

Université Paris-Sud 11

THESE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences de l'Université Paris-Sud 11

par

Fethi BENSENOUCI

Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées

*Soutenue le 03 novembre 2010
devant le jury composé de :*

M. Maurice PAGEL	Université Paris-Sud 11	Président
M. Jean-François ARANYOSSY	Andra	Rapporteur
M. Martin MAZUREK	Université de Berne	Rapporteur
M. Niklaus WABER	Université de Berne	Examineur
M. Sébastien SAVOYE	CEA	Invité
M. Jean-Luc MICHELOT	CNRS/IDES	Directeur de thèse
M. Jean-Michel MATRAY	IRSN	Co-directeur de thèse

Remerciements

Au commencement de cet agréable devoir de remerciement défilent dans mon esprit de nombreux visages, tous souriants, que j'ai côtoyés durant ces trois dernières années et qui ont fait de cette période la plus intéressante de ma vie. Mais avant d'essayer de tous les nommer je tiens à rendre hommage à l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire pour son concours financier et pour les moyens techniques mis à ma disposition pour avoir bien mener cette tâche.

J'exprime ensuite mes profonds remerciements à mon cher directeur de thèse Monsieur Jean-Luc Michelot (CNRS, IDES) dont grâce a son précieux concours j'ai pu venir en France, et entamer avec lui ce travail durant lequel son aide, sa patience, ses critiques et conseils m'ont été plus que précieux. Je remercie aussi mes co-directeurs Sébastien Savoye (IRSN actuellement CEA) puis Jean-Michel Matray (IRSN) pour leur confiance, leur soutien indéfectible et pour la liberté qu'ils m'ont laissée durant cet exercice. D'autre part, je remercie sincèrement Nick Waber impliqué de loin mais du début à la fin de cette thèse, pour son accueil à l'Université de Berne et pour nos débats sur l'Hélium et les autres traceurs.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Maurice Pagel qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et à Messieurs Jean-François Aranyossy (Andra) et Martin Mazurek (Université de Berne), pour avoir accepté la charge de juger mon travail dont les précieux rapports ont été fournis dans des temps records.

A l'IRSN je tiens à remercier tous les anciens collègues du laboratoire LR2S (Joachim, Charles, Pierre (s), Majda, Denise, Julia, Justo, Nathalie, Isabelle, Jean-Do, Céline, Isabelle, Caroline, Corinne, Angélique, Stéphane, ...), du laboratoire LAME particulièrement Sylvain Bassot, Aurélie Mifsud et Olivier Dumez sans oublier les collègues du BEHRIG (Laurent, Lise, Claire-Marie, Stéphane...); vous étiez tout simplement géniaux, je ne suis pas près de vous oublier et me fixe comme devoir de venir vous voir a toutes les occasions .

Au sein de l'Université de Paris 11, je remercie sincèrement tous les anciens et actuels collègues de la section hydro (bât. 504), particulièrement les ingénieurs Marc Massault, Gael Monvoisin et Aurélie Noret, mon cher ami Anasse et tous les thésards que j'ai croisés dans les couloirs du 504 sans oublier mes collègues du Master. J'exprime aussi toute ma gratitude et toute ma reconnaissance à mes enseignants de l'Université Paris-Sud 11, et à notre chère secrétaire Kim pour son aide et son écoute.

Je remercie aussi Messieurs Bernard Lavielle et Bertrand Thomas (CNAB Bordeaux) pour les analyses des gaz rares et les discussions qui en ont suivies. Je tiens à remercier aussi l'équipe du WRI de l'Université de Berne principalement Messieurs Peter Alt-Epping, Thomas Gimmi et Kamel Latoui pour leur accueil et leur aide précieuse durant mes simulations réalisées sur le code FLOTRAN.

Du fond du cœur, je remercie tous les membres de ma famille pour leur soutien continu et leurs encouragements durant ces années en France ; un exil devenu moins pesant au sein d'un groupe d'ami(e)s maghrébins, unis contrairement à notre cher Maghreb. Mes amis, merci.

Enfin, je dis merci à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à réaliser cette thèse de Doctorat.

Sommaire

Sommaire	1
Liste des figures	3
Liste des tableaux.....	7
I. Introduction et généralités	9
I.1 Contexte général.....	10
I.2 Phénomènes de transport dans les formations argileuses	12
I.3 Transport de solutés et profils des traceurs naturels dans les formations argileuses.....	14
I.4 Estimation des concentrations des différents traceurs.....	16
I.5 Estimation des paramètres de transport	19
<i>I.5.1 La porosité</i>	19
<i>I.5.2 La perméabilité</i>	20
<i>I.5.3 Les coefficients de diffusion</i>	21
I.6 Résumé des études de traceurs naturels menées sur les argilites de Tournemire et de Bure	23
<i>I.6.1 Les profils de traceurs naturels obtenus à Tournemire</i>	23
<i>I.6.2 Les profils de traceurs naturels dans les argilites de Bures</i>	25
I.7 Objectifs de la thèse	26
II. Etude des formations mésozoïques traversée par les forages PH4-PH5 dans la Station Expérimentale de Tournemire (Aveyron)	29
II.1 Présentation du site de Tournemire	30
<i>II.1.1 La Station Expérimentale de Tournemire</i>	30
<i>II.1.2 Cadre géologique</i>	31
<i>II.1.3 Cadre hydrogéologique</i>	37
<i>II.1.4 Les forages et galeries dans la station de Tournemire</i>	38
<i>II.1.5 Caractérisation des argilites toarciennes et domériennes:</i>	39
II.2 Estimation des teneurs en traceurs naturels et paramètres de transport associés	43
<i>II.2.1 Introduction</i>	43
<i>II.2.2 Présentation des méthodes</i>	44
<i>II.2.3 Résultats</i>	52
II.3 Modélisation des profils des isotopes stables de l'eau et du chlorure.....	63
<i>II.3.1 Equation de transport et outil de modélisation</i>	63
<i>II.3.2 Isotopes stables de l'eau</i>	65
<i>II.3.3 Chlorure</i>	69
<i>II.3.4 Effet de l'advection</i>	70
<i>II.3.5 Simulations et paléohydrogéologie</i>	72
II.4 Profil d'hélium à travers les argilites de Tournemire.....	74
<i>II.4.1 Introduction</i>	75
<i>II.4.2 Geological background</i>	75
<i>II.4.3 Materials and methods</i>	78
<i>II.4.4 Results</i>	80

II.4.5 Modelling and discussion	83
II.4.6 Conclusion	88
II.5 Synthèse et conclusion	94

III. Etudes des formations mésozoïques traversées par le forage EST433 (Est du Bassin de Paris) 97

III.1 Présentation du site et premiers résultats.....	98
III.1.1 Introduction	100
III.1.2 Material and methods.....	103
III.1.3 Results.....	105
III.1.4 Preliminary modelling and discussion	112
III.1.5 Conclusion	115
III.2 Estimation des paramètres de transport.....	120
III.2.1 Porosités accessibles	120
III.2.2 Coefficients de diffusion	123
III.3 Caractérisation des transferts dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST 433.....	128
III.3.1 Retour sur le profil du chlorure (résultats de la diffusion radiale) ...	128
III.3.2 Chlorure, bromure et isotopes stables de l'eau dans le Dogger et le Lias	131
III.3.3 Modélisation des transferts	133
III.5 Synthèse et conclusion.....	143

IV. Conclusion générale 147

IV.1 Argilites de Tournemire	148
IV.2 Formations mésozoïques de la zone de transposition.....	150
IV.3 L'apport de cette étude par rapport aux précédentes	151
IV.4 Perspectives.....	153

Bibliographie 155

Annexes 161

Annexe A : Analyses pétrophysiques	i
A.1 : Protocole suivi pour les mesures des paramètres pétrophysiques des échantillons de roches étudiées	i
A.2 : Synthèse des mesures pétrophysiques : teneur en eau à 150 °C, porosité, degrés de saturation et densité des grains (figure n° 14)	iii
Annexe B : Bilan des porosités estimées par étuvage à 150 °C, échange diffusif en phase vapeur (PV) et par diffusion radiale (DR) (figure n° 17).....	ix
Annexe C : Teneurs en isotopes stables de l'eau dans l'eau porale de Tournemire (figure 24).....	x
Annexe D : Teneurs en chlorure dans l'eau porale de Tournemire (figure 27)	xii
Annexe E : Evolution des concentrations des différents traceurs et estimation des coefficients de diffusion dans les cellules de diffusion radiale	xiii
E.1 Formations du Domérien/Toarcién de Tournemire	xiii
E.2 Formations mésozoïque traversées par le forage EST433	xvi
Annexe F: Carte géologique simplifiée d'après la carte géologique de Millau (BRGM, 1983).....	xxvi

Liste des figures

Figure 1 : localisation des principales formations argileuses étudiées en Europe (Mazurek <i>et al.</i> 2008).	15
Figure 2 : Exemples de profils de traceur naturels (chlorures) établis dans les formations de : (a) Callovo-oxfordien à Bure (France), (b) couche silteuse de Marcoule (France), (c) argile à Opalines de Benken (Suisse), (d) argilite de Tournemire (France), (e) argile de Londres (Angleterre), et (f) argile de Boom à Mol (Belgique), d'après Mazurek <i>et al.</i> , (2009).	16
Figure 3 : comparaison des compositions isotopiques d'eaux interstitielles obtenues par différentes techniques sur le même niveau stratigraphique dans les argilites de Tournemire. TF5, TN2 et TN3 désignent des eaux collectées en forages ayant recoupé des fractures transmissives (Savoie, 2005).	18
Figure 4 : Conductivités hydrauliques (log) dans des argiles et des shales en fonction de leurs porosité (Mazurek <i>et al.</i> , 2008, modifiée)	21
Figure 5 : Représentation schématique d'une cellule de <i>through diffusion</i> (Wittebroodt, 2009) ...	23
Figure 6 : Profils du deutérium et du chlorure dans le massif de Tournemire (Moreau-Le Golvan, 1997 ; Lagneau, 1997 ; Patriarche, 2001)	24
Figure 7 : profils des concentrations en chlorure (gauche) et oxygène-18 (droite) dans les argilites du Callovo-Oxfordien et ses encaissants (Andra, 2005 ; Waber <i>et al.</i> , 2005).....	25
Figure 8 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire et localisation du tunnel avec localisation des forages PH4 et PH5.	31
Figure 9 : Carte géologique simplifiée du bassin des Grands Causses (document IRSN).....	32
Figure 10 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Barbreaux et Boisson, 1993)	33
Figure 11: Dépôts marins crétacés et paléocène dans le bassin des Causses (Peybèrnes <i>et al.</i> , 2003)	36
Figure 12: Localisation des forages et galeries dans la station expérimentale de Tournemire.	39
Figure 13 : Estimation semi-quantitative (valeurs moyennes) des proportions de minéraux dans les argilites toarciennes et domériennes de Tournemire.	40
Figure 14 : profils des différents paramètres pétrophysiques dans les argilites de Tournemire	42
Figure 15 : Schéma de principe de la technique de la diffusion radiale	47
Figure 16 : Schéma de principe de la méthode d'échange diffusif en phase vapeur (Altinier <i>et al.</i> , 2006)	50
Figure 17 : Distribution des porosités dans les formations toarciennes et domériennes de Tournemire.	53
Figure 18 : Relation entre le rapport des porosités anionique et totale et les teneurs en carbonates et quartz dans les formations toarciennes et domériennes de Tournemire.	53
Figure 19: Evolution des teneurs en deutérium dans l'eau test des cellules de diffusion radiale de type « A » des échantillons issus des forages PH4 et PH5.	54

Figure 20 : Evolution des concentrations en oxygène-18 dans l'eau test des cellules de diffusion radiale du forage PH5.....	54
Figure 21 : Estimation des coefficients de diffusion de pore (D_p) du deutérium et de l'oxygène-18 dans la cellule PH5-2 (536,50 m NGF).	55
Figure 22 : Evolution des teneurs bromure (<i>in-diffusion</i>) et en chlorure (<i>out-diffusion</i>) dans l'eau test des cellules de diffusion radiale du forage PH5 (voir annexe A pour le reste des cellules).	56
Figure 23 : Distribution des coefficients de diffusion de pore et effectifs, dans le sens parallèle à la stratigraphie dans les formations toarciennes et domériennes de Tournemire.	58
Figure 24 : Comparaison des valeurs de $\delta^2\text{H}$ (gauche) et $\delta^{18}\text{O}$ (droite) obtenues dans l'eau porale (cette étude) avec celles des eaux de fracture et des aquifères encadrant (Beaucaire et al., 2008).	59
Figure 25 : Comparaison entre les teneurs en isotopes stables des solutions récupérées après équilibration dans les cellules de diffusion radiale et celle de l'eau porale des roches des mêmes cellules calculées par échange en phase gazeuse.	60
Figure 26 : Composition isotopique des eaux de Tournemire.....	61
Figure 27 : Distribution des concentrations en chlorure dans l'eau porale de l'argilite de Tournemire.	62
Figure 28 : comparaison des profils simulés (en Ma) avec les données expérimentales pour les isotopes stables de l'eau selon les conditions du scénario 1 (pour la signification des symboles se référer à la figure 24).....	66
Figure 29 : comparaison des profils simulés (en Ma) avec les données expérimentales pour les isotopes stables de l'eau selon les conditions du scénario 2 (pour la signification des symboles se référer à la figure 24).....	67
Figure 30 : comparaison des profils simulés (en Ma) avec les données expérimentales pour les isotopes stables de l'eau selon les conditions du scénario 3.....	68
Figure 31 : comparaison des profils simulés du chlorure (en Ma) avec les données expérimentales en considérant comme condition initiale la concentration de l'eau marine (gauche) et le maximum des concentrations mesurées (droite).	69
Figure 32 : comparaison des profils de chlorure simulés, considérant la diffusion et l'advection, avec les données expérimentales en utilisant comme condition initiale l'eau marine (gauche) et le maximum des concentrations mesurées dans le Toarcien supérieur (droite). Les profils en ligne discontinue correspondent à la vitesse V2 ($5 \cdot 10^{-13}\text{m/s}$), pour le reste des profils la vitesse est égale à V1 ($5 \cdot 10^{-14}\text{m/s}$).	72
Figure 33 : Geological map of the Causse Basin and cross section of the Tournemire massif.	77
Figure 34 : Distribution of porosities and degree of saturation across the Toarcian/Domerian formations at Tournemire.....	81
Figure 35 : Distribution of ^4He in pore-water as a function of elevation in the Tournemire formations.	82

Figure 36: Model results for the one-dimensional diffusion of ^4He across the Toarcian/Domerian formation assuming as initial condition the atmospheric concentration (red curve) and the maximum production since deposition (blue curve).	85
Figure 37: An attempt to explain the high He concentrations in the Upper Toarcian pore-water by "locking" the upper aquifer and starting with steady state (green curve). Blue curve: 7 Ma after the "locking" of the upper aquifer; Red curve: 3 Ma after the release of diffusion towards the upper aquifer.	86
Figure 38: Steady-state simulation for ^4He diffusion with variable diffusion coefficients, using the highest ^4He concentration measured in Middle Toarcian pore-water as initial concentration. Steady states are reached after 17 to 18 Ma.	87
Figure 39 : Geological map of the Meuse/Haute Marne area showing the location of the transposition zone (black perimeter) and the borehole EST433 (Andra 2008).	102
Figure 40 Lithostratigraphy of the formations crossed by the borehole EST433 (Andra, 2008) and location of the studied samples. Red stars show the location of studied samples.	103
Figure 41 : Vertical distribution of volumetric moisture contents in the different units of the Oxfordian to Liassic sequence.	107
Figure 42 : Distribution of $\delta^2\text{H}$ in pore-water and groundwater from the Oxfordian to Liassic sequence.	108
Figure 43 : Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in pore-water and groundwater from the Oxfordian to Liassic sequence.	109
Figure 44 : Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of pore-water and groundwater samples from the Oxfordian to Liassic formations and comparison with previous data on groundwater in the studied area (GMWL: Global Meteoric Water Line).	110
Figure 45 : Distribution of chloride per kg of rock (left) and L of pore-water (right) using 50% of total porosity (filled diamonds) and 100% of total porosity (empty diamonds) and chloride concentrations from groundwater samples (blue dots). Filled rectangles show the zones with porous and water productive horizons.	111
Figure 46 : Comparison between simulated and experimental data for deuterium in pore-water assuming as initial concentration the maximum concentration measured in Liassic pore-water (left) or in Callovo-Oxfordian pore-water (right).	114
Figure 47 : Comparison between simulated and experimental data for chloride in pore-water assuming as initial concentration the maximum concentration measured in Liassic pore-water (left) or in Callovo-Oxfordian pore-water (right).	115
Figure 48 : distribution des porosités totales et des porosités accessibles aux anions dans les formations du mésozoïque traversées par le forage EST433 dans la plateforme C.	122
Figure 49 : Evolution du $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- , Br^- et I^- au cours de l'expérience de diffusion radiale (points) dans la cellule K1-11 (624,95 m) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique aux points expérimentaux avec valeurs de D_p estimées pour chaque traceur.	124

Figure 50 : Evolution du $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- , Br^- et I^- au cours de l'expérience de diffusion radiale (points) dans la cellule K2-6 (1045 m) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique aux points expérimentaux avec valeurs de D_p estimées pour chaque traceur.	124
Figure 51 : Distribution des coefficients de diffusion de pore (haut) et effectifs (bas) des isotopes stables de l'eau et des anions dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST433. .	127
Figure 52 : distribution des concentrations en chlorure dans l'eau porale obtenue par lixiviation et par diffusion radiale, dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.	129
Figure 53 : relation entre le bromure et le chlorure dans les eaux porales du Dogger (en dessous de la zone productive d'eau) et du Lias.	132
Figure 54 : relation entre le rapport pondéral Cl^-/Br^- et Cl^- dans les eaux porales du Dogger (en dessous de la zone productive d'eau) et du Lias.	132
Figure 55 : relation entre le chlorure et les isotopes stables de l'eau dans les eaux porales du Dogger (en dessous de la zone productive d'eau) et du Lias.	133
Figure 56 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du deutérium dans le Callovo-Oxfordien recoupé par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1(a), dans le Lias - scénario 2 (b) et dans le Cox - scénario 3 (c).	138
Figure 57 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du deutérium dans Le Dogger et Lias traversés par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1 (a) et dans le Lias - scénario2 (b)	139
Figure 58 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du chlorure dans le Callovo-Oxfordien recoupé par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1 (a), dans le Lias - scénario 2 (b) et dans le Callovo-Oxfordien - scénario 3 (c). ..	141
Figure 59 : modélisation du profil du chlorure, en imposant des conditions initiale variables et équilibrées entre l'Oxfordien et le Dogger. Les concentrations initiales dans l'Oxfordien sont équivalentes à celle du Dogger actuel (rouge - scénario 4) et à celles de l'Oxfordien actuel (bleu - scénario 5).	141
Figure 60 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du chlorure dans le Dogger non aquifère et le Lias traversés par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1 (a) et dans le Lias - scénario 2 (b)	142

Liste des tableaux

Tableau 1 : Matrice d'Onsager (1931) synthétisant les différents phénomènes de transport en fonction des différents flux et gradients modifiée par Soler (1999). Les cases bleutées désignent les phénomènes qualifiés de directs.....	13
Tableau 2 : Composition isotopique et chimique de l'eau test des différentes cellules. Les solutions sont électriquement neutralisées par ajout de sels de sodium NaCl et NaHCO ₃ , ce dernier permettant de saturer la solution vis-à-vis de la calcite présente dans la roche.	48
Tableau 3 : Synthèse des coefficients de diffusion et de porosités des isotopes stables de l'eau et des anions dans les formations de Tournemire (vu le bon déroulement des expériences de diffusion radiale pour les isotopes stables des cellules PH4-1 à PH4-8, nous n'avons pas suivi l'évolution des ces traceurs dans les cellules PH4-9 à 16 ; dans la cellule PH4-11 aucun paramètre n'a pu être calé).	57
Tableau 4 : Résumé des coefficients de diffusion de pore et des porosités utilisés dans les fichiers d'entrée des différentes modélisations.	65
Tableau 5 : Summary of pore diffusion coefficient and porosities used in model calculations (Savoie <i>et al.</i> , 2008, Bensenouci <i>et al.</i> , in preparation).	84
Table 6 : Summary of helium related data obtained from Tournemire samples (used age for sedimentation : 180·10 ⁶ a).....	92
Tableau 7 : Summary of the volumetric water contents, stable isotope and chloride concentrations of pore-water and groundwater as a function of depth.	106
Tableau 8 : Summary of pore diffusion coefficient and porosities used in model calculations. Anion accessible porosity is estimated as 50% of the total porosity (Andra, 2005; Descostes <i>et al.</i> , 2007).	112
Tableau 9 : Synthèse des porosités totales, porosités accessibles aux anions, et taux de carbonates de la roche dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.	122
Tableau 10 : synthèse des coefficients de diffusion de pore et effectifs obtenus par diffusion radiale pour les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.	125
Tableau 11 : Synthèse des concentrations en chlorure et en bromure obtenues par diffusion radiale et lixiviation dans les eaux porales du Dogger et du Lias et par analyse directe des eaux des aquifères traversés par le forage EST433 (n.d : non déterminé).....	128
Tableau 12 : synthèse des coefficients de diffusion (corrigés de l'anisotropie et de la température) et porosités appliqués aux différents modèles.	135
Tableau 13 : conditions initiales imposées dans les modèles	137

I. Introduction et généralités

I.1 Contexte général

La gestion des déchets radioactifs ainsi que la protection à long terme de l'homme et de l'environnement, constituent une préoccupation majeure de tous les pays dotés d'un parc électronucléaire mais aussi des pays qui utilisent les matières radioactives aussi bien dans la médecine, l'industrie ou la recherche. En fonction des critères d'intensité de rayonnement et de période radioactive associés aux radioéléments qu'ils contiennent, ces déchets sont gérés suivant différents modes de traitement. Le principe de stockage en surface a par exemple été adopté pour les déchets de faible et moyenne activité à vie courte dans le but de les isoler de la biosphère pendant la période nécessaire à leur décroissance radioactive. En revanche, les déchets radioactifs de haute ou de moyenne activité à vie longue (HA-MAVL), actuellement entreposés chez leurs producteurs respectifs, ne bénéficient pas, à ce jour, de solution de gestion.

Les pouvoirs publics ont mandatés, par le biais des lois « Bataille » du 30 décembre 1991 et du 28 juin 2006, deux organismes publics, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (Andra) afin qu'ils réalisent des études et recherches pour la gestion durable des déchets HA-MAVL, selon les trois axes complémentaires suivants :

- la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets ;
- le stockage réversible en couche géologique profonde ;
- l'entreposage qui consiste à placer ces déchets dans une installation aménagée en surface ou à faible profondeur.

Le stockage des déchets HA-MAVL en couche géologique profonde consiste à placer ces déchets au sein d'une installation souterraine, située à plusieurs centaines de mètres de profondeur, dans le but de les isoler de l'homme et de son environnement sur des durées permettant la décroissance radioactive des isotopes qu'ils contiennent. Le principe d'un tel stockage repose sur le concept de barrières multiples dont l'objectif est de s'opposer à la dispersion des polluants radioactifs dans l'environnement. La sûreté du stockage repose sur 3 composantes (<http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-solutions-de-gestion/stocker/le-concept-multi-barrieres-74.html> : www.andra.fr) :

1. les colis qui contiennent les déchets,
2. les ouvrages de stockage dans lesquels sont placés les colis
3. et la géologie du site qui constitue une barrière naturelle.

Les deux premières barrières sont artificielles et consistent en la matrice du colis de déchet puis de la structure du site de stockage qui les contient. Quant à la troisième barrière, elle représente la formation géologique dans laquelle est implantée l'installation de stockage. Elle constitue donc la dernière protection vis-à-vis d'une éventuelle pollution radioactive de la biosphère. Contrairement à la France, de nombreux pays proposent des concepts utilisant une barrière ouvragée autour des colis de déchets en substitution de la barrière naturelle. C'est le cas par exemple des pays scandinaves qui envisagent la création de stockages dans les formations granitiques et notamment la Finlande, premier pays à construire un stockage souterrain de combustibles usés dans le granite à Olkiluoto, Eurajoki, pour une mise en service possible en 2020.

En charge de mener le projet industriel français de stockage en milieu géologique profond des déchets HA-MAVL, l'Andra a conduit des recherches sur divers milieux hôtes potentiels (siltites du Gard, granites de la Vienne et enfin argilites de la Meuse/Haute-Marne) dans le cadre de la loi n° 91-1381 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs pour finalement choisir la formation argileuse du Callovo-Oxfordien, dans l'Est de la France, en Meuse/Haute-Marne et y implanter un laboratoire souterrain de recherche.

Dans le cadre de la loi de programme du 28 juin 2006, l'instruction de la demande d'autorisation de la création d'une installation de stockage au sein de la couche argileuse du Callovo-Oxfordien du site Meuse/Haute-Marne est prévue en 2015, pour une mise en exploitation potentielle en 2025 (Article 3 de la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006).

L'institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, ayant un rôle d'expert technique pour l'Autorité de Sécurité Nucléaire (ASN) vis-à-vis des études menées par l'Andra, s'est doté de son propre laboratoire souterrain de recherche à Tournemire (Aveyron), dans lequel un tunnel ferroviaire centenaire permet d'accéder directement à une couche d'argilite du Toarcien.

Les formations argileuses indurées, de par la nature et l'agencement de leurs minéraux ainsi que par leur forte compacité, présentent pour la plupart les qualités requises pour assurer un confinement efficace des radionucléides. Aussi, leur très faible teneur en eau (moins de 10% en masse) et la très petite taille de leurs pores (quelques nanomètres) en font une roche très peu perméable où les circulations d'eau, en l'absence de fracturation, sont très faibles. Dans ces conditions, le phénomène de transport dominant des radioéléments est limité au lent processus de diffusion moléculaire. De plus, ce type de roche est constitué de minéraux argileux porteurs de charges négatives ayant la propriété de pouvoir retenir fortement à leur surface les radioéléments chargés positivement. D'un autre côté, toutes les propriétés particulières de ces formations qui en font des sites hôtes potentiels rendent *a contrario* difficile leur caractérisation.

I.2 Phénomènes de transport dans les formations argileuses

Plus que les granites ou les sels, les formations argileuses sont les plus étudiées actuellement en Europe de l'Ouest en vue d'éventuels stockages de déchet radioactifs (figure1). Une grande partie de ces études s'intéressait et s'intéresse toujours à la migration des solutés au travers de la roche saine ou endommagée par l'excavation des galeries ou de forages. En effet, l'un des indicateurs utilisés pour évaluer la sûreté d'un site de stockage souterrain repose sur l'évaluation des temps de migration des radioéléments à travers la roche et vers la biosphère, et donc sur la connaissance des phénomènes de transport au sein du milieu géologique.

Les phénomènes de transport sont décrits dans le cadre des processus thermodynamiques irréversibles dont la théorie est issue d'une extension de la seconde loi de la thermodynamique qui définit le concept d'entropie « S » (Soler, 1999). Le taux de production d'entropie interne ou locale d'un système, par unité de volume (V) peut être décrit par:

$$\frac{1}{V} \frac{dS}{dt} = \sum_i J_i X_i \quad (1)$$

où J_i est le flux (chaleur, fluide, solutés, courant électrique) et X_i la force motrice (gradient de potentiel thermique, hydraulique, chimique ou électrique).

1ère hypothèse : les forces dans eq.1 sont les seules forces pouvant décrire la cinétique et l'évolution du système

$$\sum_i J_i X_i \geq 0 \quad (2)$$

2ème hypothèse : la fonction (eq.2) est linéaire et le flux est donné par

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (3)$$

où L_{ij} est appelé coefficient phénoménologique propre à chaque association J_i/X_j

Les phénomènes de transport considérés sont ceux susceptibles de contribuer à la migration des solutés en milieu poreux saturé en présence de gradients de potentiel (hydraulique, chimique, thermique ou électrique) présents naturellement au sein d'une formation argileuse, ou pouvant être engendrés par la présence d'une installation de stockage. Ils sont résumés dans une matrice proposée par Onsager en 1931 et modifiée par Soler (1999) dans le Tableau 1.

