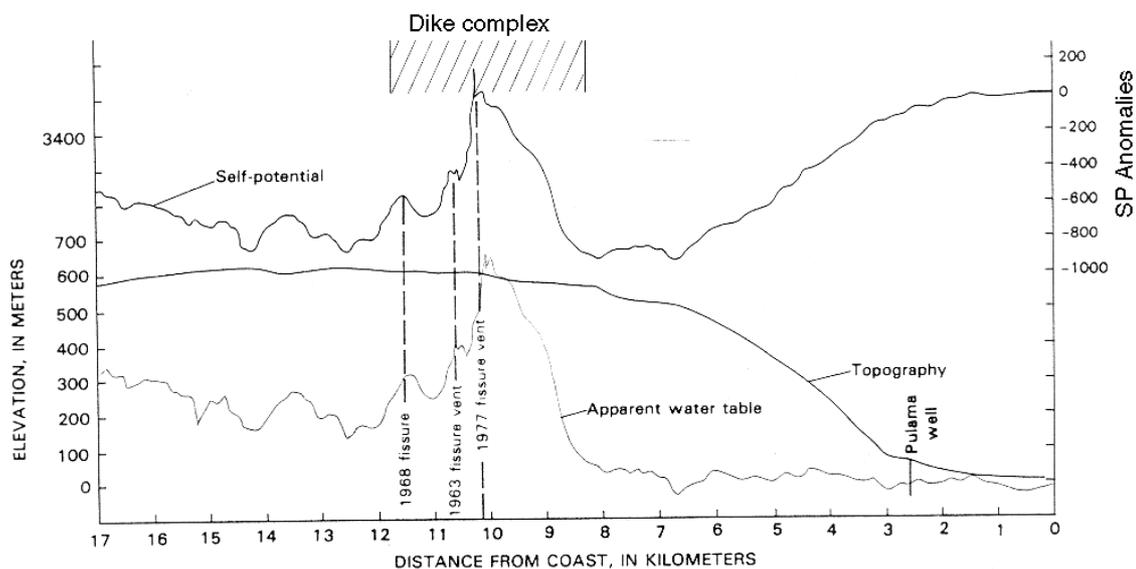


Figure 43: Mesures PS effectuées par Jackson et Kauahikaua (1987) sur le Kilauea. Le niveau de l'aquifère déduit des mesures PS en utilisant un seul coefficient de couplage d'électrofiltration le long de toute la coupe est incohérent au niveau du dixième kilomètre.

Les auteurs soulignent aussi le résultat incohérent obtenu, de courte longueur d'onde présentant un aquifère théorique dont la localisation est au-dessus du sol. Jackson et Kauahikaua (1987) notent que cette anomalie coïncide avec l'existence de la fissure de 1977, que son origine peut être engendrée par des mécanismes thermoélectriques ou électrocinétiques (ou une combinaison de deux) liés à la source de chaleur responsable de la fissure. L'explication fournie par Jackson et Kauahikaua (1987) concernant cette anomalie positive est probable, mais ne m'apparaît pas totalement satisfaisante. Jackson et Kauahikaua (1987) utilisent un seul coefficient de couplage, qu'ils déterminent avec précision (figure 40.3 de Jackson et Kauahikaua (1987)), et calent l'élévation de l'aquifère en bordure du rivage grâce à la présence du forage Pulama well. Néanmoins, si les terrains géologiques sont homogènes entre le rivage et une distance de 8 km de la côte – cette homogénéité se traduit par la très belle régression qui fournit le coefficient de couplage -, il est évident que la nature minéralogique des sols, et leurs propriétés pétrophysiques sont modifiées au niveau de l'essaim de dykes et de fissures. Dans ce cas le coefficient de couplage précédemment déduit n'a pas à être appliqué à ce milieu hétérogène. La discussion qui suit demeure très hypothétique puisque je ne connais pas avec précision la zone étudiée, mais je me permets d'avancer plusieurs hypothèses. La présence des fissures va canaliser les écoulements d'eau,

si bien que les propriétés d'électrofiltration du milieu seront déterminées par l'état de surface de ces fissures, qui est très certainement différent de celui de la surface des roches mères. Deux cas très différents se présentent pour expliquer des valeurs du coefficient de couplage d'électrofiltration différentes au niveau des fissures: (1) comme le sous-entendent Jackson et Kauahikaua (1987) la zone d'étude peut être le siège d'une convection hydrothermale peu profonde. Dans ce cas indéniablement les effets thermiques pourront être importants. Néanmoins si l'on se reporte à l'étude faite dans le forage au sommet de Kilauea, Keller *et coll.* (1979) montrent que la minéralogie des échantillons est fortement altérée par la convection ; des phases minérales néoformées remplissent les cavités de la roche mère, avec particulièrement la présence de calcite, d'argiles de type Montmorillonites et du quartz amorphe. La présence de ces minéraux secondaires va influencer la valeur du coefficient de couplage en modifiant la valeur du potentiel zêta, au niveau des zones de circulation des fluides (cf. chapitre 5). (2) Nous pouvons imaginer qu'il n'y a pas de convection au voisinage de la surface (comme par exemple au niveau du cratère (Keller *et coll.*, 1979), le toit de la cellule de convection étant situé à environ 490 m de profondeur), dans ce cas les eaux météoriques s'infiltrent, et nous sommes dans le cadre du second modèle de Zablocki. Des variations du coefficient de couplage peuvent être alors associées à :

Une anomalie thermique du sol, entraînant des variations de conductivité électrique des fluides, et de viscosité par exemple.

Des changements minéralogiques, liés au lessivage de la surface de fissures par les eaux de pluie, modifiant ainsi le potentiel zêta de la fissure.

Il est possible de prolonger cette liste fournissant des causes probables aux variations du coefficient de couplage d'électrofiltration, mais ce n'est pas pour cela que nous en déterminerons la cause. Comme précédemment dans le cas du Misti, nous sommes dans l'incapacité de discriminer les deux modèles de Zablocki, faute de mesures géophysiques ou géochimiques complémentaires. Les très belles mesures effectuées par Jackson et Kauahikaua (1987), et l'interprétation que les auteurs en font, sont représentatives d'une grande partie des articles traitant du sujet. De manière générale, il est possible de distinguer (1) des variations de grande longueur d'onde du signal PS, qui peuvent être expliquées par un mécanisme d'électrofiltration lié à l'infiltration d'eaux météoriques entre le point de mesure et la surface de l'aquifère. (2) des variations de courtes longueur d'onde du signal PS, qui non couplées à d'autres mesures, ne peuvent pas être expliquées. Généralement ces variations de courtes longueur d'onde sont situées sur des zones de fissures, au dessus de cône actif comme au Kilauea et au Piton de la Fournaise ; le réflexe est alors d'invoquer des effets thermiques, et/ou convectifs, sans jamais fournir de mesures attestant de la présence de ces phénomènes. Ainsi il apparaît indispensable pour éliminer certaines hypothèses d'effectuer d'autres mesures en complément des mesures PS. Une analyse plus fine de la géologie des zones étudiées, en se

focalisant sur la minéralogie des fissures, ainsi que des sondages électriques permettant d'avoir une cartographie de la conductivité électrique des roches me paraissent indispensables.

Dans le cas où l'anomalie PS positive est créée par la présence d'un aquifère perché, la valeur du coefficient de couplage mesuré en surface ne peut pas être facilement associée et comparée à un coefficient de couplage d'électrofiltration (Figure 44). Encore une fois, un sondage électrique permettant d'avoir une cartographie de la conductivité électrique des roches pourrait contraindre la profondeur des aquifères et aider une modélisation directe du problème.

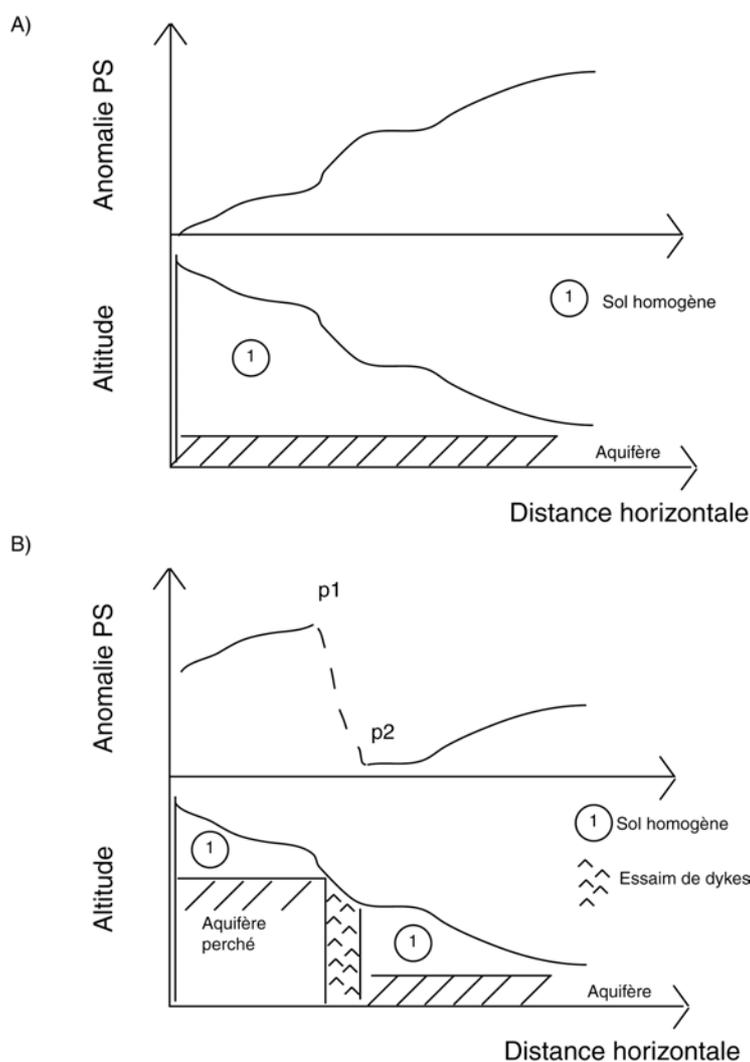


Figure 44: Coupe schématique d'un flanc de volcan, avec l'anomalie PS associée selon le deuxième modèle de Zablocki (1978) A) en présence d'un aquifère, B) en présence d'un aquifère et d'un aquifère perché. Dans le second cas un coefficient de couplage positif est mesuré en surface entre les points p1 et p2.

6.4. Conclusion et perspectives

La bande de variation du coefficient de couplage d'électrofiltration en fonction de la conductivité électrique du fluide circulant est déterminée à partir d'un nombre important d'expériences d'électrofiltration, effectuées en laboratoire avec des échantillons de diverses natures minéralogiques. Cette bande est valable pour des pH compris entre 4 et 10, et permet d'obtenir l'ordre de grandeur du coefficient de couplage d'électrofiltration.

Lorsque les données de terrain sont acquises dans une zone à proximité d'une source, un très bon accord est observé entre les mesures de terrain et la bande de confiance délimitée par les mesures de laboratoire ; c'est le cas pour les mesures effectuées sur la Soufrière de la Guadeloupe (Zlotnicki *et coll.*, 1994), et les mesures effectuées sur le flanc sud du Piton de la Fournaise (Aubert *et coll.*, 1993).

Lorsque aucune source n'est présente dans la zone de mesure, il est difficile d'affirmer que l'électrofiltration, engendrée par la circulation d'eaux ayant des propriétés d'eaux régionales, est la seule origine physique des anomalies PS mesurées.

Nous constatons après la lecture de ce chapitre, que :

A : pour les mesures PS effectuées à proximité de points d'eau, il apparaît que le signal PS est directement relié à la circulation de ces eaux. Le signal PS mesuré semble donc refléter des phénomènes très superficiels.

B : pour les zones hydrothermales, la comparaison entre les données de terrain et celles de laboratoire est difficile car (1) les études de laboratoire ont peu étudié les phénomènes d'électrofiltration en fonction de la température, (2) les températures sur le terrain sont rarement mesurées.

C : les coefficients de couplage des zones dites hydrothermales, dans le cas du Piton de la Fournaise et du Misti peuvent être associés à des phénomènes d'électrofiltration si la conductivité des fluides est faible (< 0.1 S/m), et si les températures sont inférieures à 50°C. Ces conditions de conductivité électrique et de température semblent traduire des mouvements de fluides très superficiels. Est-ce que les mesures PS nous renseignent sur des mouvements de fluide profonds ? Il est difficile de répondre à cette question. A ma connaissance seule l'étude de Pinettes *et coll.* (2000), qui ont essayé de mesurer des potentiels d'électrofiltration en injectant de l'eau dans des puits, nous renseigne sur la difficulté de mesurer des sources profondes liées à l'électrofiltration.

La comparaison des données de terrain et de laboratoire n'est pas aisée ; néanmoins il a été possible de comparer des coefficients de couplage mesurés sur le terrain à des coefficients de couplage d'électrofiltration mesurés en laboratoire. Il apparaît alors qu'expliquer l'ordre de grandeurs des anomalies PS simplement et uniquement par des phénomènes d'électrofiltration n'est pas immédiat. Essayer de tracer les mesures de terrain sur la figure 34, pour voir si l'on

obtient un ordre de grandeur réaliste avec les mesures faites en laboratoire semble être une première démarche raisonnable avant d'associer des schémas de circulation de fluides aux anomalies PS. Pour cela il convient de s'intéresser aux éventuelles sources d'eau disponibles sur le lieu d'étude.

L'exemple de l'étude menée sur le Misti est à la fois rassurante et déstabilisante. Dans les conditions du laboratoire (à température et pression atmosphériques), des mesures d'électrofiltration ont été faites sur un seul dépôt de cendres tamisées avec une eau ayant les propriétés d'une eau circulant sur le volcan. Il apparaît qu'un très bon accord entre les mesures de terrain et de laboratoire peut être observé (figure 42), mais aussi que les trois granulométries étudiées sont capables d'englober toutes les variations observées à l'échelle de l'édifice.

Si les anomalies PS positives permettent de délimiter le système hydrothermal, nous sommes actuellement incapables d'estimer les conditions de température et de pression qui règnent au sein du système à partir des mesures PS. Pourtant ce sont ces conditions de température et de pression qui déterminent le signal mesuré en surface, et les expériences de laboratoire devraient appliquer ces conditions pour apporter une information réaliste. Pour essayer de deviner ces conditions de pression et de température, il serait nécessaire d'entreprendre une modélisation physique de la convection. Pour cela il faut résoudre numériquement un système d'équations, traduisant les principes de conservation de la masse, de l'énergie, et de la quantité de mouvement. Dans ces équations les propriétés thermodynamiques et de transport du fluide sont traitées en fonction de la température et de la pression (Lowell, 1991). Les conditions aux limites pourraient être apportées par des mesures de température de surface, par des analyses géochimiques (géothermomètres, analyses isotopiques).

De manière générale, la vigueur de la convection va être déterminée par la valeur du nombre de Rayleigh (Ra). Lorsque la convection se met en place dans une boîte de hauteur H, ayant une température inférieure à son sommet qu'à sa base, Ra a pour expression :

$$Ra = \frac{\Delta\rho_f g k_f H}{\mu_0 \kappa}$$

avec $\Delta\rho_f$ la chute de densité du fluide entre la température à la base de la boîte et la température au sommet de la boîte, g l'accélération gravitationnelle, k_f la perméabilité de la boîte, μ_0 la viscosité du fluide à la base de la boîte, et κ la diffusivité thermique de la boîte. La perméabilité apparaît alors comme le paramètre important régulant la comportement du système hydrothermal, puisqu'elle peut varier de plusieurs ordres de grandeur (Lowell, 1991). La solution des équations va donc être extrêmement dépendante du schéma de perméabilité adopté. De plus Lowell (1991) note aussi que la topographie et la présence d'aquifères exercent un grand contrôle sur les systèmes continentaux. Dans de telles conditions peut-on

espérer avoir une image réaliste des champs de pression et de température régnant au sein du système hydrothermal ?

Très récemment Fontaine *et coll.* (2002) ont entrepris une modélisation du système hydrothermal du Piton de la Fournaise. Les auteurs trouvent que deux types de systèmes hydrothermaux sont susceptibles de coexister dans l'Enclos Fouqué : (1) un système en aplomb du cône central, se mettant en place dans un terrain très poreux et ayant une perméabilité quasi-isotrope d'environ 10^{-10} m^2 , (2) un système se mettant en place à la périphérie du cône central, en bordure de l'Enclos Fouqué (Figure 45)

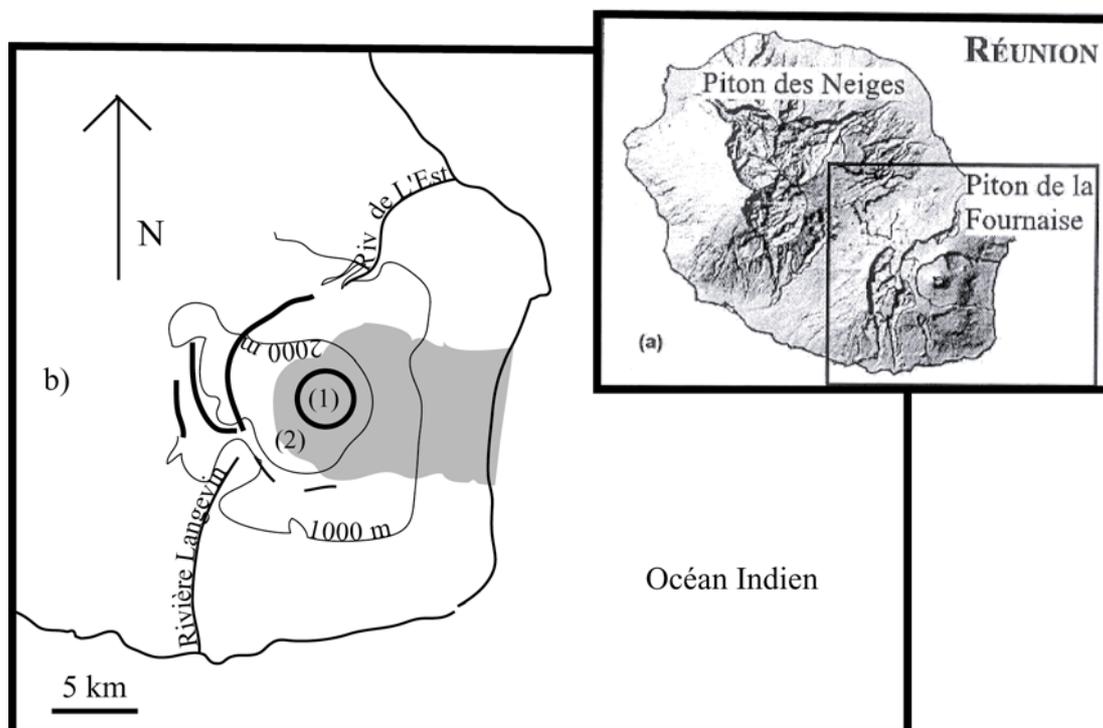


Figure 45: a) Ile de La Réunion, b) Schéma du Piton de la Fournaise: Enclos Fouqué (Zone grisée), Cône central (Cercle noir), Structure d'effondrement (Traits noirs). (1) et (2) localisent les deux types de systèmes hydrothermaux envisagés par Fontaine et coll. (2002). Modifiée d'après Lénat et coll. (2000)

Pour des conditions aux limites qui semblent réalistes, le nombre Ra du système hydrothermal (1) est compris entre 10^6 et 10^7 , ce qui rend tout calcul numérique irréaliste aujourd'hui (Fontaine *et coll.*, 2002). Pour le deuxième système, les auteurs localisent leur étude dans la partie ouest de l'Enclos Fouqué. La géométrie du second système est composée d'un réseau de fissures d'une dizaine de mètres de largeur entouré par une roche encaissante massive. Chaque fissure est séparée de sa voisine par 1 m de roche encaissante. Le réseau de

fissures est modélisé par une boîte de hauteur H , et de longueur L fixée à 500m. La perméabilité du réseau de fissures est supposée être de $5 \times 10^{-13} \text{ m}^2$, et celle de la roche encaissante de 10^{-18} m^2 . Comme des sources sont observées à 500 m sous le niveau du sol de l'Enclos Fouqué dans la vallée de la rivière Langevin, Fontaine *et coll.* (2002) estiment qu'une hauteur de 500m est représentative du système. Fontaine *et coll.* fixent la température à la base et au sommet de leur système. La température à la base est fixée à 380°C , ce qui correspond à la température de démixtion d'une eau faiblement salée, la température au sommet du système est fixée à 10°C . Dans ces conditions le nombre de Ra du système est voisin de 16×10^3 . Le résultat des calculs montre que la chaleur est drainée le long des murs de faible perméabilité et que des doigts de fluides chauds (température voisine de 240°C à leur sommet) atteignent le sommet du système.

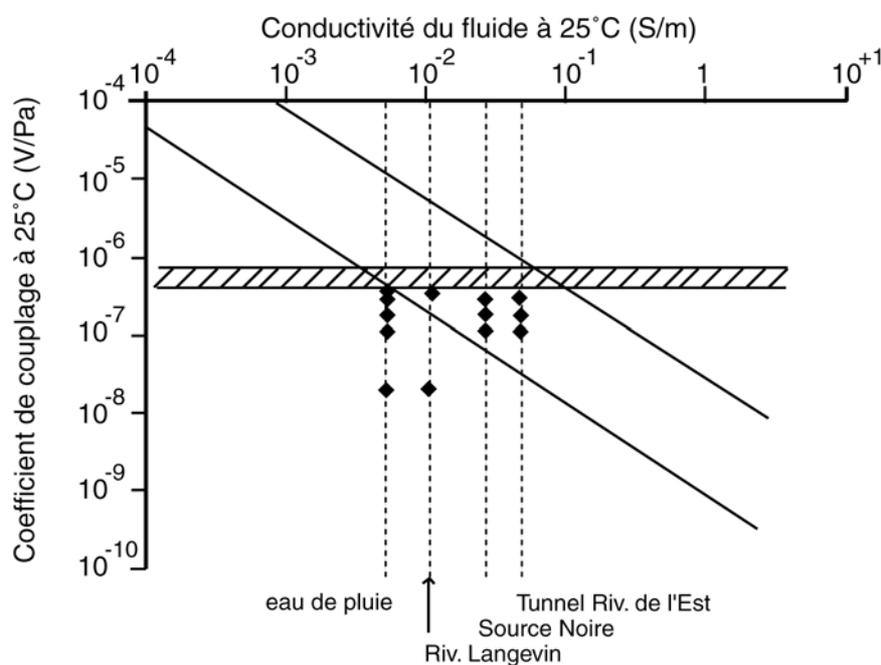


Figure 46: Comparaison des valeurs absolues des coefficients de couplage mesurés sur le Piton de la Fournaise par Lénat et coll. (2000) dans l'Enclos Fouqué (Losanges, cf. texte pour détails) avec les valeurs de coefficients de couplage électrocinétiques mesurés en laboratoire. La zone hachurée représente la valeur des coefficients de couplage d'électrofiltration déduits à partir des résultats de la modélisation de Fontaine et coll. (2002) et des mesures PS de Lénat et coll. (2000).

Comme Fontaine *et coll.* (2002) fournissent la vitesse d'ascension des fluides chauds, que nous connaissons la perméabilité du système, nous pouvons en déduire un gradient de pression moyen, ressenti par le fluide chaud ascendant. Comme nous connaissons aussi l'amplitude de l'anomalie PS positive mesurée sur le volcan, environ 2V (Lénat *et coll.*, 2000),

nous pouvons alors estimer un coefficient de couplage électrofiltration, lié à la remontée des fluides chauds. La vitesse d'ascension des fluides chauds est comprise entre 100 et 150 m/an, si nous prenons 300°C comme température moyenne du fluide à l'intérieur du doigt (cf. figure 4 de Fontaine *et coll.* (2002)), nous obtenons des coefficients de couplages compris entre 4.6×10^{-6} et 7×10^{-6} V/Pa. Pour tracer ces valeurs de coefficients de couplage sur la figure 34, il nous faut rapporter ces valeurs à une température de 25°C. Si nous supposons que l'équation (6.1) reste valable pour des températures supérieures à 80°C, les coefficients de couplages à 25°C ont des valeurs comprises entre 4.6×10^{-7} et 7×10^{-7} V/Pa. La figure 46 présente cette bande de variation des coefficients de couplage. Les valeurs des coefficients de couplage estimés tracées en fonction des conductivités de fluides mesurées sur le volcan (Rivière Langevin, Source Noire, Tunnel de la Rivière de l'Est, eau de pluie), sont en parfait accord avec les valeurs de coefficient d'électrofiltration mesurés en laboratoire (Figure 46). Notons qu'une température de démixtion à la base de la cellule de convection, implique que l'eau qui convecte, est faiblement salée. La conductivité des eaux associées aux valeurs de coefficients de couplage estimés est comprise entre 5×10^{-3} et 5×10^{-2} S/m, ce qui correspond bien à des eaux faiblement salées. Ainsi l'amplitude des anomalies PS mesurées sur le Piton de la Fournaise semblerait explicable par la convection d'eaux ayant des conductivités électriques inférieures à 5×10^{-2} S/m (ce qui est compatible avec les conductivités électriques mesurées pour la Rivière Langevin, la Source Noire, et le tunnel de la Rivière de L'est) selon le modèle de Fontaine *et coll.* (2002).

Je trouve que ce calcul d'ordre de grandeur est très encourageant, et je pense que la collaboration d'équipes effectuant des mesures de terrain, des mesures de laboratoire et des calculs numériques permettrait de mieux comprendre les systèmes hydrothermaux et les anomalies PS qui leur sont associées.

46.1. Références

- Aiuppa, A., P. Allard, W. D'Allessandro, A. Michel, F. Parello, M. Treuil, et M. Valenza. (2000) Mobility and fluxes of major, minor, and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(11), 1827-1841.
- Anderson, L. A. et G. Johnson. (1976) Application of the self potential method to geothermal exploration in Long Valley, California. *Journal of Geophysical Research* **81**(8), 1527-1532.
- Aubert, M., P. Antraygues, et E. Soler. (1993) Interprétation des mesures de polarisation spontanées (PS) en hydrogéologie des terrains volcaniques. Hypothèse sur l'existence d'écoulements préférentiels sur le flanc sud du Piton de la Fournaise (île de la Réunion). *Bulletin de la Société Géologique de France* **164**(1), 17-25.
- Aubert, M. et G. Kieffer. (1983) Circulation souterraine dans les structures volcaniques du versant sud de l'Etna. Résultats des mesures de potentiel spontané (P.S.). *C. R. Académie des Sciences., Ser. II* **296**, 1003-1006.
- Aubert, M. et G. Kieffer. (1984) Evolution d'une intrusion magmatique dans le flanc sud de l'Etna entre juin 1982 et juin 1983, Résultats de potentiel spontané (PS) et essai d'interprétation de l'éruption de 1983. *C. R. Académie des Sciences., Ser. II* **298**, 379-382.
- Corwin, F. R. et D. B. Hoover. (1979) The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics* **44**(2), 226-245.
- Coudray, J., P. Mairine, E. Nicolini, et J. M. Clerc. (1990) Approche hydrogéologique. In *Le volcanisme de la Réunion, Monographie* (ed. J. F. Lénat), pp. 307-356. C.N.R.S.
- Finizola, A., D. Ramos, et O. Macedo. (1998) Self potential studies of hydrothermal systems structure on Misti and Ubinas volcanoes south Peru. *XXIII General Assembly EGS*, C194.
- Finizola, A., F. Sortino, J. F. Lénat, et M. Valenza. (2002) Fluid circulation at Stromboli volcano from self-potential and CO₂ surveys. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **116**, 1-18.
- Fontaine, F., M. Rabinowicz, J. Boulègue, et L. Jouniaux. (2002) Constraints on hydrothermal processes on basaltic edifices: inferences on the conditions leading to hydrovolcano eruptions at Piton de la Fournaise, Réunion Island, Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **62**(14), 1-14.
- Ishido, T., T. Kikuchi, N. Matsushima, Y. Yano, S. Nakao, M. Sugihara, T. Toshi, S. Takakura, et Y. Ogawa. (1997) Repeated self-potential of Izu-Oshima volcano, Japan. *Journal Geomag. Geoelectr.* **49**, 1267-1278.
- Ishido, T. et H. Mizutani. (1981) Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics. *Journal of Geophysical Research* **86**, 1763-1775.
- Jackson, D. B. et J. Kauahikaua. (1987) Regional self-potential anomalies at Kilauea volcano. *U.S. Geological Survey Professional Paper* **1350**, 947-959.
- Jouniaux, L., M. L. Bernard, M. Zamora, et J. P. Pozzi. (2000) Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée. *Journal of Geophysical Research* **105**(B4), 8391-8401.
- Jouniaux, L. et J.-P. Pozzi. (1995 a) Streaming potential and permeability on saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes. *Journal of Geophysical Research* **100**, 10197-10209.
- Keller, G. V., L. Trowbridge Grose, J. C. Murray, et C. Skokan. (1979) Results of an experimental drill hole at the summit of Kilauea volcano, Hawaii. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **5**, 345-385.
- Lénat, J. F., D. Fitterman, et D. B. Jackson. (2000) Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion). *Bulletin of volcanology* **62**(2), 75-89.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 a) Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples. *Journal of Geophysical Research* **104**, 17857-17877.
- Lorne, B., F. Perrier, et J.-P. Avouac. (1999 b) Streaming potential measurements: 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rock samples during deformation. *Journal of Geophysical Research* **104**, 17879-17896.
- Lowell, R. P. (1991) Modeling Continental and submarine Hydrothermal Systems. *reviews of Geophysics* **29**(3), 457-476.
- Malengreau, B., J. F. Lénat, et A. Bonneville. (1994) Cartographie and temporal observation of self-potential (SP) anomalies at Piton de la Fournaise. *Bulletin de la Société Géologique de France* **165**, 221-232.
- Massenet, F. et V. N. Pham. (1985) Experimental and theoretical basis of self-potential phenomena in volcanic areas with reference to results obtained on Mount Etna. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 415-429.
- Michel, S. et J. Zlotnicki. (1998) Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island): correlation with faulting, fluid

- circulation and eruption. *Journal of Geophysical Research* **103**(B8), 17845-17857.
- Nicolini, E., P. Olive, J. Coudray, et C. Jusserand. (1991) Circulation des eaux dans le massif du Piton de la Fournaise (Ile de La Réunion), et leur contamination par des fluides d'origine magmatique. *C. R. Académie des Sciences., Ser. II* **312**, 535-542.
- Pengra, D. B., S. Xi Li, et P. Wong. (1999) Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics. *Journal of Geophysical Research* **104**(B12), 29485-29508.
- Pinettes, P., P. Bernard, F. Cornet, G. Hovhannisain, L. Jouniaux, J. P. Pozzi, et V. Barthès. (2000) On the difficulty of detecting streaming potentials generated at depth. *Pure and Applied Geophysics*.
- Revil, A., H. Schwaeger, I. L. M. Cathles, et P. D. Manhardt. (1999 b) Streaming potential in porous media 2- Theory and application to geothermal systems. *Journal of Geophysical Research* **104**(B9), 20033-20048.
- Sen, P. N. et P. A. Goode. (1992) Influence of temperature on electrical conductivity on shaly sands. *Geophysics* **57**, 89-96.
- Sposito, G. (1989) *The Chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Thouret, J. C., A. Finizola, M. Fornari, A. Legeley-Padovani, J. Suni, et M. Frechen. (2001) Geology of El Misti volcano near the city of Arequipa, Peru. *Geological society of America Bulletin* **113**(12), 1593-1610.
- Tilling, R. I. et B. F. Jones. (1996) Water associated with an active basaltic volcano, Kilauea, Hawaii; Variation in solute sources, 1973-1991. *GSA bulletin* **108**(5), 562-577.
- Westercamp, D. (1981) Distribution and volcano-structural control of zeolites and others amygdaloid minerals in the island of Martinique. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **11**, 353-365.
- Zablocki, C. J. (1976) Mapping thermal anomalies on an active volcano by the self-potential method, Kilauea, Hawaii. *Second U.N. Symposium on the development and use of geothermal resources*, 1299-1309.
- Zablocki, C. J. (1978) Streaming Potentials resulting from the descent of meteoric water - a possible mechanism for Kilauean self potential anomalies. *Geothermal Resources council Transactions* **2**, 747-748.
- Zlotnicki, J., G. Boudon, J. P. Viodé, J. F. Delarue, A. Mille, et F. Bruère. (1998) Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **84**, 73-81.
- Zlotnicki, J., M. Feuillard, et G. Hammouya. (1994) Water circulation on La Soufrière volcano inferred by self-potential surveys (Guadeloupe, Lesser Antilles). Renew of volcanic activity? *Journal of Geomagn. and Geoelectr.* **46**, 797-813.
- Zohdy, A. A. R., L. A. Anderson, et L. J. P. Muffler. (1973) Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system. *Geophysics* **38**(6), 1130-1144.

7. Conclusions et perspectives

Dans cette thèse les potentiels d'électrofiltration ont été étudiés expérimentalement afin de mieux contraindre les mesures de potentiels spontanés effectuées sur le terrain. Le présent mémoire présente une synthèse bibliographique (chapitre 2, 3, et 4), des résultats expérimentaux (chapitre 5), et un chapitre de synthèse essayant de relier les mesures de laboratoire aux mesures de terrain (chapitre 6).

Les résultats expérimentaux, présentés au chapitre 5, montrent que la circulation d'un fluide diphasique n'augmente pas le coefficient de couplage d'électrofiltration comme cela a été longtemps suspecté. Nous observons une décroissance du coefficient de couplage entre sa valeur obtenue à saturation totale, et celle en l'absence de couplage électrocinétique pour des saturations inférieures à la saturation irréductible de la roche. Pour étudier les circulations diphasiques dans des conditions de salinités plus élevées (>0.1 S/m), c'est-à-dire représentatives de circulations dans des systèmes hydrothermaux, il serait nécessaire de modifier le dispositif expérimental, afin de travailler avec des pressions d'injection plus grandes.

Les résultats du chapitre 5, montrent aussi que la présence de minéraux secondaires, tels que la calcite et des hydroxydes d'aluminium modifie fortement les propriétés électriques de l'interface eau-roche. Il apparaît qu'une minéralisation secondaire peut ainsi masquer les propriétés électriques de la roche sur laquelle elle précipite. De plus, une inversion du signe du coefficient couplage électrocinétique est observée avec les deux minéralogies secondaires étudiées, rendant l'interprétation qualitative des mesures de terrain erronée.

Ce dernier résultat est pour moi le plus important ; il peut apparaître comme une lapalissade, lorsqu'une phase secondaire recouvre la surface des pores, celle-ci contrôle les interactions entre l'électrolyte et la roche. Néanmoins l'existence de minéraux secondaires, souvent négligeable en masse, nécessite un suivi des propriétés chimiques de l'électrolyte. A la lecture de résultats de la communauté géochimique (Chapitre 3), il m'est apparu que l'interface eau-roche est le siège de nombreuses réactions, et que l'interface est un système en constante évolution. En permanence se produisent des réactions de dissolution, de précipitation, qui ne peuvent pas être ignorées, ni même négligées lorsque l'on s'intéresse aux propriétés électriques des roches, et tout particulièrement à l'électrofiltration. Comme le soulignent Davis et Kent (1990) la charge de surface doit être considérée comme le résultat de processus plus fondamentaux que sont les réactions chimiques de surface. Par réactions chimiques sont entendus ici les divers processus ayant lieu entre des sites de surface, et des éléments de la solution. Une interprétation de données d'électrofiltration sans le suivi géochimique du fluide (spéciation des espèces, calculs des indices de saturations de phases minérales ubiquistes) me semble déraisonnable.

Finalement, j'ai souhaité comparer les mesures d'électrofiltration faites en laboratoire aux mesures PS de terrain. Pour cela, au chapitre 6, j'ai regroupé plusieurs études de laboratoire, et tracé le coefficient de couplage d'électrofiltration brut, non tributaire d'un modèle, en fonction de la conductivité électrique du fluide générant le signal. Cet ensemble de données permet de définir une bande d'existence des phénomènes d'électrofiltration. Ensuite j'ai regroupé des mesures PS et des analyses géochimiques de fluides afin de comparer les coefficients de couplage de terrain à l'ensemble des données de laboratoire. L'ordre de grandeur des mesures de terrain coïncide avec l'ordre de grandeur des mesures de laboratoire, lorsque les mesures PS sont faites à proximité de sources. Imputer l'origine du signal PS à des circulations de fluides ayant été échantillonnés régionalement, devient beaucoup plus délicat. Plusieurs hypothèses peuvent alors être avancées pour faire coïncider l'ordre de grandeur des mesures de terrain à celui des mesures de laboratoire. Néanmoins, pour départager ces hypothèses reflétant souvent des modèles géologiques très différents, des mesures complémentaires s'avèrent indispensables, comme par exemple des mesures de températures, ou des sondages électriques.

Un modèle de convection hydrothermale pour le Piton de la Fournaise a été récemment développé par Fontaine *et coll.* (2002). En combinant les résultats de ce modèle (différence de pression ressentie par les fluides hydrothermaux) et amplitudes des anomalies PS mesurées par Lénat *et coll.* (2000), un coefficient de couplage moyen a été calculé (chapitre 6). L'ordre de grandeur de ce coefficient de couplage peut être expliqué par des phénomènes d'électrofiltration si les fluides hydrothermaux ont des conductivités électriques comprises entre 5×10^{-3} et 5×10^{-2} S/m. Les conductivités électriques des rivières s'écoulant sur les flancs du Piton de la Fournaise, ainsi que la conductivité électrique de l'eau de pluie tombant au sommet du volcan correspondent à cette gamme de conductivités. Le modèle développé par Fontaine *et coll.* (2002) permet donc d'expliquer l'amplitude des anomalies PS par la circulation d'eaux pouvant être rencontrées sur le volcan. Je trouve ce résultat encourageant, et je pense que la modélisation directe des anomalies PS, à partir du couplage des équations hydrodynamiques et électromagnétiques, dans des codes numériques de convections hydrothermale devrait être envisagée.

Zablocki (1976, 1978) a montré une bonne corrélation entre ses mesures PS et les mouvements de fluides sur le volcan Kilauea. Pourtant il n'existe pas à ma connaissance des mesures de laboratoire effectuées sur des échantillons du Kilauea attestant que l'électrofiltration est bien le mécanisme physique engendrant les anomalies PS observées par Zablocki.

Dans le cas des zones géothermiques et hydrothermales, l'origine des potentiels spontanés est confuse. Si Corwin et Hoover (1979) montrent par des calculs d'ordre de grandeur que les phénomènes électrocinétiques semblent être le mécanisme le plus probable pour expliquer les anomalies PS observées, pouvant atteindre plus d'un volt, ces auteurs nous mettent en garde

face à une interprétation trop hâtive des données de PS, tout particulièrement à cause de la sensibilité de la PS aux changements lithologiques et géochimiques. C'est pourquoi je ne peux cacher ma stupéfaction lorsque je lis aujourd'hui des articles montrant des mesures PS faites avec soins, qui sont interprétées sans référence précise à la géologie, à la géochimie des eaux et des gaz du lieu d'étude.