	Force motrice X			
Flux J	Température	Pression	Salinité	Electrique
Chaleur	<u>Loi de Fourier</u> Conduction thermique	Filtration thermique	Effet Dufour	Effet Peltier
Eau	Osmose thermique	<u>Loi de Darcy</u> Advection	Osmose chimique	Osmose électrique
espèces dissoutes	Effet Soret	Hyperfiltration	<u>Loi de Fick</u> Diffusion	Electrophorèse
Courant	Effet Seebeck ou Thompson	Effet Rouss	Diffusion & Pot. Membr.	<u>Loi d'Ohm</u> Conduction électrique

Tableau 1 : Matrice d'Onsager (1931) synthétisant les différents phénomènes de transport en fonction des différents flux et gradients modifiée par Soler (1999). Les cases bleutées désignent les phénomènes qualifiés de directs.

Le plus souvent seuls les flux directs (Diffusion, Advection, Conduction thermique) sont considérés et les flux couplés généralement ignorés. Cependant, des phénomènes comme la thermo-osmose et/ou l'osmose chimique sont suspectés d'être à l'origine des surcharges hydrauliques enregistrées dans les argilites de Bure et celles de Tournemire (Gueutin et *al.*, 2007, Tremosa et *al.*, en préparation).

L'évaluation de chacun des flux repose donc essentiellement sur l'évaluation du gradient et du coefficient phénoménologique correspondants. Parmi les coefficients phénoménologiques susceptibles d'intéresser cette étude citons par exemple le coefficient de conductivité hydraulique (K , encore appelé coefficient de perméabilité ou de Darcy) pour l'advection, le coefficient de diffusion effectif (D_e) pour la diffusion chimique (détaillé en 1.5.3). La formulation des flux de solutés pour l'advection et la diffusion, exprimés en $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ roche}/\text{s}$, est la suivante :

$$\text{Advection} \quad J_{Adv} = -c_i K \frac{\partial h}{\partial x} \quad (4)$$

$$\text{Diffusion} \quad J_D = -D_e \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (5)$$

où c_i et h désignent respectivement la concentration en soluté et la charge hydraulique.

On comprend ainsi aisément que le problème principal dans un milieu aussi complexe qu'une roche argileuse compactée reposera principalement sur l'estimation des ces coefficients phénoménologiques.

Dans le but d'évaluer l'importance de l'advection par rapport à la diffusion dans les formations argileuses, on se base généralement sur le calcul du nombre de Peclet (P_e), dont plusieurs définitions ont été regroupées et comparées par Huysmans et Dassargues (2005).

En se basant sur le rapport des temps de propagation d'une perturbation polluante par advection (t_a), et par diffusion (t_d), Soler (1999) puis Mazurek *et al.* (2008), ont utilisé la formule suivante :

$$P_e = \frac{v_D X}{D_e} \quad (6)$$

où v_D est la vitesse de Darcy ($=K \cdot \delta h / \delta x$), D_e le coefficient de diffusion effectif. On considère la diffusion dominante vis-à-vis de l'advection si les valeurs de $P_e < 1$, et l'inverse si $P_e >> 1$.

I.3 Transport de solutés et profils des traceurs naturels dans les formations argileuses

Une des manières les plus aisées pour estimer les temps de migration des radioéléments à travers les formations argileuses a tout d'abord été de mener, en laboratoires de surface, des expériences de diffusion et de percolation de traceurs artificiels au travers d'échantillons de taille centimétrique (Boisson *et al.*, 2001, van Loon *et al.*, 2004a, Descostes *et al.*, 2007). Par la suite, la question de la représentativité de ces expériences étant posée, d'autres types d'expériences de traçage artificiels ont été menées in-situ, dans les laboratoires souterrains (Palut *et al.*, 2003). Toutes ces expériences ont apporté de nombreuses informations sur le transfert de solutés et de solvant dans les formations argileuses, mais n'ont pas permis d'extrapoler les résultats à l'échelle d'un site de stockage de déchets HA-MAVL, c'est-à-dire qui concernerait la formation argileuse dans son ensemble et permettrait de tester le transport des radionucléides à une échelle de temps comparable voire supérieure à celle envisagée pour la sûreté d'un stockage (soit a minima 100 000 ans). Ceci a conduit au développement d'autres méthodes combinant analyses géochimiques et méthodes hydrogéologiques pour obtenir plus d'information sur le régime hydraulique des formations étudiées. Des traceurs naturels représentant l'enregistrement de l'histoire hydrogéologique du milieu sont alors étudiés.

Les profils des traceurs naturels peuvent être considérés comme le résultat d'une expérience naturelle, permettant la caractérisation des transferts à l'échelle spatiale de la formation et sur des temps géologiques. On entend par traceur naturel toute espèce chimique ou isotopique mobile, c'est-à-dire dont la concentration n'est modifiée que par mélange, ce qui exclut toutes les espèces qui s'adsorbent à la surface des minéraux, qui sont pas contraintes par une réaction d'équilibre thermodynamique avec une phase minérale et celles dont les rapports isotopiques fractionnent en phase liquide.

Ainsi, Mazurek et al. (2008) dans une synthèse regroupant plusieurs formations argileuses (figure 1) limitent-ils ces profils de traceurs naturels aux profils des halogénures, isotopes stables de la molécule de l'eau et aux gaz rares.



Figure 1: localisation des principales formations argileuses étudiées en Europe (Mazurek *et al.* 2008).

Ces auteurs avancent que les paramètres de transports comme les porosités, les coefficients de diffusion et la perméabilité sont liés plus au degré d'induration des formations, qu'à leurs compositions minéralogiques. Ainsi, des coefficients de diffusion et de perméabilité élevés sont enregistrés dans les argiles de Boom ou de Londres, alors qu'à Tournemire, où l'enfouissement a été plus important, ces paramètres sont beaucoup plus faibles. Les formes des profils obtenus montrent, à quelques exceptions, le caractère transitoire du transport des traceurs étudiés, favorisant ainsi leurs modélisations (figure 2). Dans cette optique de modéliser les profils de traceurs naturels, les principales difficultés rencontrées ont été de fixer les conditions initiales et aux limites. Plus les formations sont jeunes mieux ces conditions sont connues, mais en même temps le transport est plus rapide et donc les traces paléo-hydrogéologiques sont plus vite effacées. Dans les formations plus indurées comme celles de Tournemire, les conditions à imposer dans les modèles sont difficiles à contraindre, mais les paramètres de transport très faibles de ces formations nous permettent d'enregistrer des traces plus anciennes de l'histoire hydrogéologique vécue par ces formations. Jonglant entre les données, les contraintes et les scénarios paléo-hydrogéologiques, ces auteurs ont montré la fiabilité de l'étude des profils de traceurs naturels

pour la compréhension des transferts au sein de l'ensemble des formations étudiées, et ont confirmé que la diffusion serait le mécanisme de transport dominant dans toutes ces formations même les fracturées d'entre elles.

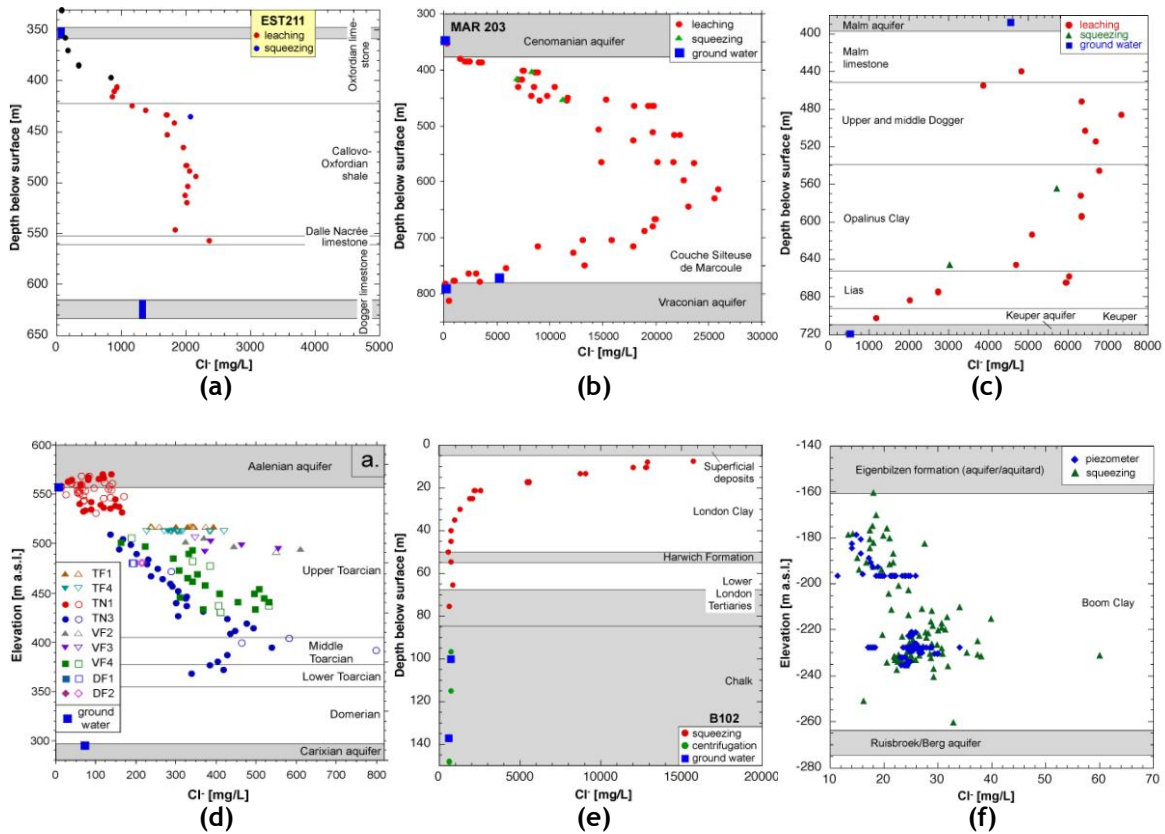


Figure 2 : Exemples de profils de traceur naturels (chlorures) établis dans les formations de : (a) Callovo-oxfordien à Bure (France), (b) couche silteuse de Marcoule (France), (c) argile à Opalines de Benken (Suisse), (d) argilite de Tournemire (France), (e) argile de Londres (Angleterre), et (f) argile de Boom à Mol (Belgique), d'après Mazurek et al., (2009).

I.4 Estimation des concentrations des différents traceurs

L'élaboration des profils des traceurs naturels passe d'abord par l'estimation de leurs concentrations dans l'eau porale, sur une même verticale, au travers de toute la formation argileuse et dans son encaissant aquifère. Or, dans la majorité des formations argileuses étudiées cette tâche s'est avérée difficile, du fait de l'impossibilité de recueillir l'eau directement de la roche par les méthodes classiques (tests hydrauliques in situ, extraction par pressage ou centrifugation en laboratoire). Cependant, cette difficulté n'a pas été la même pour l'ensemble des formations argileuses. Ainsi, là où des techniques comme le pressage (*squeezing*), le pistonnage ou la centrifugation ont été rendues possibles dans des formations comme celles de Mol ou de Bure (Savoie, 2005, Andra, 2005), celles-ci se sont révélées infructueuses dans le cas des argilites de Tournemire (Cave et al., 1997 ; Sacchi, et al. 2001).

Pour mettre en place des techniques alternatives à ces méthodes, trois voies ont été explorées : la distillation sous vide des roches, l'échange avec une eau synthétique de composition isotopique et chimique connue (échange diffusif en phase vapeur ou liquide) et la lixiviation.

La distillation sous vide

Cette technique consiste à évaporer l'eau de l'échantillon sous vide statique et à récupérer la vapeur condensée dans un piège cryogénique. Cette technique a été la première à être utilisée pour la détermination des teneurs en isotopes stables (^2H , ^{18}O) de l'eau interstitielle. Cependant, Moreau le Golvan *et al.* (1997) ont mis en évidence trois artéfacts à cette technique d'extraction pour les matériaux à très faible teneur en eau et qui sont liés aux :

1. Temps de contact échantillon-atmosphère avant sa mise en place dans la ligne d'extraction.
2. Effet de taille des grains : plus la granulométrie est fine, plus l'eau extraite est riche en oxygène-18.
3. Distillation incomplète : une distillation incomplète conduit à un appauvrissement en isotopes lourds de l'eau extraite.

Echange diffusif en phase vapeur

Cette technique est basée sur le principe d'équilibration isotopique par diffusion en phase vapeur entre l'eau porale de la roche et une eau de composition isotopique connue, appelée eau de test. La composition isotopique de l'eau matricielle et la teneur en eau de l'échantillon sont déterminées à partir des bilans de masse (Rübel *et al.* 2002 ; Altinier *et al.*, 2007). Cette technique reste sensible au temps de préparation des cellules où le risque d'évaporation des échantillons est important.

La Diffusion radiale

Cette méthode est basée sur la mise à l'équilibre par diffusion moléculaire de l'eau matricielle de la roche avec une eau de composition isotopique connue (eau de test) placée dans un réservoir central foré dans l'échantillon de roche (van der Kamp *et al.*, 1996 ; Savoye *et al.*, 2006a et b ; Altinier, 2006). Cette méthode permet de déterminer les teneurs en isotopes stables de l'eau et en halogénure (le plus souvent en chlorure) ainsi que leurs coefficients de diffusion. L'inconvénient majeur de cette méthode est le contact direct eau-roche qui peut induire le gonflement de la roche et modifier ainsi ses paramètres de transport. Ces deux dernières méthodes seront présentées plus en détail dans le chapitre suivant.

Dans une étude d'inter-comparaison des méthodes d'analyse des isotopes de l'eau porale des argilites de Tournemire, Savoye (2005) et Savoye et al., (2006) ont confirmé les artéfacts liés à la distillation sous vide à 55°C, y compris pour le deutérium. Rappelons que les profils du deutérium obtenus par distillations sous vide à 50 ou 55°C, ont été assumé moins entachés d'artéfacts que ceux de l'oxygène-18 par Moreau-le-Golvan et al., (1997) et Patriarche et al., (2004) et réinterprétés par Mazurek et al., (2008). Aussi, Savoye (2005 ; 2006) et Altinier et al., (2007) montrent l'intérêt des techniques d'équilibration, comme l'échange en phase vapeur ou la diffusion radiale dans ce genre de mesure (Figure 3). Le même constat a été fait par Rübel et al. (2002), concernant les argilites à Opalinus du Mont Terri.

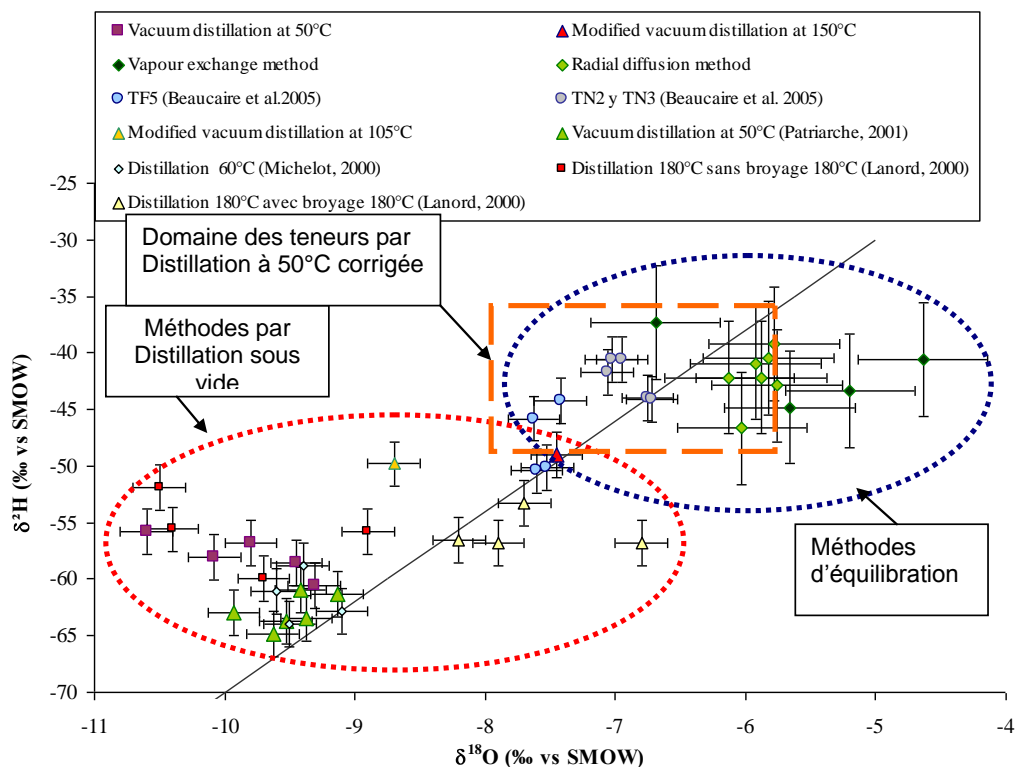


Figure 3 : comparaison des compositions isotopiques d'eaux interstitielles obtenues par différentes techniques sur le même niveau stratigraphique dans les argilites de Tournemire. TF5, TN2 et TN3 désignent des eaux collectées en forages ayant recoupé des fractures transmissives (Savoye, 2005).

La lixiviation

Cette technique est couramment utilisée pour l'analyse des solutés, comme le chlorure, le bromure et éventuellement le sulfate dans l'eau porale des formations argileuses. Cette technique simple à mettre en œuvre consiste à mettre en contact de un échantillon de roche sous forme

pulvérulente avec une eau dé-ionisée. Après un temps d'équilibration, les fluides sont analysés et les concentrations mesurées sont rapportées au volume de l'eau interstitielle. Cependant l'application de la lixiviation a mis en évidence un comportement singulier du chlorure et plus particulièrement (Savoye, 2005):

- 1) un effet tangible de la granulométrie sur le rendement de l'extraction : Patriarche (2001) a obtenu des rendements par rapport au chlore total déterminé par fusion alcaline de 6% pour des granulométries supérieures à 400 μm et jusqu'à 20% pour une granulométrie inférieure à 400 μm ;
- 2) un effet du nombre de lixiviations sur la quantité du chlorure extraite ;
- 3) une variabilité des teneurs en chlorure même lorsque l'équilibre est atteint.

A ces contraintes, s'ajoutent les incertitudes concernant la porosité accessibles aux anions, qui dans le cas des formations argileuses et plus faibles que la porosité totales en raison du phénomène d'exclusion anionique.

I.5 Estimation des paramètres de transport

I.5.1 La porosité

Dans les formations argileuses plusieurs types de porosités (totale, connectée, de transport, géochimique) peuvent être distingués (Pearson, 1999) :

- La porosité totale représente le volume de vide de la roche non occupé par les minéraux. Cette porosité est estimée en comparant la masse volumique sèche de la roche à celle des grains solides.
- La porosité connectée représente la fraction de pores connectés dans la roche et peut être déterminée par les techniques d'injection ou déduite des mesures des teneurs en eau.
- La porosité de transport est utilisée pour décrire le mouvement de fluide ou de soluté à travers la roche. On parle alors de porosité d'advection (vitesse de Darcy) ou de diffusion (2^{ème} loi de Fick). La porosité de diffusion est généralement inférieure à la porosité connectée et dépend de la nature des solutés (la taille et ou de la charge de l'espèce) et du milieu dans lequel ils diffusent (minéralogie, taille des pores et force ionique des solutions interstitielles).
- La porosité géochimique représente le volume de fluide dans lequel les réactions, comme les interactions eau-roche ou les phénomènes de transport, se produisent. Dans les formations géologiques cette porosité est équivalente à la porosité de diffusion.

Dans les formations argileuses les porosités géochimiques et de diffusion sont encore plus faibles pour les anions (Cl⁻, I⁻,...) du fait de leur exclusion par les surfaces argileuses chargées négativement. Ces porosités sont déterminées soit par bilan de masse dans le cas des techniques d'équilibration, soit par comparaison des quantités de solutés extraites par lixiviation rapportées au volume total des pores, avec les concentrations des solutions extraites directement de la roche (comme par exemple dans les cas des eaux porales de Mol, Bure et du Mont Terri obtenues soit par production naturelle en forage, soit par pressage ou encore par centrifugation). La porosité géochimique a été estimée à 30% de la porosité totale pour les argilites de Tournemire (Savoie et al., 2006) et à 50% pour les argilites de Bure (Andra, 2005).

1.5.2 La perméabilité

Le coefficient de perméabilité, encore appelé conductivité hydraulique ou plus simplement perméabilité, est une constante dépendant du milieu poreux et qui exprime la linéarité entre un flux d'eau et un gradient de pression hydraulique (De Marsily, 1981). Sa mesure exige l'obtention d'un régime d'écoulement stationnaire qui nécessite d'imposer de forts gradients hydrauliques, sans modifier la porosité ou déplacer l'eau adsorbée. De plus, il faut éviter que le fluide percolateur soit en déséquilibre chimique avec les minéraux de la roche. Tenant compte de ces contraintes, des mesures de perméabilité ont été réalisées :

- in situ, dans les laboratoires souterrains principalement par *pulse test* (Bredehoeft and Papadopoulos, 1980). Cette méthode consiste à provoquer une perturbation temporaire et limitée de la pression hydraulique dans le milieu et à suivre son retour à l'équilibre (Matray et al., 2007) ;
- ou dans les laboratoires de surface, sur des cellules triaxiales ou par mesures de flux d'eau tritiée sous un gradient hydraulique imposé dans les cellules de *through diffusion* (Andra, 2005).

Globalement les résultats de ces techniques convergent vers des résultats concordants (Andra, 2005), sauf pour les argilites de Tournemire où les essais in situ menaient à des perméabilités plus élevées d'un à deux ordres de grandeur (Boisson et al., 2001 ; Matray et al., 2007). Cette différence a été attribuée à la présence de fractures ou micro fracture d'origine tectonique ou anthropique créées comme les effets de paroi ou *skin effect* qui résultent de l'endommagement créé lors du creusement d'ouvrages souterrains (e.g. forages ou galeries). Les tests hydrauliques par impulsion (*pulse tests*) réalisés in situ au moyen de sondes permanentes long-terme ont montré une augmentation de la perméabilité d'au moins un ordre de grandeur dans cette zone pariétale endommagée par rapport au milieu sain (Bertrand et al., 2002).

Dans la figure 4, Mazurek et al., (2009) présentent une synthèse des porosité et des perméabilités des formations argileuses étudiées dans le cadre du projet CLAYTRAC.

Sur cette figure, où nous avons modifié la perméabilité des argilites de Tournemire par celles mesurées et confirmées récemment, on voit que ces formations constituent un pôle des faibles porosités et perméabilités. Ceci, en plus des contraintes déjà citées, montre la difficulté à étudier ces formations.

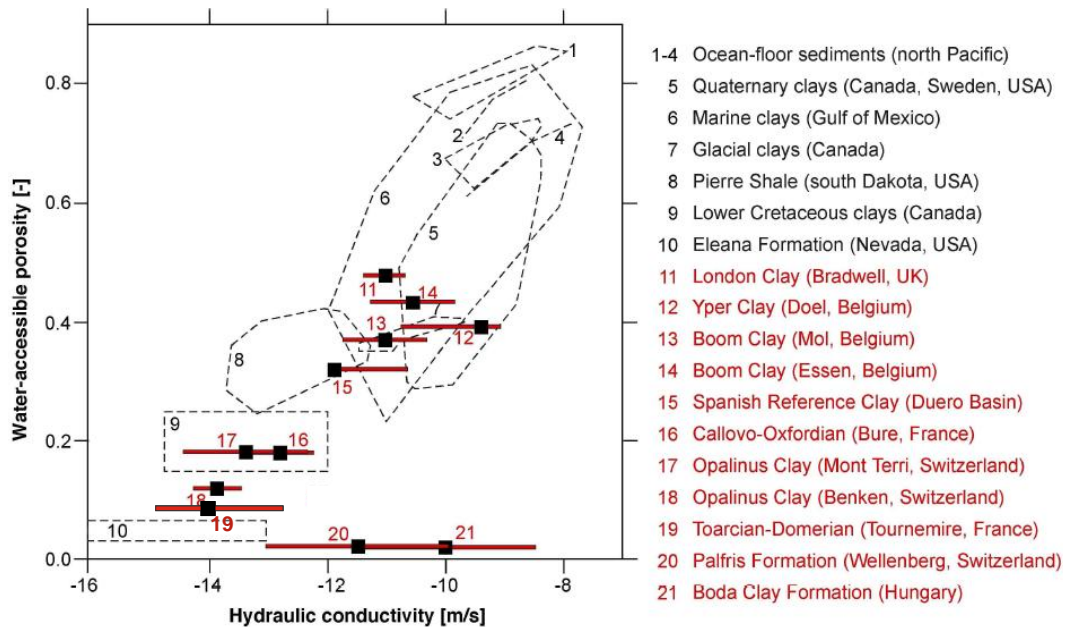


Figure 4 : Conductivités hydrauliques (log) dans des argiles et des shales en fonction de leurs porosité (Mazurek *et al.*, 2008, modifiée)

1.5.3 Les coefficients de diffusion

La diffusion moléculaire en solution aqueuse est liée aux mouvements browniens des molécules d'eau à l'échelle microscopique qui tendent à homogénéiser la répartition de toutes les espèces dissoutes en solution.

Provoquée par un gradient de concentration, la diffusion moléculaire obéit à la première loi de Fick dans le cas d'un transport unidirectionnel et à volume constant. Elle établit que le flux de matière diffusant à travers une surface unité est proportionnel au gradient de concentration.

Dans ce cas, il vient :

$$J = -D_o \frac{dC_i}{dx} \quad (7)$$

J : flux de matière diffusante ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

D_o : coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce diffusante ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C_i : concentration de l'espèce diffusante (mol.m^{-3})

x : distance de diffusion (m)

Dans un milieu poreux et hétérogène, du fait des interactions entre les espèces diffusantes et les surfaces solides du milieu existant et la géométrie des espaces poreux, on est amené à remplacer le coefficient de diffusion dans l'eau (D_o) par le coefficient de diffusion effectif (D_e) qui permet de prendre en compte l'inhomogénéité de la géométrie des espaces poreux interconnectés et le fait que l'eau n'occupe qu'une fraction du volume total de la roche (Van Brakel et Heertjes, 1974).

$$J = - D_e \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

$$D_e = D_o \theta \frac{\delta}{\tau^2} \quad (9)$$

Avec τ ($\tau \geq 1$) le coefficient de tortuosité, δ ($\delta \leq 1$) le coefficient de constrictivité et θ la porosité connectée. La tortuosité correspond à la mesure du chemin moyen de diffusion lorsque la trajectoire de l'espèce diffusante n'est pas rectiligne. La constrictivité quant à elle tient compte de la variation de section de pore.

Afin de décrire l'évolution de la concentration d'une espèce dans le temps et dans l'espace, on utilise la deuxième loi de Fick. Si l'on considère un volume élémentaire de milieu poreux (de longueur dx , de surface S et de porosité θ), que l'on note $C(x,t)$ la concentration en soluté à l'abscisse x et au temps t , et que l'on suppose le coefficient de diffusion effectif constant, un bilan différentiel sur ce volume entre les temps t et $t + dt$ nous permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

Et on définit le coefficient de diffusion de pore (D_p) tel que : $D_p = \frac{D_e}{\theta}$

Une des techniques les plus utilisée pour l'estimation du D_e dans les formations argileuses est la *through diffusion* (figure 5). Le principe de cette méthode repose sur l'étude de la migration d'un radioélément à travers une tranche d'échantillon poreux, placé entre un réservoir amont contenant des traceurs et un réservoir aval n'en contenant pas.