Au chapitre 6, nous avons vu qu'il y avait un bon accord entre l'ordre de grandeur des données de terrain, et l'ordre de grandeur des données de laboratoire. Pouvons-nous être satisfait d'un tel résultat ? Actuellement nous ne pouvons pas affiner les résultats de Corwin et Hoover (1979), selon lesquels les phénomènes électrocinétiques semblent être le mécanisme le plus probable pour expliquer les anomalies PS. Il apparaît de toute première instance de définir clairement les objectifs des mesures de polarisation spontanée.

Si nous souhaitons accéder à des informations robustes concernant les systèmes hydrothermaux, il apparaît clairement que de gros efforts doivent être fournis au niveau du laboratoire, pour travailler dans des conditions de température et de pression plus réalistes. Enfin pour que progresse la modélisation directe, et l'inversion des données de PS, je pense qu'il serait intéressant d'effectuer des mesures de PS dans des contextes géologiques « simples », où les écoulements d'eau sont déjà bien connus de la communauté des hydrogéologues, tels que des écoulements de nappes dans le Bassin Parisien.

Références citées en conclusion :

- Corwin, F. R. et D. B. Hoover. (1979) The self-potential method in geothermal exploration. *Geophysics* **44**(2), 226-245.
- Davis, J. A. et D. B. Kent. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral water interface geochemistry*, Vol. 20 (ed. M. F. Hochella et A. F. White). Mineralogical Society of America.
- Fontaine, F., M. Rabinowicz, J. Boulègue, et L. Jouniaux. (2002) Constraints on hydrothermal processes on basaltic edifices: inferences on the conditions leading to hydrovolcano eruptions at Piton de la Fournaise, Réunion Island, Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **62**(14), 1-14.
- Lénat, J. F., D. Fitterman, et D. B. Jackson. (2000) Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Forunaise volcano (Réunion). *Bulletin of volcanology* **62**(2), 75-89.
- Zablocki, C. J. (1976) Mapping thermal anomalies on an active volcano by the self-potential method, Kilauea, Hawaii. *Second U.N. Symposium on the development and use of geothermal resources*, 1299-1309.
- Zablocki, C. J. (1978) Streaming Potentials resulting from the descent of meteoric water - a possible mechanism for Kilauean self potential anomalies. *Geothermal Resources council Transactions* **2**, 747-748.

CONCLUSION

8. Annexe A

Modification of streaming potential and permeability by precipitation of calcite in a sand-water system: laboratory measurements in the pH range from 4 to 12

Xavier Guichet ^{1,2}, Laurence Jouniaux ¹ and Nicole Catel ¹

¹ École Normale Supérieure, Laboratoire de Géologie, UMR 8538, Paris, France

² Laboratoire des Géomatériaux, Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Denis Diderot

Abstract. Spontaneous potentials (SP) method is frequently used on active volcanoes to evidence water circulations and to outline the extension of the hydrothermal system. SP measurements are often interpreted by means of the electrokinetic (or streaming) potential, and the streaming potential is assumed to be positive in the flow direction, i.e. the electrical surface potential of the rock is negative. The interaction between hot waters and the rocks alters the primary minerals and leads to the formation of secondary minerals in hydrothermal areas. The effect of secondary minerals in electrokinetic properties has not been studied. This work addresses the study of calcite precipitation in a sand composed of 98% quartz and 2% calcite using streaming potential measurements for pH in the range 4-12. The precipitation of calcite as a secondary mineral phase, inferred by high calcite saturation indices and by a fall in permeability, has a significant effect on the electrokinetic behaviour, leading to a significant reduction in the ζ -potential (in absolute value) and even a change in sign.

The measured decrease in ζ -potential from -16 mV to -27 ± 4 mV takes place as the pH rises from 4 to 7, while it remains constant at -25 ± 1 mV as the pH increases from 8 to 10.5. For pH higher than 10.5, calcite precipitates and is expected to coat the quartz surface. The measured ζ -potentials vary from -17 to $+8$ mV for pH ranging from 10.6 to 11.7 depending on the amount of precipitated calcite indicated by the decrease in permeability.

The observed change in sign of the electrical surface potential rules out the usual qualitative interpretation of SP anomalies in order to determine fluid circulations. Therefore spontaneous potential anomalies as measured in hydrothermal field should be interpreted with caution, without mineralogical analyses of hydrothermal deposits.

1. Introduction

Spontaneous potential (SP) is an electrical geophysical technique that measures naturally occurring voltage fields in the earth's surface. SP measurements are performed in various different geophysical contexts and are often interpreted by means of the electrokinetic or streaming potential, which represents the electrical potential induced by fluid flow through rock. Hydrothermal zones have been successfully demonstrated in many locations using SP measurements, in geothermal explorations [Corwin and Hoover, 1979] and on active volcanoes [Ishido et al., 1997; Lénat et al., 2000; Michel and Zlotnicki, 1998]. SP

measurements have also been used in karst areas in the detection of groundwater flows [Erchul and Slifer, 1987].

The streaming potentials produced by the motion of groundwater under a pressure gradient through a porous media (either rocks, unconsolidated porous sediments or fractured rocks) result from a relative displacement between the charges mineral surface and its associated diffuse layer of counterions. A macroscopic charge separation inferred to water flows through electrokinetic coupling occurs. This charge separation is generally assumed to be positive in the flow direction. Therefore the negative anomalies observed on the flanks of volcanoes are interpreted in terms of downward percolating rainfall, and the positive anomalies observed in active volcanic areas originate from upward convective flows [Aubert and Kieffer, 1984; Zablocki, 1978], and are used to define hydrothermal zones.

In hydrothermal areas, interaction between hot waters and the rocks through which they migrate alters the primary minerals and leads to the formation of secondary minerals. These processes result in changes in physical and chemical properties of the system. Karst areas are generally underlain by soluble calcareous rocks. Sinkholes, caves result in dissolution of primary rocks. Sealing of fractured rocks can also occur, resulting in the precipitation of secondary minerals. Davis and Kent [1990] reported that the surface chemical properties of natural materials are modified by secondary minerals that are usually present as a minor fraction of the whole sample.

The two last decades, laboratory measurements have been performed to understand the variations of the streaming potential in fluid chemistry for various silicate minerals [Ishido and Mizutani, 1981; Jouniaux et al., 2000; Lorne et al., 1999 a; Lorne et al., 1999 b; Pengra et al., 1999]. Lorne et al. [1999 a] also reported the streaming potentials of four carbonate rocks at pH 8. However, it is surprising that the effect of secondary minerals in electrokinetic properties has not been studied. Modelling of SP observations in either hydrothermal or karst areas requires a good understanding of electrokinetic phenomena in dynamic systems where dissolution/precipitation can occur. In this study, we report streaming potential measurements on sand and show that precipitation of calcite as a secondary mineral phase has a significant effect on the electrokinetic behaviour: i.e. the ζ -potential is reduced significantly (in absolute value) and can even change sign.

We decided to focus our attention on calcite as a secondary mineral, because i) Calcite is a common mineral constituent of limestones, and is a secondary mineral in numerous geological contexts., and ii) the electrical properties of the calcite-water interface is still a controversial topic.

i) In natural geophysical systems, calcite is a common mineral phase, modifying ground- and surface-water compositions. It acts as a buffer for pH in ground- and surface-waters, being able to modify the water chemistry because of its low solubility and rapid precipitation-dissolution kinetics [Langmuir, 1971; Sigg et al., 2000]. Waters in or close to equilibrium with calcite contains large amounts of Ca^{2+} and HCO_3^- ; to a first approximation the concentration of HCO_3^- is twice the concentration of Ca^{2+} [Sigg et al., 2000]. Many natural rivers show a calcite oversaturation with a CO_2 partial pressure ranging from atmospheric CO_2 partial pressure to 10^{-2} atm (Figure 1). Thus, calcite acts as a buffer for many natural waters, and is expected to precipitate in many natural systems.

Calcite is present as a secondary mineral phase in volcanic terrains; Deutsch et al., [1982] showed that the water properties of the Columbia plateau basalt aquifer are determined by secondary calcite and Robert [2001] observed calcite in basalts from Northern Ireland, while Stoffers and Botz [1994] inferred calcite formation associated with hydrothermal fluids

emerging from the floor of Lake Tanganyika. In general, the precipitation of secondary phases during the alteration of volcanic rocks is related to the thermal behaviour of the hydrothermal system. With decreasing temperature, the following crystallisation sequence is observed: smectite → zeolite → calcite. These observations are based on field studies [Robert *et al.*, 1988; Westercamp, 1981] and also on experimental results [Robert and Goffé, 1993]. The temperature range over which zeolite or calcite are expected to precipitate depends on the CO₂ partial pressure [Thompson, 1971]. Calcite precipitation is favoured by high CO₂ partial pressures, whereas CO₂ mole fractions of more than 1% can prevent zeolite formation, even at high temperature [Thompson, 1971]. [Henley and Ellis, 1983] gave a summary of the temperature range over which calcite alteration mineral has been observed in high temperature hydrothermal systems associated with volcanism; calcite alteration mineral occurs from 100°C up to 300°C.

ii) Geochemists have investigated sorption processes onto calcite surfaces [Cicerone *et al.*, 1992; Douglas and Walker, 1950; Foxall *et al.*, 1979; Zachara *et al.*, 1991], as well as interactions at the molecular scale [Stipp and Hochella, 1991]. Nevertheless, the electrical properties of the calcite-water interface is still a controversial topic (FIGURE 2), and the calcite surface reactions appear to be more complex than those involving silicates. Electrokinetic measurements are sometimes contradictory, yielding different results on natural calcite and on synthetic calcite, as well as depending on CO₂ partial pressure. For example in natural systems, the Ca²⁺ concentration ranges from 10⁻² to 10⁻⁴ mol/l for systems where calcite acts as a buffer [Sigg *et al.*, 2000]. Measured calcite ζ-potential ranges from 17 mV to -11 mV, while Ca²⁺ concentration ranges from 10⁻² to 10^{-3.3} mol/L [Cicerone *et al.*, 1992].

Finally our measured surface potentials are compared to calculated surface potentials using a triple-layer model [Davis *et al.*, 1978].

2. Sample and methods

2.1. Electrical measurements

We performe laboratory streaming potential measurements of a sand composed of 98% quartz and 2% calcite using CaCl₂ solutions made up in distilled water for pH in the range 4-12. The sand is sieved, yielding a grain size ranging from 100x10⁻⁶ m to 500x10⁻⁶ m. Experiments are carried out at room temperature, which varies from 14.9°C to 19.5°C. A solution of CaCl₂, 5x10⁻⁴ mol/l is then prepared. The water used for making all solutions is freshly distilled with a MilliQ system. The solutions are made up and stored in glassware previously washed and rinsed with distilled water. Atmospheric CO₂ does not equilibrate with the solution, which remains undersaturated with respect to atmospheric CO₂. The pH of the solution is adjusted with Ca(OH)₂ in the range 7-11.7, and with HCl in the range 4.4-7.

The experiment setup is shown in Figure 3. The reader can find a detailed description of the apparatus in [Jouniaux *et al.*, 2000]. In a typical experiment, a 1l-aliquot of aqueous solution from the reservoir is passed through the sample. The output solution is recirculated twice. Reliable measurements involve equilibrium between sand and aqueous solution: the electrical conductivity and the pH of the output solution are measured after the different steps of fluid circulation until the values become constant. Equilibrium is reached after waiting 24 hours. Before measuring the electrokinetic coupling coefficient, the 1l aliquot of aqueous solution is again recirculated twice. A fraction of the output solution is sampled for chemical analysis.

The streaming potential ΔV is measured when the fluid is forced through the sample by applying a fluid pressure difference ΔP. To check the linearity between the applied pressure

difference ΔP at the sample ends and the measured streaming potential difference ΔV , the solution is made to flow systematically with 5 pressure steps from 0.1 to 0.5×10^5 Pa. The coupling coefficient $\Delta V / \Delta P$ is determined from the slope of ΔV against ΔP (see examples in Figure 4).

The permeability of the sample is also derived using Darcy's law, by measuring the fluid flow rate and the driving pore pressure. Since the sample permeability is high, more than 10^{-12} m² (see Table 1), the aqueous solution filling the pore space can be easily replaced through fluid circulation by fresh aqueous solution having a new pH. Experiments are performed on three samples of the same sand. The first and the second sample runs are performed in the pH range 7-12. The third run is performed in the pH range 7-4 (Table 1).

Furthermore, the electrical conductivity of the sand σ_r is measured as a function of the electrical conductivity σ_f of the electrolyte in order to obtain the formation factor F ($F = \sigma_f / \sigma_r$) and the surface electrical conductivity [see for instance: *Waxman and Smits*, 1968].

2.2. Chemical analyses

Chemical analyses of Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , and HCO_3^- are performed on the outflow solution collected after each experiment. A Perkin-Elmer 2380 spectrometer is used to determine the concentrations of calcium and sodium. Calcium is determined by atomic absorption, and sodium by atomic emission. A Hitachi U 1100 spectrometer is used to determine the concentrations of chlorine and silicon. Chlorine is determined by stable complexation of mercury (II) thiocyanate. Silicon is determined by complexation of molybdc silicide, while HCO_3^- is determined by colorimetric titration with bromocresol green and methyl red.

2.3. ζ -potential calculations

A streaming potential arises when an electrolyte is made to flow through a sample, but only if the electric surface potential is not zero. Minerals have an electric surface potential because the coordination environment of surface atoms in the presence of water is expected to be either non-existent or different from the value it would be in the bulk mineral [*Parks*, 1990]. Several models link the electrokinetic coupling coefficient $C_s = \Delta V / \Delta P$ to the physical properties of the fluid, the physical properties of the porous medium and the electric surface potential. We use the expression obtained with equation (11) from [*Bussian*, 1983] and equation (46) from [*Revil et al.*, 1999 b]:

$$C_s = \frac{\varepsilon \zeta / \eta \sigma_f}{1 + m(F-1)\xi} \quad (1)$$

where

- ζ is defined as the electric potential on the shear plane (the closest plane to the rock surface over which fluid is moving)
- $\varepsilon = \varepsilon_{\text{water}} \varepsilon_0$ is the electric permittivity of the fluid with $\varepsilon_{\text{water}}$ the relative dielectric constant of the fluid, which is calculated as a function of the temperature according to [*Malmberg and Maryott*, 1956]'s law, and $\varepsilon_0 = 8.84 \times 10^{-12}$ F/m the dielectric constant of vacuum, and $\eta = 10^{-3}$ Pa.s is the dynamic shear viscosity of the circulating fluid, which is considered constant.
- σ_f is the electrical conductivity of the fluid, and $\xi = \sigma_s / \sigma_f$ with σ_s being the surface electrical conductivity of the sample.

- F is the formation factor defined by Archie's first law:

$$F \equiv \Phi^{-m}$$

where Φ is the porosity, and m the first Archie's exponent (or the cementation exponent) of the rock.

Equation (1) is used to derive the ζ -potential from our measurements of coupling coefficient C_s . Equation (1) is valid in the high salinity domain, i.e. $\sigma_f \geq 5(m-1)\sigma_s$ [Bussian, 1983], yielding a value equal to the high-salinity limit in the model of *Revil et al.* [1999 b] and is also equivalent to the expression given by *Jouniaux and Pozzi* [1995 a] in the case of m being equal to 2.

3. Results

3.1. Electrical properties and permeability of the sand

In order to determine the formation factor, the electrical conductivity of the sand is measured as a function of water electrical conductivity in the range 0.04-0.8 S/m. Electrical measurements yield a formation factor, F , of 4.8. The conductivity of the electrolyte after flowing through the sample is never lower than 1.2×10^{-2} S/m, which prevents us from determining the electrical surface conductivity of the sand. *Revil and Glover* [1998] reported a surface conductance of 8×10^{-9} S for quartz, independent of the electrolyte conductivity when this latter exceeds 10^{-2} S/m. Since the electrical conductivity of the water circulating in the sand is greater than 10^{-2} S/m (see Table 1), we assume that the specific surface conductance of the sand is 8×10^{-9} S. This is equivalent to a surface conductivity (i.e. surface conductance divided by grain diameter) of about 1.06×10^{-4} S/m for a mean grain diameter of 300 μm , in agreement with experimental values [Ruffet et al., 1991; Lorne et al., 1999a]. The values of formation factor and surface conductivity given here are used in eq. 1 to obtain ζ -potentials from the electrokinetic measurements.

Figure 5a shows the variation of sample permeability as a function of solution pH. Permeability of the samples is insensitive to pH over the range from 4 to 10, being $4.05 \pm 0.15 \times 10^{-12}$ m^2 for sample 1 and $4.37 \pm 0.04 \times 10^{-12}$ m^2 for sample 2. The permeability of sample 3 remains constant at $5.4 \pm 0.2 \times 10^{-12}$ m^2 for a pH range of 4.4-7.7. The permeability decreases when pH is higher than 9. We observe that the permeability of sample 1 decreases up to 1×10^{-12} m^2 at pH 11.7, and that the permeability of sample 2 falls to 0.2×10^{-12} m^2 at pH 11.7. This decrease of permeability can be shown to be related to calcite precipitation (see section 5.1)

Figure 5b shows the variation of the aqueous solution electrical conductivity as a function of the solution pH. The water electrical conductivity measurements are shown because the ζ -potential values are interpreted assuming a constant water conductivity. The solution electrical conductivity is constant at $1.55 \pm 0.20 \times 10^{-2}$ S/m for pH in the range 5.9-10.7. Under either highly acidic or basic conditions, the solution electrical conductivity increases up to 7×10^{-2} S/m due to the addition of HCl at low pH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at high pH. The variation of the solution electrical conductivity is linked to the variation in the ionic strength (Figure 5d) as calculated from the results of the chemical analyses (Table 2) and the WATEQ program [Plummer et al., 1976]. The ionic strength is constant ($I = 2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ mol/l), while pH ranges from 5.5 to 11 except for experiment 17 (Figure 5d). The ionic strength of experiments

8 and 12 (the most basic experimental conditions, pH 11.7) is not given because the electrical charge is unbalanced in this case.

Figure 5c shows the variation of the ζ -potential derived from equation (1) for pH in the range 4-12. To calculate the ζ -potential, we use $F=4.8$, $\sigma_s=1.06 \times 10^{-4}$ S/m and $m=1.3$, the latter being a typical value for sand [Archie, 1942]. The ζ -potential decreases from -16 to -27 ± 4 mV as the pH increases from 4 to 7. The ζ -potential is constant at -25 ± 1 mV from pH 8 to 10.5. For solution pH higher than 10.5, the ζ -potential increases in a less regular manner. The ζ -potential of sample 1 (experiment 7 at pH 10.7) is equal to -11 mV. The ζ -potential of sample 2 is negative for pH ranging from 4.4 to 11, a change of sign is observed at pH 11.7 (experiment 12) and the ζ -potential rises to $+8$ mV. At pH higher than 9, there is a decrease in the absolute value of ζ -potential, which even leads to a change of sign. This behaviour is thought to be related to the precipitation of calcite and is discussed further in section 5.

3.2. Chemical analysis

Table 2 groups the chemical analyses of the aqueous solutions. Since the initial solution is obtained by dissolving CaCl_2 in distilled water, the major cation is Ca^{2+} and the major anion is Cl^- . The concentration of sodium is two orders of magnitude smaller than the concentration of calcium. We performed speciation calculations with the WATEQ program [Plummer *et al.*, 1976], using the revised thermodynamic database of [Ball and Nordstrom, 1991]. The calculated aqueous speciation for calcium, carbonate and silicon ions are shown in Figure 6. For pH lower than 9, calcium does not form any complex in solution. In the pH range 9-12, the WATEQ calculations indicate the appearance of a CaCO_3^0 complex, which represents about 10% of the calcium species.

We observe that Si(OH)_4^0 predominates when pH is lower than 8 and that $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ becomes the major silica species when pH reaches 10. In terms of carbonate species, H_2CO_3 is the major species for pH lower than 6.5, while the major carbonate ions are HCO_3^- in the pH range 6.5-10 and CO_3^{2-} at pH higher than 10. These speciation calculations are used to calculate ζ -potentials using the TLM model (section 5).

4. Discussion

Figure 7a shows the evolution of ζ -potential at constant ionic strength ($I = 2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ mol/l) as a function of pH, i.e. all experiments except n°s 8, 12, 17, 18 and 19 (Table 1). For comparison, we report the measurements of Lorne *et al.* [1999 a]. Ishido and Mizutani [1981] also carried out ζ -potential measurements of Ishikawa quartz using aqueous solutions of KNO_3 (10^{-3} mol/L), with the temperature set at 45°C . Their data are shown in figure 7b.

In the pH range from 4 to 10.5, the evolution of the ζ -potential of our measurements vs. pH is in good agreement with the results of Lorne *et al.* [1999 a]. The absolute values of the measurements reported by Ishido and Mizutani [1981] are larger, and the decrease with pH is much more abrupt (figure 7b). There are several possible reasons for this discrepancy:

(1) Sample preparation: Ishido and Mizutani [1981] carried out measurements with natural quartz that was crushed and cleaned with dilute nitric acid and then washed with distilled water. The samples were stored in distilled water for several months before being used. Lorne *et al.* [1999 a] carried out measurements with crushed Fontainebleau sandstone that had not

been cleaned with acid. However, *Lorne et al.* [1999 a] also ran an experiment with a crushed Fontainebleau sandstone that had been cleaned with hydrochloric acid, showing no significant change in the measured ζ -potential.

(2) Temperature: *Lorne et al.* [1999 a] obtained a ζ -potential of about -25 mV at pH 6, performing their measurements at $22 \pm 1^\circ\text{C}$. *Ishido and Mizutani* [1981] measured ζ -potentials of about -90 mV at pH 6, and at a temperature of 45°C . These authors [1981] reported that ζ -potential decreases with increasing temperature, by about $-0.65 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ at pH 6.1. This would lead to a ζ -potential of about -75 mV at 22°C , a value which is still far from the value measured by *Lorne et al.* [1999 a].

(3) Permeability: the permeability of our samples is about $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ for pH in the range 5.5-10.5. The permeability of the samples studied by *Ishido and Mizutani* [1981] is about $100 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. *Lorne et al.* [1999 a; 1999 b] observed that the ζ -potential remains essentially constant for permeability ranging from $0.01 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ to $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, but decreases at higher permeabilities. The discrepancy between our measurements and those of *Ishido and Mizutani* [1981] may be due to different permeabilities of the samples as noted by *Ishido and Mizutani* [1981]. The agreement of our data with those of *Lorne et al.* [1999 a] is quite surprising because ζ -potentials obtained with divalent cations should be two times lower than the values obtained with monovalent cations at similar ionic strength [*Lorne et al.*, 1999 a; *Morgan et al.*, 1989]. Moreover, our measurements yield a ζ -potential of $-27 \pm 4 \text{ mV}$ at pH 7, which is smaller in absolute terms than the data in the literature for quartz-water interface giving values of about -70 mV at an ionic strength of 10^{-3} mol/l [*Pride and Morgan*, 1991].

Equilibrium times ?

The measured ζ -potentials fall to $-27 \pm 4 \text{ mV}$ with increasing pH from 4 to 7, but remain constant at -25 mV from pH 8 to 10.5. This is surprising because the quartz surface is expected to become more negative with increasing pH, as the number of $>\text{SiO}^-$ sites increases. A further reason is that since the concentration of counter-ions Ca^{2+} is kept constant up to pH 9 (Figure 6), the ζ -potential should decrease. The aqueous complex CaCO_3 appears at about pH 9. Its abundance increases up to pH 10.5 and then stays broadly constant at higher pH. The presence of CaCO_3 aqueous complexes decreases the amount of free Ca^{2+} in solution, so the measured ζ -potential should be more negative for pH higher than 8. The constant value of ζ -potential from pH 8 to 10.5 cannot be related to the appearance of aqueous complexes of Ca^{2+} .

Figure 7 reports the results of experiments 7 and 11, which correspond to the most basic measurements (pH 10.7 and 11) showing smaller ζ -potentials in absolute value (-11 mV and -17 mV, respectively). The values of permeability of sample 1 (experiment 7) and sample 2 (experiment 11) are $1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ and $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, respectively. These two values are smaller than the initial values obtained on sample 1 (sample 2) $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ($4.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) at neutral pH. This decrease in permeability is thought to be due to the precipitation of calcite. Using the WATEQ program [*Plummer et al.*, 1976] and the chemical analyses in Table 2, we can calculate the saturation indices of the calcite. This index is defined as the logarithm of the ionic activities product (IAP), i.e. as the product of the Ca^{2+} activity and the CO_3^{2-} activity, divided by the calcite solubility product. Figure 8 shows the variation of the calcite saturation index linked to permeability as a function of pH. Since the Ca^{2+} activity remains approximately constant, the increase of the saturation index with increasing pH is related to the increase of CO_3^{2-} activity with increasing pH (Figure 6). The saturation index is less than 0 when pH ranges from 4.4 to 8.4, i.e. the calcite of the sample undergoes dissolution. When

pH is higher than 8.7, the saturation index is greater than zero, calcite precipitates from the solution and the permeability of the sample decreases. The calcite precipitate is expected to form a *coating* on the quartz grains. The higher the solution pH, the greater the amount of precipitated calcite, because (i) the saturation index increases, (ii) the duration of the experiment increases since the same sample remains in contact with a basic pH solution. The calcite *coating* gradually fills up the pore space and hydraulic pathways.

In this case, the properties of the sample-solution interface are expected to be dominated by the properties of the interface between calcite coating and solution. We performed calculations of the surface electrical properties in order to investigate this hypothesis. The surface electrical properties of minerals are described by surface complexation models, which are based on a description of the formation of complexes on the surface of minerals, i.e. between surface functional groups and dissolved species in the electrolyte. To achieve a quantitative description at equilibrium, these models require complexation and ionisation mass law constants. The Double Diffuse Layer Model (DDL) and the Triple Layer Model (TLM) are the most often used. A mathematical description of TLM and a review of the quartz and calcite surfaces properties are given in appendix A. We choose TLM because consistent parameters of the model (i.e. capacitive constants, complexation constants) are available for numerous minerals [Sahai and Sverjensky, 1997 a]. Figure 8 shows the results of TLM calculations for a quartz-solution interface and a calcite-solution interface.

We first performed calculations using the surface complexation reactions from Table 3 for a quartz-solution interface using values of equilibrium constants from [Sahai and Sverjensky, 1997 b; Sverjensky and Sahai, 1996]. The concentrations used for run calculations are the output species concentrations obtained from the WATEQ program [Ball and Nordstrom, 1991; Plummer et al., 1976], using the results from the chemical analyses of water samples (Table 2). Therefore, the calculated values of ζ -potentials can be compared with the measured ζ -potentials irrespective of the ionic strength (Figure 8).

At pH 4.4, the calculated ζ -potential (-6 mV) is greater than the measured ζ -potential (-16 mV), and the calculated ζ -potential decreases more sharply than the measured value in the pH range from 4.4 to 6. The calculated ζ -potentials decrease from -20 mV to -31 mV with increasing pH from 5.8 to 7.7 and are in a very good agreement with the measured ζ -potentials. As with the measured ζ -potentials, the calculated ζ -potentials remain constant at a value of -32 mV in the pH range 8-10.5. This value is 7 mV smaller than the measured potential (-25 mV). At pH higher than 10.5, the calculated ζ -potentials at a quartz-solution interface do not agree with the measured values. As previously discussed as inferred from the decrease of permeability and from saturation index calculations, precipitated calcite is likely to *coat* the quartz surfaces when pH is higher than 8.7. We therefore need to calculate ζ -potentials in the context of a calcite-solution interface.

To carry out TLM calculations for a calcite-solution interface, we use the surface complexation reactions given in Table 4. The surface complexation reactions and their equilibrium constants were determined by Van Cappellen et al. [1993] to fit the experiments of Mishra [1978]. In order to check the effect of calcite on streaming potential measurements, we calculate the ζ -potentials over the total pH range. It has not been possible to calculate ζ -potentials using the chemical analyses of experiments 8 and 12 performed at pH 11.7 because electrical neutrality is not satisfied in these cases. The calculated ζ -potentials are always positive (Figure 8), and decrease from 45 to 4 mV while pH increases from 4.4 to 11. The measured ζ -potentials show large variations and change of sign for pH higher than 10.5

(Figure 8). Firstly, the calculated ζ -potentials at pH 10.5-11 for a calcite-solution interface are in agreement with the highest measured value (+8 mV) at pH 11.7 (experiment 12) (Figure 8). The permeability of sample 2 during experiment 12 ($0.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) is very small compared to its initial permeability ($4.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2$). In that case, the quartz surface is probably totally coated by calcite. Secondly, we observe a disagreement between calculated ζ -potentials for a calcite-solution interface and the measured ζ -potentials as obtained from experiments 7, 8, 10, and 11 (pH 10.7, 11.7, 10.5, and 11). The permeability of sample 2 during experiment 11 (pH 11) is slightly reduced to $3.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ when compared with its initial permeability. In such a case, the measured ζ -potential (-17 mV) is probably representative of a surface composed by a mixture of quartz and calcite.

At pH 11.7, the measured ζ -potentials of experiments 8 and 12 are -16 mV and +8 mV, respectively. For both of these two experiments, the saturation indices are high (Figure 8) but the permeability decrease is sharper for experiment 12 than for experiment 8 (Figure 8). This suggests larger amounts of precipitated calcite were formed during experiment 12, leading to a reverse in the sign of the ζ -potential during experiment 12, but not during experiment 8.

Note that the water electrical conductivity is no longer constant for pH higher than 10.7 (Figure 5b). Since the ζ -potential decreases (in absolute value) with increasing conductivity, part of the variation of ζ -potential above pH 10.7 could be due to a change in water conductivity, although it is not possible to quantify this effect.

5. Summary and Conclusion

The electrokinetic properties of the studied quartz-calcite sand are significantly affected when precipitation of calcite as a secondary mineral is observed. The ζ -potential is greatly reduced (in absolute value) and can even change sign. We do not observe calcite, nevertheless thermodynamic calculations show that our solutions are oversaturated with calcite for pH greater than 9, and a decrease of the permeability is measured when $\text{pH} > 9$.

We should bear in mind that complexation models do not take into account the complexity of natural surfaces and represent only a first-order description of the mineral-solution interface [Davis and Kent, 1990; Sposito, 1990; Van Cappellen et al., 1993], and that the complexation constants of the calcite surface used are rough estimates of the surface stability constants [Van Cappellen et al., 1993]. Nevertheless the electrical surface potentials calculated using TLM as a function of the pH, indicate that the electrical surface potential values are controlled by the quartz-solution interface in the pH range from 4 to 10.5. The electrical surface potentials calculated for a calcite-solution interface yields values of about +4 mV in the pH range 10.5-11, showing that - under these conditions - the surface electrical properties of the sand are controlled by a mixture of quartz and calcite or by a calcite-solution interface.

SP method is frequently used on active volcanoes to evidence the hydrothermal systems and to outline their extension [Lénat et al., 2000; Michel and Zlotnicki, 1998; Zlotnicki et al., 1998; Zlotnicki et al., 1994]. Since measurements are generally taken every 25m, the small-scale patterns of SP anomalies are used to study tectonic fracture and structural limits. SP anomalies are generally related to electrokinetic potential, and the charge separation associated with electrokinetic coupling is always assumed to be positive in the flow direction - therefore the negative anomalies are interpreted in terms of downward percolating rainfall, and the positive anomalies originate from upward convective flows [Zablocki, 1976; Zablocki,

1978]. This assumption is accurate if the surface electrical potential of the rocks is negative (see equation (1)). Surprisingly the SP studies do not check the nature of the rocks, whereas the surface electrical potential of the rock can be negative sometimes.

In a recent study , SP measurements and CO₂ soil-gas sampling were performed contemporaneously and at the same locations, in order to assess the fluids circulation of Stromboli volcano. In the hydrothermal zone, the main feature is that CO₂ maxima are correlated to SP minima. This correlation is interpreted in term of water infiltration and preferential degassing along permeable fault zones . This interpretation is in agreement with the customary assumption, the charge separation is positive in the flow direction. However the correlation between SP minima and CO₂ maxima shows exceptions, and sometimes SP maxima are observed with CO₂ minima . These results show the limits of the usual qualitative interpretation of the small-scale pattern of SP anomalies in order to determine local fluid circulations. Calcite is often present in hydrothermal systems as an alteration product of volcanic rocks, precipitating on the walls of the rock cavities [*Henley and Ellis, 1983; Keller et al., 1979; Robert, 2001*]. Calcite precipitation may occur at Stromboli, related to CO₂ degassing in the permeable fault zone. Since electrical surface potential of calcite can range from positive to negative values depending on CO₂ partial pressure, either SP maxima or SP minima can be correlated to CO₂ maxima with the same fluid circulation scheme. Therefore, spontaneous potential anomalies as measured in hydrothermal field should be interpreted with caution, without mineralogical analyses of hydrothermal deposits, to infer worth of fluid circulations.

Acknowledgments. We thank G. Marolleau for the construction of the apparatus. This research was supported by CNRS: CNRS-INSU-PNRH contribution (thème circulation des fluides dans la croûte) and a CNRS-INSU-PNRN contribution (thème risques volcaniques). Dr M.S.N. Carpenter carried out post-editing of the final manuscript.

X. Guichet, L. Jouniaux, and N. Catel Laboratoire de Géologie & CNRS UMR 8538, École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France. (xavier.guichet@ens.fr; Laurence.Jouniaux@ens.fr, catel@geologie.ens.fr)

6. Appendix A : ζ -potential modelling according to TLM

The triple-layer model (TLM) distinguishes three planes to describe the electrical double layer. One plane, called the Inner Helmholtz Plane (IHP), for counter ions that are directly bound to the mineral structure and another plane, called the Outer Helmholtz Plane (OHP), for weakly bound counter ions (see Figure A1) [Grahame, 1947]. The counter ions of the IHP are assumed to be chemically adsorbed, forming a chemical bond with the surface functional group. On the other hand, the counter ions of the OHP are assumed to be physically adsorbed and more labile. The TLM also takes account of a third plane, called the d-plane, associated with the smallest distance between the mineral surface and the counter ions in the diffuse layer.

The IHP is related to the electrical surface charge density σ_0 , and the electrical potential ϕ_0 . The OHP is related to the electrical surface charge density σ_β , and the electrical potential ϕ_β , while the d-plane is related to the electrical surface charge density σ_d , and the electrical potential ϕ_d . The electrical surface charge densities and potentials are assumed to follow the Stern-Grahame relationships [Grahame, 1947]:

$$\begin{aligned}\phi_0 - \phi_\beta &= \sigma_0 / C_1 \\ \phi_\beta - \phi_d &= (\sigma_0 + \sigma_\beta) / C_2 \\ \sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d &= 0\end{aligned}\quad (2)$$

where C_1 and C_2 are the integral capacitances of the interfacial layer. To calculate the surface electrical potential, we use $C_1=1.4 \text{ F/m}^2$ and $C_2=0.2 \text{ F/m}^2$ [Davis *et al.*, 1978]. Recently [Sverjensky, 2001] made a review of the capacitance value range. The Gouy-Chapman charge-potential relationship is used to describe the evolution of the electrical potential in the diffuse layer away from the d-plane towards the bulk solution:

$$\sigma_d = 2\chi_d \sum_i q_i [i] \exp\left(-q_i \phi_d / 2kT\right) \quad (3)$$

where

- k is Boltzmann's constant ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) and T is the temperature in K (265 K at 20°C)
- $q_i = Z_i e$ the electrical charge of the i th ion, with Z_i being the valence of the i th ion and $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb}$ the elementary charge. $[i]$ is the concentration of the i th ion in the bulk aqueous solution in number of ions/l.
- the Debye length $\chi_d = \sqrt{\epsilon kT / 2e^2 I}$
- the ionic strength $I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 [i]$ (4)

The Stern-Grahame model assumes that the surface of the mineral, the β -plane and the d-plane can be considered as plates of a planar condenser. The model of a planar condenser is appropriate if the thickness of the diffuse layer, around two Debye lengths, is small compared with the grain radius. In our study, the mean grain diameter is $3 \times 10^{-4} \text{ m}$, and the Debye length is smaller than 10^{-9} m .

Following the first quantitative application of TLM due to *Davis et al.* [1978], we assume that ϕ_d and the ζ -potential are equal. The surface electrical potential of the d-plane can be determined by solving equations (2) and (3). In order to solve these equations, the electrical surface charge densities σ_0 and σ_β must be determined from the surface complexation reactions, which themselves depend on the surface functional groups and on the ionic species in the aqueous solution. Another important parameter is the total surface functional group density Γ^0 ; which determines the maximum value of the surface charge density σ_0 . The Γ^0 parameter allows us to express the conservation equation for the surface functional groups as well as for the electrical surface charge (third equation of (2)).

6.1. Quartz surface

The quartz surface has been extensively studied, and its properties can be modelled with silanol $>\text{SiOH}$ group [*Davis et al.*, 1978; *Revil et al.*, 1999 a; *Sahai and Sverjensky*, 1997 a; *Sahai and Sverjensky*, 1997 b]. Many experiments have been performed with silica gels [*Ahrland et al.*, 1960; *Dugger et al.*, 1964] and with natural silica [*Ishido and Mizutani*, 1981; *Lorne et al.*, 1999 a; *Schindler et al.*, 1976; *Somasundaran and Kulkarni*, 1973]. In summary, the OH^- and H^+ ions, termed potential-determining ions, are adsorbed onto the mineral surface and determine the charge density σ_0 . Thus, the surface charge of quartz is a function of pH; the charge is positive for $\text{pH} < 3$ and negative for $\text{pH} > 3$ [*Tadros and Lyklema*, 1969]. Since the pH of natural waters ranges from 4 to 10 [*Sigg et al.*, 2000], the quartz surface is generally negatively charged. The major cations of natural waters (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+) are found to be adsorbed onto the β -plane. Two reactions are possible with divalent cations [*Dugger et al.* 1964, *Ahrland et al.* 1960, *Stumm et al.* 1976, *Schindler et al.* 1976, *Tadros and Lyklema* 1969]; the cation can form either a monodentate or a bidentate surface complex. The surface parameters used for quartz in the model simulations are obtained from [*Sahai and Sverjensky*, 1997 a; *Sahai and Sverjensky*, 1997 b; *Sverjensky and Sahai*, 1996] and are listed in Table 1. In the present study, we do not use fitted parameters. Instead, we use the values of equilibrium constants for surface complexation reactions published in the literature. Since Ca^{2+} is the major ion during the experimental runs (Table 1), we ignore the other species such as Mg^{2+} , Na^+ and K^+ . To simplify the calculation, we do not consider the formation of a bidentate surface complex of calcium. For pH in the range 4-8 and for pH higher than 8, we use total surface functional group densities of 10 and 25 sites.nm⁻², respectively.

6.2. Calcite surface

The surface electrical potential of calcite has been investigated by many geochemists over the last 50 years [*Cicerone et al.*, 1992; *Douglas and Walker*, 1950; *Foxall et al.*, 1979; *Siffert and Fimbel*, 1984; *Smallwood*, 1977; *Somasundaran and Agar*, 1967; *Thompson and Pownall*, 1989; *Vdovic*, 2001]. Reported measurements are sometimes contradictory (Figure 2). For instance, the zero point of charge (pH_{pzc}) varies according to different authors and ranges from 7 to 10.8 [*Van Cappellen et al.*, 1993]. Curves of ζ -potential versus pH show hysteresis loops [*Thompson and Pownall*, 1989], while the ζ -potential values depend on the type of sample analysed; *Vdovic* [2001] observed different electrokinetic behaviours depending on whether he used natural or synthetic calcite. The ζ -potentials of natural calcite are systematically lower than the values obtained for synthetic calcite.