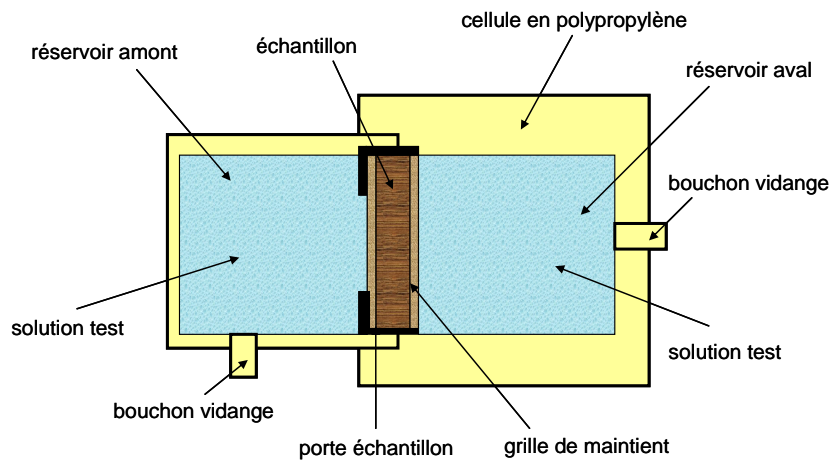


Figure 5 : Représentation schématique d'une cellule de *through diffusion* (Wittebroodt, 2009)

Dans les formations argileuses les valeurs de D_e calculées pour les espèces anioniques sont parfois un ordre de grandeur plus faibles que celles estimées pour l'eau tritiée ou pour le deutérium ($2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le HTO et $3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le Cl^- dans le Toarcien supérieur à Tournemire selon Wittebroodt (2009). Aussi, les valeurs de D_e obtenues parallèlement à la stratification sont 2 à 3 fois supérieures à celles obtenues perpendiculairement à la stratification (Motellier *et al.*, 2006 ; Andra 2005). A cette hétérogénéité de structure liée à la position des feuillets d'argile sous l'effet de la compaction structurale s'ajoute l'hétérogénéité minéralogique de la formation elle-même. Attribuer un coefficient de diffusion unique pour l'ensemble de la formation, surtout pour celles qui dépassent 100 m d'épaisseur, peut ainsi s'avérer risqué.

I.6 Résumé des études de traceurs naturels menées sur les argilites de Tournemire et de Bure

I.6.1 Les profils de traceurs naturels obtenus à Tournemire

Les profils de traceurs naturels qui ont été obtenus et interprétés dans le but de caractériser le transport dans les argilites de Tournemire, concernent le deutérium et le chlorure (figure 6).

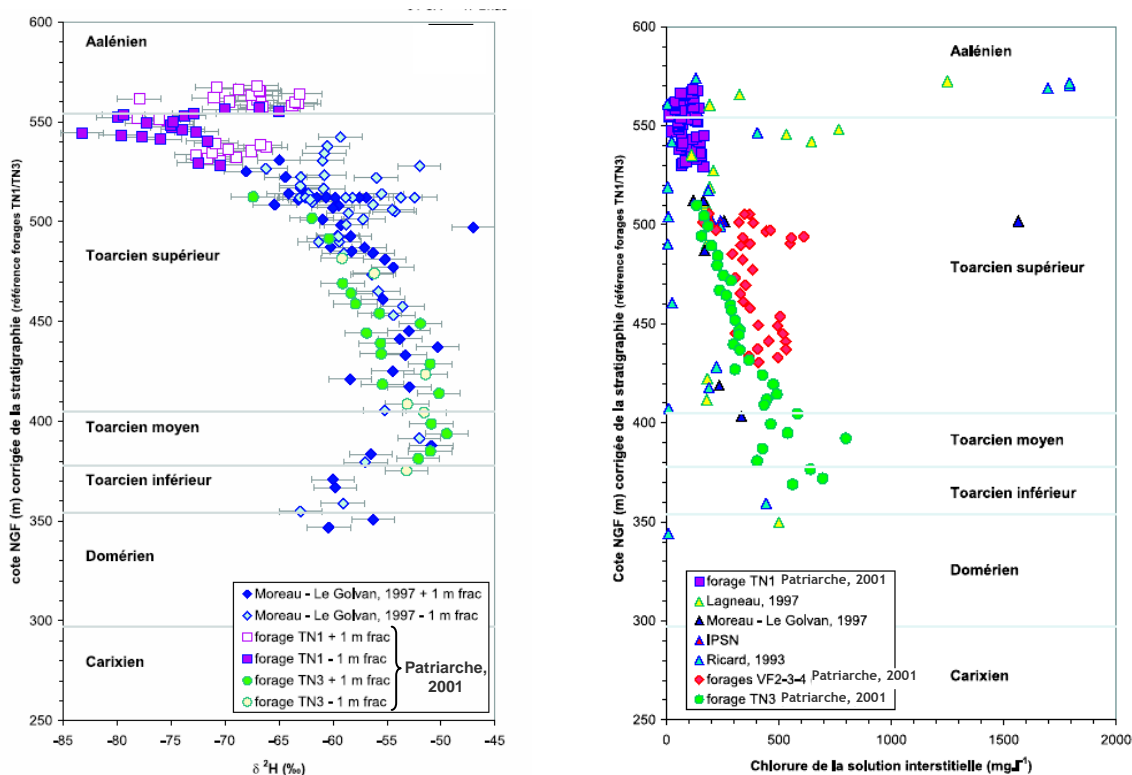


Figure 6 : Profils du deutérium et du chlorure dans le massif de Tournemire (Moreau-Le Golvan, 1997 ; Lagneau, 1997 ; Patriarche, 2001)

Ces profils montrent un accroissement des teneurs en deutérium et en chlorure avec la profondeur dans le Toarcien supérieur. Après ce niveau, les concentrations auraient tendance à diminuer pour donner au profil une forme de courbe en cloche. Cette forme serait le résultat d'un mélange diffusif entre l'eau interstitielle des argilites et celles des aquifères l'encadrant (Ricard, 1993 ; Moreau-Le Golvan, 1997 ; Patriarche, 2001). Cependant, le manque de données dans le Domérien et le Carixien n'a jamais permis de confirmer cette hypothèse. Patriarche (2001), en intégrant de nouvelles données acquises sur l'histoire du massif, a supposé que cet échange diffusif aurait été initié il y a 53 Ma correspondant au début de la compression pyrénéenne. Ainsi, elle a proposé à partir d'un code numérique (METIS) une simulation par diffusion cohérente avec les profils des traceurs. Compte tenu des incertitudes et les inconnues concernant l'évolution du massif après son émergence, Mazurek *et al.* (2008) ont réinterprété et modélisé les profils de traceurs obtenus par Patriarche (2002) à l'aide du code FLOTTRAN (Lichtner, 2004) en ajustant les profils simulés aux profils mesurés pour estimer la phase d'initialisation de l'échange diffusif au sein du semi-perméable (le temps dans ce cas est simulé). Mais Patriarche (2002) comme Mazurek *et al.* (2008) ont utilisé les profils du deutérium obtenus par la technique de distillation sous vide à 50 et 55°C qui s'est avérée entachée d'un biais analytique du fait d'une distillation incomplète (Savoie *et al.*, 2005). Concernant l'étude du profil du chlorure c'est la porosité accessible le long de la formation qui demeurait l'inconnue et qui pouvait donc affecter les concentrations proposées. Enfin, l'absence de

donnée dans le Domérien et l'aquifère sous-jacent constituait la dernière inconnue aux modèles appliqués jusque là.

1.6.2 Les profils de traceurs naturels dans les argilites de Bures

En 1994, l'Andra a commencé l'investigation du site de la Meuse/Haute-Marne en réalisant de nombreux forages d'exploration, puis en achevant en 2004 la réalisation de son laboratoire souterrain situé dans les argilites du Callovo-Oxfordien à 450 m sous la surface. Ces études ont été menées principalement sur les argilites du Callovo-Oxfordien et sur les aquifères qui l'encadrent et qui a fait l'objet d'une synthèse présentée dans le « Dossier Argile 2005 ».

Vue l'étendue de la zone d'investigation de l'Andra (voir Andra, 2005), plusieurs profils d'anions, d'isotopes stables de l'eau et de gaz rares ont été obtenus à travers le Callovo-oxfordien, avec une variabilité spatiale remarquée pour les chlorures (figure 7).

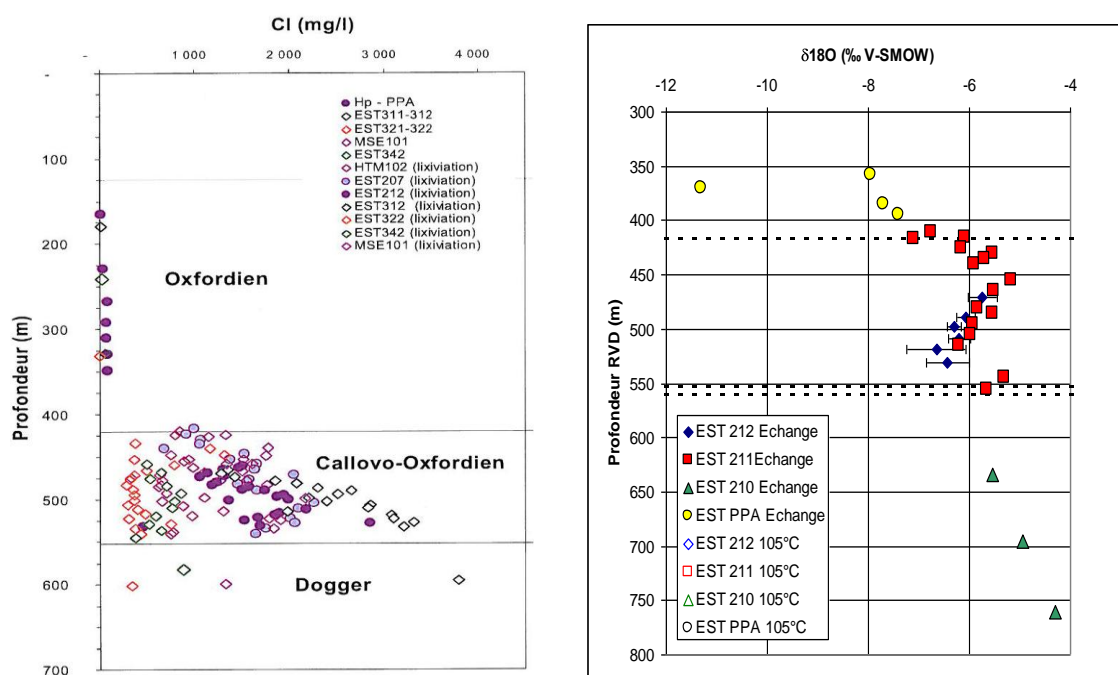


Figure 7 : profils des concentrations en chlorure (gauche) et oxygène-18 (droite) dans les argilites du Callovo-Oxfordien et ses encaissants (Andra, 2005 ; Waber *et al.*, 2005)

Ces concentrations de chlorure ont été obtenues dans leur majorité par lixiviation, en considérant une porosité accessible au chlorure égale à la moitié de la porosité totale. Cette supposition est déduite des concentrations en chlorure des solutions obtenues par pressage (Andra, 2005). L'hétérogénéité latérale des concentrations en chlorure est problématique, car il ne serait pas judicieux de compléter les données d'un forage par les résultats d'un autre compte tenu de leur

dispersion dans la zone d'étude de l'Andra. Ainsi les résultats obtenus dans la zone du laboratoire ne peuvent pas être extrapolés au secteur nord de « la zone de transposition ». En fonction de la localisation du forage, les profils du chlorure peuvent soit présenter une forme de courbe en cloche soit montrer une augmentation continue jusqu'au Dogger où les concentrations en chlorure sont généralement supérieures.

Concernant les isotopes stables de l'eau, l'hétérogénéité latérale est moins marquée, même si nous disposons de moins de résultats que pour les anions. Les formes des profils obtenus dans les argilites présentent une augmentation des concentrations jusqu'au milieu du Callovo-Oxfordien, puis une diminution en s'approchant de l'aquifère inférieur (Figure 7). A partir du Dogger, les concentrations semblent augmenter continuellement.

Les modélisations réalisées sur le profil de chlorure au niveau du forage EST 312 montrent une période d'échange diffusif entre les eaux porales des argilites et celle des aquifères égale à 10-25 Ma, ou plus (Mazurek et al., 2008). Pour les isotopes, ces auteurs proposent une période de 1 à 4 Ma pour un profil situé au niveau du laboratoire. Ces résultats sont présentés à titre indicatif car beaucoup d'incertitudes entachent les données utilisées et les scénarios d'évolution proposés.

Les profils obtenus dans le site de la Meuse/Haute-Marne soulèvent la question de l'origine du chlorure ou du sel dans les eaux porales qui serait, ou pas, le Trias où des niveaux de sels ont été traversés par des forages profonds dans le bassin de Paris.

1.7 Objectifs de la thèse

Faisant partie des études axées sur la compréhension des processus de transport des radionucléides dans les formations argileuses, cette thèse a pour objectif de comprendre la migration des traceurs naturels, en exploitant leurs profils, dans deux sites différents. Il s'agit en premier lieu d'étudier les argilites toarciennes et domériennes de Tournemire, puis en seconde partie, l'ensemble des formations mésozoïques traversées par le forage Andra EST433 situé dans la « zone de transposition » dans la Meuse.

Concernant Tournemire, la comparaison entre les méthodes d'extraction préalablement citée nous permet de penser que les profils des traceurs naturels présentés dans les études précédentes (Moreau-Le Golvan, 1997 ; Patriarche, 2001) étaient soit entachés d'incertitudes, soit incomplets (profil de chlorures manquant pour la formation domérienne et le toit de l'aquifère inférieur). Ainsi, l'objectif de cette partie d'étude sera de :

1. obtenir des profils d'isotopes stables de l'eau et de chlorure complets le long de la formation argileuse et les moins entachés d'artéfacts possibles. Ces profils seront obtenus par diffusion radiale et par échange en phase vapeur.

2. appliquer les techniques d'équilibration et de caractérisation pétrophysique pour obtenir les profils des porosités totale et accessible aux anions et d'estimer les coefficients de diffusion des traceurs de chaque niveau.
3. modéliser ces profils en utilisant deux codes de calcul différents : HYTEC et FLOTRAN. Ces modélisations seront basées et croisées avec les informations paléohydrogéologiques de la région.
4. dans le but d'élargir la palette des traceurs naturels à Tournemire, nous utiliserons l'hélium-4 comme représentant de l'espèce gazeuse. Ce profil sera modélisé en utilisant FLOTRAN puis comparés à ceux des autres traceurs.

La dernière partie de cette étude sera consacrée au site de la Meuse/Haute-Marne. En effet, la réalisation d'un forage de 2000m dans « la zone de transposition » nous a permis de récupérer des échantillons s'étalant de l'Oxfordien au toit du Trias. Ainsi, nous appliquerons les mêmes techniques que celles utilisées sur les échantillons de Tournemire afin de :

1. obtenir les profils des isotopes stable de l'eau, du chlorure et en partie du bromure, de l'Oxfordien jusqu'au toit du Trias.
2. estimer les coefficients de diffusion et les porosités accessibles à chaque traceur.
3. modéliser ces profils à l'aide des codes de calculs HYTEC et FLOTRAN en se basant sur la paléohydrogéologie de la région.

Nous terminerons cette thèse par une conclusion générale et les perspectives.

II. Etude des formations mésozoïques traversée par les forages PH4-PH5 dans la Station Expérimentale de Tournemire (Aveyron)

II.1 Présentation du site de Tournemire

II.1.1 La Station Expérimentale de Tournemire

La station expérimentale de l'IRSN a été installée dans l'ancien tunnel ferroviaire de la Boutinenques, situé à proximité de la commune de Tournemire, elle-même localisée à 25 km au sud de Millau et à 3 km de Roquefort sur Souzou (Sud de l'Aveyron, France). Ce tunnel relie la vallée du Cernon au nord à celle du Souzou au sud. Il est long de 1885 m et traverse une formation argileuse d'origine marine et d'âge toarcien.

Le site de Tournemire présente trois avantages, le rendant particulièrement bien adapté aux études et recherches menées par l'IRSN dans son rôle d'expert public en charge de l'évaluation scientifique et technique des travaux menés par l'Andra sur un stockage géologique de déchets HA-VL :

- Le site permet d'accéder facilement au cœur d'une formation argileuse compactée d'âge Toarcien supérieur, ce qui permet d'y effectuer des études et recherches à moindre coût ; à
- Cette formation présente de nombreuses analogies avec le Callovo-Oxfordien étudié par l'Andra dans son laboratoire de Meuse/Haute-Marne. La couche argileuse de 250m d'épaisseur est encadrée de deux aquifères, la stratification est sub-horizontale (Figure 1) et la composition minéralogique et la chimie des eaux porales sont proches de celles du Callovo-Oxfordien ce qui a permis de tester certaines méthodes de caractérisation susceptibles d'être transposées à d'autres sites (e.g. diffusion radiale appliquée au forage EST433);
- Elle présente également des différences avec ce même Callovo-Oxfordien. Le Toarcien est une formation argileuse plus ancienne et plus compactée ce qui explique en partie qu'elle soit moins poreuse et perméable. Le site de Tournemire est également affecté par une fracturation naturelle d'origine tectonique. Ces différences permettent d'accéder à des conditions extrêmes qui permettent de mieux évaluer **les mécanismes fondamentaux pour la sûreté et à explorer les difficultés techniques associées aux contraintes du terrain lors de la réalisation et de l'exploitation d'un stockage souterrain.**

Le tunnel ferroviaire, long de 1885 m, traverse une formation argileuse d'origine marine et d'âge Toarcien supérieur. A environ 1,5 km de l'entrée sud du tunnel, la formation traversée est constituée de dolomies et de calcaires dolomitiques de l'Hettangien. Le contact anormal entre les formations hettangiennes et toarciennes est dû à la faille régionale du Cernon, faille inverse qui montre un rejet vertical supérieur à 400 mètres.

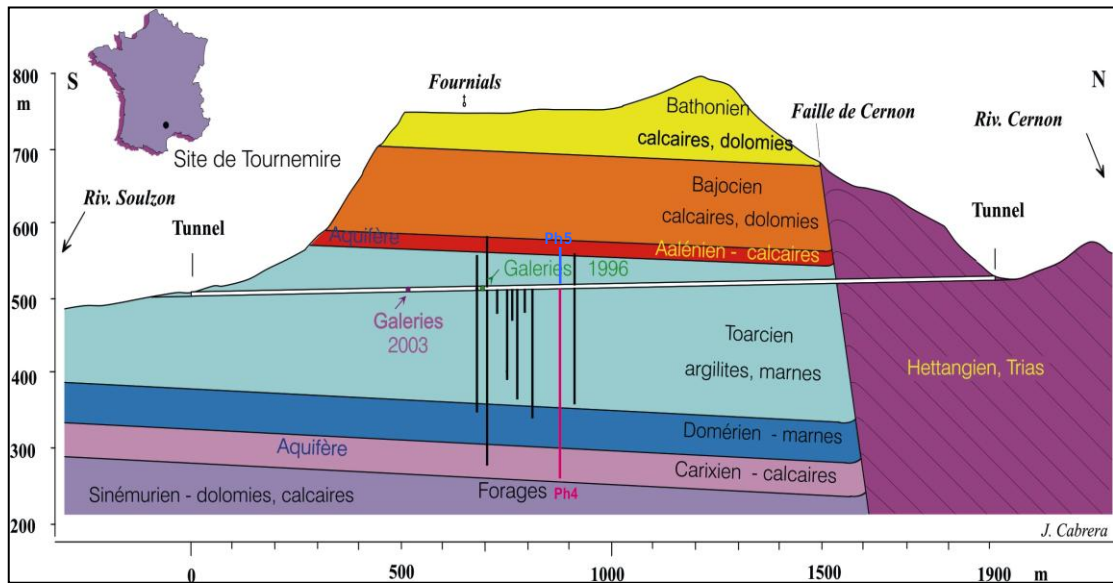


Figure 8 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire et localisation du tunnel avec localisation des forages PH4 et PH5.

II.1.2 Cadre géologique

La région des Grands Causses est située dans un bassin sédimentaire permo-mésozoïque, de direction proche de N-S, installé entre la fin de l'orogénèse hercynienne et le début de l'orogénèse pyrénéenne (qui s'est étalée entre le Crétacé terminal et le début du Miocène). Ce bassin constitue une annexe sur la marge ouest du bassin du sud-est. Situés au SW du Massif Central, les Causses sont bordés à l'est par les Cévennes, au nord par le massif de la Margeride, à l'ouest par le Rouergue et au Sud, par la Montagne Noire (Figure 9).

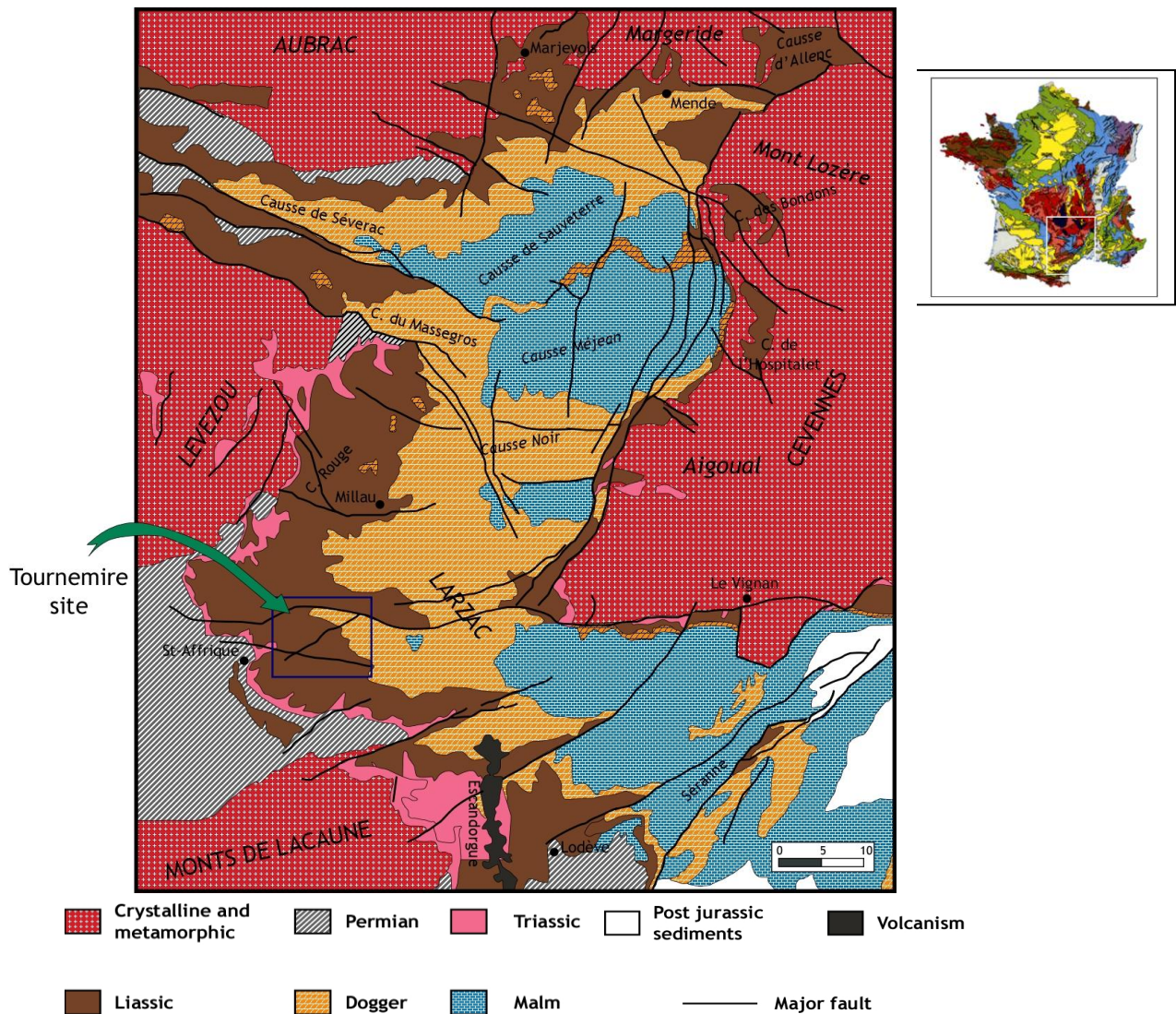


Figure 9 : Carte géologique simplifiée du bassin des Grands Causses (document IRSN).

Les Grands Causses sont constitués d'un ensemble de plateaux calcaires d'altitude relativement élevée, entaillés par des gorges profondes de 400 à 500 m (Tarn, Jonte, Dourbie). Ces plateaux présentent une légère déclivité de l'Est vers l'Ouest. L'altitude des Grands Causses est comprise entre 600 et 1200 m, le point le plus bas se situe au niveau du Causse du Comtal, le point culminant, le Mont Cargo (1247 m), est situé sur la bordure orientale, au niveau du Causse Méjean (Paloc, 1972).

Les couches qui comblent ce bassin s'étagent de la limite stéphano-autunienne au Jurassique supérieur. Les dernières couches calcaires et dolomitiques, constituent l'ossature des quatre grands Causses : le Sauveterre, le Causse Méjean, le Causse Noir et le Causse du Larzac (Rouire et Rousset 1980).

II.1.2.1 Stratigraphie régionale

Les couches stratigraphiques de la région de Tournemire sont présentées sur la Figure 10 (Barbreau et Boisson, 1993). Les séries présentes du lit de la rivière du Souzlon au sommet du Causse du Larzac s'étendent sur 400 m du Lias au Dogger.

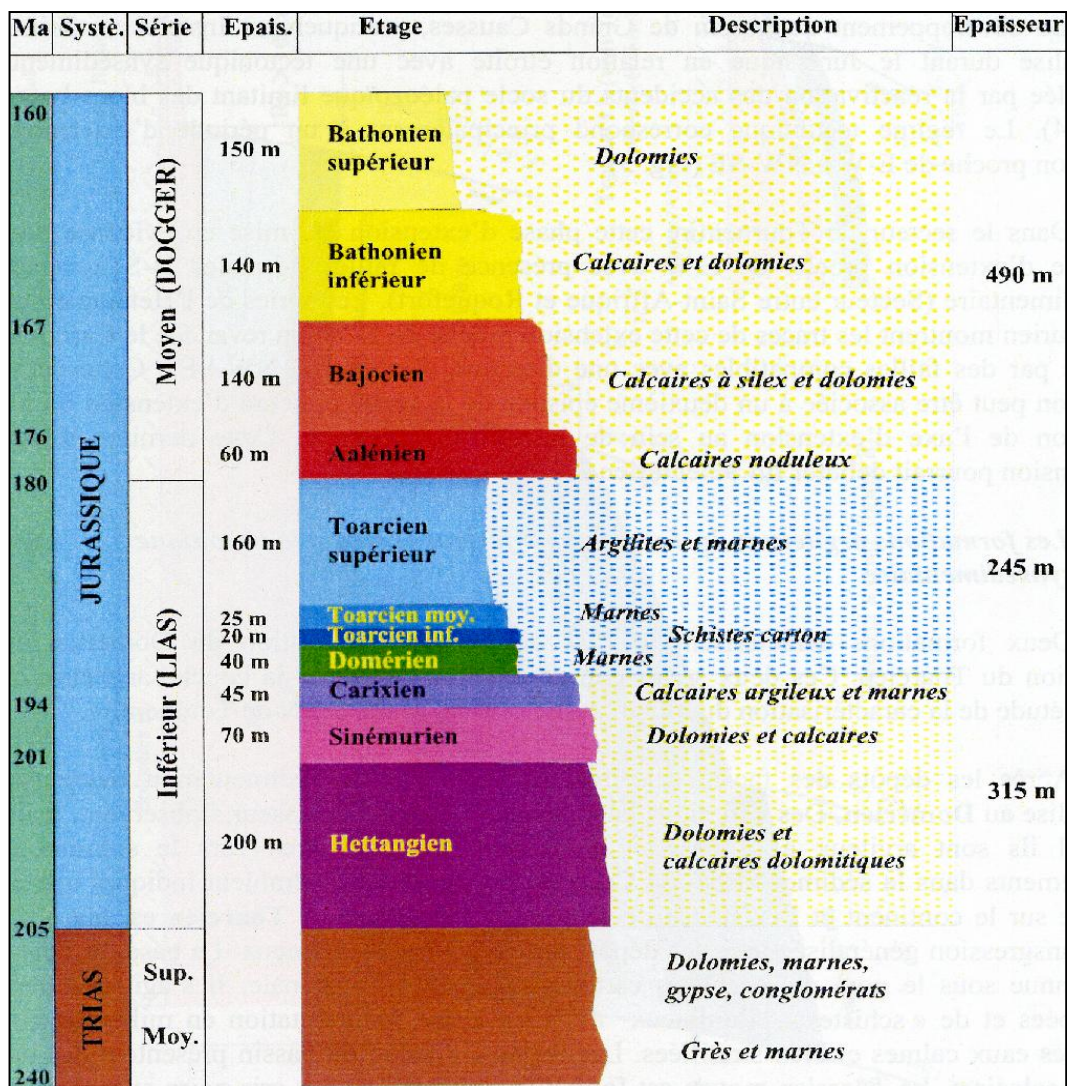


Figure 10 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Barbreau et Boisson, 1993)

L'enchaînement des séries a lieu sans discontinuité notable et comprend (du bas vers le haut) :

L'Hettangien, d'une puissance de 200 mètres, est composé de dolomies et de calcaires dolomitiques.