In summary, Ca^{2+} and carbonate ions are the potential-determining ions [Cicerone *et al.*, 1992; Foxall *et al.*, 1979; Somasundaran and Agar, 1967]. H^+ and OH^- modify the surface electrical potential because they regulate the concentrations of Ca^{2+} and carbonate ions. Contradictory behaviours are observed at a given pH, because i) the concentrations of the potential-determining ions are variable [Cicerone *et al.*, 1992; Thompson and Pownall, 1989]; ii) the interface between aqueous solutions and calcite is dynamic, i.e. there is a persistent flux of Ca^{2+} and carbonate ions across the interface due to important dissolution and precipitation reactions [Davis and Kent, 1990]. The second point implies that chemical equilibrium cannot be reached easily [Somasundaran and Agar, 1967], and that - in the presence of other ions - the rapid exchange rates can transform the nature of the solid surface layer [Cicerone *et al.*, 1992; Fuller and Davis, 1987; Zachara *et al.*, 1993]. The long run times needed to reach chemical equilibrium have already been emphasized by Davis and Kent [1990], who questioned the applicability of surface complexation models to carbonates. Furthermore, Zachara *et al.* [1993] observed that surface adsorption processes for divalent cations onto calcite and carbonates occur over two characteristic durations: one of a few hours, in relation to reversible reactions, and another of several days associated with irreversible reactions. The latter phenomena involve changes in the chemical bonding of the adsorbed divalent cations, inducing formation of a recrystallized surface phase or a solid solution. Therefore, quantitative surface potential calculations are difficult to carry out in this case.

Van Cappellen *et al.* [1993] proposed a model with two surface functional groups, >CaOH^0 and $\text{>CO}_3\text{H}^0$, which can react with Ca^{2+} , carbonate ions, H^+ and OH^- (Table 2). The surface functional groups are based on the spectroscopic observations of Stipp and Hochella [1991], and the equilibrium constants are calculated to obtain a pH_{ZPC} near 8.2 with atmospheric CO_2 partial pressure. Finally, we use Van Cappellen's model (Table 2) and a total surface site density value of 5 sites per nm^2 as reported by Davis and Kent [1990].

Appendix : equilibrium time and errors

Equilibrium time

Measurements of electrokinetic coupling, pH, and fluid conductivity as a function of time are shown in Figures A2. The pH is measured in a sampled output water with a magnetic agitateur and waiting 3 minutes using a Bioblock pHmeter 99621; the electrical conductivity is measured in the sampled output water using a WTW LF330 conductimeter with a TretraCon325 conductivity cell. The initial water (CaCl_2 solution) has a conductivity 0.0127 S/m and pH 5.5. After 750 mL flowed through the sample, the output water has $\sigma_f = 0,0116$ S/m and pH = 6.8. Then we wait 21 hrs before the output water is made to flow through the sample. The water is circulated twice 750 mL to check if the conductivity and pH are constant : at this time, equilibrium is thought to be attained and streaming potential as a function of various applied pressures is measured. The linearity between the streaming potential and the applied pressure is checked and the electrokinetic coupling coefficient is deduced from 2 to 3 sets of measurements (see for examples Figure 4). The measurements performed at time 22 hrs are made with the initial solution (exp.1), whereas measurements performed at time 44 hrs (exp.2) are performed using the initial solution added with CaOH_2 , although the conductivity and pH are almost the same. These measurements lead to a ζ -potential of - 29 mV and -23 mV respectively. At time 70 hrs the pH of the solution is increased up to 8.9 by adding CaOH_2 . Electrokinetic measurements are performed after waiting 1 hr and the results show a large dispersion, probably because the equilibrium is not attained. These measurements were

not taken into account. After waiting 20 hrs (time 90 hrs) the conductivity and pH of the output water are $\sigma_f = 0,0155$ S/m and $\text{pH} = 8.3$. This water is recirculated twice in the sample and the conductivity and pH are constant : the electrokinetic coupling coefficient can be therefore quantified (exp. 3 and 4). Then the pH of water is increased up to 9.5 and after waiting 27 hrs the output water is recirculated twice and the conductivity and pH are checked to be constant and the electrokinetic coupling coefficient is quantified (exp.5). All the measurements have been performed using this experimental protocol.

Error due to the surface conductivity: in eq.1 it can be seen that the ratio surface conductivity/water conductivity is small ~ 0.025 and that the value of $m(F-1)(\text{surface conductivity/water conductivity})$ is ~ 0.025 for water conductivity 0.02 S/m, so that the error due to the surface conductivity of the sample on the zeta-potential deduced from eq.1 is 2.5%. It could be assumed a higher surface conductivity when calcite is precipitated, although it is not possible to measure it because distilled water would dissolve the calcite. When assuming a surface conductivity multiplied by ten (0.001 S/m) for experiments performed at water conductivity 0.07 S/m, the correction factor would be 0.071 (instead of 0.025) so that the error due to the surface conductivity of the sample on the zeta-potential deduced from eq.1 is 7.1%. The measurements performed at time 22 hrs are made with the initial solution (exp.1) and lead to a zeta-potential of - 29 mV. The measurements performed with the initial solution on two other samples (exp. 13 and 21) lead to a zeta-potential of - 30 mV and - 31 mV respectively, giving an error of +/- 3.5%.

Captions:

Experiment	Sample	Aqueous solution properties			Sample properties		
		Temperature °C	Electrical conductivity mS / m	pH	Permeability 10^{-12} m^2	Coupling Coefficient mV / MPa	ζ - Potential mV
1	1	19.5	12.7	6.9	-	-1545 ± 1	-29
2	1	18.5	13.3	7.0	3.9 ± 0.5	-1173 ± 11	-23
3	1	17.9	15.4	8.2	-	-1136 ± 1	-25
4	1	17.1	15.4	8.4	-	-1157 ± 1	-26
5	1	14.9	16.2	9.5	-	-1043 ± 1	-24
6	1	15.7	17.2	10.1	4.0 ± 0.1	-1016 ± 15	-25
7	1	18.8	19.0	10.7	1.5 ± 0.1	-412 ± 8	-11
8	1	19.5	63.3	11.7	1.7 ± 0.4	-183 ± 22	-16
9	2	18.3	12.1	9.0	4.4 ± 0.1	-1348 ± 8	-24
10	2	18.3	17.4	10.5	4.4 ± 0.1	-1047 ± 4	-26
11	2	18.4	26.7	11.0	3.2 ± 0.1	-435 ± 4	-17
12	2	19.3	72.5	11.7	0.2 ± 0.1	81 ± 1	8
13	3	17.0	13.2	7.5	5.6 ± 0.1	-1587 ± 12	-30
14	3	16.7	14.2	7.4	5.5 ± 0.2	-1396 ± 43	-28
15	3	16.4	15.4	7.1	5.6 ± 0.1	-1263 ± 5	-28
16	3	16.4	16.9	6.6	5.5 ± 0.1	-1055 ± 3	-26
17	3	18.2	23.8	6.5	5.7 ± 0.1	-650 ± 1	-22
18	3	17.5	36.9	4.4	5.5 ± 0.1	-304 ± 16	-16
19	3	18.2	36.2	5.8	5.5 ± 0.1	-314 ± 2	-16
20	3	18.1	13.5	5.9	5.0 ± 0.1	-1078 ± 32	-21
21	3	15.4	12.8	6.5	4.8 ± 0.1	-1702 ± 1	-31

- not measured

Table 1. Description of the experiments ; temperature, electrical conductivity, and pH of the electrolyte; measured electrokinetic coupling coefficient; ζ -potential inferred from equation (1) using $F=4.8$, $\sigma_s=10^{-4}$ S/m and $m=1.3$.

Experiment	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
n°	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻³ mol/L	10 ⁻³ mol/L
1	0.624	0.023	1.128	0.384	0.007
2	0.589	0.009	1.016	0.272	0.004
3	0.694	0.147	1.185	0.352	0.006
4	0.679	0.005	0.979	0.528	0.006
5	0.709	0.004	1.001	0.544	0.007
6	0.734	0.009	0.860	0.576	0.009
7	0.709	0.006	1.016	0.592	0.010
8	0.931	0.006	0.987	0.432	0.023
9	0.514	\$	0.818	0.368	0.005
10	0.644	\$	0.894	0.960	0.010
11	0.828	\$	0.931	0.944	0.017
12	1.238	\$	0.937	1.280	0.021
13	0.524	\$	0.922	0.320	0.004
14	0.584	\$	1.058	0.304	0.004
15	0.609	\$	1.086	0.272	0.005
16	0.674	\$	1.255	0.240	0.006
17	0.938	0.005	1.932	0.256	0.010
18	1.317	0.007	2.863	0.136	0.007
19	1.352	0.007	3.032	0.160	0.008
20	0.514	0.004	1.001	0.224	0.005
21	0.519	0.007	1.142	0.192	0.003

\$ Below determination threshold

Table 2. Chemical analyses of the aqueous solutions sampled after the experiments.

Surface reaction	Log K	Adsorption plane
$>SiOH + H^+ \rightleftharpoons >SiOH_2^+$	-1.3 ⁽¹⁾	IHP
$>SiO^- + H^+ \rightleftharpoons >SiOH$	7.2 ⁽¹⁾	IHP
$>SiO^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons >SiO^- - Ca^{2+}$	-1.19 ⁽²⁾	β -plane
$>SiOH_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons >SiOH_2^+ - Cl^-$	0.55 ⁽¹⁾	β -plane

⁽¹⁾ from [Sahai and Sverjensky, 1997 b; Sverjensky and Sahai, 1996]

⁽²⁾ calculated using equations (24), (35) and (36) from [Sahai and Sverjensky, 1997 b]

Table 3. Surface complexation reaction and equilibrium constants for the quartz surface used in the triple-layer model.

Surface reaction	Log K
$>CO_3H^0 \rightleftharpoons >CO_3^- + H^+$	-4.9
$>CO_3H^0 + Ca^{2+} \rightleftharpoons >CO_3Ca^+ + H^+$	-2.8
$>CaOH_2^+ \rightleftharpoons >CaOH^0 + H^+$	-12.2
$>CaOH^0 \rightleftharpoons >CaO^- + H^+$	-17
$>CaOH^0 + CO_2 \rightleftharpoons >CaHCO_3^0$	6
$>CaOH^0 + CO_2 \rightleftharpoons >CaCO_3^- + H^+$	-2.6

Table 4. Surface complexation reaction and equilibrium constants for the calcite surface used in the triple-layer model. All the equilibrium constants are from [Van Cappellen et al., 1993]

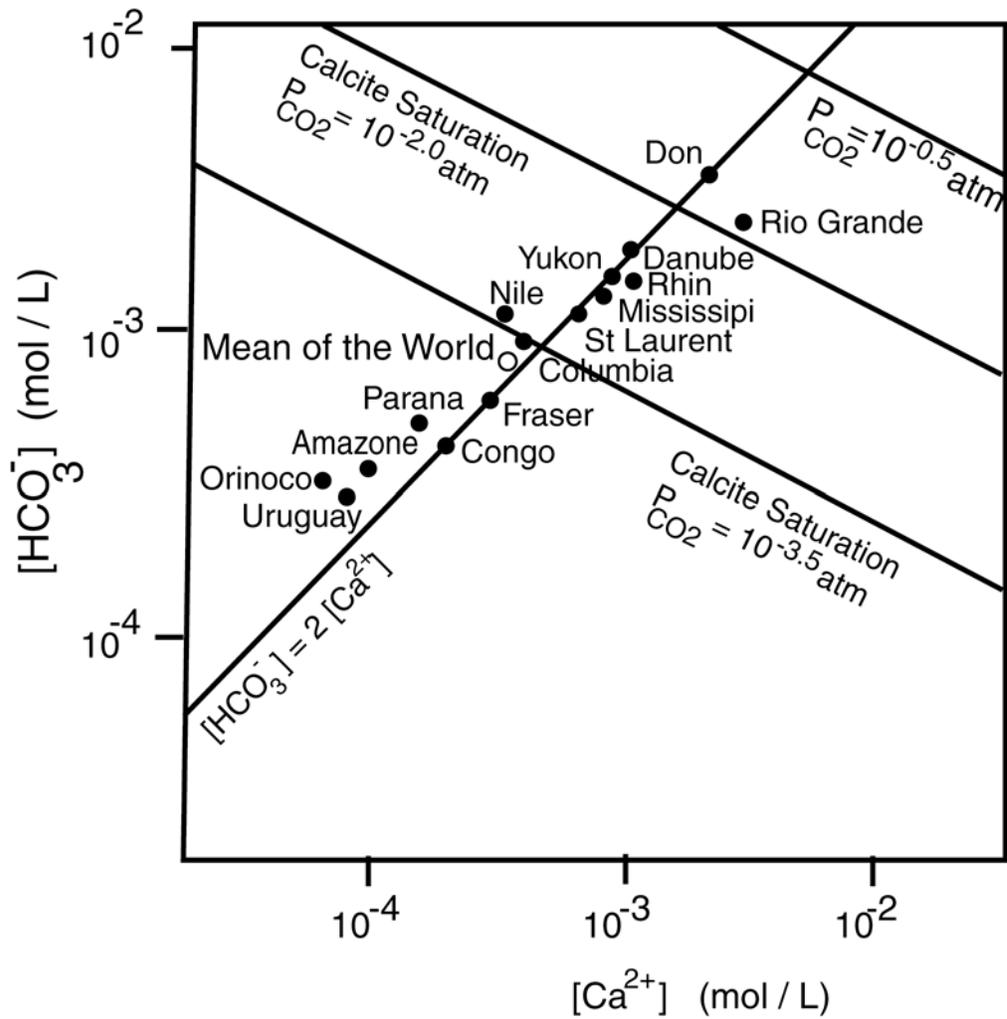


Figure 1. The concentration of HCO_3^- versus the concentration of Ca^{2+} for the main rivers of the world. The bold line shows the electroneutrality of waters buffered by calcite, for which HCO_3^- and Ca^{2+} are the main chemical species. The thin lines show calcite saturation for several CO_2 partial pressures. The waters of the main rivers fall into the bold line. (from [Sigg *et al.*, 2000]).

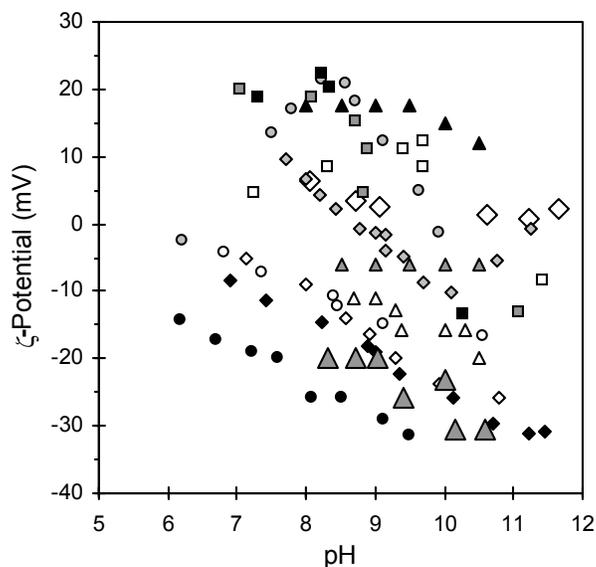


Figure 2. Variation of the ζ -potential of calcite as a function of pH. Squares show measurements of ζ -potential of Iceland Spar (empty squares after a few minutes, grey squares after one week, black squares after two months) performed by [Somasundaran and Agar, 1967]; Circles show measurements of ζ -potential performed by [Vdovic, 2001] with natural samples (empty circles: limestone, black circles: lake sediment) and with synthetic sample (grey circles). Diamonds show measurements of ζ -potential of synthetic calcite performed by [Thompson and Pownall, 1989] with various electrolytes (Black diamonds: NaCl (5×10^{-3} mol/L), Empty diamonds: NaCl (5×10^{-3} mol/L) / NaHCO₃ (10^{-3} mol/L), Big Empty diamonds CaCl₂ (5×10^{-4} mol/L), pH values adjusted by additions of HCl/NaOH; Grey diamonds: NaCl (5×10^{-3} mol/L) / NaHCO₃ (10^{-3} mol/L), pH values adjusted by additions of Ca(OH)₂. Triangles show measurements of ζ -potential performed by [Cicerone et al., 1992] with a natural sample of *Ficopomatus Enigmaticus* (Big grey triangles) and with synthetic sample for various electrolytes (KCl (10^{-3} mol/L) solutions containing different amounts of added CaCl₂ (0 mol/L, empty triangles; 10^{-3} mol/L Grey triangles; 10^{-2} mol/L Black triangles).

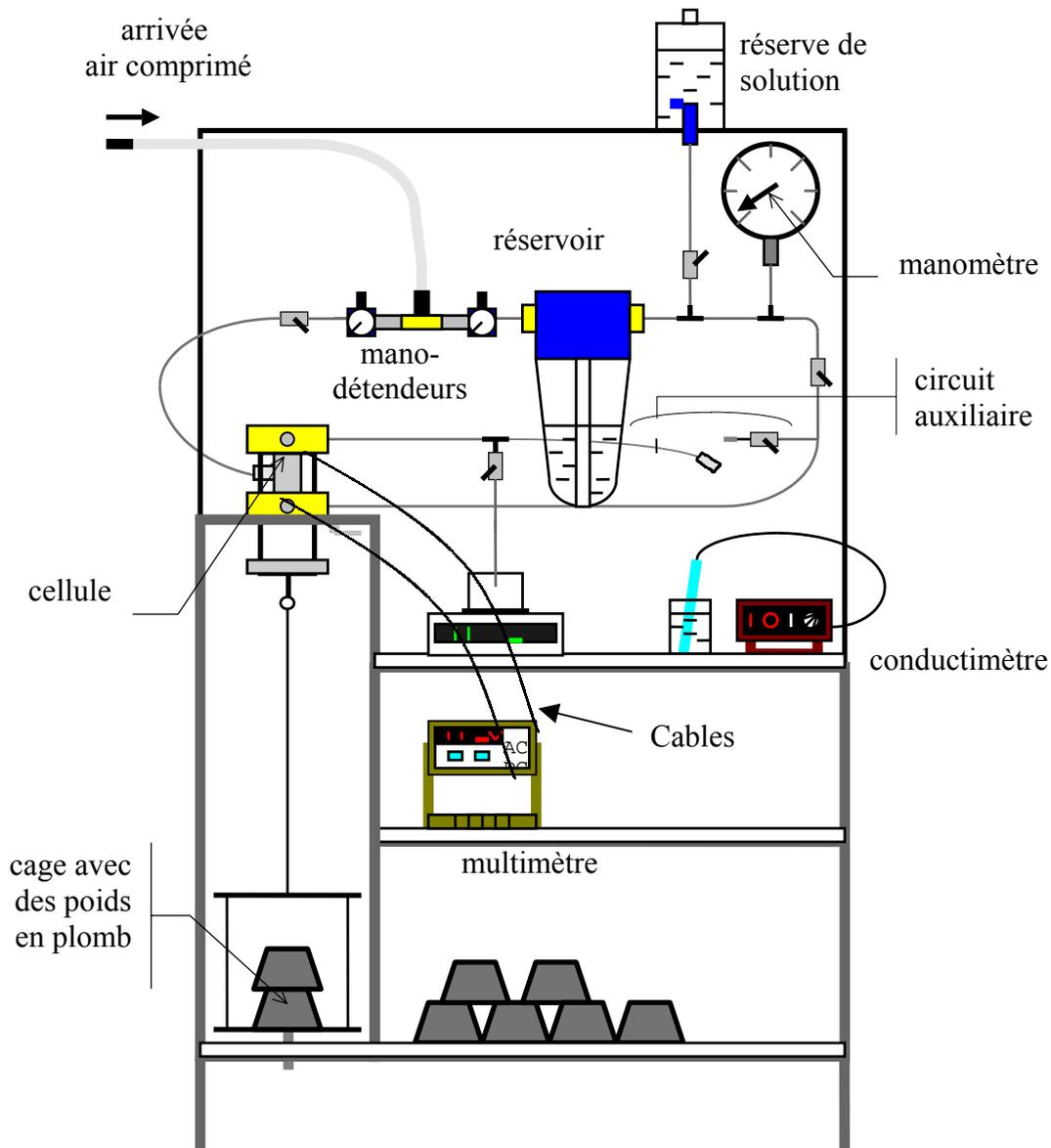


Figure 3. The water pressure is controlled by applying compressed air to a water reservoir at one end of the sample, while the other end is maintained at atmospheric pressure. The electric potential difference is measured between the ends of the sample by two silver chloride nonpolarizable electrodes. The electrodes are placed in the water circuit near the ends of the sample but not in the circulating water flow to avoid electrical noise due to water movement near the electrodes [Ahmad, 1964]. The two electrodes are connected by coaxial wires to a high-input impedance voltmeter ($>10 \text{ G}\Omega$). The input impedance of the voltmeter is several orders of magnitude greater than the resistance of the sample (e.g., it is $16 \text{ k}\Omega$ when water conductivity is 0.036 S/m), thus allowing accurate measurement of the electric potential.

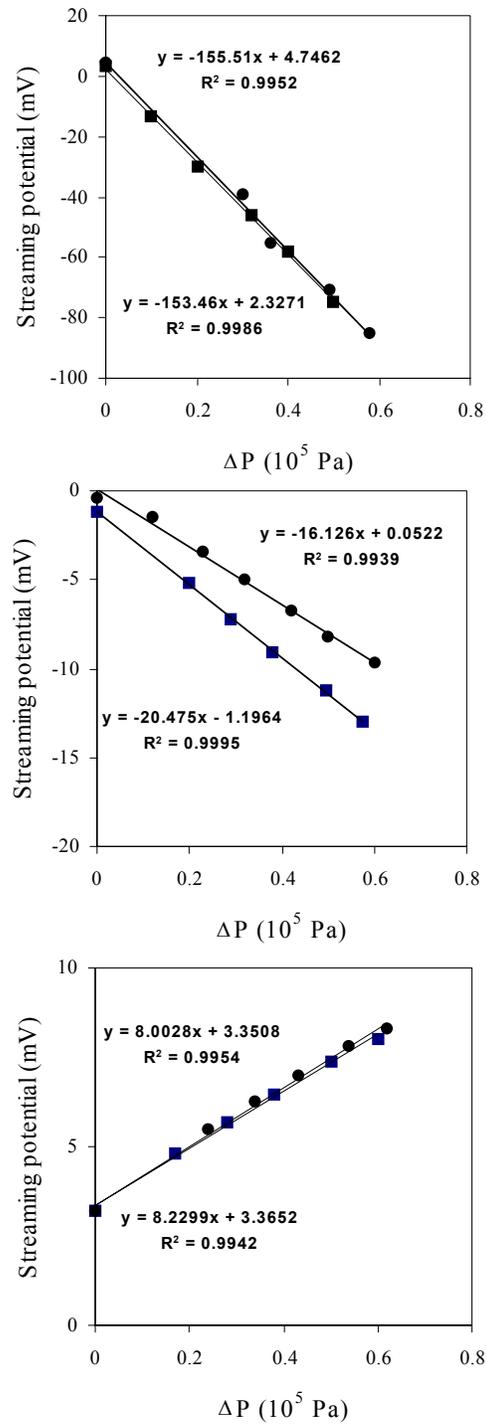


Figure 4. Streaming potential measured as a function of applied pressure during experiments 1, 8, and 12.

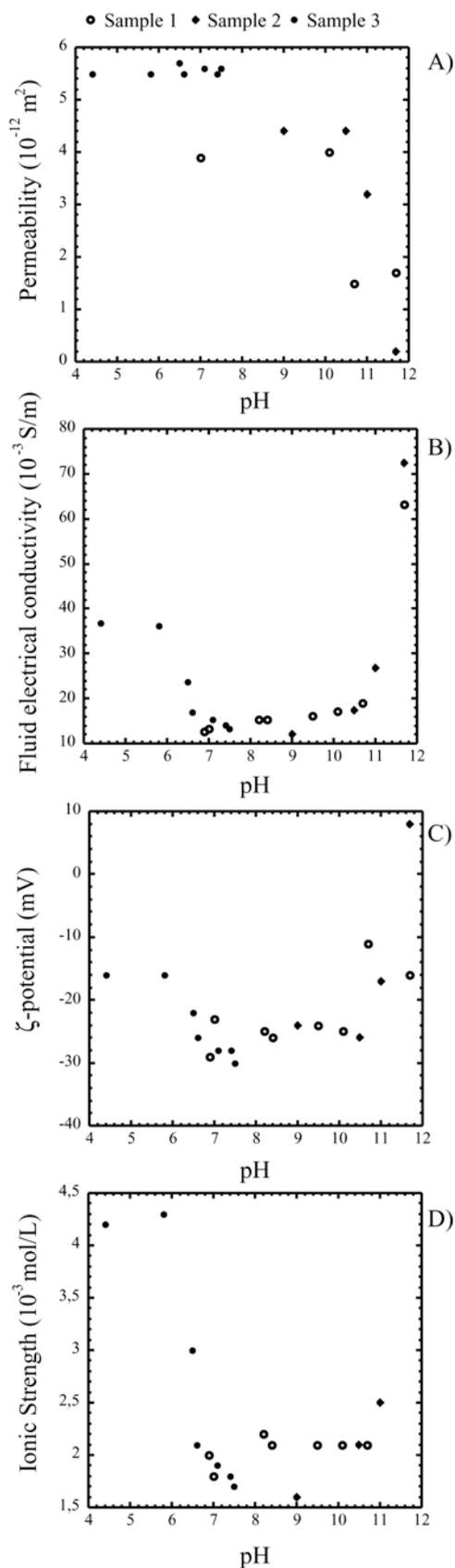


Figure 5. a: Variation of the permeability of the samples as a function of pH

b: Variation of the electrical conductivity of the aqueous solutions, after flowing through the sand, as a function of pH

c: Variation of the ζ -potential derived from equation (1) using $F=4.8$, $\sigma_s=10^{-4} \text{ S/m}$ and $m=1.3$, as a function of pH

d: Variation of the ionic strength of the aqueous solutions as a function of pH calculated using the chemical analyses and WATEQ program [Plummer *et al.*, 1976]. The ionic strength is not calculated for experiments run at pH higher than 11.

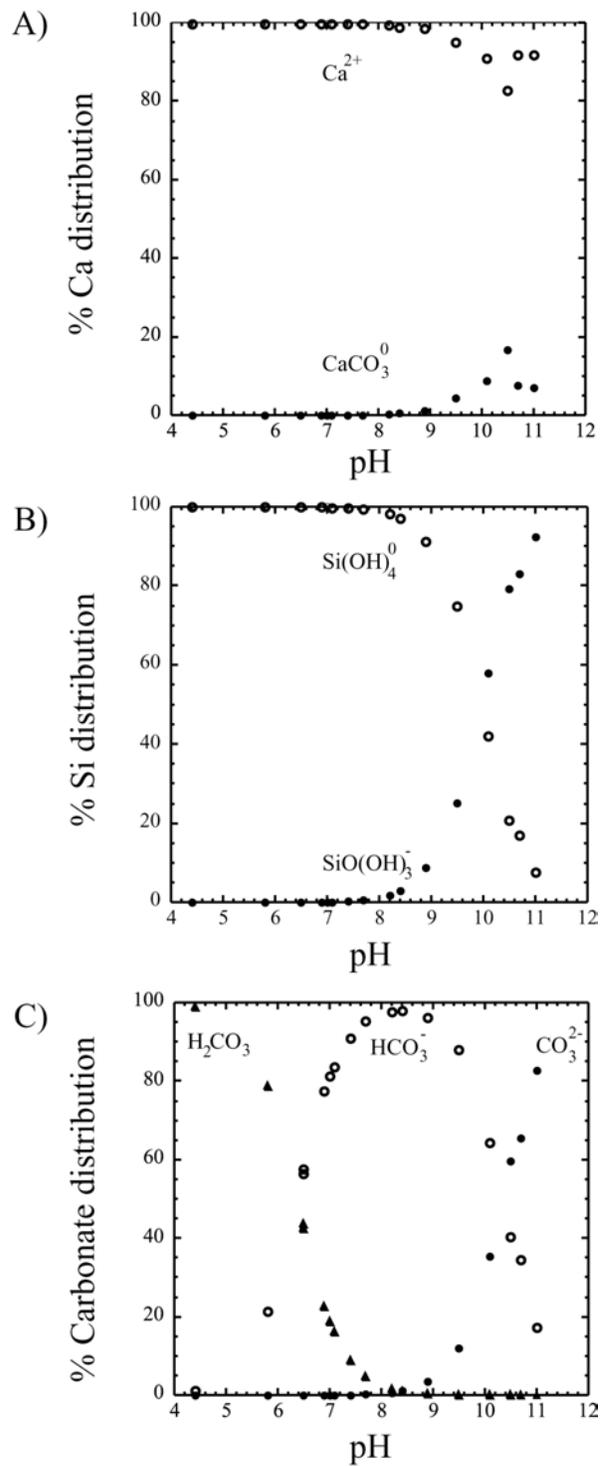


Figure 6. Aqueous speciation of Si, Ca and carbonate calculated by WATEQ program [Plummer *et al.*, 1976] using chemical analyses from present study (Table 1).

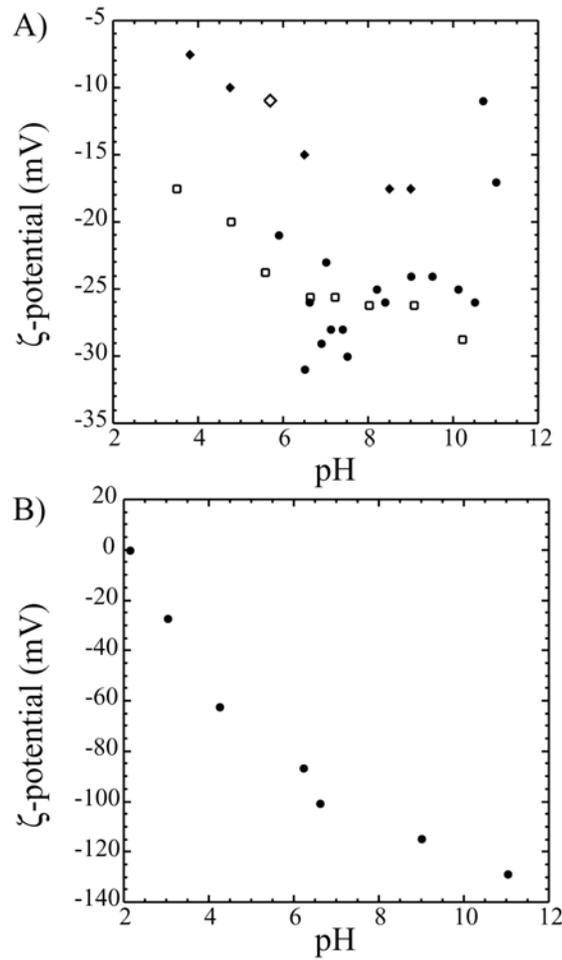


Figure 7. A) Variation of the ζ -potential as a function of pH, with ionic strength of the aqueous solution kept constant $2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$ mol/l (black points). The measurements of *Lorne et al.* [1999 a] performed with a crushed Fontainebleau sandstone are also reported. *Lorne et al.* [1999 a] inferred the ζ -potential of a crushed Fontainebleau sandstone from streaming potential measurements, for NaCl aqueous solutions with pH adjusted by adding HCl or NaOH (squares), and for KCl aqueous solutions with pH adjusted by adding HCl or KOH (black diamonds). These measurements were performed with a constant electrolyte resistivity of $100 \Omega \cdot m$ in the case of NaCl solutions (about 10^{-3} mol/l) and $25.5 \Omega \cdot m$ (about 2×10^{-2} mol/l) in the case of KCl solutions. These authors (op. cit.) also carried out measurements using $CaCl_2$ solution, and we report the inferred ζ -potential of -11 mV at pH= 5.7 for a fluid conductivity 13.5 mS/m (Empty diamond). B) ζ -potential measurements carried out by *Ishido and Mizutani* [1981] with Ishikawa quartz using aqueous solutions of KNO_3 (10^{-3} mol/L), with the temperature set at $45^\circ C$.

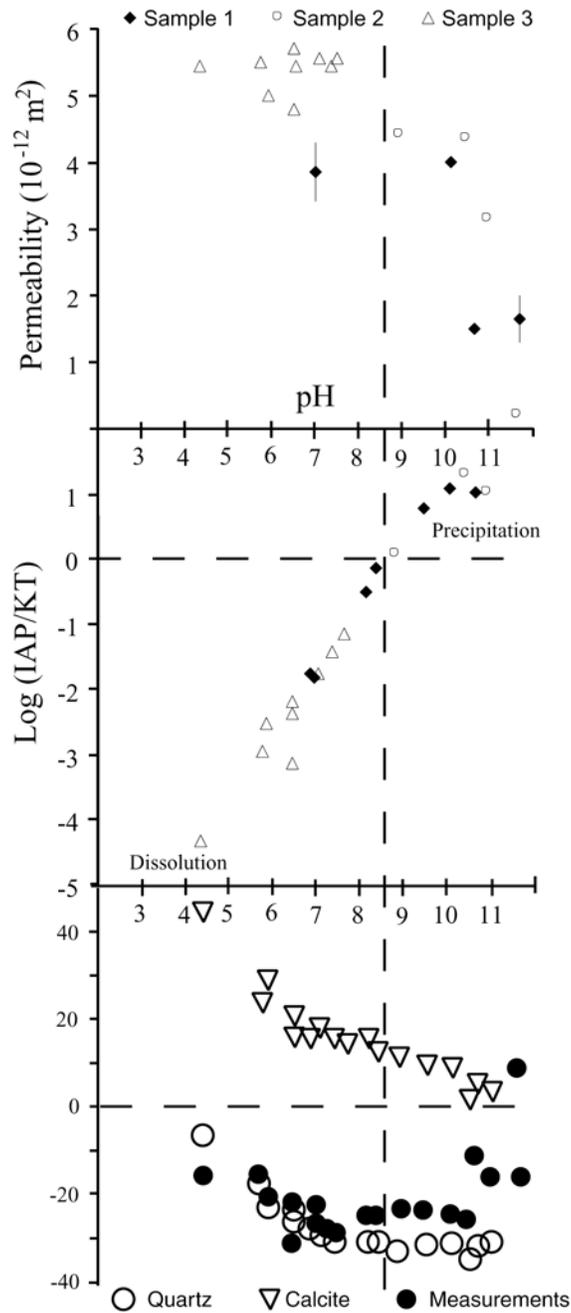


Figure 8. Saturation indices of calcite as a function of pH, associated with the variation in sample permeability. TLM calculations of ζ -potentials for a quartz surface and a calcite surface compared to ζ -potentials measurements (deduced from equation (1)). TLM calculations are performed with $C_1=1.4 \text{ F/m}$, and $C_2=0.2 \text{ F/m}$. The surface complexation reactions taken into account are grouped together in Table 3 for the quartz surface and Table 4 for the calcite surface.

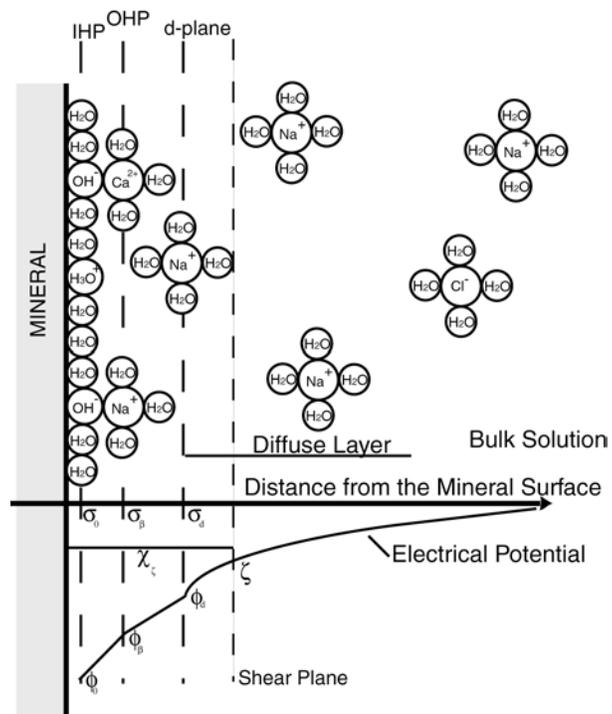


Figure A1. Schematic view of the mineral-water interface for oxide minerals, showing location of IHP and OHP, and the potential decay away from the surface (after Davis et al., 1978)

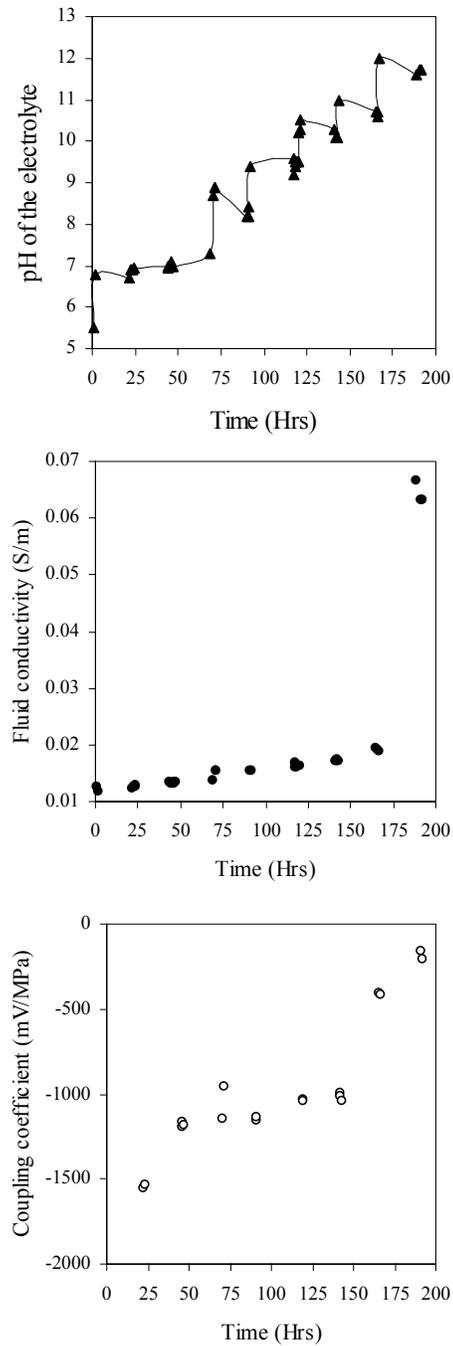


Figure A2. Measurements of electrokinetic coupling, pH, and fluid conductivity as a function of time.