Le Sinémurien qui atteint une épaisseur de 70 mètres est formé de dolomies et de calcaires. Le passage de l'Hettangien au Sinémurien n'est pas bien établi ; il a été fixé à un "niveau à plantes" situé au sommet de la série dolomitique.

Le **Carixien**, étendu sur 45 mètres, présente des calcaires argileux de plus en plus fins et de plus en plus marneux vers le sommet.

Le **Domérien** est composé de 40 mètres de marnes noires. Le Domérien est une étape où se généralisent les faciès marneux dans la sédimentation.

Le **Toarcien** est divisé en trois unités distinctes : le Toarcien inférieur présentant 25 mètres de "schistes cartons", le Toarcien moyen constitué de 20 mètres de marnes, et le Toarcien supérieur formé de 160 mètres d'argilites.

L'**Aalénien** marque un retour à la sédimentation carbonatée sur 60 mètres d'épaisseur. Cette série débute avec des calcaires noduleux bioclastique riche en silex. La série devient plus massive vers la partie supérieure, avec présence de calcaire à silex.

Le **Bajocien** est formé d'une série massive de calcaire et de dolomies épaisse de 140 mètres. Le passage Aalénien/Bajocien est progressif et se marque par un enrichissement en silex.

Le **Bathonien** représente une épaisse formation de calcaires et de dolomies de plus de 400 mètres. Cette formation débute avec des faciès lagunaires, alternances d'argiles et des calcaires, suivis par une série monotone de calcaire, puis une série de dolomie massive dans la partie supérieure.

Le **Callovien** est formé de calcaires cristallins souvent difficiles à distinguer des calcaires du Bathonien, principalement au centre du bassin.

D'une manière générale les formations calcaires du Dogger ont subi une intense dolomitisation, postérieure à leur dépôt. Les attributions sont délicates et varient selon les auteurs.

II.1.2.2 Evolution géodynamique du bassin :

L'évolution du carbonifère à la fin du jurassique :

L'histoire du bassin des Causses a commencé avec les épisodes transgressifs et épicontinentaux entre le Trias et le Sinémurien. Il régnait alors une mer peu profonde, généralement chaude, à fond instable, présentant plusieurs épisodes lagunaires (Rouire et Rousset, 1980). C'est à partir du Carixien/Domérien que la subsidence au centre du bassin s'accroît tandis que la sédimentation prend un caractère argileux au Domérien. Au Toarcien le régime est franchement marin avec un bassin confiné et des eaux stratifiées. La position du site de Tournemire dans la partie médiane de ce bassin lui vaut cette série particulièrement puissante du Toarcien. A partir de l'Aalénien la sédimentation devient carbonatée alors que se poursuit la compaction du

système argileux. A l'Oxfordien supérieur et jusqu'à la fin du Jurassique, le milieu est celui d'une mer chaude peu profonde, avec un grand développement des récifs (Simon-Coinçon et Schmitt, 1999).

L'évolution du Crétacé au Paléocène :

Si l'évolution géologique du bassin avant et durant le Jurassique est maintenant assez bien connue, plusieurs zones d'ombre concernent son évolution durant le Crétacé inférieur, ceci étant dû au manque de sédiments datant de cette période. En effet, Peyaud *et al.* (2002, 2005) suggèrent une continuité du dépôt dans le bassin après le Jurassique jusqu'à l'Aptien (125-112 Ma) c'est-à-dire juste avant le soulèvement dû à la compression pyrénéenne. Ces auteurs dans une reconstitution thermique combinant études i) des traces de fission dans les apatites, ii) de la matière organique et iii) des inclusions fluides dans les ciments diagénétiques, suggèrent que 1300±400 m de sédiment se sont déposés et érodés durant le Crétacé inférieur. Ces calculs ont été réalisés grâce à un modèle 1D (Genex) sur la base d'un gradient thermique de 30 à 40°C/km. Cependant, aucune trace sédimentologique de ces dépôts manquant dans le bassin n'a pu être mise en évidence.

D'un autre côté, Simon-Coinçon et Schmitt (1999), Bruxelles (2001) and Bruxelles *et al.* (2007) affirment que le bassin aurait évolué en condition continentale à partir du Tithonien (fin du Jurassique). Ceci aurait initié une première karstification dans les formations calcaires avant celle établie durant le Tertiaire. Plus récemment Bruxelles (2001) et Bruxelles *et al.* (2007) confirment la présence de dépôts continentaux (bauxite et latérite) sur le Causse du Larzac fossilisé par des sédiments marins du Coniacien. D'après ces auteurs cette présence atteste d'une longue évolution continentale initiée à la fin du Jurassique jusqu'au Coniacien constituant le dernier épisode marin dans les Grands Causses. D'un autre côté, Peybernès *et al.* (2003) attestent de la présence de Paléocène marin (Danien supérieur à Sélandien inférieur) piégé dans des paléokarsts des Causses (figure 11). Ces témoins de la mer paléocène fourniraient une contrainte temporelle forte sur l'évolution des mouvements verticaux du Sud du Massif central, dont la surrection kilométrique actuelle s'avère post-sélandienne.

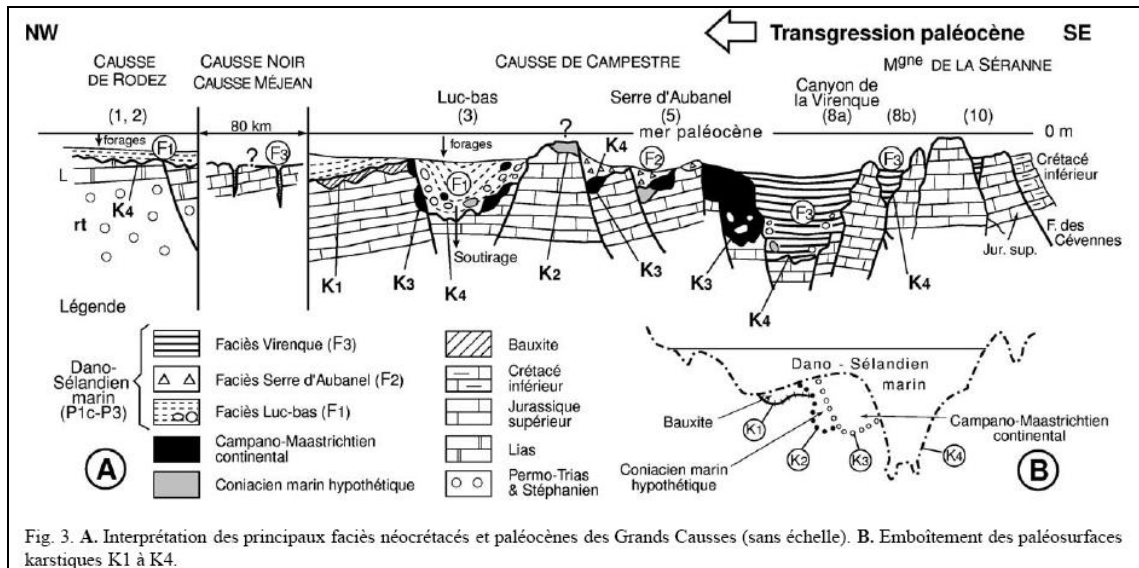


Figure 11: Dépôts marins crétacés et paléocène dans le bassin des Causses (Peybèrnes et al., 2003)

L'évolution de l'Eocène à l'actuel :

Sous les climats chauds et humides de l'ère tertiaire commence la création du paysage karstique. La dissolution des roches carbonatées est facilitée par la fracturation des massifs, résultat de son évolution tectonique. Dans une étude géomorphologique du bassin des Causses, Ambert et Ambert (1995) situent au Néogène la grande phase de karstification responsable de l'élaboration des paysages caussenards. L'incision des gorges aurait débutée, d'après ces auteurs, durant le Miocène moyen (environ 15 Ma).

Les périodes froides du Quaternaire n'interrompent pas la dissolution et parachèvent le modelé du relief des falaises et des versants sous les cycles répétés de gel-dégel (Simon-Coinçon et Schmitt, 1999).

II.1.2.3 Evolution structurale :

La fracturation dans le bassin des Causses est associée à deux grandes phases tectoniques. La première, extensive, intervient au Mésozoïque et est constituée de trois épisodes distincts dont la plus importante est de direction N-S (Constantin *et al.*, 2002). Les formations sont ainsi pré-fracturées quand débute la phase compressive associée à l'orogénèse pyrénéenne. Au cours de cette phase, la fracturation préexistante est réactivée soit en inverse pour les failles, E-W soit en décrochement pour les failles N-S, NW-SE ou NE-SW (Constantin *et al.*, 2002 ; Peyaud 2002).

Dans le secteur de Tournemire, la faille du Cernon joue un rôle essentiel dans la circulation souterraine. Le comportement hydraulique de cette faille, en drain ou écran, est conditionné par la nature des écaillés de la zone de broyage. Dans le massif de Tournemire, cette faille met en contact les calcaires de l'Hettangien avec les formations argileuses du Toarcien et du Domérien. En profondeur, ce contact a permis le développement de cavités karstiques et la communication entre les deux aquifères (Cabrera *et al.*, 2001).

II.1.3 Cadre hydrogéologique

Le modèle hydrogéologique du secteur de Tournemire comprend deux aquifères calcaires séparés par l'épaisse couche argileuse (250 mètres) constituée par les formations du Toarcien et du Domérien. L'aquifère supérieur, de 250 mètres d'épaisseur de calcaires aaléniens, bajocien et bathoniens, est noyé dans sa base sur plus de 20m de hauteur d'eau par rapport à son interface (d'après mesures piézométriques effectuées sur les forages CA et PH5) avec la formation argileuse du Toarcien. L'aquifère inférieur regroupe les calcaires du Carixien et de l'Hettangien (épaisseur de 320 mètres). Sa base est constituée par les roches argileuses du Trias (Cabrera *et al.*, 2001).

La zone de recharge de l'aquifère inférieur s'étend à tout le secteur de l'avant-causse, comprenant le plateau de Saint-Jean d'Alcapiès et de Lauras au sud de Tournemire (Annexe F). Cet aquifère est étroitement associé aux réseaux de fractures d'origine tectonique qui s'élargissent par dissolution. Cet aquifère peut donner naissance à des sources parfois importantes comme celle qui alimente en eau la commune de Saint-Affrique. Dans la région, les écoulements souterrains sont orientés SW/NE suivant le pendage des couches. Ceci associé à l'alimentation sud de la nappe, occasionne dans certains endroits des sources de trop-pleins. La nappe peut se trouver en charge comme c'est le cas sous le Domérien, dans la station expérimentale de Tournemire, avec une remontée d'eau de près de 150m dans la couche argileuse d'après les mesures piézométriques effectuées depuis les forages DC et PH4 captant l'aquifère du Carixien.

L'aquifère supérieur, situé dans les couches du Jurassique moyen, est alimenté par l'ensemble des pluies du Causse du Larzac. C'est un aquifère local sur le site de Tournemire. Sur le causse, les écoulements se font globalement vers le nord-nord-est. Sur la partie nord du massif de Tournemire, les écoulements se font vers la faille du Cernon. Les précipitations en terrain calcaire sont drainées verticalement dans les microfissures et interstices des massifs.

Les mesures de pression d'eau dans les aquifères encadrant la couche d'argilite font apparaître des potentiels hydrauliques de 583 m NGF au niveau du piézomètre CA captant l'aquifère supérieur et de 453 m NGF pour le piézomètre DC captant l'aquifère inférieur (Bonin, 1998 ; Boisson *et al.*, 2001 ; Matray *et al.*, 2007). En conséquence, "l'écoulement" se fait du haut vers le bas avec un gradient hydraulique de 0,5.

II.1.4 Les forages et galeries dans la station de Tournemire

Dans le but d'analyser les caractéristiques physiques et chimiques des formations argileuses l'IRSN (IPSN à l'époque : Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire) a commencé par réaliser six forages verticaux à partir du tunnel, durant la période 1990-91 (Cabrera *et al.*, 2001). Après l'interprétation des premiers résultats, une autre campagne de huit forages rayonnants autour de l'axe du tunnel fut lancée en 1994. Cette campagne a mis en évidence la présence d'une faille principale d'origine tectonique. Ce constat a conduit l'IPSN à réaliser le creusement de deux galeries orthogonales à l'axe du tunnel afin d'étudier en détail le comportement différencié de l'argilite entre une zone fracturée et une zone saine et d'analyser les perturbations induites par le creusement de ces galeries. Depuis, deux nouvelles galeries ont été réalisées en 2003 et en 2008 et avec elles plus de 200 forages (figure 12). Parmi ceux-ci, il y a la réalisation du forage vertical descendant PH4 (250m) entre le 25 octobre 2006 et le 17 janvier 2007 et à son aplomb le forage vertical ascendant PH5 (50 m) réalisé entre le 9 et le 22 octobre 2008. Ces deux forages traversent toute la formation argileuse toarcienne et domérienne pour atteindre et pénétrer dans les deux aquifères sus et sous-jacent. Ces ouvrages, destinés principalement à l'étude des profils de traceurs naturels, ont été creusés à l'air comprimé afin d'éviter toute contamination de l'eau porale. Ainsi, un plan d'échantillonnage a été adapté en partie pour cette étude afin de représenter le mieux possible l'hétérogénéité de la formation.

Durant les campagnes de réalisation des deux forages PH4 et PH5, des mesures pétrophysiques ont été réalisées directement après la sortie de chaque carotte (voir section II.1.5.2). En parallèle de ces mesures, les cellules des expériences d'équilibration ont été préparées dans le tunnel, dans un intervalle d'une cellule tous les 10 m avec resserrement dans les zones de transition. Dans le but de mesurer les concentrations en hélium-4 dans l'eau porale, les échantillons ont été écorchés aussi dans le tunnel avant de les conditionner dans des cellules métalliques étanches fournies par l'université de Berne pour les échantillons issus du forage PH4 et par le CNAB, Bordeaux dans le cas du forage PH5. Le reste des échantillons a été conditionné dans des sacs en aluminium sous atmosphère en azote puis envoyés aux laboratoires de l'IRSN ou sous-traitants pour d'autres mesures (minéralogie, densités des grains, teneurs en uranium/thorium, pression de CO₂,...) ou bien stockés dans le tunnel.

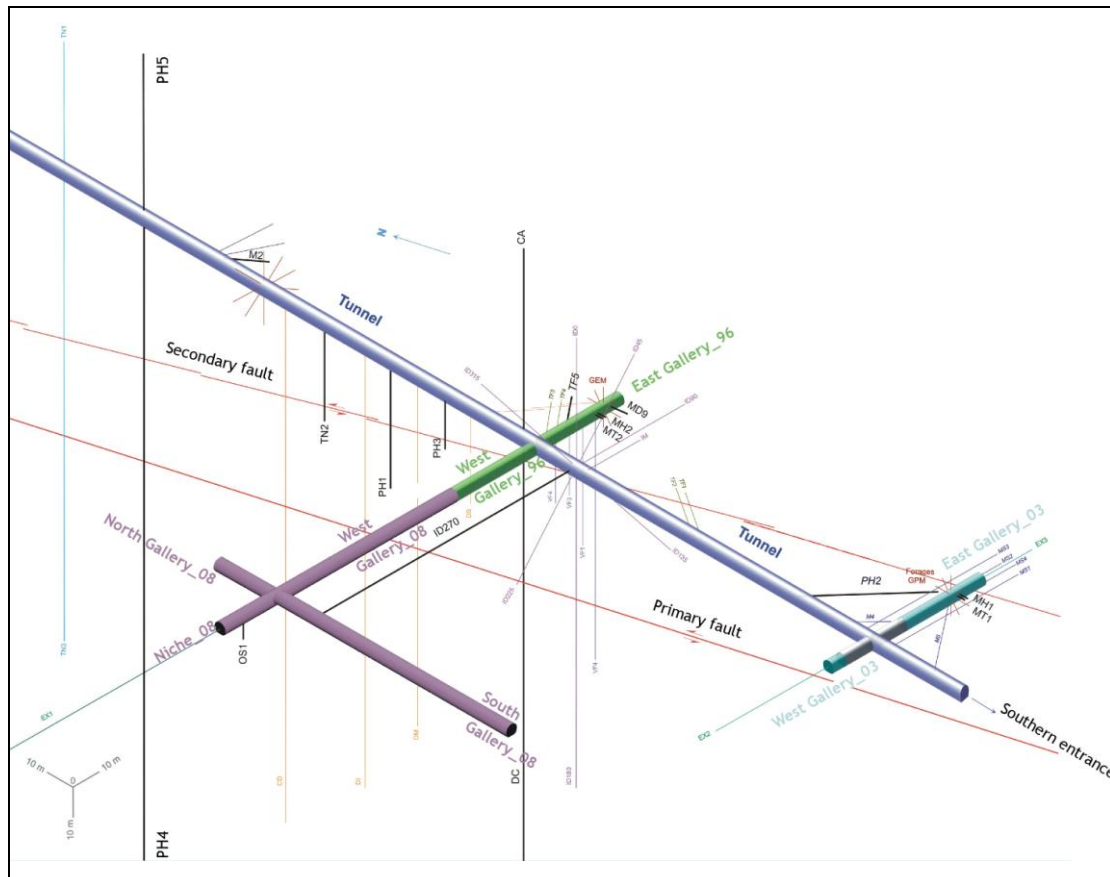


Figure 12: Localisation des forages et galeries dans la station expérimentale de Tournemire.

II.1.5 Caractérisation des argilites toarciennes et domériennes:

II.1.5.1 Caractérisation minéralogique

Une analyse minéralogique semi quantitative a été effectuée sur treize échantillons de roches issues des forages PH4 et PH5. Ces échantillons ont été soigneusement choisis pour représenter au mieux les différentes sous-unités du site puis envoyés pour analyse à la société ERM (Poitiers). Comme le montre la figure 13, la fraction argileuse reste dominante dans les argilites de Tournemire (40 à 70%). Cette fraction est composée de mica, kaolinite, chlorite, illite et des interstratifiés illite/smectites contenant plus de 70% d'illite. La calcite domine la fraction carbonatée, qui comprend aussi la dolomite et la sidérite. Les carbonates représentent 10 à 32% des minéraux présents avec un maximum au niveau du Toarcien inférieur (32%). On note aussi la présence de quartz ($\approx 15\%$) et d'autres minéraux comme la pyrite, les feldspaths ou l'apatite...

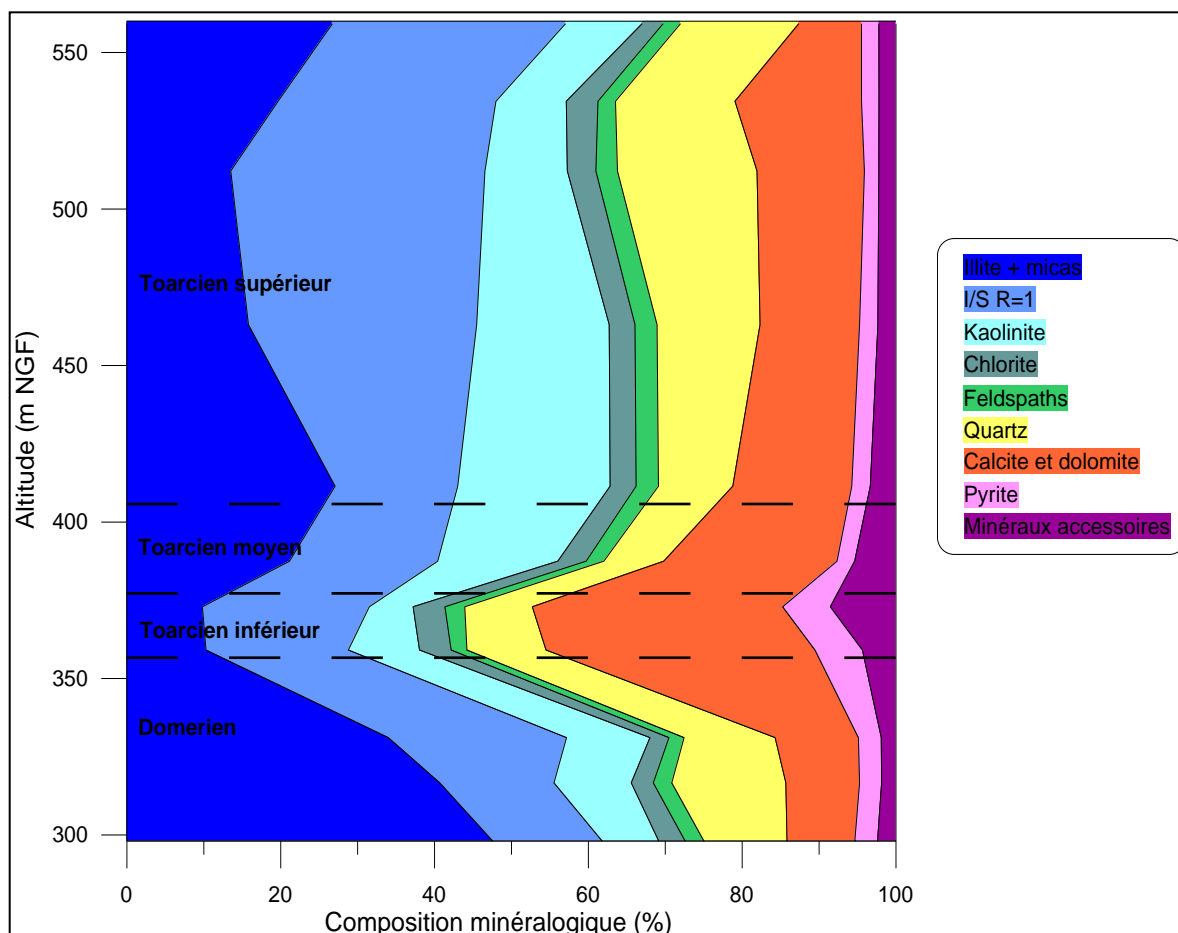


Figure 13 : Estimation semi-quantitative (valeurs moyennes) des proportions de minéraux dans les argilites toarciennes et domériennes de Tournemire.

Dans ce profil minéralogique, le Toarcien inférieur « Schistes Cartons » se distingue des autres niveaux. En plus de l'augmentation des carbonates et de la diminution de la fraction argileuse, ce niveau se caractérise aussi par une augmentation de la teneur en matière organique, présente à plus de 10% à ce niveau (\approx 1% dans les autres niveaux). D'un autre côté, on remarque l'augmentation de la proportion d'I/S au détriment de l'illite et du mica, contrairement à la tendance d'une illitisation proportionnelle à la profondeur (Hower et *al.*, 1976). Ceci pourrait être dû à la présence de la matière organique qui pourrait jouer un rôle « protecteur » vis-à-vis des smectites (Claret et *al.*, 2002).

II.1.5.2 Paramètres pétrophysiques

Durant les différentes campagnes de forages de l'IRSN dans la station expérimentale de Tournemire, la détermination des paramètres pétrophysique (teneur en eau, porosité, masse volumique apparente, degrés de saturation) est quasi-systématique, ce qui fût le cas durant la réalisation du PH4 et du PH5.

Ces paramètres sont déterminés dans le tunnel, immédiatement après la sortie des carottes, sur des échantillons de roche de 70 à 100 g de masse comme suit:

- (i) Les teneurs en eau (WC) sont déterminées par pesage avant et après étuvage à 150°C jusqu'à stabilisation des masses.
- (ii) Les masses volumiques et les degrés de saturations (proportion de l'eau dans l'espace porale) sont calculés en se basant sur le principe d'Archimède après immersion des échantillons dans le kerdane (un hydrocarbure aromatique), suivant le protocole proposé initialement par Monnier et *al.*, (1973) et adapté aux argilite de Tournemire par Altinier (2006) et Matray et *al.*, (2007).
- (iii) La densité des grains (ρ_r) est déterminée à l'aide d'un pycnomètre hélium type Micrometrics Accupyc II 1340, après séchage des échantillons à 150°C.

La porosité connectée correspondant à l'humidité relative des échantillons appelée encore teneur en eau volumique θ est calculée à partir de la teneur en eau en utilisant l'équation 1 (Pearson, 1999):

$$\theta = \frac{WC_{150^\circ C} \times \rho_r}{(1 - WC_{150^\circ C}) \times \rho_w + WC_{150^\circ C} \times \rho_r} \quad (11)$$

Le protocole suivi pour la mesure des paramètres pétrophysiques, dont les résultats sont résumés dans la figure 14, est détaillé en annexe.

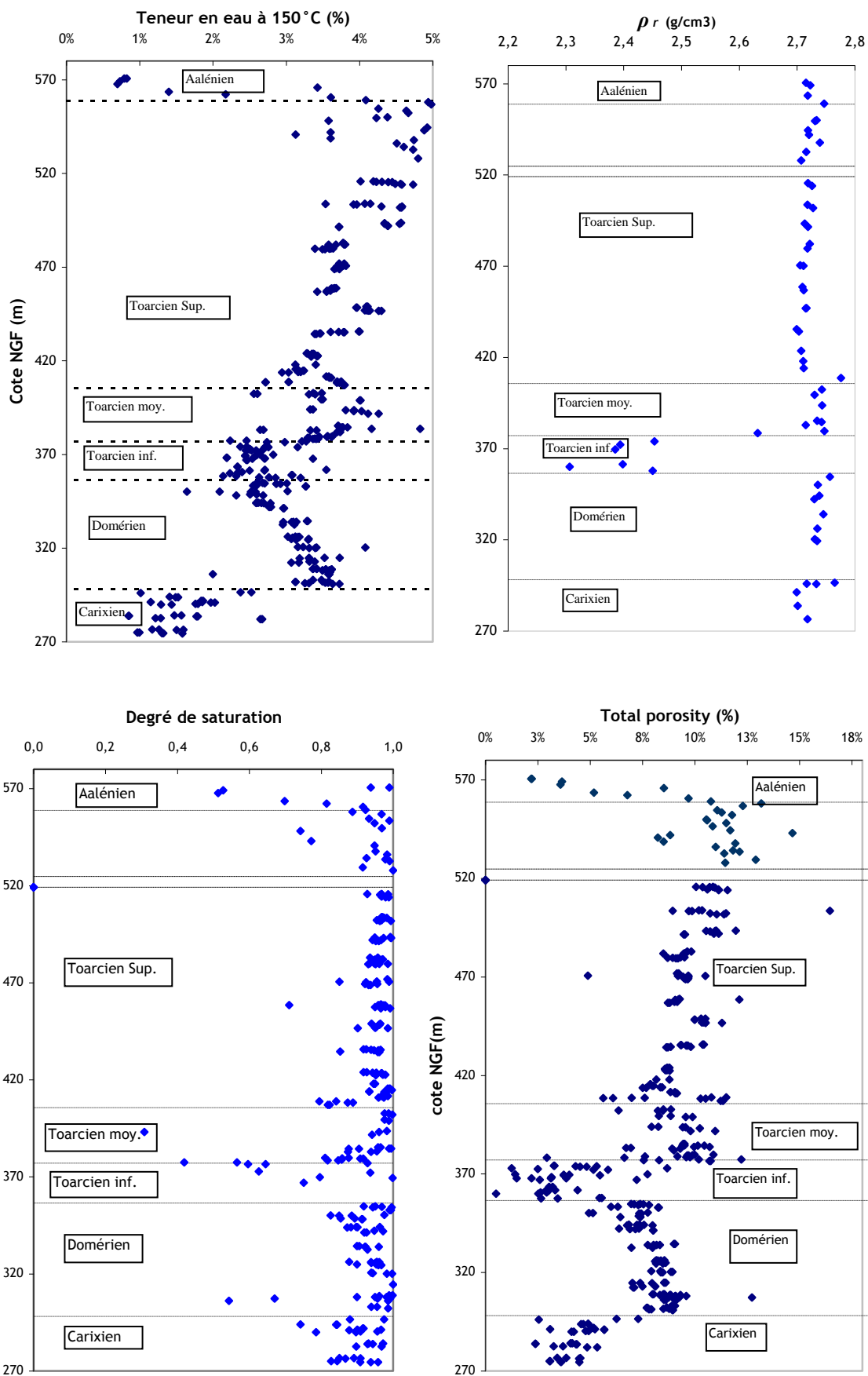


Figure 14 : profils des différents paramètres pétrophysiques dans les argilites de Tournemire

Les teneurs en eau mesurées sur les échantillons du PH4 et PH5 s'étendent de moins de 1% à 5%. Les plus faibles valeurs sont enregistrées dans les calcaires et les schistes cartons où la teneur en carbonates est plus élevée par rapport au reste des niveaux argileux. La même tendance est constatée pour les porosités qui varient principalement entre 3 et 13%. On remarque aussi que les échantillons restent globalement saturés ou pas trop perturbés par l'échantillonnage in situ. Dans ce cas la teneur en eau volumique peut représenter la porosité connectée de la roche.