7. References

- Ahrland, S., I. Grenthe, and B. Noren, The ion exchange properties of the silica gel I, *Acta Chemica Scandinavica*, 14, 1059-1076, 1960.
- Archie, G.E., The electrical resistivity Log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Transactions AIME*, 146, 54-62, 1942.
- Aubert, M., and G. Kieffer, Evolution d'une intrusion magmatique dans le flanc sud de l'Etna entre juin 1982 et juin 1983, Résultats de potentiel spontané (PS) et essai d'interprétation de l'éruption de 1983., *C. R. Académie des Sciences., Ser. II*, 298, 379-382, 1984.
- Ball, J.W., and D.K. Nordstrom, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, U.S. Geological Survey, 1991.
- Bussian, A.E., Electrical conductance in a porous medium, *Geophysics*, 48 (9), 1258-1268, 1983.
- Cicerone, D.S., A.E. Regazzoni, and M.A. Blesa, Electrokinetic Properties of the Calcite/Water Interface in the presence of magnesium and organic matter, *Journal of Colloid and Interface Science*, 154 (2), 423-433, 1992.
- Corwin, F.R., and D.B. Hoover, The self-potential method in geothermal exploration, *Geophysics*, 44 (2), 226-245, 1979.
- Davis, J.A., R.O. James, and J. Leckie, Surface ionization and complexation at the Oxide/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 480-499, 1978.
- Davis, J.A., and D.B. Kent, Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
- Deutsch, W.J., E.A. Jenne, and K.M. Krupka, Solubility equilibria in basalt aquifers: the Columbia Plateau, eastern Washington, U.S.A., *Chemical Geology*, 36, 15-34, 1982.
- Douglas, H.W., and R.A. Walker, the electrokinetic behaviour of Iceland Spar against aqueous electrolyte solutions, *Transaction of the Faraday Society*, 46, 559-568, 1950.
- Dugger, D.L., J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W.W. Cummings, and R.W. Maatman, The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (4), 757-760, 1964.
- Erchul, R.A., and D.W. Slifer, the use of spontaneous potential in the detection of groundwater flow patterns and flow rate in karst areas, in *Karst Hydrology: Engineering and Environmental Applications*, edited by B.F. Beck, and W.L. Wilson, pp. 217-227, 1987.
- Foxall, T., G.C. Peterson, H.M. Rendall, and A.L. Smith, Charge determination at Calcium Salt/Aqueous Solution Interface, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1*, 175, 1034-1039, 1979.
- Fuller, C.C., and J.A. Davis, Process and kinetic of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1491-1502, 1987.
- Grahame, D.C., The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chemical review*, 41, 441-501, 1947.
- Henley, R.W., and A.J. Ellis, Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review, *Earth Science Reviews*, 19, 1-50, 1983.
- Ishido, T., T. Kikuchi, N. Matsushima, Y. Yano, S. Nakao, M. Sugihara, T. Toshi, S. Takakura, and Y. Ogawa, Repeated self-potential of Izu-Oshima volcano, Japan, *Journal Geomag. Geoelectr.*, 49, 1267-1278, 1997.
- Ishido, T., and H. Mizutani, Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics, *Journal of Geophysical Research*, 86, 1763-1775, 1981.
- Jouniaux, L., M.L. Bernard, M. Zamora, and J.P. Pozzi, Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée, *Journal of Geophysical Research*, 105 (B4), 8391-8401, 2000.
- Jouniaux, L., and J.-P. Pozzi, Streaming potential and permeability on saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 100, 10197-10209, 1995 a.
- Keller, G.V., L. Trowbridge Grose, J.C. Murray, and C. Skokan, Results of an experimental drill hole at the summit of Kilauea volcano, Hawaii, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 5, 345-385, 1979.
- Langmuir, D., The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1023-1045, 1971.
- Lénat, J.F., D. Fitterman, and D.B. Jackson, Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion), *Bulletin of volcanology*, 62 (2), 75-89, 2000.
- Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *Journal of Geophysical Research*, 104, 17857-17877, 1999 a.
- Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rock samples during deformation, *Journal of Geophysical Research*, 104, 17879-17896, 1999 b.
- Malmberg, C.G., and A.A. Maryott, Dielectric constant of water from 0° to 100°C, *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, 56 (1), 2641, 1956.
- Michel, S., and J. Zlotnicki, Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island): correlation with faulting, fluid circulation and eruption, *Journal of Geophysical Research*, 103 (B8), 17845-17857, 1998.
- Mishra, S.K., The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment, *Int. J. Mineral Processing*, 5, 69-83, 1978.
- Morgan, F.D., E.R. Williams, and T.R. Madden, Streaming potential properties of westerly granite with applications, *Journal of Geophysical Research*, 94, 12449-12461, 1989.
- Parks, G.A., Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: an introduction, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
- Pengra, D.B., S. Xi Li, and P. Wong, Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B12), 29485-29508, 1999.
- Plummer, N.L., B.F. Jones, and A.H. Truesdell, WateQF - A Fortran IV version of WateQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, pp. 61, U.S. Geological Survey, 1976.
- Pride, S., and F.D. Morgan, Electrokinetic dissipation induced by seismic waves, *Geophysics*, 56 (7), 914-925, 1991.
- Revil, A., and P.W.J. Glover, Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones and clays, *Geophysical Research Letters*, 25, 691-694, 1998.
- Revil, A., P.A. Pezard, and P.W.J. Glover, Streaming potential in porous media 1- Theory of the zeta potential, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20021-20031, 1999 a.
- Revil, A., H. Schwaeger, I.L.M. Cathles, and P.D. Manhardt, Streaming potential in porous media 2- Theory and application to geothermal systems, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20033-20048, 1999 b.
- Robert, C., Hydrothermal alteration processes of the tertiary lavas of Northern Ireland, *Mineralogical magazine*, 65 (4), 543-554, 2001.
- Robert, C., and B. Goffé, Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: field observation and experimental study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3597-3612, 1993.
- Robert, C., B. Goffé, and P. Saliot, Zeolitisation of a basaltic flow in a continental environment: an example of mass transfer under thermal control, *Bulletin de minéralogie*, 111, 207-223, 1988.

ANNEXE A

- Sahai, N., and D.A. Sverjensky, Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826, 1997 a.
- Sahai, N., and D.A. Sverjensky, Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2827-2848, 1997 b.
- Schindler, P.W., B. Fürst, R. Dick, and P.U. Wolf, Ligand properties of surface silanol groups I, *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, 469-475, 1976.
- Siffert, B., and P. Fimbel, Parameters affecting the sign and the magnitude of the electrokinetic potential of Calcite, *Colloids and Surfaces*, 11, 377-389, 1984.
- Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques*, Dunod, 2000.
- Smallwood, P.V., Some aspects of the surface chemistry of calcite and aragonite; Part I : An Electrokinetic Study, *Colloid and Polymer Sciences*, 256, 881-886, 1977.
- Somasundaran, P., and G.E. Agar, The zero point of charge of calcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 433-440, 1967.
- Somasundaran, P., and R.D. Kulkarni, A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it., *Journal of Colloid and Interface Science*, 45 (3), 591-600, 1973.
- Sposito, G., Molecular models of ion adsorption on mineral surfaces, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
- Stipp, S.L., and M.F. Hochella, Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1723-1736, 1991.
- Stoffers, P., and R. Botz, Formation of hydrothermal carbonate in Lake Tanganyika, East-Central Africa, *Chemical Geology*, 115, 117-122, 1994.
- Sverjensky, D.A., Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (21), 3643-3655, 2001.
- Sverjensky, D.A., and N. Sahai, Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797, 1996.
- Thompson, A.B., P CO₂ in low grade metamorphism; Zeolite, carbonate, clay mineral, Prehnite relation in system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O, *Contributions to mineralogy and petrology*, 33, 145-161, 1971.
- Thompson, D.W., and P.G. Pownall, Surface electrical properties of calcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 131, 74-82, 1989.
- Van Cappellen, P., L. Charlet, W. Stumm, and P. Wersin, A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3505-3518, 1993.
- Vdovic, N., electrokinetic behaviour of calcite - the relationship with other calcite properties, *Chemical Geology*, 177, 241-248, 2001.
- Waxman, M.H., and L.J.M. Smits, Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Transactions AIME*, 243, 107-122, 1968.
- Westercamp, D., Distribution and volcano-structural control of zeolites and other amygdaloid minerals in the island of Martinique, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 11, 353-365, 1981.
- Zablocki, C.J., Mapping thermal anomalies on an active volcano by the self-potential method, Kilauea, Hawaii, in *Second U.N. Symposium on the development and use of geothermal resources*, pp. 1299-1309, San Francisco, 1976.
- Zablocki, C.J., Streaming Potentials resulting from the descent of meteoric water - a possible mechanism for Kilauean self potential anomalies, *Geothermal Resources Council Transactions*, 2, 747-748, 1978.
- Zachara, M.J., C.E. Cowan, and C.T. Resch, Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1549-1562, 1991.
- Zachara, M.J., C.E. Cowan, and C.T. Resch, Metal Cation/Anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentration in groundwater, in *Metals in Groundwater*, edited by H.E. Allen, E.M. Perdue, and D.S. Brown, Lewis Publishers, 1993.
- Zlotnicki, J., G. Boudon, J.P. Viodé, J.F. Delarue, A. Mille, and F. Bruère, Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84, 73-81, 1998.
- Zlotnicki, J., M. Feuillard, and G. Hammouya, Water circulation on La Soufrière volcano inferred by self-potential surveys (Guadeloupe, Lesser Antilles). Renew of volcanic activity?, *Journal of Geomagn. and Geoelectr.*, 46, 797-813, 1994.

BIBLIOGRAPHIE

9. Bibliographie

1. Adamson, A.W., *Physical Chemistry of surfaces*, Wiley Interscience, New York, 1990.
2. Ahrland, S., I. Grenthe, and B. Noren, The ion exchange properties of the silica gel I, *Acta Chemica Scandinavia*, 14, 1059-1076, 1960.
3. Aiuppa, A., P. Allard, W. D'Allessandro, A. Michel, F. Parello, M. Treuil, and M. Valenza, Mobility and fluxes of major, minor, and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt Etna volcano (Sicily), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (11), 1827-1841, 2000.
4. Amrhein, C., and D.L. Suarez, The use of surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2785-2793, 1988.
5. Anderson, L.A., and G. Johnson, Application of the self potential method to geothermal exploration in Long Valley, California, *Journal of Geophysical Research*, 81 (8), 1527-1532, 1976.
6. Antraygues, P., and M. Aubert, Self potential generated by two phase flow in a porous medium: experimental study and volcanological application, *Journal of Geophysical Research*, 98 (B12), 22273-22281, 1993.
7. Archie, G.E., The electrical resistivity Log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Transactions AIME*, 146, 54-62, 1942.
8. Aubert, M., P. Antraygues, and E. Soler, Interprétation des mesures de polarisation spontanées (PS) en hydrogéologie des terrains volcaniques. Hypothèse sur l'existence d'écoulements préférentiels sur le flanc sud du Piton de la Fournaise (île de la Réunion), *Bulletin de la Société Géologique de France*, 164 (1), 17-25, 1993.
9. Aubert, M., and G. Kieffer, Circulation souterraine dans les structures volcaniques du versant sud de l'Etna. Résultats des mesures de potentiel spontané (P.S.). *C. R. Académie des Sciences., Ser. II*, 296, 1003-1006, 1983.
10. Aubert, M., and G. Kieffer, Evolution d'une intrusion magmatique dans le flanc sud de l'Etna entre juin 1982 et juin 1983, Résultats de potentiel spontané (PS) et essai d'interprétation de l'éruption de 1983,, *C. R. Académie des Sciences., Ser. II*, 298, 379-382, 1984.
11. Ball, J.W., and D.K. Nordstrom, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, U.S. Geological Survey, 1991.
12. Beamish, D., Characteristics of near- surface electrokinetic coupling, *Geophys. J. Int.*, 132, 231-242, 1999.
13. Berger, G., E. Cadore, J. Schott, and M. Dove, Dissolution rate in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 541-551, 1994.
14. Bernard, M.L., Etude expérimentale des propriétés physiques des roches pyroclastiques de la Montagne Pelée, Université Paris 7, Paris, 1999.
15. Bernard, P., Plausibility of long distance electrotelluric precursors to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 97 (b12), 17531-17546, 1992.
16. Blum, A.E., and A.C. Lasaga, The role of surface speciation in the dissolution of albite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2193-2201, 1991.
17. Bockris, J.O.M., E. Gileadi, and K. Müller, Dielectric relaxation in the electric double layer, *The Journal Of Chemical Physics*, 44, 1445-1456, 1966.
18. Briggs, D.K., *J. Phys. Chem.*, 32, 641, 1928.
19. Brown, G.E., G.A. Parks, and P.A. O' Day, Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives, in *Mineral Surfaces*, edited by D.J. Vaughan, and R.A.D. Patrick, Chapman & Hall, London, 1995.
20. Brown, S., Transport fluid and electric current through a single fracture, *Journal of Geophysical Research*, 97 (B7), 9429-9438, 1989.
21. Browne, P.R.L., Hydrothermal alteration in active geothermal fields, *Ann. Rev. Earth Planet Sci*, 6, 229-250, 1978.
22. Bussian, A.E., Electrical conductance in a porous medium, *Geophysics*, 48 (9), 1258-1268, 1983.
23. Butler, D.B., and R. Knight, The effect of steam quality on the electrical behavior of steam-flooded sands: a laboratory study, *Geophysics*, 60, 998-1006, 1995.
24. Büttner, R., B. Zimanowski, and H. Röder, Short time electrical effects during volcanic eruption Experiments and fiel measurements, *Journal of Geophysical Research*, 105 (B2), 2819-2827, 2000.
25. Casey, W.H., H.R. Westrich, J.F. Banfield, G. Ferruzzi, and G.W. Arnold, Leaching and reconstruction at the surface of dissolving chain-silicate minerals, *Nature*, 366, 253-256, 1993.
26. Chan, D., J.W. Perram, L.R. White, and T.W. Healy, Regulation of surface potential at amphoteric surfaces during particule-particule interaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, 1046-1057, 1975.

27. Charlet, L., and G. Sposito, Monovalent ion adsorption by an oxisol, *Soil Science Society of America Journal*, 51, 1155-1160, 1987.
28. Cicerone, D.S., A.E. Regazzoni, and M.A. Blesa, Electrokinetic Properties of the Calcite/Water Interface in the presence of magnesium and organic matter, *Journal of Colloid and Interface Science*, 154 (2), 423-433, 1992.
29. Corwin, F.R., and D.B. Hoover, The self-potential method in geothermal exploration, *Geophysics*, 44 (2), 226-245, 1979.
30. Corwin, F.R., and H.F. Morrison, Self-potential preceding earthquakes in central California, *Geophysical Research Letters*, 4 (4), 171-174, 1977.
31. Coudray, J., P. Mairine, E. Nicolini, and J.M. Clerc, Approche hydrogéologique, in *Le volcanisme de la Réunion, Monographie*, edited by J.F. Lénat, pp. 307-356, C.N.R.S, Clermont-Ferrand, 1990.
32. Cowan, C.E., M.J. Zachara, and C.T. Resch, Solution ion effects on the surface exchange of selenite on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2223-2234, 1990.
33. David, C., La perméabilité et la conductivité électrique des roches dans la croûte: expériences en laboratoire et modèles théoriques., Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1991.
34. Davis, J.A., J.A. Coston, D.B. Kent, and C.C. Fuller, Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages, *Environmental Sciences Technology*, 32, 2820-2828, 1998.
35. Davis, J.A., R.O. James, and J. Leckie, Surface ionization and complexation at the Oxide/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 63, 480-499, 1978.
36. Davis, J.A., and D.B. Kent, Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
37. Deutsch, W.J., E.A. Jenne, and K.M. Krupka, Solubility equilibria in basalt aquifers: the Columbia Plateau, eastern Washington, U.S.A., *Chemical Geology*, 36, 15-34, 1982.
38. Dezelic, N., H. Bilinski, and R.H.H. Wolf, Precipitation and hydrolysis of metallic ions - IV Studies on the solubility of aluminium hydroxides in aqueous solution, *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 33, 791-798, 1971.
39. Douglas, H.W., and R.A. Walker, the electrokinetic behaviour of Iceland Spar against aqueous electrolyte solutions, *Transaction of the Faraday Society*, 46, 559-568, 1950.
40. Dove, P.M., and J.D. Rimstidt, Silica-water interactions, in *The Silica Polymorphs*, edited by P.J. Heany, C.T. Prewitt, and G.V. Gibbs, pp. 210-260, Mineralogical Society of America, 1994.
41. Dugger, D.L., J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W.W. Cummings, and R.W. Maatman, The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel, *The Journal of Physical Chemistry*, 68 (4), 757-760, 1964.
42. Dukhin, S.S., and B.V. Derjaguin, Electrokinetic Phenomena, in *Surface and Colloid Science*, edited by E. Matijevic, John Wiley, New York, 1974.
43. Erchul, R.A., and D.W. Slifer, the use of spontaneous potential in the detection of groundwater flow patterns and flow rate in karst areas, in *Karst Hydrology: Engineering and Environmental Applications*, edited by B.F. Beck, and W.L. Wilson, pp. 217-227, 1987.
44. Fenoglio, M.A., Johnston, Malcolm J. S., Byerlee, Jim D, Magnetic and electric fields associated with changes in high pore pressure in fault zones; application to the Loma Prieta ULF emissions, *J Journal of Geophysical Research*, 100, 12,951-12,958, 1995.
45. Finizola, A., D. Ramos, and O. Macedo, Self potential studies of hydrothermal systems structure on Misti and Ubinas volcanoes south Peru, in *XXIII General Assembly EGS*, pp. C194, Nice, 1998.
46. Finizola, A., F. Sortino, J.F. Lénat, and M. Valenza, Fluid circulation at Stromboli volcano from self-potential and CO₂ surveys, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 116, 1-18, 2002.
47. Fontaine, F., M. Rabinowicz, J. Boulègue, and L. Jouniaux, Constraints on hydrothermal processes on basaltic edifices: inferences on the conditions leading to hydrovolcano eruptions at Piton de la Fournaise, Réunion Island, Indian Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 62 (14), 1-14, 2002.
48. Foxall, T., G.C. Peterson, H.M. Rendall, and A.L. Smith, Charge determination at Calcium Salt/Aqueous Solution Interface, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I*, 175, 1034-1039, 1979.
49. Fripiat, J.J., A. Jelli, and J. André, Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gel, *Journal of Colloid and Interface Science*, 89 (2), 378-400, 1982.
50. Frolov, A.D., and M.K. Seguin, Caractéristiques de la cinétique de la congélation de sols salins, *Permafrost and Periglacial Processes*, 4, 311-325, 1993.
51. Fuerstenau, D.W., Pradip, and R. Herrera-Urbina, The surface chemistry of bastnaesite,

BIBLIOGRAPHIE

- barite and calcite in aqueous carbonate solution, *Colloids and Surfaces*, 68, 95-102, 1992.
52. Fuller, C.C., and J.A. Davis, Process and kinetic of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1491-1502, 1987.
53. Garambois, S., and M. Dietrich, Seismoelectric wave conversions in porous media: Field measurements and transfert function analysis, *Geophysics*, 66 (5), 1417-1430, 2001.
54. Gibert, D., and M. Pessel, Identification of sources of potential fields with the continuous wavelet transform: application to self-potential profiles, *Geophysical Research Letters*, 28 (9), 1863-1866, 2001.
55. Glover, P.W.J., J.B. Gomez, P.G. Meredith, K. Hayashi, P.R. Sammonds, and S.A.F. Murrell, Damage of saturated rocks undergoing triaxial deformation using complex electrical conductivity measurements: experimental results, *Physics and chemistry of the earth*, 22 (1-2), 57-61, 1997.
56. Glover, P.W.J., P.G. Meredith, P.R. Sammonds, and S.A.F. Murrell, Ionic surface electrical conductivity in sandstone, *Journal of Geophysical Research*, 99 (11), 21635-21650, 1994.
57. Gout, R., E.H. Oelkers, J. Schott, and A. Zwick, The surface chemistry and structure of acid-leached albite: new insights on the dissolution mechanism of alkali feldspars, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 3013-3018, 1997.
58. Graciaa, A., G. Morel, P. Saulnier, J. Lachaise, and R.S. Schechter, The zeta-potential of gas bubbles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 172, 131-136, 1995.
59. Grahame, D.C., The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chemical review*, 41, 441-501, 1947.
60. Hayes, K.F., and J. Leckie, Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 115 (2), 564-572, 1987.
61. Henley, R.W., The Geothermal Framework of epithermal deposits, in *Geology and geochemistry of epithermal systems*, edited by B.R. Berger, and P.M. Bethke, pp. 298, Society of Economic Geologists, 1985.
62. Henley, R.W., and A.J. Ellis, Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review, *Earth Science Reviews*, 19, 1-50, 1983.
63. Hiemstra, T., and W.H. Van Riemsdijk, Multiple activated complex dissolution of metal (hydr)oxides: A thermodynamic approach applied to quartz, *Journal of Colloid and Interface Science*, 136 (1), 132-150, 1990.
64. Ishido, T., and J. W. Pritchett, Numerical simulation of electrokinetic potentials associated with subsurface fluid flow, *J. Geophysical Research*, 104, 15247-15259, 1999.
65. Ishido, T., T. Kikuchi, N. Matsushima, Y. Yano, S. Nakao, M. Sugihara, T. Tosha, S. Takakura, and Y. Ogawa, Repeated self-potential of Izu-Oshima volcano, Japan, *Journal Geomag. Geoelectr.*, 49, 1267-1278, 1997.
66. Ishido, T., and H. Mizutani, Experimental and theoretical basis of electrokinetic phenomena in rock-water systems and its applications to geophysics, *Journal of Geophysical Research*, 86, 1763-1775, 1981.
67. Jackson, D.B., and J. Kauhikaua, Regional self-potential anomalies at Kilauea volcano, *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 1350, 947-959, 1987.
68. James, R.O., and T.W. Healy, Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 40 (1), 65-81, 1972.
69. Jiang, Y.G., F.K. Shan, H.M. Jin, L.W. Zhou, and P. Sheng, A method for measuring electrokinetic coefficients of porous media and its potential application in hydrocarbon exploration, *Geophysical Research Letters*, 25, 1581-1584, 1998.
70. Johnson, D.L., J. Koplik, and L.M. Schwartz, New pore-size parameter characterizing transport in porous media, *Physical Review Letter*, 57, 2564-2567, 1986.
71. Jouniaux, L., M.L. Bernard, M. Zamora, and J.P. Pozzi, Streaming potential in volcanic rocks from Mount Pelée, *Journal of Geophysical Research*, 105 (B4), 8391-8401, 2000.
72. Jouniaux, L., S. Lallemand, and J.-P. Pozzi, Changes in the permeability, streaming potential and resistivity of a claystone from the Nankai prism under stress, *Geophysical Research Letters*, 21, 149-152, 1994.
73. Jouniaux, L., and J.-P. Pozzi, Streaming potential and permeability on saturated sandstones under triaxial stress : consequences for electrotelluric anomalies prior to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 100, 10197-10209, 1995 a.
74. Jouniaux, L., and J.-P. Pozzi, Permeability dependence of streaming potential in rocks for various fluid conductivities, *Geophysical Research Letters*, 22, 485-488, 1995 b.
75. Jouniaux, L., and J.-P. Pozzi, Anomalous 0.1-0.5 Hz streaming potential measurements under geochemical changes: Consequences for electrotelluric precursors to earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 102, 15335-15343, 1997.
76. Keller, G.V., L. Trowbridge Grose, J.C. Murray, and C. Skokan, Results of an experimental drill hole at the summit of Kilauea

BIBLIOGRAPHIE

- volcano, Hawaii, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 5, 345-385, 1979.
77. Kinniburgh, D.G., J.K. Syers, and M.L. Jackson, Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium, *Soil Science Society of America Journal*, 39, 464-470, 1975.
78. Kinniburgh, D.G., J.K. Syers, and M.L. Jackson, Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxides gels of iron and aluminium, *Soil Science Society of America Journal*, 40, 796-799, 1976.
79. Knight, R., and J. Dvorkin, Seismic and electrical properties of sandstones at low saturation, *Journal of Geophysical Research*, 97 (B12), 17425-17432, 1992.
80. Knight, R., and A. Nur, The dielectric constant of sandstones 60kHz to 4 MHz, *Geophysics*, 52 (5), 644-654, 1987.
81. Kosmulski, M., Adsorption of trivalent cations on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 195, 395-403, 1997.
82. Kurosaki, S., The dielectric behavior of sorbed water on silica gel, *Journal of physical chemistry*, 58, 320-324, 1954.
83. Langmuir, D., The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 1023-1045, 1971.
84. Lénat, J.F., D. Fitterman, and D.B. Jackson, Geoelectrical structure of the central zone of the Piton de la Fournaise volcano (Réunion), *Bulletin of volcanology*, 62 (2), 75-89, 2000.
85. Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 1. Properties of the electrical double layer from crushed rock samples, *Journal of Geophysical Research*, 104, 17857-17877, 1999 a.
86. Lorne, B., F. Perrier, and J.-P. Avouac, Streaming potential measurements: 2. Relationship between electrical and hydraulic flow patterns from rock samples during deformation, *Journal of Geophysical Research*, 104, 17879-17896, 1999 b.
87. Lowell, R.P., Modeling Continental and submarine Hydrothermal Systems, *reviews of Geophysics*, 29 (3), 457-476, 1991.
88. Malengreau, B., J.F. Lénat, and A. Bonneville, Cartographie and temporal observation of self-potential (SP) anomalies at Piton de la Fournaise, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 165, 221-232, 1994.
89. Malmberg, C.G., and A.A. Maryott, Dielectric constant of water from 0° to 100°C, *Journal of Research of the National Bureau of Standard*, 56 (1), 2641, 1956.
90. Massenet, F., and V.N. Pham, Experimental and theoretical basis of self-potential phenomena in volcanic areas with reference to results obtained on Mount Etna, *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 415-429, 1985.
91. May, H.M., P.A. Helmke, and M.L. Jackson, Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminium ions in aqueous solution at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 861-868, 1979.
92. McCafferty, E., V. Pravdic, and A.C. Zettlemoyer, Dielectric behavior of adsorbed water films on the α -Fe₂O₃ surface, *Transactions of the Faraday Society*, 66, 1720-1731, 1969.
93. Michel, S., and J. Zlotnicki, Self-potential and magnetic surveying of La Fournaise volcano (Réunion Island): correlation with faulting, fluid circulation and eruption, *Journal of Geophysical Research*, 103 (B8), 17845-17857, 1998.
94. Mishra, S.K., The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment, *Int. J. Mineral Processing*, 5, 69-83, 1978.
95. Mizutani, H., T. Ishido, Y. Yokokura, and S. Ohnishi, Electrokinetic phenomena associated with earthquakes, *Geophysical Research Letters*, 3 (7), 365-368, 1976.
96. Morgan, F.D., E.R. Williams, and T.R. Madden, Streaming potential properties of westerly granite with applications, *Journal of Geophysical Research*, 94, 12449-12461, 1989.
97. Nagy, K.L., and A.C. Lasaga, Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3093-3111, 1992.
98. Nair, N.K., and J.M. Thorp, Dielectric behavior of water sorbed on silica gels Part 1 and Part 2, *Transaction of the Faraday Society*, 962-989, 1965.
99. Nesbitt, H.W., and W.N. Skinner, Early development of Al, Ca, and Na compositional gradients in labradorite leached in pH 2 HCl solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (5), 715-727, 2001.
100. Nicolini, E., P. Olive, J. Coudray, and C. Jusserand, Circulation des eaux dans le massif du Piton de la Fournaise (Ile de La Réunion), et leur contamination par des fluides d'origine magmatique, *C. R. Académie des Sciences., Ser. II*, 312, 535-542, 1991.
101. Oelkers, E.H., and J. Schott, An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (8), 1219-1231, 2001.
102. Oelkers, E.H., J. Schott, and J.-L. Devidal, The effect of aluminium, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions,

BIBLIOGRAPHIE

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (9), 2011-2024, 1994.
103. Park, S.K., M.J.S. Johnston, T.R. Madden, F.D. Morgan, and H.F. Morrison, Electromagnetic precursors to earthquakes in the ULF band : a review of observations and mechanisms, *Reviews of Geophysics*, 31, 117-132, 1993.
104. Parks, G.A., The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems, *Chemical review*, 65, 177-198, 1965.
105. Parks, G.A., Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminium hydroxides and oxide hydroxides at 25°C, *American Mineralogist*, 57, 1163-1189, 1972.
106. Parks, G.A., Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: an introduction, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
107. Pengra, D.B., S. Xi Li, and P. Wong, Determination of rock properties by low frequency AC electrokinetics, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B12), 29485-29508, 1999.
108. Pinettes, P., P. Bernard, F. Cornet, G. Hovhannisain, L. Jouniaux, J.P. Pozzi, and V. Barthès, On the difficulty of detecting streaming potentials generated at depth, *Pure and Applied Geophysics*, 2000.
109. Pirajno, F., *Hydrothermal Mineral Deposits - Principles and fundamental concepts for the exploration geologist*, 709 pp., Springer-Verlag, Berlin, 1992.
110. Plummer, N.L., B.F. Jones, and A.H. Truesdell, WateQF - A Fortran IV version of WateQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, pp. 61, U.S. Geological Survey, 1976.
111. Pride, S., Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, *Physical Review*, 50 (B), 15678-15696, 1994.
112. Pride, S., and F.D. Morgan, Electrokinetic dissipation induced by seismic waves, *Geophysics*, 56 (7), 914-925, 1991.
113. Revil, A., I.L.M. Cathles, S. Losh, and J.A. Nunn, Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications, *Journal of Geophysical Research*, 103 (B10), 23925-23936, 1998.
114. Revil, A., and P.W.J. Glover, Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media, *Physical Review*, 55 (B), 1757-1773, 1997.
115. Revil, A., and P.W.J. Glover, Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones and clays, *Geophysical Research Letters*, 25, 691-694, 1998.
116. Revil, A., P.A. Pezard, and P.W.J. Glover, Streaming potential in porous media 1- Theory of the zeta potential, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20021-20031, 1999 a.
117. Revil, A., H. Schwaeger, I.L.M. Cathles, and P.D. Manhardt, Streaming potential in porous media 2- Theory and application to geothermal systems, *Journal of Geophysical Research*, 104 (B9), 20033-20048, 1999 b.
118. Robert, C., Hydrothermal alteration processes of the tertiary lavas of Northern Ireland, *Mineralogical magazine*, 65 (4), 543-554, 2001.
119. Robert, C., and B. Goffé, Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: field observation and experimental study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3597-3612, 1993.
120. Robert, C., B. Goffé, and P. Saliot, Zeolitisation of a basaltic flow in a continental environment: an example of mass transfer under thermal control, *Bulletin de minéralogie*, 111, 207-223, 1988.
121. Roberts, J.J., and W. Lin, Electrical properties of partially saturated Topograph Spring Tuff water distribution as a function of saturation, *Water Resources Research*, 33 (4), 577-587, 1997.
122. Ruffet, C., Y. Gueguen, and M. Darot, Complex conductivity measurements and fractal nature of porosity, *Geophysics*, 56, 758-768, 1991.
123. Sahai, N., Estimating adsorption enthalpies and affinity sequences of monovalent electrolyte ions on oxide surfaces in aqueous solution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (21), 3629-3641, 2000.
124. Sahai, N., and D.A. Sverjensky, Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826, 1997 a.
125. Sahai, N., and D.A. Sverjensky, Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2827-2848, 1997 b.
126. Sailhac, P., and G. Marquis, Analytic potential for the forward and inverse modeling of SP anomalies caused by subsurface fluid flow, *Geophysical Research Letters*, 28, 1851-1854, 2001.
127. Sarkar, D., M.E. Essington, and K.C. Misra, Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite, *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1626-1636, 1999.
128. Schindler, P.W., B. Fürst, R. Dick, and P.U. Wolf, Ligand properties of surface silanol groups I, *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, 469-475, 1976.
129. Scholz, C.H., L.R. Sykes, and Y.P. Aggarwal, Earthquake prediction: a physical basis, *Science*, 181 (4102), 803-810, 1973.

BIBLIOGRAPHIE

130. Sen, P.N., and P.A. Goode, Influence of temperature on electrical conductivity on shaly sands, *Geophysics*, 57, 89-96, 1992.
131. Sen, P.N., W.E. Kenyon, H. Takezaki, and M.J. Petricola, Formation factor of carbonate rocks with microporosity: model calculations, *Journal of petroleum Science and engineering*, 17, 345-352, 1997.
132. Sen, P.N., C. Scala, and M. Cohen, A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads, *Geophysics*, 46, 781-795, 1981.
133. Shock, E.L., and H.C. Hegelson, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2009-2036, 1988.
134. Siffert, B., and P. Fimbel, Parameters affecting the sign and the magnitude of the electrokinetic potential of Calcite, *Colloids and Surfaces*, 11, 377-389, 1984.
135. Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques*, Dunod, 2000.
136. Sjöberg, E.L., A fundamental equation for the calcite dissolution kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 441-447, 1976.
137. Smallwood, P.V., Some aspects of the surface chemistry of calcite and aragonite; Part I : An Electrokinetic Study, *Colloid and Polymer Sciences*, 256, 881-886, 1977.
138. Somasundaran, P., and G.E. Agar, The zero point of charge of calcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 24, 433-440, 1967.
139. Somasundaran, P., and R.D. Kulkarni, A new streaming potential apparatus and study of temperature effects using it., *Journal of Colloid and Interface Science*, 45 (3), 591-600, 1973.
140. Sposito, G., *The Chemistry of soils*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
141. Sposito, G., Molecular models of ion adsorption on mineral surfaces, in *Mineral water interface geochemistry*, edited by M.F. Hochella, and A.F. White, Mineralogical Society of America, 1990.
142. Sposito, G., *Chemical equilibria and kinetics in soils*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
143. Sprunt, E.S., T.B. Mercer, and N.F. Djabbarah, Streaming potential from multiphase flow, *Geophysics*, 59, 707-711, 1994.
144. Stipp, S.L., Toward a conceptual model of the calcite surface: hydration, hydrolysis, and surface potential, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (19-20), 3121-3131, 1999.
145. Stipp, S.L., and M.F. Hochella, Structure and bonding environments at the calcite surface as observe with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1723-1736, 1991.
146. Stoffers, P., and R. Botz, Formation of hydrothermal carbonate in Lake Tanganyika, East-Central Africa, *Chemical Geology*, 115, 117-122, 1994.
147. Stumm, W., H. Hohl, and F. Dalang, Interaction of metal ion with hydrous oxide surfaces, *Croatica Chemica Acta*, 48, 491-504, 1976.
148. Stumm, W., C.P. Huang, and J. S.R., Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems, *Croatica Chemica Acta*, 42, 223-245, 1970.
149. Su, Q., Q. Feng, and Z. Shan, Electrical impedance variation with water saturation in rock, *Geophysics*, 65 (1), 68-75, 2000.
150. Suman, R.J., and R. Knight, Effects of pore structure and wettability on the electrical resistivity of partially saturated rocks, *Geophysics*, 62 (4), 1151-1162, 1997.
151. Sverjensky, D.A., Physical surface complexation models for sorption at the mineral-water interface, *Nature*, 364, 776-780, 1993.
152. Sverjensky, D.A., Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and solvation theory, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (14), 3123-3129, 1994.
153. Sverjensky, D.A., Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (21), 3643-3655, 2001.
154. Sverjensky, D.A., and N. Sahai, Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797, 1996.
155. Sverjensky, D.A., and N. Sahai, Theoretical prediction of single site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3703-3716, 1998.
156. Tadros, T.F., and J. Lyklema, The electrical double-layer on silica in the presence of bivalent counter-ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 22, 1-17, 1969.
157. Thompson, A.B., P CO₂ in low grade metamorphism; Zeolite, carbonate, clay mineral, Prehnite relation in system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O, *Contributions to mineralogy and petrology*, 33, 145-161, 1971.
158. Thompson, D.W., and P.G. Pownall, Surface electrical properties of calcite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 131, 74-82, 1989.

159. Thouret, J.C., A. Finizola, M. Fornari, A. Legeley-Padovani, J. Suni, and M. Frechen, Geology of El Misti volcano near the city of Arequipa, Peru, *Geological society of America Bulletin*, 113 (12), 1593-1610, 2001.
160. Tilling, R.I., and B.F. Jones, Water associated with an active basaltic volcano, Kilauea, Hawaii; Variation in solute sources, 1973-1991, *GSA bulletin*, 108 (5), 562-577, 1996.
161. Van Cappellen, P., L. Charlet, W. Stumm, and P. Wersin, A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3505-3518, 1993.
162. Van Straten, H.A., and P.L. De Bruyn, Precipitation from supersaturated aluminate solutions : II Role of temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 102 (1), 260-277, 1984.
163. Van Straten, H.A., B.T.W. Holtkamp, and P.L. De Bruyn, Precipitation from supersaturated aluminium solutions: I Nucleation and growth of solid phases at room temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 98 (2), 342-362, 1984.
164. Van Straten, H.A., M.A.A. Schoonen, and P.L. De Bruyn, Precipitation from supersaturated aluminate solutions : III Influence of alkali ions with special reference to Li⁺, *Journal of Colloid and Interface Science*, 103 (2), 493-507, 1985.
165. Vdovic, N., electrokinetic behaviour of calcite - the relationship with other calcite properties, *Chemical Geology*, 177, 241-248, 2001.
166. Waxman, M.H., and L.J.M. Smits, Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands, *Transactions AIME*, 243, 107-122, 1968.
167. Weissbart, E.J., and J.D. Rimstidt, Wollastonite: incongruent dissolution and leached layer formation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (23), 4007-4016, 2000.
168. Wesolowski, D.J., and D.A. Palmer, Aluminium speciation and equilibria in aqueous solution: V Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (14), 2947-2969, 1994.
169. Westercamp, D., Distribution and volcano-structural control of zeolites and other amygdale minerals in the island of Martinique, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 11, 353-365, 1981.
170. Westrich, H.R., W.H. Casey, and G.W. Arnold, Oxygen isotope exchange in the leached layer of labradorite feldspar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1681-1685, 1989.
171. Wollast, R., and L. Chou, Surface reactions during the early stages of weathering of albite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3113-3121, 1992.
172. Yates, D., and T.W. Healy, The structure of the Silica/Electrolyte Interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 55, 9-19, 1976.
173. Yoshida, S., Convection current generated prior to rupture in saturated rocks, *Journal of Geophysical Research*, 106, 2103-2120, 2001.
174. Zablocki, C.J., Mapping thermal anomalies on an active volcano by the self-potential method, Kilauea, Hawaii, in *Second U.N. Symposium on the development and use of geothermal resources*, pp. 1299-1309, San Francisco, 1976.
175. Zablocki, C.J., Streaming Potentials resulting from the descent of meteoric water - a possible mechanism for Kilauean self potential anomalies, *Geothermal Resources council Transactions*, 2, 747-748, 1978.
176. Zachara, M.J., C.E. Cowan, and C.T. Resch, Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1549-1562, 1991.
177. Zachara, M.J., C.E. Cowan, and C.T. Resch, Metal Cation/Anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentration in groundwater, in *Metals in Groundwater*, edited by H.E. Allen, E.M. Perdue, and D.S. Brown, Lewis Publishers, 1993.
178. Zlotnicki, J., G. Boudon, J.P. Viodé, J.F. Delarue, A. Mille, and F. Bruère, Hydrothermal circulation beneath Mount Pelée inferred by self potential surveying. Structural and tectonic implications, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84, 73-81, 1998.
179. Zlotnicki, J., M. Feuillard, and G. Hammouya, Water circulation on La Soufrière volcano inferred by self-potential surveys (Guadeloupe, Lesser Antilles). Renew of volcanic activity?, *Journal of Geomagn. and Geoelectr.*, 46, 797-813, 1994.
180. Zohdy, A.A.R., L.A. Anderson, and L.J.P. Muffler, Resistivity, self-potential, and induced-polarization surveys of a vapor-dominated geothermal system, *Geophysics*, 38 (6), 1130-1144, 1973.