Dans les schistes cartons les densités des grains sont comprises entre 2,3 et 2,4 g/cm³, c'est-à-dire plus faibles que dans les autres niveaux argileux (2,72 ± 0,02 g/cm³). Cela ne peut s'expliquer par la proportion plus importante de carbonate dont les masses volumiques sont soit du même ordre (2,71 g/cm³ pour la calcite) soit supérieure (2,83 g/cm³ pour la dolomite). Cette diminution de la masse volumique des grains est probablement liée à la présence plus importante de matière organique sédimentaire dans ces niveaux. La présence de cette matière organique pourrait également expliquer les valeurs aberrantes de degrés de saturation mesurées dans ce niveau (valeurs supérieures à 1), ce qui remettrait en cause la fiabilité de la méthode d'immersion dans le kerdane appliquée à des échantillons riches en matière organique. En revanche, les mesures obtenues sur les échantillons du PH4 et PH5 au niveau du Toarcien supérieur sont comparables à celle mesurées précédemment à Tournemire (Boisson et *al.*, 2001; Patriarche 2001 ; Matray et *al.*, 2007, Wittebroodt 2009).

En plus de ces paramètres, l'argilite de Tournemire est caractérisée aussi par une très faible taille de pore. Altinier (2006) a montré à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et des mesures de surface spécifique par la méthode BET Azote que la porosité de Tournemire est principalement constituée de mésopores (diamètre compris entre 2 et 50nm).

II.2 Estimation des teneurs en traceurs naturels et paramètres de transport associés

II.2.1 Introduction

Dans un milieu dominé par la diffusion, le profil d'un traceur naturel représente le résultat d'une *expérience* de diffusion naturelle, qui s'est produite sur une grande échelle spatiale (quelques centaines de mètres) et temporelle (plusieurs millions d'années). Dans la présente étude, les traceurs utilisés sont les isotopes stables de l'eau, le chlorure et l'hélium. Pour déterminer les concentrations en isotopes stables de l'eau et des chlorures, nous avons adopté deux méthodes d'équilibration : la diffusion radiale et l'échange diffusif en phase vapeur. En effet, la diffusion radiale se distingue comme une technique qui convient à la foi pour l'estimation des concentrations

des traceurs comme le chlorure, le bromure et les isotopes stables de l'eau, de leurs porosités géochimiques et en même temps de leurs coefficients de diffusion. L'autre technique, l'échange diffusif en phase vapeur, présente l'avantage d'être simple à mettre en place tout en donnant des résultats relativement fiables (Altinier *et al.*, 2007). Pour l'hélium, les concentrations sont déterminées après dégazage des échantillons de roches dans des réservoirs étanches (voir section II.4)

II.2.2 Présentation des méthodes

II.2.2.1 La diffusion radiale

Principe

Cette méthode est basée sur la mise à l'équilibre par diffusion moléculaire de l'eau matricielle de la roche avec une eau synthétique (eau test), placée dans un réservoir central foré dans une carotte de roche (van der Kamp *et al.*, 1996 ; Savoye *et al.*, 2006a et 2006b).

Pour la détermination de la composition isotopique de l'eau matricielle et les teneurs en eau, deux expériences d'équilibration successives sont nécessaires. La première expérience utilise une eau test de composition isotopique aussi proche que possible de celle de l'eau interstitielle, tandis que la seconde expérience utilise une eau de test plus pauvre en isotopes lourds. Dans le cas du chlorure, une seule expérience d'équilibration est nécessaire. Le bromure, qui se trouve dans la roche à de très faibles concentrations (inférieure à 0,02 mmol.l⁻¹ d'après De Windt *et al.*, 1999), a été ajouté à la solution test pour permettre une estimation de la porosité accessible au chlorure. Le bromure a été choisi car des expériences de diffusion radiale effectuées dans des argiles ont montré qu'il avait des porosités accessibles similaires à celles du chlorure (Van Der Kamp *et al.*, 1998 ; Savoye *et al.*, 2006a et b). Suivant le sens de migration des traceurs, on parle d'« *in-diffusion* » dans le cas du bromure, car le transfert se fait du réservoir vers la roche, ou d'« *out-diffusion* » dans le cas où l'espèce (isotope stable de l'eau et/ou chlorure) diffuse de la roche vers le réservoir central.

Les teneurs initiales des différents traceurs sont déterminées par bilans de masses. Néanmoins, il faut prendre en compte l'absorption d'eau par gonflement et micro-fracturation de l'argilite lors de la préparation de l'échantillon (Savoye *et al.*, 2006 et 2006b). On considère donc trois équations de bilan de masse :

$$C_{PW}^I \Big|_{t=0} \times m_R \Big|_{t=0} \times WC^I \Big|_{t=0} + C_{TW}^I \Big|_{t=0} \times m_{TW} \Big|_{t=0} = C_{TW}^I \Big|_{t=\infty} \times (m_R \Big|_{t=\infty} \times WC^I \Big|_{t=\infty} + m_{TW} \Big|_{t=\infty}) \quad (12)$$

$$m_R \Big|_{t=0} \times WC^I \Big|_{t=0} + m_{TW} \Big|_{t=0} = m_R \Big|_{t=\infty} \times WC^I \Big|_{t=\infty} + m_{TW} \Big|_{t=\infty} \quad (13)$$

$$m_R \Big|_{t=0} + m_{TW} \Big|_{t=0} = m_R \Big|_{t=\infty} + m_{TW} \Big|_{t=\infty} \quad (14)$$

où les indices TW et PW désignent respectivement l'eau de test et l'eau de pore ; m_{TW} : la masse de l'eau test ; m_R : la masse de roche ; WC^I : la teneur en eau (% en masse humide) accessible au traceur indiqué par l'exposant I ; C^I la concentration en traceur I . La partie gauche de l'équation concerne l'état initial, avant équilibration ($t=0$) et le terme à droite, l'état final après équilibration ($t= \infty$).

A partir des deux expériences d'équilibration on obtient donc quatre équations qui permettent de calculer la masse finale de la roche ($m_{R/t= \infty}$), les teneurs en eau accessibles aux traceurs I avant et après équilibration ($WC^I \Big|_{t=0}$ et $WC^I \Big|_{t=\infty}$) et les concentrations initiales en traceurs I de l'eau de pore ($C_{PW}^I \Big|_{t=0}$); 1 et 2 indiquent respectivement la première et la seconde expérience :

$$m_R \Big|_{t=\infty} = m_R \Big|_{t=0} + m_{TW} \Big|_{t=0}^1 - m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 \quad (15)$$

$$WC^I \Big|_{t=\infty} = \frac{m_{TW} \Big|_{t=0}^2}{(m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - m_R \Big|_{t=0} - m_{TW} \Big|_{t=0}^1)} \times \frac{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)} \quad (16)$$

$$WC^I \Big|_{t=0} = \frac{m_{TW} \Big|_{t=0}^2}{(m_R \Big|_{t=0})} \times \frac{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)} + \frac{m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - m_{TW} \Big|_{t=0}^1}{(m_R \Big|_{t=0})} \quad (17)$$

$$C_{PW}^I \Big|_{t=0} = \frac{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 \times m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^1 \times m_{TW} \Big|_{t=0}^1 + m_{TW} \Big|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2))}{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2) \times (m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - m_{TW} \Big|_{t=0}^1) - m_{TW} \Big|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)} \quad (18)$$

Calcul des coefficients de diffusion

En diffusion radiale, les coefficients et de diffusion et les porosités accessibles aux traceurs peuvent être estimés en calant les solutions analytiques de l'équation de diffusion radiale, sur les résultats expérimentaux du suivi temporel (Novakowski and Van der Kamp, 1996).

L'équation de diffusion en coordonnées radiale et en deux dimensions, pour le transport des solutés au sein des cellules de diffusion, s'écrit :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_e \frac{\partial C}{\partial r}) \quad r_R < r < r_C \quad (19)$$

où C est la concentration du traceur E ; r la distance à partir du centre du réservoir (avec r_R le rayon du réservoir et r_C le rayon de la carotte) ; θ la porosité accessible au traceur E ou porosité de diffusion ; D_e est le coefficient de diffusion effectif.

Les conditions initiales pour l'équation (13) sont :

$$C(r,0) = C_{PW}|_{t=0} \quad (20)$$

$$C_R(0) = C_{TW}|_{t=0} \quad (21)$$

où $C_{PW}|_{t=0}$ et $C_{TW}|_{t=0}$ sont respectivement, les concentrations initiales du traceur étudié dans la roche et le réservoir.

Les conditions aux limites de l'équation (13) sont :

$$C_R(t) = C(r_R, t) \quad (22)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r}(r_C, t) = 0 \quad (23)$$

Les solutions analytiques de l'équation (9) sont données par Novakowski et Van Der Kamp (1996) et Savoye *et al.*, (2006a) pour l'*in-diffusion* et l'*out-diffusion* respectivement dans l'espace Laplacien :

$$\begin{aligned} \hat{F}(p) &= \left\langle \frac{\hat{c}}{C_{TW}^E|_{t=0}} \right\rangle (p) \\ &= \frac{C_{PW}^E|_{t=0}}{C_{TW}^E|_{t=0} \times p} + \frac{(C_{TW}^E|_{t=0} - C_{TW}^E|_{r=0}) \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times I_0(\sqrt{p}) + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times K_0(\sqrt{p})]}{C_{TW}^E|_{t=0} \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times \{pI_0(\sqrt{p}) - \beta\sqrt{p}I_1(\sqrt{p})\} + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times \{pK_0(\sqrt{p}) + \beta\sqrt{p}K_1(\sqrt{p})\}]} \end{aligned} \quad (24a)$$

$$\hat{F}(p) = \left\langle \frac{\hat{c}}{C_{PW}^E|_{t=0}} \right\rangle (p) \quad (24b)$$

$$= \frac{1}{p} + \frac{(C_{TW}^E|_{t=0} - C_{PW}^E|_{t=0}) \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times I_0(\sqrt{p}) + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times K_0(\sqrt{p})]}{C_{PW}^E|_{t=0} \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times \{pI_0(\sqrt{p}) - \beta\sqrt{p}I_1(\sqrt{p})\} + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{DC}) \times \{pK_0(\sqrt{p}) + \beta\sqrt{p}K_1(\sqrt{p})\}]}$$

où le chapeau représente les quantités de la transformée de Laplace ; I_0 , I_1 , K_0 , K_1 sont les fonctions de Bessel modifiées du premier et second ordre respectivement ; β est un paramètre de capacité sans dimension égal à 2θ (Savoie *et al.*, 2006a); r_{DC} est le rapport r_c/r_R . Une inversion numérique de la transformée de Laplace, a été développée par Savoie *et al.* (2006), sous « Mathematica 5.2 », en utilisant l’algorithme de De Hoog *et al.* (1982). C’est la même routine qui a été utilisée pour caler les coefficients de diffusion.

Préparation des cellules

Un échantillon est constitué d’une carotte d’argilite cylindrique de 63 mm (PH4) ou 79 mm (PH5) de diamètre et 10 cm de longueur, conservée dans de la résine époxy®, dès la sortie de la carotte du forage et son découpage, afin de limiter (i) les pertes d’eau par évaporation et (ii) les effets de décompression mécaniques. Sur la face de la carotte qui sera forée, on colle à l’Araldite® une connexion en acier et on fore un réservoir dans l’axe de la carotte. Afin d’optimiser le contact eau-test/argilite, nous avons augmenté le diamètre du mini forage à l’intérieur des carottes de 8mm à 24 mm par rapport aux études précédentes (Altinier, 2006 ; Savoie *et al.*, 2006) ce qui a eu pour conséquence d’allonger le temps d’équilibration. Aussi, afin de diminuer la quantité d’eau test et donc atteindre l’équilibre le plus tôt possible, nous avons placé à l’intérieur du mini forage, un corps cylindrique inerte (en PMMA) de 20 mm de diamètre. Après avoir rempli le réservoir, nous avons fermé la cellule par des connexions en acier avec septum pour éviter le contact entre l’eau et l’air et donc son évaporation (Figure 15).

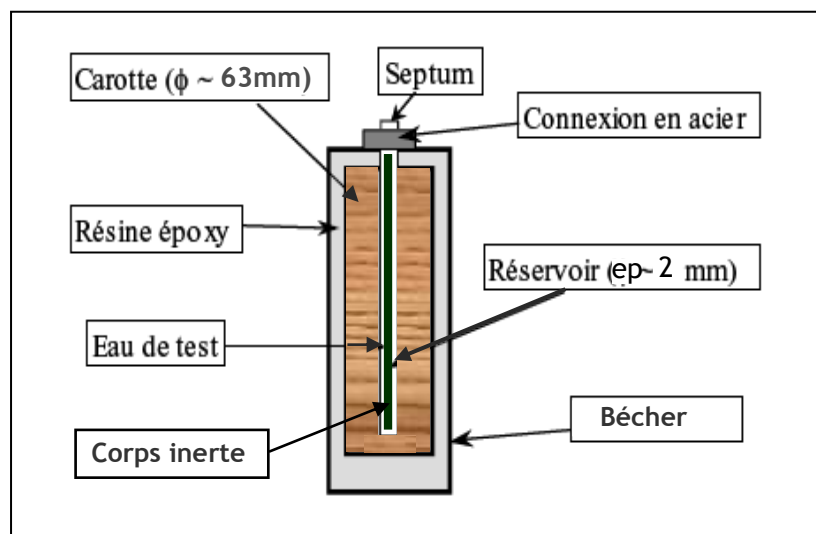


Figure 15 : Schéma de principe de la technique de la diffusion radiale

Nous avons réalisé et étudié au total 48 cellules de diffusion radiale correspondant à différentes profondeurs entre l'Aalénien et le Carixien. Chaque niveau a fait l'objet d'un double conditionnement composé d'une cellule « cinétique A » et d'une cellule « d'équilibration B » :

1) Les 24 cellules cinétiques « A » avaient pour objectif de suivre l'évolution des concentrations des traceurs en fonction du temps, après avoir imposé un gradient de concentration. La comparaison des données expérimentales des teneurs en traceur dans l'eau du réservoir à la solution analytique de l'équation 19 nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion de pore par calage et *in fine*, d'extrapoler le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diffusif du traceur entre eau du réservoir et l'eau porale. Les données expérimentales et leur calage sont donnés pour chaque cellule en Annexe.

Le remplissage des cellules a été effectué sous atmosphère azotée dans des sacs ou boîtes à gants. Pour les cellules A, avant de mettre en place l'eau test (appauvrie en isotopes lourds), nous avons effectué, pour une partie d'entre elles, une re-saturation des échantillons avec une eau de composition proche de celle de l'eau porale, ceci en se basant sur les travaux de Patriarche (2001). Ainsi, la composition chimique des eaux test est variable en fonction de la profondeur et selon les espèces suivies (tableau 2). Les cellules ont été stockées sous une température contrôlée de 22 °C.

Cell. A	Cote NGF (m)	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs SMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs SMOW)	Br- (ppm)	Cl ⁻ (ppm)
PH4-1	513,47	-179,45	-23,80	61,35	112,66
PH4-2	468,42	-182,17	-24,13	59,55	141,33
PH4-3	433,37	-179,40	-23,79	60,10	254,71
PH4-4	391,40	-182,77	-24,21	55,99	357,80
PH4-5	371,95	-181,21	-24,01	62,32	430,53
PH4-6	342,07	-181,31	-24,03	62,35	297,83
PH4-7	318,27	-179,06	-23,75	61,69	92,06
PH4-8	300,25	-178,77	-23,71	64,54	64,54
PH4-9	503,69	-52,91	-7,81	137,20	0
PH4-10	414,09	-52,91	-7,81	324,95	0
PH4-11	402,37	-52,91	-7,81	444,31	0
PH4-12	383,12	-52,91	-7,81	511,02	0
PH4-13	364,28	-52,91	-7,81	511,03	0
PH4-14	334,16	-52,91	-7,81	324,95	0
PH4-15	308,70	-52,91	-7,81	137,20	0
PH4-16	291,79	-52,91	-7,81	50,34	0
PH4-17	294,01	-178,77	-23,71	64,54	64,54
PH4-18	357,00	-181,31	-24,03	62,35	297,83
PH5-1	527,77	-230,72	-29,52	52,87	0
PH5-2	536,50	-230,72	-29,52	52,87	0
PH5-3	544,80	-230,72	-29,52	52,87	0
PH5-4	553,20	-230,72	-29,52	52,87	0
PH5-5	562,35	-230,72	-29,52	52,87	0
PH5-6	572,28	-230,72	-29,52	52,87	0

Tableau 2 : Composition isotopique et chimique de l'eau test des différentes cellules. Les solutions sont électriquement neutralisées par ajout de sels de sodium NaCl et NaHCO₃, ce dernier permettant de saturer la solution vis-à-vis de la calcite présente dans la roche.

Les prélèvements d'eau dans les cellules « A », ont été effectués avec des seringues dédiées aux différentes cellules, suivant des pas de temps préalablement estimés par simulation de la diffusion. Les quantités prélevées sont de 100 à 130 µl pour chaque prélèvement, pour un volume initial d'eau test variant de 23 à 26 ml.

2) Les 24 cellules d'équilibration « B » étaient destinées à calculer les teneurs en traceurs dans l'eau porale ainsi que leurs porosités accessibles (calculées à partir des teneurs en eaux). Ces cellules ne sont ouvertes qu'après que l'équilibre diffusif, défini à l'aide des cellules A, ait été atteint. Ces cellules ont été conservées dans des sacs aluminisés, gonflés à l'argon ou à l'azote juste après leur remplissage, pour éviter toute contamination par l'oxygène de l'air.

II.2.2.2 L'échange diffusif en phase vapeur :

Principe

La méthode est basée sur l'équilibration isotopique par échange diffusif en phase vapeur entre l'eau porale de la roche et une eau de composition isotopique connue, appelée eau test (Rübel *et al.*, 2002, Altinier *et al.*, 2007).

La composition isotopique de l'eau porale et la teneur en eau de l'échantillon sont déterminées à partir de deux expériences successives dont les conditions sont différentes : la première expérience utilise une eau de test de composition isotopique aussi proche que possible de celle de l'eau interstitielle, tandis que la seconde expérience utilise une eau test appauvrie en isotopes lourds. Ensuite, ces paramètres sont calculés à l'aide des deux équations de bilan de masse correspondant aux deux expériences d'échange :

$$m_R \times WC^I \times C_{PW}^I \Big|_{t=0} + m_{TW} \times C_{TW}^I \Big|_{t=0} = (m_R \times WC^I + m_{TW}) \times C_{TW}^I \Big|_{TW=\infty} \quad (25)$$

où les indices *TW* et *PW* désignent respectivement à l'eau test et l'eau porale ; m_{TW} : masse d'eau test ; m_R : masse de roche ; WC^I : teneur en eau (% en masse humide) accessible au traceur indiqué par l'exposant *I* ; C^I concentration en traceur *I* (^2H ou ^{18}O). La concentration en traceur à gauche de l'équation correspond à l'état initial, avant équilibration ($t=0$) et la concentration à droite de l'équation correspond à l'état final, après équilibration ($t= \infty$).

Pour chacune des expériences d'échange, on obtient deux équations indépendantes du type (25), l'une pour $\delta^2\text{H}$ et l'autre pour $\delta^{18}\text{O}$. Finalement, on obtient un système de quatre équations qui

permet de calculer les quatre paramètres inconnus : la teneur en eau accessible à chaque traceur (WC^I , avec $I = {}^2\text{H}$ ou ${}^{18}\text{O}$) et la composition initiale en deutérium et oxygène-18 de l'eau matricielle ($C_{PW/t=0}^I$) ; 1 et 2 indiquent respectivement la première et la seconde expérience :

$$WC^I = \frac{m_{TW} \times (C_{TW|t=\infty}^I - C_{TW|t=0}^I)}{m_R \times (C_{TW|t=\infty}^I - C_{TW|t=0}^I)} \quad (26)$$

$$C_{PW|t=0}^I = C_{TW|t=\infty}^I + \frac{(C_{TW|t=\infty}^I - C_{TW|t=0}^I)}{(C_{TW|t=\infty}^I - C_{TW|t=0}^I)} \times (C_{TW|t=\infty}^I - C_{TW|t=0}^I) \quad (27)$$

Pour la première expérience, nous avons utilisé une eau test de composition $\delta {}^2\text{H} = -45,33 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW et $\delta {}^{18}\text{O} = -6,44 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW. Lors de la seconde expérience, l'eau de test utilisée est appauvrie en isotopes lourds : $\delta {}^2\text{H} = -234,41 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW et $\delta {}^{18}\text{O} = -30,23 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW. En effectuant des expériences de cinétique sur les échantillons d'argilite de Tournemire, Altinier *et al.* (2007) ont obtenu un temps d'équilibration d'environ 30 jours.

Procédure

L'échantillon est constitué de 60 à 80 gr de fragments de roche, concassés au marteau et de taille inférieure à 1 cm. Dans une enceinte étanche à l'air, on place les fragments de roche dans un pilulier à côté d'une coupelle contenant environ 4 ml d'eau test (Figure 12) et on laisse équilibrer le système pendant au moins 30 jours.

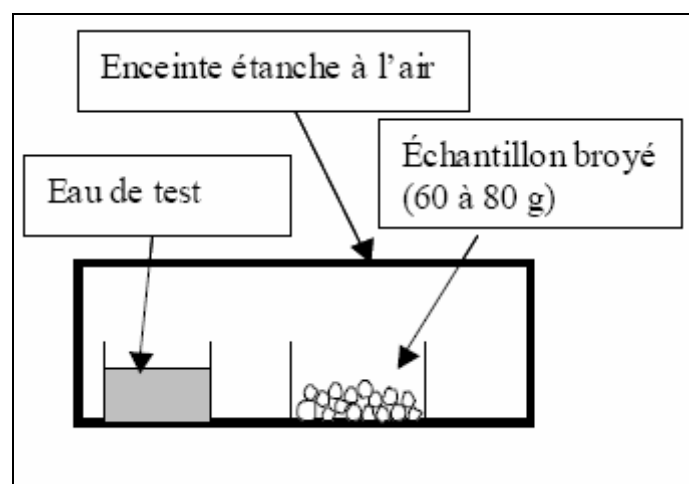


Figure 16 : Schéma de principe de la méthode d'échange diffusif en phase vapeur (Altinier, 2006)

A cette eau de test est ajouté du NaCl à la concentration de 20 g.l⁻¹. cet ajout sert à imposer une hygrométrie constante (~ 98% d'Humidité Relative à 25°C, mesurée au laboratoire à l'aide d'une sonde hygrométrique à mémoire) et de ce fait (i) à éviter la condensation sur les parois de l'enceinte et de l'échantillon et (ii) à éviter toute absorption d'eau par l'échantillon sous l'effet du gonflement (Rübel *et al.*, 2002). Cette concentration permet en même temps de limiter le fractionnement isotopique entre l'eau de pore et l'eau test. La masse de l'ensemble est mesurée avant, pendant et après les expériences d'équilibration pour vérifier que le système n'a pas subi des pertes d'eau par évaporation. Après chaque essai d'équilibration, on détermine aussi les possibles variations de masse de l'échantillon de roche et de l'eau de test. Ainsi, nous avons constaté que malgré l'hygrométrie imposée, l'échantillon absorbe une petite quantité d'eau qui mène à une surestimation des teneurs en eau. Pour corriger cette surestimation, Altinier (2007) a proposé une autre équation de bilan de masse :

$$WC_{PW}^I = (m_{TW}|_{t=\infty} + WC_{PW}^I|_{t=0} \times m_R|_{t=0} / 100 - m_{TW}|_{t=0}) / m_R|_{t=0} \times 100 \quad (28)$$

II.2.2.3 Mesure des teneurs en anions, deutérium et oxygène-18 :

Une partie des analyses isotopiques de l'eau a été réalisée par spectrométrie de masse (IRMS) au laboratoire IDES (CNRS -Université Paris-Sud). L'incertitude analytique de ces mesures est de ± 2,0 ‰ pour δ²H et de ± 0,2 ‰ pour δ¹⁸O. L'autre partie a été réalisée par « Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy » (OA-ICOS) laser au laboratoire IDES sur un appareil LGR dont l'incertitude est inférieure à 1‰ et 0,1 ‰ pour δ²H et δ¹⁸O respectivement (Lis *et al.*, 2008). Le principal avantage de cet appareil est que le volume d'échantillon requis pour une analyse est 30 fois plus réduit (< à 100µl) que par IRMS. De plus, lors de l'analyse, l'appareil ne consomme que 0,7µl de volume de solution par injection ce qui permet d'effectuer 8 injections pour chaque analyse.

Le volume d'échantillon restant a été dilué 10 fois dans l'eau ultra pure pour analyse des concentrations en anions et cations majeurs. Cette analyse a été réalisée par chromatographie ionique sur un appareil METROHM-Compact IC 86, au laboratoire LR2S (Laboratoire de Recherche sur le Stockage géologique des déchets et les transferts dans les Sols) de l'IRSN. Cet appareil a été principalement utilisé pour mesurer les anions majeurs dans les solutions et dont l'incertitude analytique est estimée à ±5 % pour le chlorure et ± 7% pour le bromure.

Les teneurs en isotopes stables sont exprimées en unités δ, déviation en ‰ par rapport au standard international V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water) :

- Pour le deutérium : $\delta^2H (\text{‰}) = \{ (^2H/H)_{\text{échantillon}} / (^2H/H)_{V-SMOW} - 1 \} \times 1000$; avec

$$(^2H/H)_{V-SMOW} = 155,60 \pm 0,12 \cdot 10^{-6} \text{ (Tse et al., 1980)}$$

• Pour l'oxygène-18 : $\delta^{18}O (\text{‰}) = \{(^{18}O/O)_{\text{échantillon}} / (^{18}O/O)_{V-SMOW} - 1\} \times 1000$; avec $(^{18}O/O)_{V-SMOW} = 2005,20 \pm 0,45 \cdot 10^{-6}$ (Baertschi, 1976)

II.2.3 Résultats

Tous les résultats discutés dans ce chapitre sont présentés en annexe. Les erreurs sur les fonctions $U=F(V1, V2, \dots)$ présentées dans les tableaux ont toutes été calculées par propagation des variances des erreurs analytiques selon la formule classique de Gauss $\sigma_U^2 = \sigma_{V1}^2 (\partial F / \partial V1)^2 + \sigma_{V2}^2 (\partial F / \partial V2)^2 + \dots$ dans Theoria combinationis, 1823.

II.2.3.1 Coefficients de diffusion et porosités accessibles

Porosités accessibles aux anions et à l'eau et exclusion anionique:

Dans la figure 17 sont présentés les profils des différents teneurs en eaux calculées soit par étuvage à 150°C, soit par bilan de masse suite aux expériences d'équilibration.

Le long du profil, on remarque que les teneurs en eau obtenues par étuvages sont concordantes avec celle calculées par bilan de masses pour les isotopes stables de l'eau. Ceci conforte la fiabilité des teneurs en isotopes stable dans l'eau porale que l'on présente par la suite. En même temps, ces teneurs en eau contrastent avec celle calculées à partir du bilan de masse sur les anions (diffusion radiale), montrant l'effet de l'exclusion anionique que subissent ces éléments. Cependant, cette différence et donc cette exclusion anionique, n'est pas uniforme et semble varier avec la profondeur et donc avec la minéralogie de la roche et vraisemblablement, avec la taille des pores (figure 17). Cet effet est analysé en comparant les rapports de porosités (anionique/totale) aux teneurs en carbonate et quartz (figure 18). Cette figure montre une corrélation plus ou moins linéaire entre les rapports des porosités et les teneurs en carbonates et quartz. Le coefficient de détermination (R^2) n'est pas très élevé car en plus de la minéralogie on ne connaît pas en détail la taille et la structure des pores le long de la colonne stratigraphique qui influent aussi sur l'exclusion anionique.

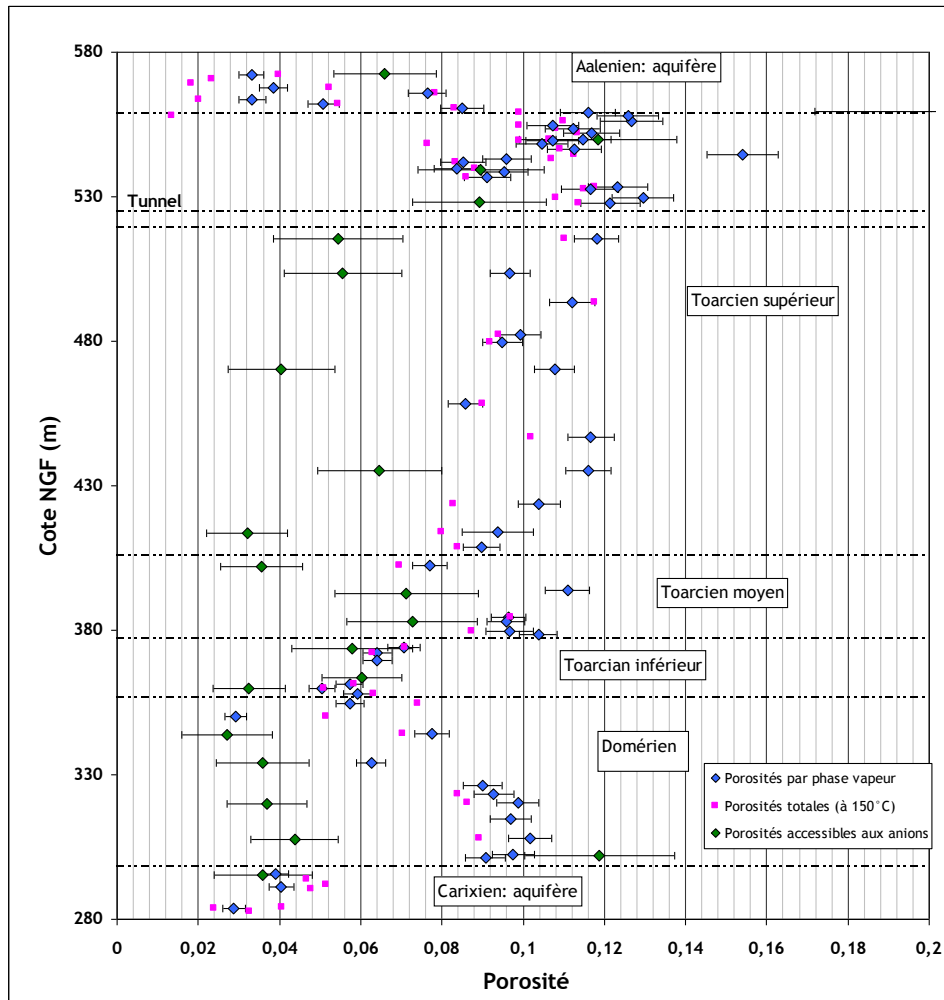


Figure 17 : Distribution des porosités dans les formations toarciennes et domériennes de Tournemire.

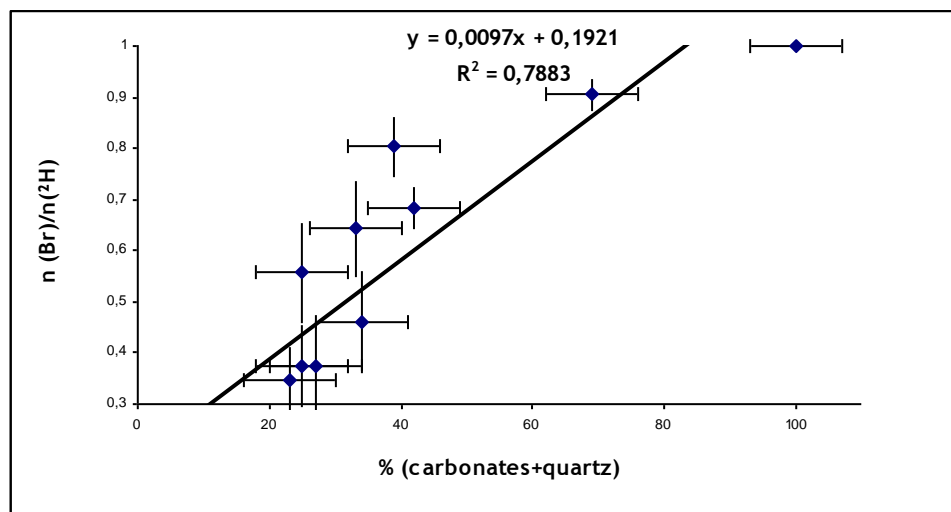


Figure 18 : Relation entre le rapport des porosités anionique et totale et les teneurs en carbonates et quartz dans les formations toarciennes et domériennes de Tournemire.

Coefficient de diffusion de pore des isotopes stables de l'eau

L'évolution temporelle des concentrations en deutérium dans le réservoir des cellules cinétiques « A » issues du forage PH4 et PH5 est montrée sur la figure 19.

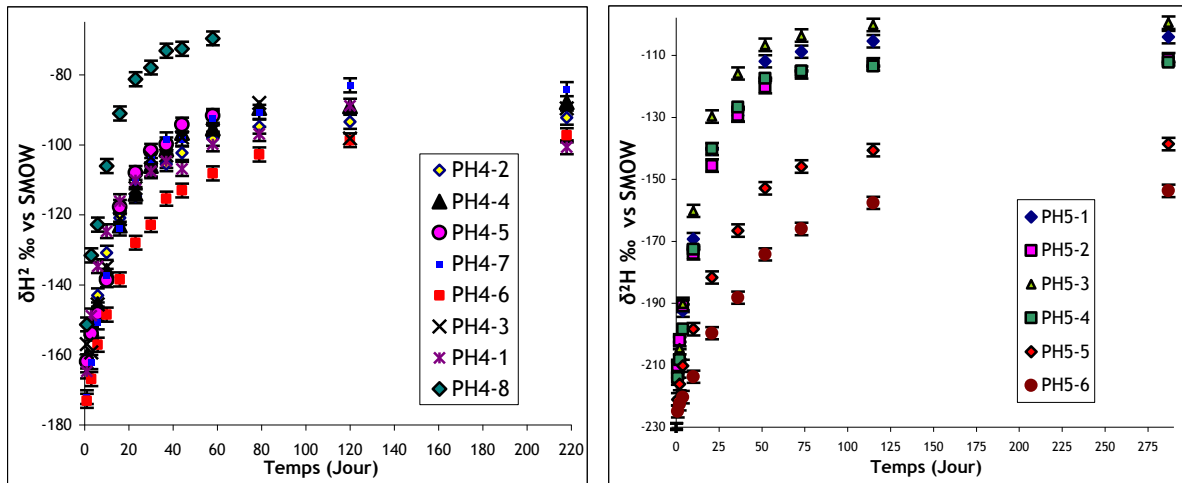


Figure 19: Evolution des teneurs en deutérium dans l'eau test des cellules de diffusion radiale de type « A » des échantillons issus des forages PH4 et PH5.

Du fait de l'indisponibilité du spectromètre laser lors de traitement des cellules PH4, le suivi de l'oxygène-18 n'a été effectué que pour les cellules issues du forage PH5 (figure 20).

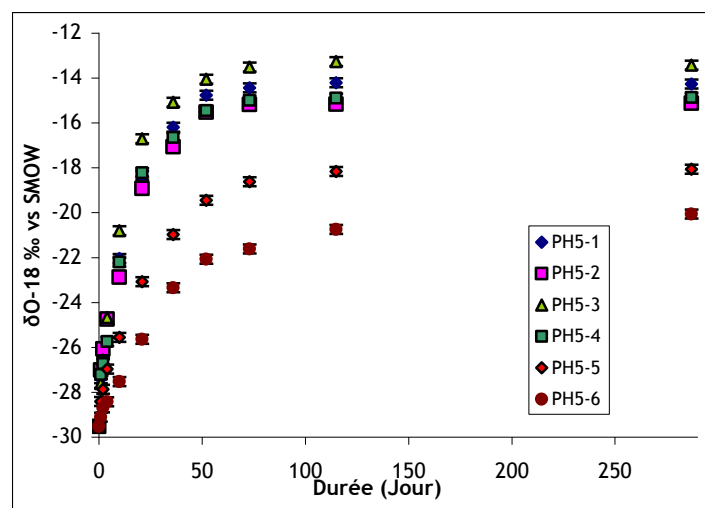


Figure 20 : Evolution des concentrations en oxygène-18 dans l'eau test des cellules de diffusion radiale du forage PH5.

Pour l'ensemble des cellules ci-dessus on remarque la même tendance, avec une augmentation des teneurs en isotopes stables pendant près de quatre mois puis une stabilisation, correspondant à l'équilibre entre l'eau test et l'eau porale. En outre, on remarque sur les cellules PH5, un comportement identique entre le deutérium et l'oxygène-18.

L'estimation des coefficients de diffusion de pore s'effectue en calant la solution analytique de la diffusion en coordonnées polaire (équation 24), sur les points expérimentaux. Un exemple de ce calage est présenté sur la figure 19, le reste étant détaillé en annexe.

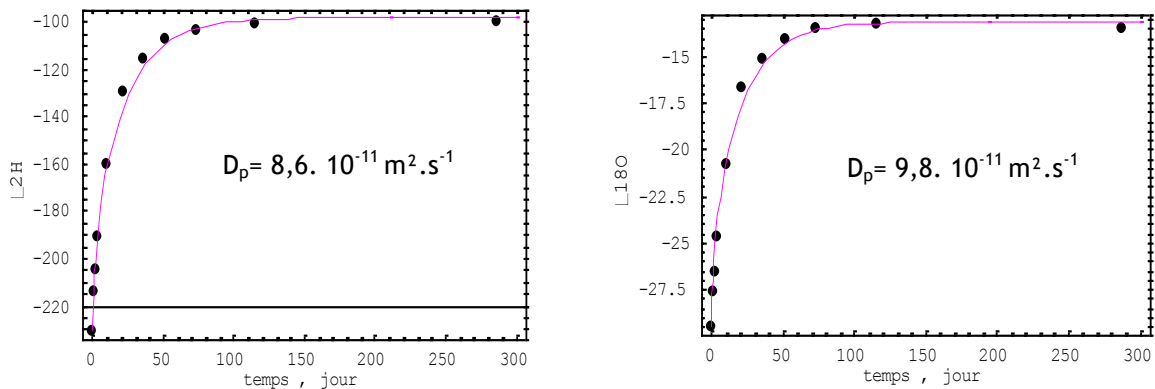


Figure 21: Estimation des coefficients de diffusion de pore (D_p) du deutérium et de l'oxygène-18 dans la cellule PH5-2 (536,50 m NGF).

Coefficient de diffusion de pore des anions (Br^- , Cl^-)

Le suivi des concentrations en chlorure n'a pas été effectué sur toutes les cellules issues du forage PH4. Sur une partie de ces cellules (PH4-1 à PH4-8), nous avons ajouté dans l'eau test des quantités de chlorure équivalentes à celles de l'eau porale déduites des travaux de Patriarche (2001). Dans cette série de cellules, nous avons suivi uniquement la diffusion du bromure, tandis que dans le reste, la diffusion (*out-diffusion*) du chlorure a été considérée aussi. L'évolution des concentrations en bromure et chlorure en fonction du temps dans les cellules du forage PH5 est présentée dans la figure 20 (voir annexe A pour le reste des cellules).

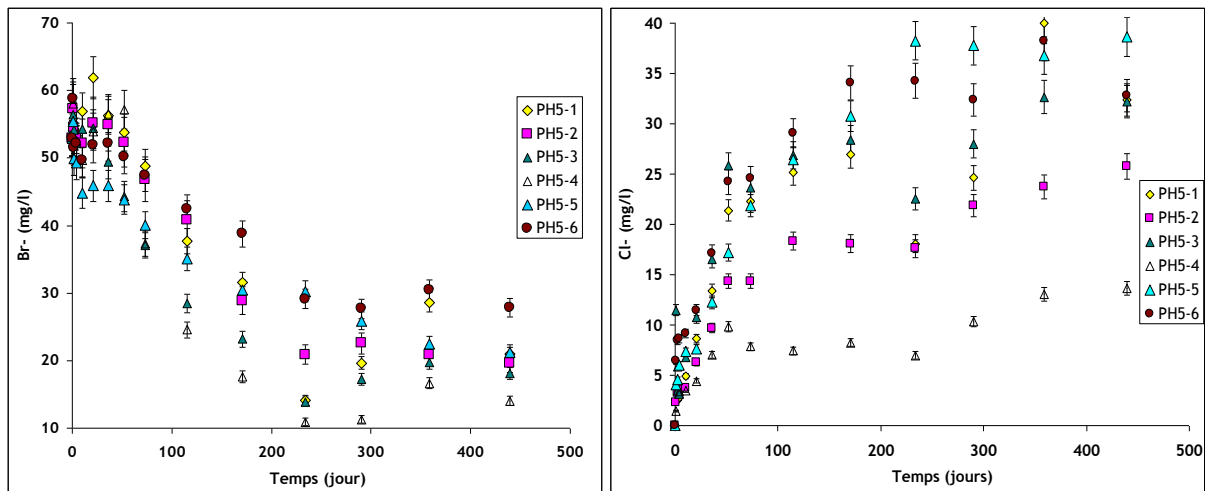


Figure 22 : Evolution des teneurs bromure (*in-diffusion*) et en chlorure (*out-diffusion*) dans l'eau test des cellules de diffusion radiale du forage PH5 (voir annexe A pour le reste des cellules).

On remarque sur l'ensemble des cellules que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'eau porale et l'eau test dans le cas des anions est environ 3 fois plus grand que pour les isotopes stables. Cette différence est expliquée par des coefficients de diffusion de pore et porosités accessibles plus faibles pour les anions. Comme pour les isotopes stables de l'eau, les coefficients de diffusion des bromures et chlorures ont été estimés à partir d'un calage de la solution analytique sur les points expérimentaux.

Remarques sur les expériences de diffusion radiale:

- L'évolution des isotopes stables de l'eau paraît plus régulière que celle des anions. Ceci peut s'expliquer par un effet analytique induit par des mesures plus précises pour les isotopes stables que pour les anions. Aussi, il peut y avoir un effet de dilution des échantillons avant l'analyse des anions, alors que pour les isotopes stables les prélèvements sont analysés à l'état brut. L'autre raison peut être liée au chemin et/ou à l'espace dont disposent les anions pour diffuser, qui sont différents de ceux des isotopes stables qui ne subissent pas d'exclusion anionique. Cette différence peut être due aussi à la combinaison de tous ces paramètres.
- Nous avons également constaté une différence de comportement du bromure en *in-diffusion* et du chlorure en *out-diffusion*. Le bromure paraissait ralenti dans les premiers jours de l'expérience, alors que le chlorure diffusait d'une manière plus régulière. Ce comportement du bromure n'a pas été constaté dans les cellules où le chlorure ne diffusait pas (PH4-1 à 8).

Les valeurs de porosités et de coefficients de diffusion de pore (D_p) et effectifs (D_e), sont données dans le tableau 3 et la figure 23 :

Cellule DR	Côte (NGF)	Isotopes stables de l'eau			Anions (Cl ⁻ ou Br ⁻)		
		Dp (m ² .s ⁻¹) x10 ⁻¹¹	θ (%)	De (m ² .s ⁻¹) x10 ⁻¹²	Dp (m ² .s ⁻¹) x10 ⁻¹¹	θ (%)	De (m ² .s ⁻¹) x10 ⁻¹²
PH4-1	513,47	9,5	11,81	11,2	3,3	5,43	1,8
PH4-2	468,42	7,2	10,77	7,8	3,0	4,04	1,2
PH4-3	433,37	6,5	11,61	7,5	4,3	6,46	2,8
PH4-4	391,40	5,9	11,09	6,5	2,1	7,12	1,5
PH4-5	371,95	9,9	7,05	7,0	-	-	-
PH4-6	342,07	5,2	7,75	4,0	2,3	7,20	1,7
PH4-7	318,27	8,1	9,87	8,0	7,4	3,68	2,7
PH4-8	300,25	8,8	9,01	8,0	-	-	-
PH4-9	503,69	-			1,6	5,60	9,0
PH4-10	414,09	-			2,0	3,20	0,63
PH4-11	402,37	-			-		
PH4-12	383,12	-			2,0	7,0	1,4
PH4-13	364,28	-			2,8	6,02	1,7
PH4-14	334,16	-			3,0	5,90	1,8
PH4-15	308,70	-			4,3	4,37	1,9
PH4-16	291,79	-			4,0	5,00	2,0
PH5-1	527,77	10,0 - 12	12,00	~13,2	5,0	8,90	4,5
PH5-2	536,50	12 - 12,5	9,00	~11,1	5,0	8,90	4,5
PH5-3	544,80	10 - 11	11,26	~11,5	5,0	11,30	5,7
PH5-4	553,20	12 - 12,5	11,00	~13,5	20	11,0	22,0
PH5-5	562,35	8,1 - 9,7	5,04	~4,9	2,8	9,20	2,6
PH5-6	572,28	7,9 - 8,5	5,92	~4,7	4,0	5,00	2,0

Tableau 3 : Synthèse des coefficients de diffusion et de porosités des isotopes stables de l'eau et des anions dans les formations de Tournemire (vu le bon déroulement des expériences de diffusion radiale pour les isotopes stables des cellules PH4-1 à PH4-8, nous n'avons pas suivi l'évolution de ces traceurs dans les cellules PH4-9 à 16 ; dans la cellule PH4-11 aucun paramètre n'a pu être calé).

On remarque sur la figure 23, une tendance à la diminution pour les coefficients de diffusion du deutérium comparable à celle de la porosité totale, du Toarcien supérieur au Toarcien inférieur. Cette tendance est moins marquée pour les coefficients de diffusion des anions. Cette différence de tendance entre les coefficients de diffusion est en relation avec les porosités accessibles qui ne changent pas beaucoup du fait de l'augmentation des taux de carbonates même quand la porosité totale diminue. Les coefficients de diffusion de pore estimés restent comparables à ceux des études précédentes (Boisson *et al.*, 2001, Motellier *et al.*, 2006, Savoye *et al.*, 2006, Wittebroodt *et al.*, 2008, Wittebroodt, 2009).

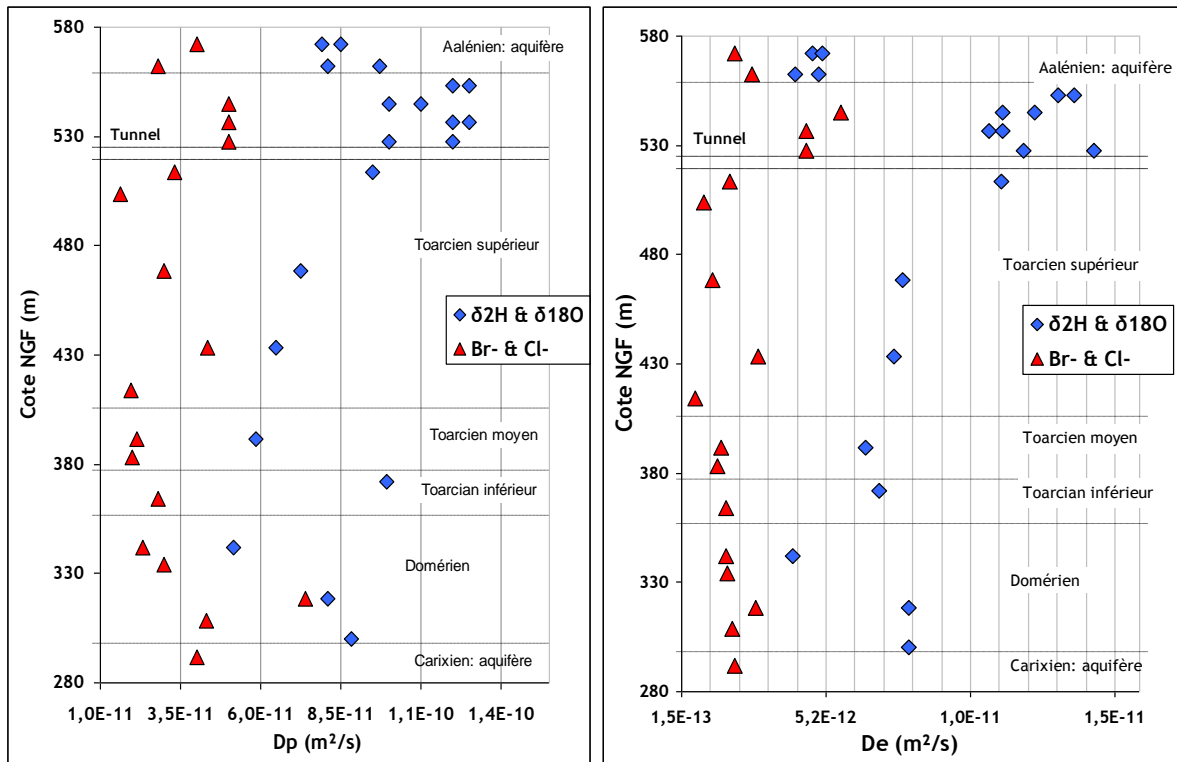


Figure 23: Distribution des coefficients de diffusion de pore et effectifs, dans le sens parallèle à la stratigraphie dans les formations toarciennes et domériennes de Tournemire.

II.2.3.2 Teneurs en isotopes stables de l'eau porale:

La distribution des teneurs en ^2H et ^{18}O dans l'eau porale en fonction de la profondeur est présentée dans la figure 24. Pour la première fois les profils des isotopes stables de l'eau sont présentés en continu entre l'Aalénien et le Carixien. Les concentrations obtenues par les deux techniques d'équilibration sont globalement concordantes entre elles et présentent un décalage évident par rapport à celles obtenues précédemment par distillation sous vide à 50°C (Patriarche *et al.*, 2004; Moreau-le-Golvan, 1997, Boisson *et al.*, 2001) confirmant l'artéfact analytique par distillation incomplète. Les concentrations en isotopes stables des eaux porales sont également comparées à celles des eaux directement analysées après avoir été prélevées dans les fissures conductrices dans le tunnel ou dans les aquifères supérieur et inférieur. En effet, les eaux prélevées dans les fissures sont supposées en équilibre avec l'eau porale vu leurs âges carbone-14 (entre 17 et 29 ka d'après Beaucaire *et al.*, 2008). On remarque que les teneurs en deutérium analysées par les techniques d'équilibration sont très proches de celles des eaux libres, alors que les teneurs en oxygène-18 sont légèrement plus élevées.

Les valeurs des $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont distribuées dans la colonne stratigraphique suivant une forme en cloche avec un apex, qui ne se trouve pas au centre de la formation, mais au niveau du Toarcien inférieur. Au niveau du Toarcien inférieur les concentrations en isotopes lourds obtenues sont

élevées et sortent de la tendance générale. Cet enrichissement peut être lié à la dé-saturation des échantillons lors de la campagne d'échantillonnage et de la préparation des cellules, et/ou à la présence de la matière organique plus importante à ce niveau. Cette présence de matière organique, dont nous ne connaissons pas la nature, en plus de la très faible porosité, rendent ces échantillons plus fragiles par rapport au reste des niveaux stratigraphiques. Dans la présente étude ces résultats seront considérés comme un artéfact analytique et ne seront pas pris en considération lors des interprétations suivantes.

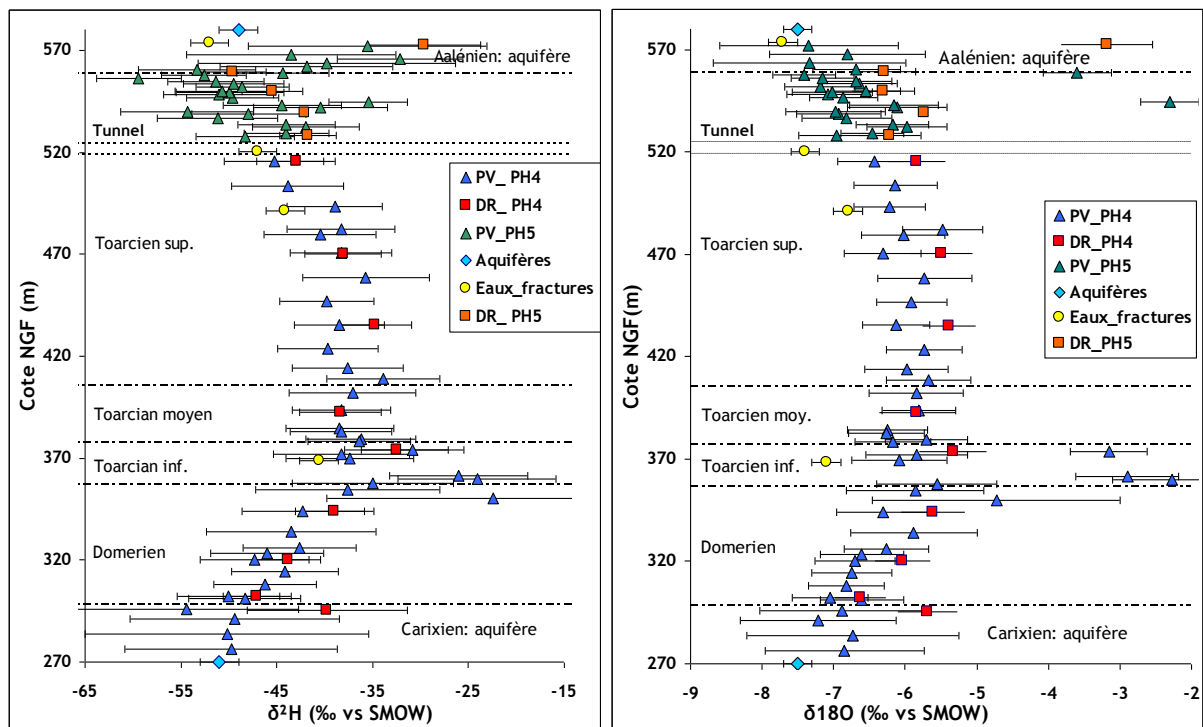


Figure 24 : Comparaison des valeurs de $\delta^2\text{H}$ (gauche) et $\delta^{18}\text{O}$ (droite) obtenues dans l'eau porale (cette étude) avec celles des eaux de fracture et des aquifères encadrant (Beucaire et al., 2008).

Pour tenter d'expliquer les raisons de l'enrichissement en oxygène-18, une nouvelle expérience de diffusion en phase gazeuse a été réalisée avec la roche prélevée dans les cellules de diffusion radiale après la phase d'équilibration. Ceci nous a permis de vérifier la fiabilité de l'échange diffusif en phase vapeur, sur une roche dont l'eau porale était déjà connue (égale à celle du réservoir central). Les résultats sont présentés dans la figure 25.

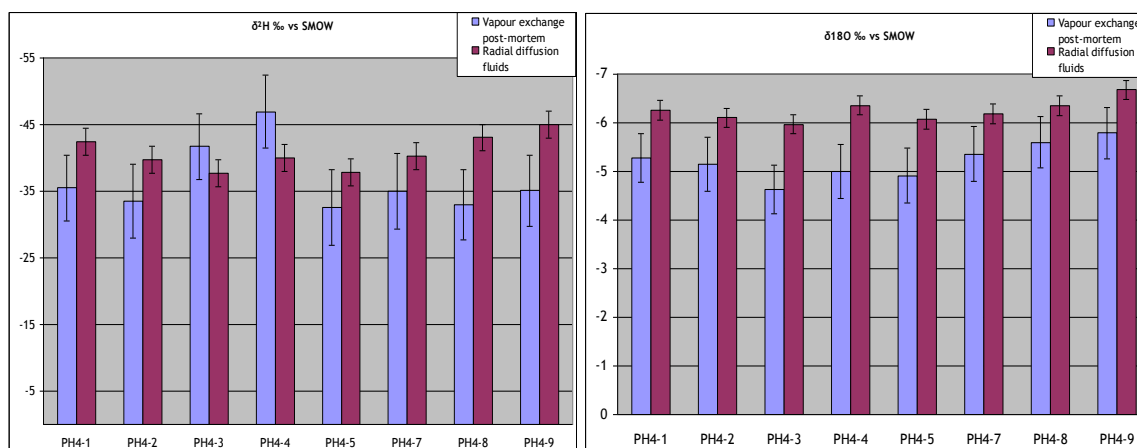


Figure 25 : Comparaison entre les teneurs en isotopes stables des solutions récupérées après équilibration dans les cellules de diffusion radiale et celle de l'eau porale des roches des mêmes cellules calculées par échange en phase gazeuse.

La figure 25 permet de constater que les concentrations en deutérium dans les solutions directement analysées et celles déduites de l'échange en phase vapeur sont globalement concordantes, aux barres d'erreur près. Dans le cas de l'oxygène-18 les concentrations estimées par échange en phase vapeur sont systématiquement supérieures même en tenant compte des barres d'erreurs, ce qui pose question. Un tel enrichissement a été déjà constaté par Savoye *et al.*, 2006 et Rübél *et al.*, 2001, qui supposaient qu'il était dû à l'accès à l'eau liée à la phase solide qui pourrait être enrichie en ^{18}O par rapport à la moyenne de l'eau porale. Cependant, Richard *et al.* (2006) ont montré, en étudiant l'eau « confinée » dans les nanopores d'une silice artificielle, que cette eau très fortement liée au solide présentait une teneur en deutérium plus faible que l'eau libre avec laquelle elle était en équilibre. Il est donc probable que le fractionnement physique induit par la liaison avec une phase solide conduise à un appauvrissement en isotopes lourds de l'eau liée. Les expériences de Richard *et al.* (2006) ont été réalisées sur un solide (silice nanoporeuse) qui ne contient pas d'eau ou d'hydroxyles dans sa structure. Il n'en est pas de même pour les minéraux argileux. D'ailleurs, O'Neil et Kharaka (1976) affirment qu'il ne peut y avoir d'échange isotopique entre l'eau et les argiles à une température inférieure à 100°C , et même à 350°C cet échange serait négligeable. Même si on ne dispose pas encore d'une explication claire du phénomène, il semble évident que les concentrations en ^{18}O de l'eau porale obtenues par échange diffusif en phase vapeur sont légèrement surestimées, suivant le protocole que nous avons appliqué.

Tenant compte de cet enrichissement, on remarque sur la figure 26 que les concentrations en isotopes stables de l'eau, à l'exception de celles mesurées au niveau du Toarcien supérieur, s'étalent sur la droite météorique mondiale (Craig, 1961). Cette disposition montre la quasi-disparition de l'empreinte marine dans les eaux porales des argilites de Tournemire et l'importante dilution subie par mélange avec l'eau des aquifères.

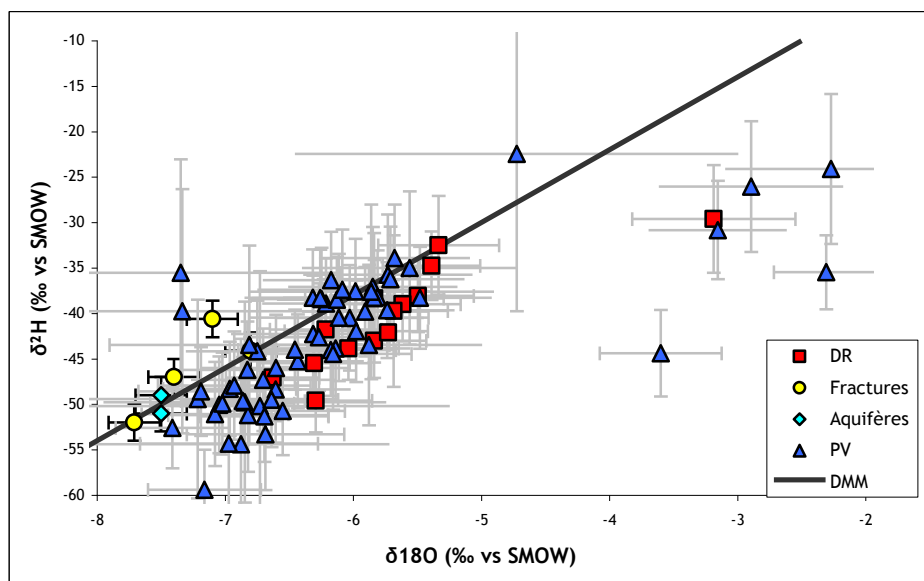


Figure 26: Composition isotopique des eaux de Tournemire.

II.2.3.3 Teneurs en chlorure dans l'eau porale :

La distribution des concentrations en chlorure dans l'eau porale est reportée dans la figure 27. Ce profil ressemble plus à deux segments, se croisant au niveau du Toarcien inférieur ou moyen, qu'à une courbe en cloche telle que celle décrite par les teneurs en isotopes stables de l'eau. Les résultats obtenus par diffusion radiale, sont en accord avec ceux obtenus par Patriarche et *al.* (2004) sur les échantillons des forages TN1 et TN3, qui montraient la même dispersion des concentrations au niveau du Toarcien moyen et inférieur.

Les concentrations en chlorure dans l'eau porale du Toarcien supérieur sont inférieures à celle mesurées sur les eaux de fracture. Rappelons que les eaux des fractures du Toarcien supérieur ont été récupérées dans des forages éloignés des forages PH4 et PH5. Cette différence soulève encore une fois la question de la variabilité des concentrations en chlorure à Tournemire, déjà signalée par Patriarche (2001) et Mazurek et *al.*, (2008). En étudiant des échantillons prélevés à une distance inférieure et supérieure à 1 m des fractures, Patriarche (2002), Altinier (2006) et Savoye et *al.* (2006) ont constaté la même dispersion, conduisant souvent à une augmentation des concentrations des traceurs étudiés dans la zone située à moins d'un mètre des fractures. L'artéfact analytique était l'explication avancée pour les isotopes stable de l'eau (Savoye et *al.*, 2006 et Altinier, 2006), pour le chlorure, Patriarche (2002), proposait d'autres scénarios tel que le mélange avec d'autres fluides ou même l'ultrafiltration.

Dans notre cas, la dispersion des concentrations constatée au niveau du Toarcien moyen et inférieur, est due à la présence de deux fractures conductrices traversées par le PH4 aux cotes 380 et 391m NGF (Document IRSN). Les solutions de ces fractures n'ont pas pu être échantillonnées mais

l'on suppose qu'il s'agit d'eaux de fractures comparables à celles échantillonnées sur le forage TN3 à la même profondeur (concentration en chlorure égale à 380 mg/l). Avec cette concentration, plus faible que celles de l'eau porale, ces deux fractures auraient sûrement une influence sur la forme du profil final en le tirant vers des concentrations plus faibles. Cette influence n'est pas équivalente de part et d'autre du Toarcien moyen du fait notamment des porosités totales qui sont plus faibles au niveau du Toarcien inférieur.

La linéarité du profil du chlorure dans le Toarcien supérieur et dans le Domérien, non constaté pour les isotopes stables de l'eau, serait soit l'indice d'un long processus de diffusion dans le massif (Mazurek *et al.*, 2008) soit due à un simple effet d'hétérogénéité des coefficients de diffusion et leurs porosités associées, soit aux deux. Ces deux possibilités sont analysées dans le chapitre consacré aux modélisations.

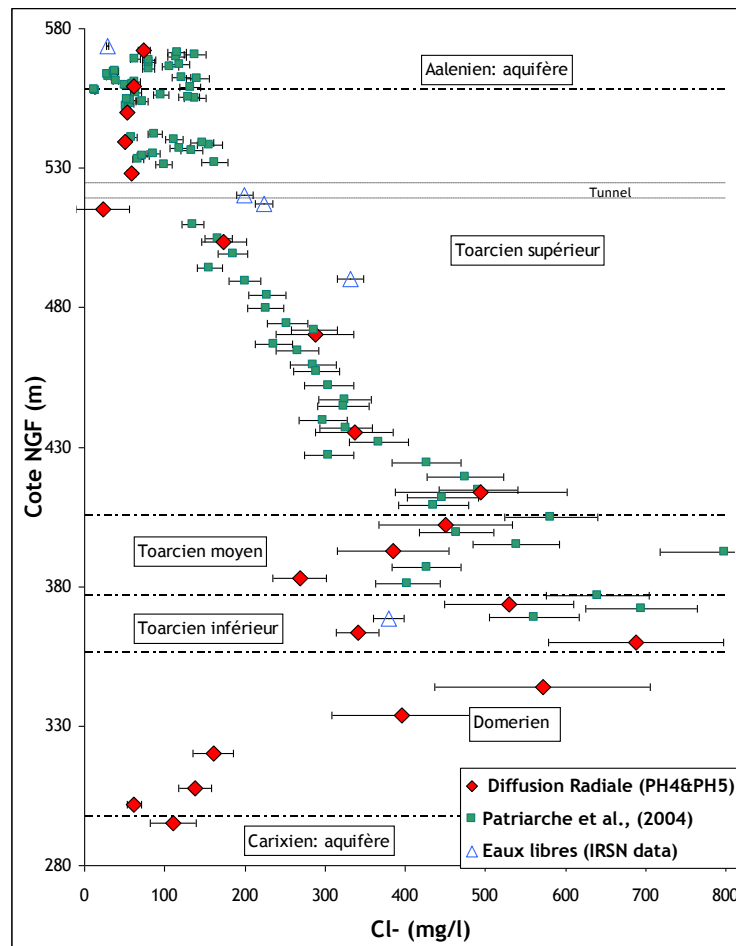


Figure 27 : Distribution des concentrations en chlorure dans l'eau porale de l'argilite de Tournemire.

II.3 Modélisation des profils des isotopes stables de l'eau et du chlorure

Les profils des traceurs naturels sont la synthèse de tous les événements géologiques et climatologiques subis par la formation depuis son dépôt. Idéalement, modéliser ces profils permet de comprendre ou de reconstituer cette histoire, ceci sur des millions d'années. En réalité cette tâche est d'une grande complexité surtout pour des formations très anciennes comme celles de Tournemire. En effet, l'obtention des profils de traceurs et l'estimation des paramètres de transport qui leur sont associés actuellement ne permettent pas de lever toutes les incertitudes quant à l'évolution dans le temps des conditions aux limites. Ces incertitudes nous imposent de proposer différents scénarios en particulier pour la simulation de l'évolution des profils d'isotopes stables de l'eau.

Toutes les simulations sont lancées en supposant une activation simultanée des aquifères encadrant la formation argileuse ce qui a pour conséquence la création simultanée d'un gradient de concentration entre l'eau porale dans les calcaires et celle des argilites, à l'origine de l'échange diffusif entre ces formations.

II.3.1 Equation de transport et outil de modélisation

Considérant les trois processus de transport, l'advection, la diffusion et la dispersion, l'équation de transport en une dimension s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_p^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} v_a \theta C + \theta \rho_w A = \theta \frac{\partial C}{\partial t} \quad (29)$$

où v_a est la vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$), D_p^* est le coefficient de dispersion de pore égal au coefficient de diffusion de pore D_p ($m^2.s^{-1}$) vu la contribution hydrodynamique négligeable, θ est la porosité accessible à l'espèce qui diffuse, C la concentration de l'espèce, ρ_w la masse volumique de l'eau, A le taux d'accumulation de l'espèce par masse d'eau porale, par exemple la production d'hélium et son accumulation dans l'eau porale (voir section II.4).

La modélisation des profils de traceurs naturels a été effectuée en utilisant deux codes de calcul : HYTEC (Van der Lee *et al.*, 2002, 2003) de l'Ecole des mines de Paris et FLOTRAN (Lichtner, 2004)

utilisé notamment par Mazurek *et al.*, (2008) dans le cadre du projet CLAYTRAC. Même si les modélisations des profils de traceurs naturels sont relativement simples en l'absence d'échange réactif des traceurs avec la matrice, nous avons préféré utiliser ces deux codes pour une inter-comparaison des résultats du fait d'une modélisation sur des millions d'années.

L'importance de la diffusion par rapport à l'advection

Comme il l'a été signalé précédemment (voir section 1.2), le nombre de Peclet (P_e) est utilisé comme un critère d'évaluation de l'importance de l'advection par rapport à la diffusion dans les formations argileuses. En utilisant l'équation 6, on trouve des valeurs de Peclet de l'ordre de 0,25 pour le Toarcien supérieur (hypothèses : $D_p = 3E-11 \text{ m}^2/\text{s}$; vitesse verticale de $5 E-14 \text{ m/s}$ pour $K = 1E-14 \text{ m/s}$, une porosité totale de 10% et un gradient hydraulique de 0,5). Ces valeurs de Peclet <1 , calculées avec des hypothèses maximalistes, favorisent l'hypothèse d'un transport diffusif dominant par rapport au transport advectif. Ce résultat est en accord avec les résultats de Patriarche *et al.* (2004), qui ont utilisé une formule différente de P_e proposée par de Marsily (1986).

A noter que le gradient hydraulique ne tient pas compte de la présence d'une surcharge hydraulique évoquée par Matray *et al.* (2007) et située au centre de la formation argileuse. L'origine de cette surcharge et le rôle qu'elle peut jouer sur l'écoulement et donc sur le transport de l'eau et des solutés ne sont pas encore connus et font actuellement l'objet d'un travail doctoral réalisé en parallèle du notre (Thèse de Joachim Trémosa). En attendant les résultats de cette étude, on considérera donc la diffusion dominante dans la formation argileuse de Tournemire.

Structure du modèle

Afin de mieux représenter l'hétérogénéité de la formation étudiée, et en se basant sur les profils des porosités et des coefficients de diffusion, nous avons divisé la colonne à simuler en huit zones (tableau 4). Pour chaque zone nous avons opté pour un maillage simple, comprenant des quadrilatères de $1\text{m} \times 1\text{m}$. Ainsi le nombre de maille est équivalent à la hauteur (m) de la colonne. Du fait de l'anisotropie connue de la diffusion dans les argilites (Motellier *et al.*, 2007), les coefficients obtenus par diffusion radiale (dans le sens parallèle à la stratigraphie) ont été divisé par 3 afin de représenter la diffusion dans le sens perpendiculaire à la stratigraphie.

Formation	Intervalle	Isotopes stables		Chlorure	
		$Dp(\perp)[m^2.s^{-1}] \times 10^{-11}$	Porosité (%)	$Dp(\perp)[m^2.s^{-1}] \times 10^{-11}$	Porosité (%)
Toar. sup.1	558-513	4,0	11,5	1,7	8,0
Toa. Sup.2	503-450	3,0	10,5	1,1	6,0
Toar. sup.3	450-430	2,1	9,0	1,2	6,4
Toar. sup./moy.	430-400	1,5	11,0	0,72	3,5
Toar. moy.	400-380	0,8	10,0	0,8	7,2
Toar. moy./ inf.	380-370	1,0	6,0	0,7	6,0
Toar. inf. /Dom.	370-325	1,5	8,0	0,8	3,0
Domérien	325-298	4,23	9,0	1,4	4,0

Tableau 4 : Résumé des coefficients de diffusion de pore et des porosités utilisés dans les fichiers d'entrée des différentes modélisations.

II.3.2 Isotopes stables de l'eau

En fonction des conditions initiales et aux limites imposées, trois scénarios ont été envisagés pour la modélisation du profil du deutérium :

Scénario 1 - Les concentrations d'eau marine et celles mesurées aux limites de la formation sont considérées comme conditions initiales et aux limites respectivement.

Scénario 2- On fixe comme conditions initiales la concentration la plus élevée mesurée dans la formation en excluant les concentrations anormalement élevées dans le Toarcien inférieur, considérées comme des artefacts liés à l'évaporation de l'eau porale.

Scénario 3 - Ce scénario est limité au profil du deutérium, nous avons imposé des conditions aux limites variables afin de représenter les variations de concentration des eaux météoriques durant les périodes glaciaires, avec comme conditions initiales les valeurs maximales enregistrées (scénario 2). Dans ce scénario nous nous sommes basés sur l'étude de Patriarche et *al.* (2004), elle-même basée sur les travaux de Simon-Coinçon et Schmitt (2001) et de Huneau (2000).

Scenario1 : Eau marine comme conditions initiales

Dans ce scénario l'échange diffusif dans le massif est considéré comme négligeable depuis le dépôt des formations jusqu'au moment où les aquifères sont remplis d'eaux météoriques pour acquérir les concentrations en traceurs actuelles. Même si ce scénario peut paraître simpliste, imposer une concentration d'eau marine comme condition initiale semble assez réaliste.

Dans la figure 28, on remarque que dans un intervalle de 12 ± 2 Ma les profils simulés du deutérium sont concordants avec l'ensemble des points expérimentaux. Pour l'oxygène-18, les périodes simulées sont plus élevées (15 ± 3 Ma), mais compte tenu des incertitudes constatées vis-à-vis des teneurs en oxygène-18, les simulations réalisées avec le deutérium nous paraissent fiables. Les périodes simulées correspondent à un déclenchement de la diffusion au Miocène moyen, période durant laquelle Ambert et Ambert (1995) situent la grande phase de karstification dans le bassin des Grands Causses. Même si la diffusion des isotopes pourrait être très limitée avant la karstification et le renouvellement des eaux des encaissants, il est difficile d'admettre une immobilité de ces isotopes pendant 40 Ma minimum. Ceci nous amené à imposer de nouvelles conditions, qui soient plus probables dans le deuxième scénario.

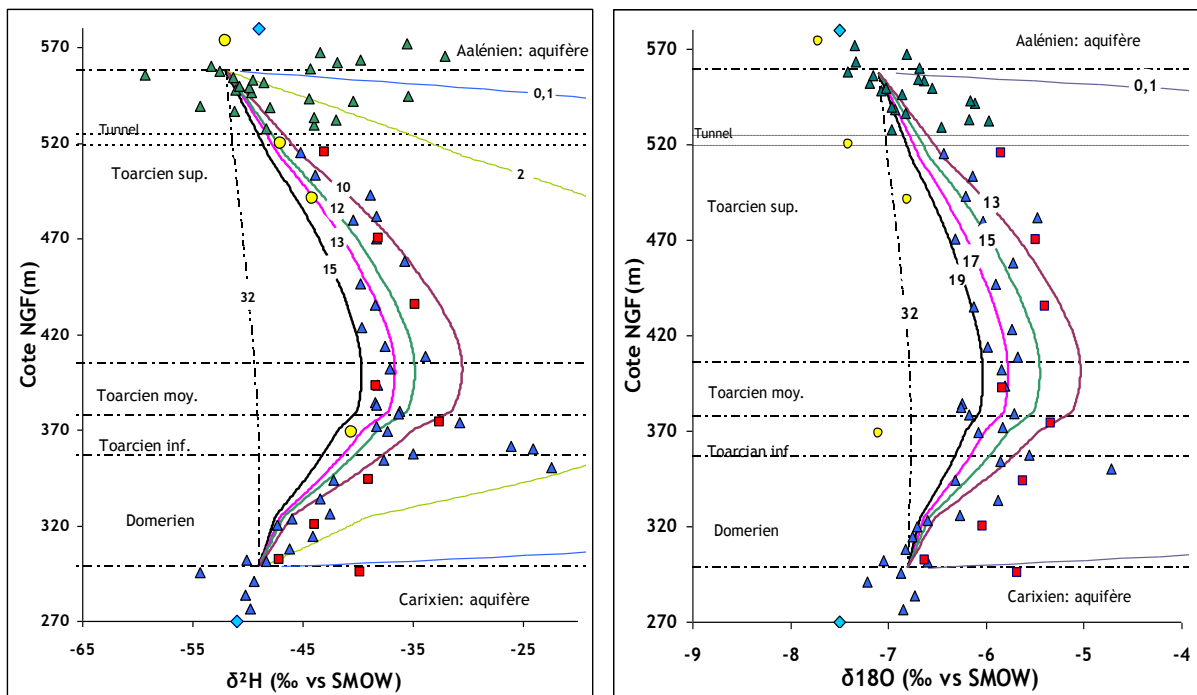


Figure 28 : comparaison des profils simulés (en Ma) avec les données expérimentales pour les isotopes stables de l'eau selon les conditions du scénario 1 (pour la signification des symboles se référer à la figure 24).

Scenario 2 : les valeurs maximales mesurées comme conditions initiales

Vu les incertitudes concernant l'évolution du massif de Tournemire après son émergence (section 1.2.2), nous avons lancé une série de modélisations en considérant les valeurs maximales mesurées comme conditions initiales. En effet dans le cas des isotopes stables de l'eau, il n'est pas exclu que la diffusion s'arrête suite à un éventuel équilibre entre aquifères et argilite pour

redémarrer, s'arrêter... . En fixant cette condition initiale, on risque de sous-estimer le temps de l'échange diffusif total dans le massif, mais en même temps on estime une période durant laquelle cet échange serait probablement continu. Les simulations suivant ce scénario, nous indiquent des temps d'échange diffusif de 5 ± 2 Ma (figure 29).

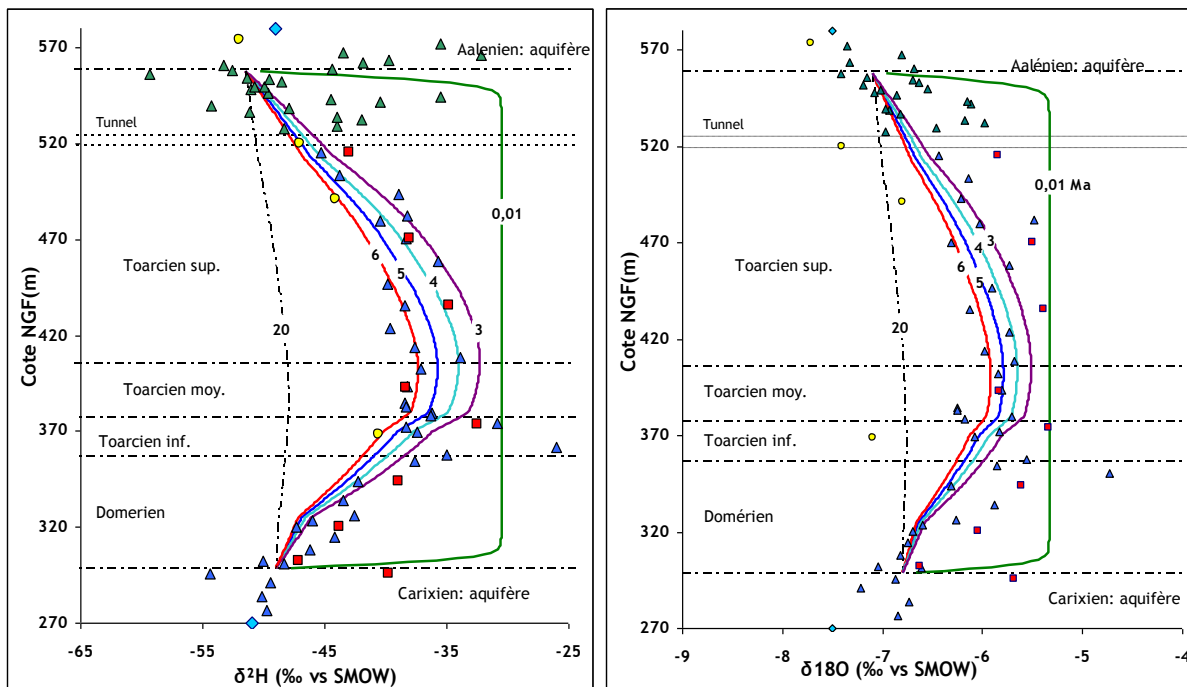


Figure 29: comparaison des profils simulés (en Ma) avec les données expérimentales pour les isotopes stables de l'eau selon les conditions du scénario 2 (pour la signification des symboles se référer à la figure 24).

Scenario3 : Conditions aux limites variables

L'objectif de cette modélisation est de tester l'éventuel effet des périodes glaciaires sur la composition des eaux présentes dans les aquifères durant les périodes glaciaires. Ainsi, le temps n'est pas inconnu contrairement aux précédents scénarios. Les simulations sont réalisées sur les trois derniers millions d'années, avec le Würm comme dernier épisode glaciaire, en utilisant les conditions aux limites fixées par Patriarche *et al.* (2004), elles-mêmes établies sur la base des résultats de Huneau (2001). N'ayant aucune donnée sur les concentrations en deutérium il y a 3 Ma, nous avons fixé comme condition initiale le maximum des concentrations enregistrées dans l'eau porale.

Comme on peut le voir sur la figure 30, il est impossible de simuler les données expérimentales en considérant une diminution brusque des teneurs en isotopes lourds dans l'eau des aquifères durant les périodes glaciaires. En effet les 10 000 années passées depuis le Würm ne suffisent pas à

ramener le profil aux concentrations actuelles. De plus, il faudrait plus de 2 Ma pour s'approcher du profil actuel. Ceci indique soit l'absence d'un effet notable des périodes glaciaires sur l'échange dans le massif, soit que les conditions aux limites imposées sous-estiment les concentrations réelles dans les aquifères. Rappelons aussi que durant les simulations, les variations des concentrations dans les aquifères d'une période chaude à une période froide sont brusques. Ceci n'est pas réel car :

- 1- Les teneurs en isotopes dans les eaux météoriques diminuent progressivement durant les périodes glaciaires puis augmentent brusquement à la déglaciation (Haq, 2007).
- 2- Durant les périodes glaciaires, le climat sur la région de Tournemire, comme globalement, était probablement plus sec, et donc le temps nécessaire au renouvellement des eaux dans les aquifères plus long, ce qui n'est pas pris en compte dans les simulations.

La combinaison de ces paramètres indique qu'il est peu probable qu'il y ait un effet des glaciations sur le profil des isotopes stables de l'eau dans les argilites de Tournemire et, dans le cas contraire, il serait impossible de le simuler.

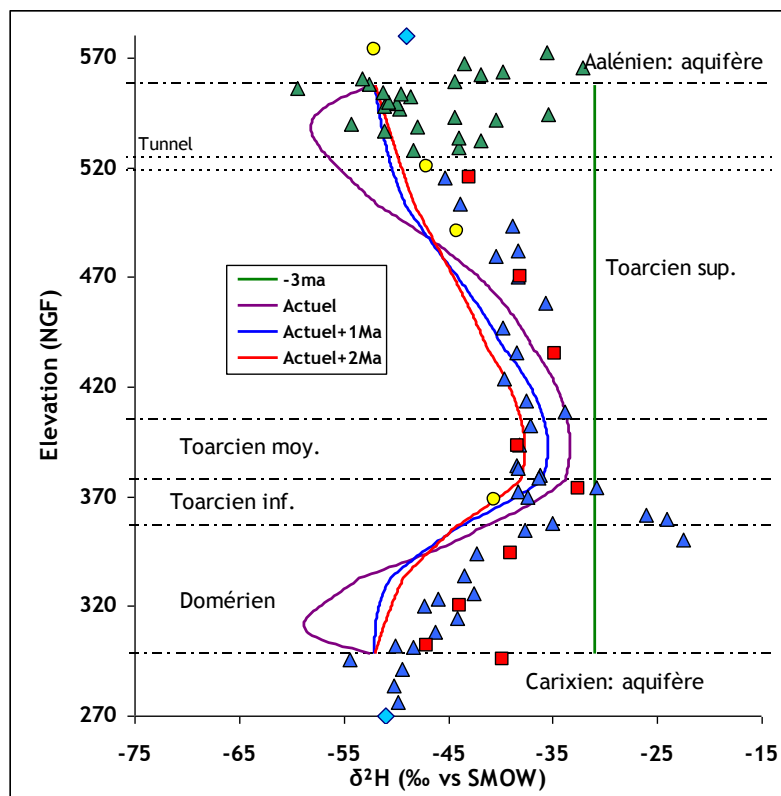


Figure 30 : comparaison des profils simulés (en Ma) avec les données expérimentales pour les isotopes stables de l'eau selon les conditions du scénario 3.

II.3.3 Chlorure

Contrairement aux isotopes stables de l'eau, le chlorure présente l'intérêt d'être plus facilement contraint au niveau des conditions aux limites, notamment au niveau des aquifères encadrant la formation d'argilites. Pour modéliser le profil du chlorure nous avons testé deux scénarios avec les mêmes conditions aux limites correspondant aux concentrations actuelles dans les aquifères, mais avec deux conditions initiales différentes.

Nous considérons dans le premier scénario que la condition initiale correspond à la concentration du chlorure dans l'eau marine (≈ 19700 mg/l). Dans ce cas, nous supposons que la diffusion a été continue dans le massif de Tournemire depuis son émergence et la pénétration d'eau météorique dans les aquifères. Même si la simultanéité de ces événements n'est probablement pas réaliste, il est impossible d'estimer, même approximativement, le temps d'évolution des concentrations en chlorure dans les aquifères, des concentrations de l'eau marine vers les concentrations actuelles. Aussi, nous avons lancé une deuxième simulation en utilisant comme condition initiale le maximum des concentrations mesurées. Avec ce scénario, on n'estime pas le temps de déclenchement de la diffusion dans le massif mais un temps de diffusion minimum du chlorure dans le massif, avec des conditions imposées plus fiables (figure 31).

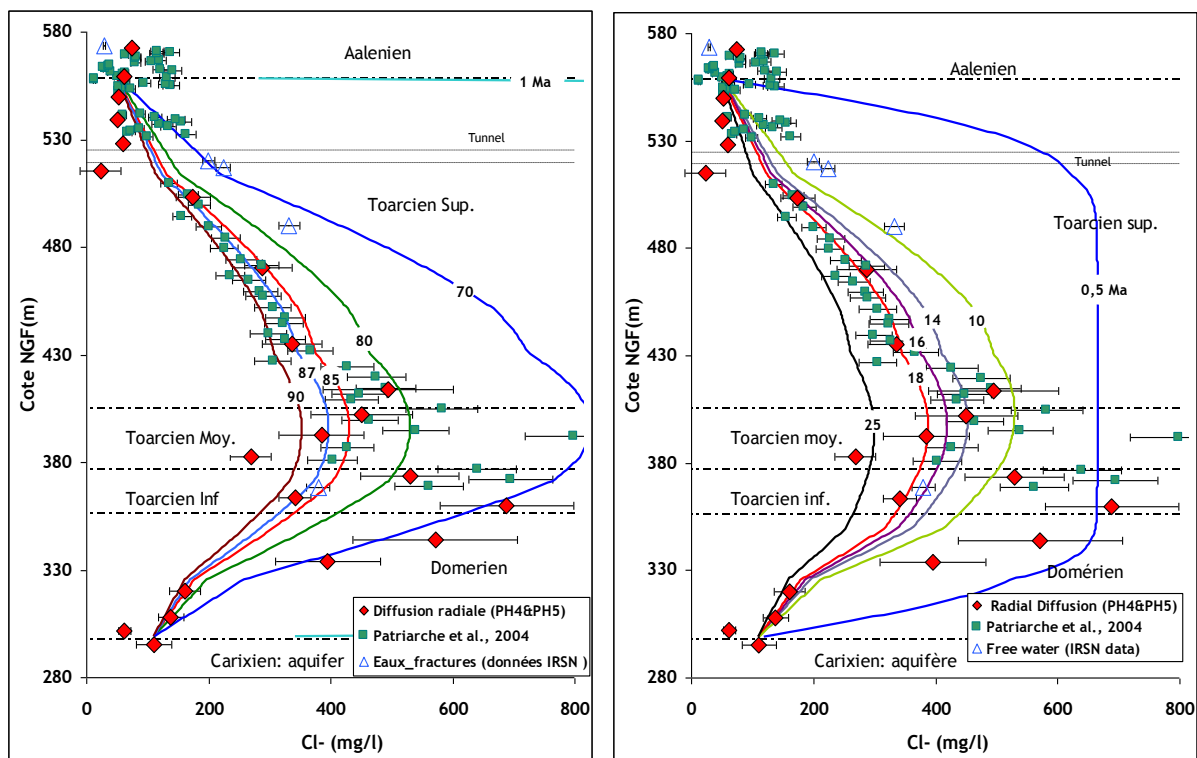


Figure 31 : comparaison des profils simulés du chlorure (en Ma) avec les données expérimentales en considérant comme condition initiale la concentration de l'eau marine (gauche) et le maximum des concentrations mesurées (droite).

En considérant l'eau marine comme condition initiale on remarque que les simulations à 80 ± 10 Ma englobent la majorité des points expérimentaux. Cette valeur indiquerait que l'échange dans le massif est plus long que celui supposé par Patriarche en (2001), pour les mêmes conditions initiales. Même s'il est difficile de lui donner une signification paléo-hydrogéologique précise, la valeur simulée est proche de la période d'émersion du massif selon Simon-Coinçon et Schmitt (1999) et suggère que l'échange diffusif dans le massif aurait commencé bien avant la compression pyrénéenne.

La simulation du profil de chlorure montre que le processus d'échange du chlorure est très long à Tournemire par rapport au reste des formations argileuses étudiées en Europe. Cette différence est due à l'épaisseur de la formation (≈ 250 m) combinée à ses propriétés de transport très faibles (porosité, perméabilité, taille de pores,...). Ceci est confirmé par le deuxième scénario où on constate que même avec un gradient de concentration 40 fois plus faible, la durée de l'échange diffusif dépasse les 10 Ma. Cette particularité « tournemiroise », fait qu'on enregistre toujours les traces d'un échange diffusif à partir d'un reste d'eau marine alors que le massif est émergé depuis au moins 90 Ma et soumis à la compression pyrénéenne depuis plus de 50 Ma.

Il a été difficile de modéliser correctement l'ensemble des points expérimentaux, surtout en raison de la dispersion constatée au niveau du Toarcien inférieur et du Domérien supérieur. Cette difficulté est due à la forme même du profil, qui à ce niveau est influencé par la présence de deux fractures conductrices dont l'eau présente des concentrations en chlorure sont plus faibles que l'eau porale. En outre, il peut y avoir un effet d'hétérogénéité des coefficients de diffusion imposés. En effet de nouvelles mesures de coefficient de diffusion effectifs réalisées par des expériences de « Through Diffusion » (Berthe *et al.*, en préparation), montrent des valeurs de l'ordre de 10^{-14} m²/s pour le ³⁶Cl- dans les schistes cartons et dans le Domérien avec des porosité de l'ordre du 1%. Des tests de simulation ont montré qu'il est impossible de généraliser ces valeurs sur l'ensemble ou même à la moitié du Toarcien inférieur ou sur le Domérien. Ainsi même à l'intérieur de ces niveaux, l'hétérogénéité des propriétés de transport peut être importante, et avoir un effet sur le profil de chlorure résultant.

II.3.4 Effet de l'advection

Même si la diffusion apparaît comme le processus de transport dominant, nous avons testé l'éventuel effet de l'advection sur le transfert du chlorure puisque les temps d'échange diffusif simulés sont importants. Pour étudier cet effet, il fallait estimer la vitesse de transport qui en résulte. Dans ce but on se retrouve confronté à un certain nombre d'inconnues et d'incertitudes dont les principales concernent :

- Les perméabilités à utiliser dans ce calcul (entre 10^{-11} et 10^{-13} m/s pour la roche fracturée et 10^{-14} , 10^{-15} voire même 10^{-16} m/s pour la roche saine, d'après Bertrand *et al.*, 2002) ;

- Le gradient hydraulique à appliquer, car à Tournemire ce gradient a probablement changé de valeur et de sens au cours de l'histoire hydrogéologique du massif (Patriarche, 2002);
- La présence de surpressions hydrauliques au centre de la formation qui remettent en question l'effet du gradient global entre les aquifères, lui-même incertain;
- L'application de la loi de Darcy dans un milieu où les perméabilités seraient inférieures à 10^{-13} m/s, où la porosité est inférieure à 10% combiné à un gradient hydraulique inférieur à 1.

Malgré ces incertitudes nous avons lancé des tests pour estimer l'effet de l'advection sur le profil de chlorure en se basant sur un gradient hydraulique de 0,5, une porosité de 10% et des perméabilités de 10^{-14} et 10^{-13} m/s. Les vitesses appliquées dans les modèles sont alors de $5 \cdot 10^{-14}$ m/s (v1) et $5 \cdot 10^{-13}$ m/s (v2). Pour ces simulations nous avons utilisé les précédentes conditions initiales et aux limites (voir section II.3.3).

Sur la figure 32, on remarque qu'on simule légèrement mieux les données expérimentales en ajoutant l'advection sur la base d'une perméabilité de 10^{-14} m/s. Cet effet reste négligeable puisque les temps de transfert estimés sont quasi-identiques à ceux obtenus dans les précédentes simulations (diffusion uniquement). Avec une perméabilité de 10^{-13} m/s, l'effet de la diffusion devient minoritaire avec un équilibre atteint sur des temps anormalement bas. Ceci confirme que la diffusion est le processus de transport dominant dans les argilites de Tournemire où les perméabilités sont inférieures à 10^{-13} m/s.

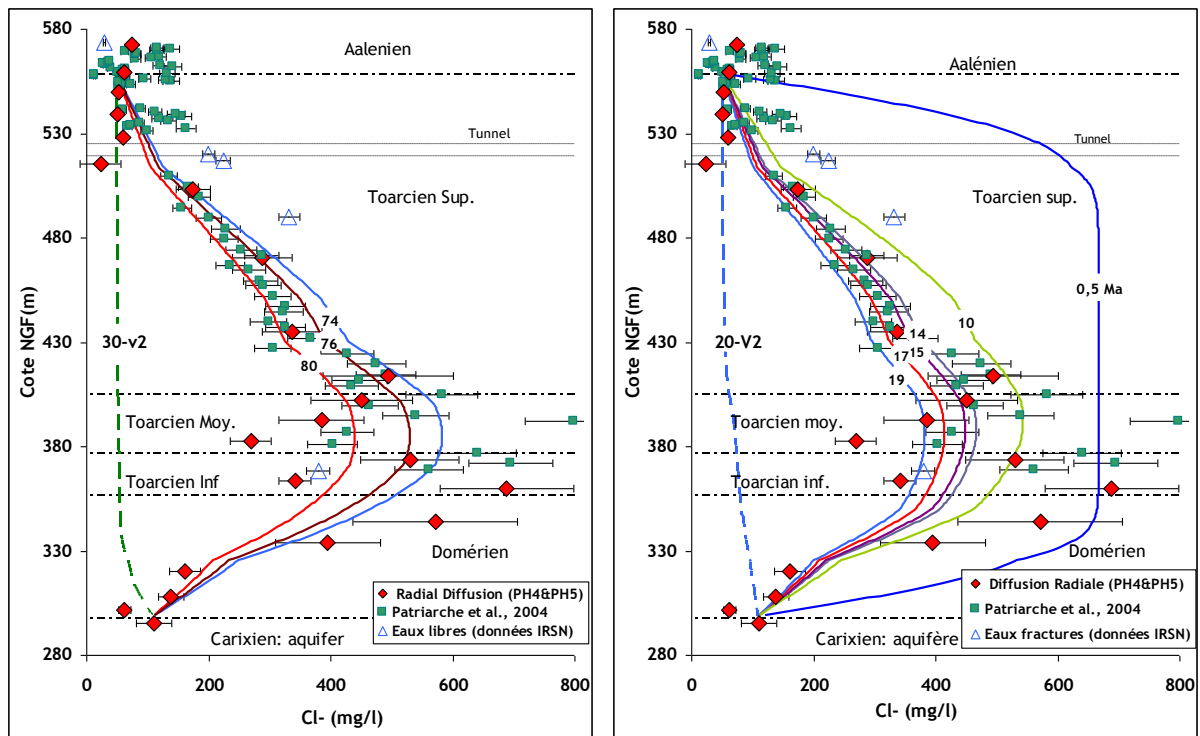


Figure 32 : comparaison des profils de chlorure simulés, considérant la diffusion et l'advection, avec les données expérimentales en utilisant comme condition initiale l'eau marine (gauche) et le maximum des concentrations mesurées dans le Toarcien supérieur (droite). Les profils en ligne discontinue correspondent à la vitesse V2 ($5 \cdot 10^{-13}$ m/s), pour le reste des profils la vitesse est égale à V1 ($5 \cdot 10^{-14}$ m/s).

II.3.5 Simulations et paléohydrogéologie

En appliquant les coefficients de diffusion et les porosités déterminées à petite échelle, nous avons pu reproduire les profils des isotopes stables de l'eau et celui du chlorure. Considérant la concentration de l'eau marine comme condition initiale, les temps nécessaires pour reproduire les profils sont autour de 12 Ma pour les isotopes stables de l'eau et plus de 85 Ma pour le chlorure. Cette grande différence indique que l'évolution des teneurs en isotopes stables dans les aquifères auraient été ralentie, ou arrêtée, ou même inversée durant la période d'émergence du massif. Dans ce cas, l'évolution à partir de l'eau marine de l'eau porale dans les argilites de Tournemire aurait commencé bien avant les 12 Ma simulés. Ceci est en accord avec les travaux de Peyaud (2002), qui suggère que la calcite de remplissage des fractures datées de la compression pyrénéenne (Eocène) serait formée à partir d'un fluide de teneur en oxygène-18 plus faible que l'eau marine.

D'un autre côté, la longue période simulée pour le chlorure (85 Ma), peut ne pas représenter un échange diffusif à sens unique envers les aquifères. En effet durant cette période, l'invasion marine

du Paléocène (Peybèrnes *et al.*, 2003), pourrait avoir inversé la diffusion au niveau des limites du profil. Si on considère que cette invasion n'a pas duré assez de temps pour équilibrer le profil, la période simulée constituerait dans ce cas un minimum du temps de diffusion dans le massif. Ceci nous ramène alors à l'invasion marine du Crétacé supérieur (Bruxelle *et al.*, 2007), et le déclenchement de la diffusion du chlorure dans le massif pourrait se situer juste après.

Au-delà de toutes ces suppositions et ces incertitudes, la diffusion est vérifiée comme le processus de transport dominant dans les argilites de Tournemire.

II.4 Profil d'hélium à travers les argilites de Tournemire

En plus du chlorure et des isotopes stables de l'eau, nous avons mesuré les concentrations d'hélium dans l'eau porale des argilites de Tournemire. En effet avec l'hélium comme espèce gazeuse continuellement produite dans la formation, nous aurons élargi la palette des traceurs naturels étudiés dans cette formation. Les mesures des concentrations en hélium et leur interprétation ont fait l'objet d'un article « A profile of helium-4 concentration in pore-water for assessing the transport phenomena through an argillaceous formation at Tournemire (France) » soumis au journal « Physics and Chemistry of the Earth ».

A PROFILE OF HELIUM-4 CONCENTRATION IN PORE-WATER FOR ASSESSING THE TRANSPORT PHENOMENA THROUGH AN ARGILLACEOUS FORMATION AT TOURNEMIRE (FRANCE)

F. Bensenouci^{1,2}, J.L. Michelot^{2,*}, J.M. Matray¹, S. Savoye¹, B. Lavielle³, B. Thomas³

1. IRSN, Av. du Gen. Leclerc, BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

2. IDES, UMR CNRS - Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay, France

3. CNAB, UMR CNRS - Université de Bordeaux, BP 120, 33175 Gradignan, France

Present address : L3MR, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France (sebastien.savoye@cea.fr)

*: corresponding author.

Abstract

A vertical distribution of helium-4 was obtained in pore-water from the Toarcian/Domerian argillaceous formation at Tournemire (South Aveyron, France). Most of the studied core samples were collected from two vertical air-drilled boreholes across the impervious argillaceous formation and penetrating the bounding aquifers. Accessible porosities for helium were assumed similar to those of water and calculated by weighting before and after heating the core samples. Helium-4 concentrations were obtained after out-gassing the rock samples in tight containers. The comparison of the total amount of ⁴He produced since the deposition of the formation with that presently measured in the rock reveals that more than 97% of ⁴He has been lost from the solid phase to pore-water and afterwards to the surrounding aquifers. Helium distribution in pore water shows a complex profile because of the presence of unexpectedly ⁴He-rich samples in the lower part of the Upper Toarcian level. In order to understand this distribution and to assess the transport of helium at the formation scale, a series of preliminary model calculations were performed using helium diffusion coefficients three times higher than those of water isotopes. The comparison between simulated and experimental data indicates that: (1) the helium profile could be similar to that of deuterium and chloride in pore-water if some unexpectedly ⁴He-rich samples are not considered; (2) the estimated transport parameters (at small scale) may be transposable at the formation scale with

some uncertainties; (3) a steady state may be reached between the in-situ helium production and its loss towards the aquifers; (4) only 17 to 30 Ma of diffusion time would be necessary to obtain steady state; this is short compared to the formation age (180 Ma) and thus the helium profile cannot give very precise information about diffusion time in the massif, but is in agreement with the hypothesis that transport processes are dominated by diffusion.

II.4.1 Introduction

Consolidated argillaceous formations are considered as potential host rocks for the disposal of intermediate long-lived and high-level radioactive wastes, because of their very low permeability and sorption properties. Diffusion is assumed to be the dominant transport phenomenon in compacted clays like those studied in URLs at Bure and Tournemire (France), and Mont Terri (Switzerland). In such media, the study of natural tracers in pore-water appears as a relevant method for understanding the water and solute transport properties. Used as a complementary method to those carried out in surface or underground laboratories, it may give access to larger time and space scales (e.g. Desaulniers *et al.*, 1981; Remenda *et al.*, 1996; Hendry and Wassenaar, 1999; Rübél *et al.*, 2002; Patriarche *et al.*, 2004 a, b; Gimmi *et al.*, 2007; Mazurek *et al.*, 2009). However, measuring the tracer concentrations in pore-water along the formation may be difficult and subject to experimental artefacts (Sacchi *et al.*, 2001; Altinier *et al.*, 2007). These difficulties are related to the very low permeability, low porosities and very low mean pore sizes (few nm), in addition to the clay charge surfaces. At Tournemire, Patriarche *et al.* (2004 b), Savoye *et al.* (2008) and Mazurek *et al.* (2009) proposed distinct estimates of the diffusion time in the massif from the interpretation of the distribution of stable isotopes or chloride in pore-water. This divergence is mainly linked to the imposed boundary and initial conditions, which are difficult to constrain due to the complex geologic evolution of the site. Helium by its specific characteristics, *i.e.* inert behaviour and continuous production in the formation, constitutes a different and complementary tracer to those previously used. This study aimed (i) at measuring the helium-4 concentrations in pore-water along the Toarcian/Dormerian argillaceous formations at Tournemire and (ii) at performing preliminary simulations of its transport through these formations.

II.4.2 Geological background

The Tournemire Underground Research Laboratory is located in a former railway tunnel near the village of Tournemire in the South of Aveyron (France). The tunnel crosses a 250-m-thick argillaceous and highly compacted formation of Toarcian and Domerian ages. The general bedding of the site is sub-horizontal with a general dipping ranging between 5 and 10° to the North (Fig. 33). The Domerian formation is composed of about 40 m of marls and compacted clays, whereas the Lower Toarcian, the Middle Toarcian, and the Upper Toarcian formations consist of 25 m of organic-

rich marls, 20 m of marls, and 160 m of clays, respectively (Boisson et al., 2001, Matray et al., 2007). These upper Liassic series belong to the Mesozoic marine sedimentary basin located at the southern limit of the French *Massif Central*. The argillaceous formation is overlain by approximately 200 m of limestone and dolomite (Aalenian to Bathonian), characterized by a well-developed karstic system, and underlain by a lower Liassic series (Carixian to Hettangian) mainly composed of karstified carbonates. An inverse fault (Cernon fault) located at 1550 m from the southern tunnel entrance, puts the whole series in contact with the Hettangian formation (Fig. 1).

Several fault types affect the massif of Tournemire. They result from two main tectonic events characterized by an extension during Jurassic and a compression during Eocene as a consequence of the Pyrenean orogeny. This latter compression phase created most of the faults, reactivating the main accidents at the regional scale including the Cernon fault, and is assumed to have developed the karstification of the carbonated aquifers (Boisson *et al.* 2001, Constantin *et al.*, 2002).

II.2.1 Hydrogeology

At the present time, the Toarcian/Domerian aquitard at the Tournemire site is sandwiched by two calcareous aquifers. The lower aquifer (Hettangien and Carixian) outcrops about 2 km southwestward of the studied area and discharges part of its water through the Lauras spring. The upper aquifer is composed of Aalenian, Bajocian and Bathonian limestone and is recharged from local precipitation falling onto the Larzac plateau. At the Tournemire site, this upper aquifer is known to discharge mainly through the drain of the Cernon fault, feeding therefore the Cernon river, and to a minor extent through springs located at the interface with the impervious argillaceous formation. Taking into account the hydraulic heads in the two aquifers, the potential Darcian flow movement through the aquitard is expected to be downward (Boisson et al., 2001, Matray et al., 2007).

IRSN has performed a series of in-situ and laboratory tests (hydraulic conductivities, diffusion parameters...) for estimating the various transport properties of the Toarcian/Domerian argillaceous formation. Previous studies indicated, from in-situ hydraulic tests, a hydraulic conductivity ranging between 10^{-11} and 10^{-13} m.s⁻¹, whereas laboratory tests provided much lower values with an average of 10^{-14} m.s⁻¹ (Boisson et al., 2001). Later works implying a series of in-situ hydraulic pulse tests performed on undisturbed argillite gave hydraulic conductivities ranging between 10^{-15} et 10^{-14} m.s⁻¹, very close to those estimated from laboratory tests. Those results were obtained on boreholes equipped with permanent bottom-hole probes installed in a 1-m height test section located at 15 m and 40 m below the tunnel ground and isolated from the surface with epoxy resin and concrete (Bertrand et al., 2002). The difference with the previous tests was explained by the occurrence of water-bearing fractures of tectonic origin in the previously tested intervals (Matray *et al.*, 2007). Laboratory measurements mainly concerned the upper Toarcian level, and yielded to effective diffusion coefficients parallel to the bedding of 10^{-11} for water (tritium or deuterium) and 10^{-12} m²/s for anions (chloride or bromide) (Patriarche *et al.*, 2004a, Motellier *et al.*, 2007, Savoye *et al.*, 2008). Using the through-diffusion method, Motellier *et al.* (2007) determined diffusion coefficients

normal to the bedding three times lower than those parallel to the bedding. Calculations of the Peclet number (Patriarche *et al.*, 2004a; Mazurek *et al.*, 2009), which is much lower than 1, indicate that mass transport is not controlled by advection. This result confirms the assumptions of other authors (Baescut and Michelot, 1997; Boisson *et al.*, 2001; Bonin, 1998; Moreau-le Golvan, 1997, Savoye *et al.*, 2008) who proposed diffusion as the dominant transport process in the Tournemire argillaceous formation.

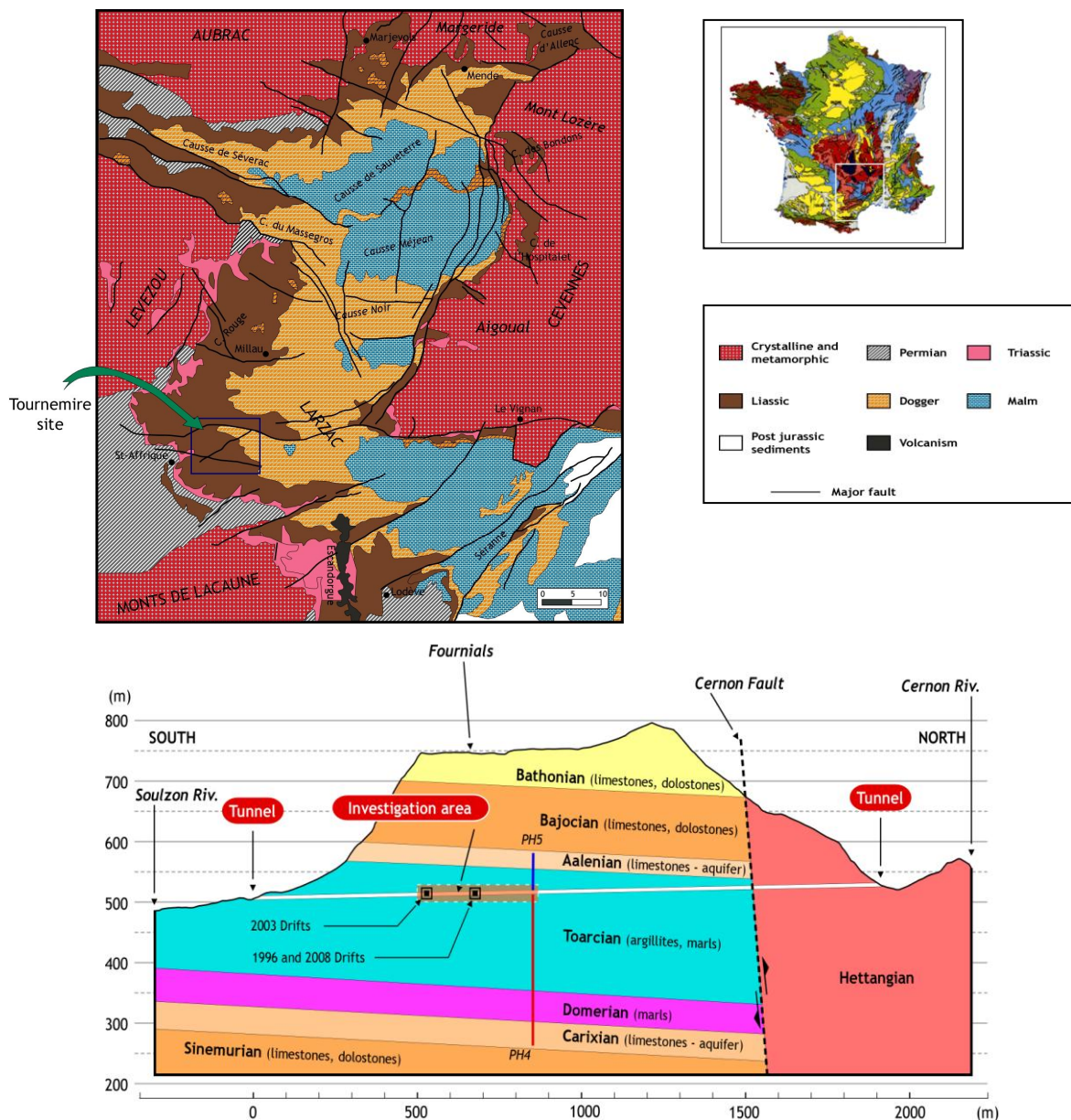


Figure 33 : Geological map of the Causses Basin and cross section of the Tournemire massif.

II.4.3 Materials and methods

Radiogenic ^4He is produced in-situ by decay of uranium and thorium ubiquitously present in argillaceous host rocks (Tolstikhin et al., 1996, Rübél et al., 2002). Its chemically inert behaviour and continuous in-situ production makes it a suitable tracer for investigating solute transport in a subsurface rock-water system over several million years (Rübél et al., 2002; Mazurek et al., 2009). Large-scale transport properties of the clay rock and transport processes can be assessed from the ^4He -concentrations measured in pore-water by assuming initial and boundary conditions and using the calculated in-situ ^4He -production rates (based on U- and Th-contents of the rock) and relevant diffusion coefficients.

II.4.3.1 In situ production, accumulation and loss of He from minerals

In-situ production rate of ^4He ($P_{\text{He-4}}$) was calculated by using the Ozima & Podosek (1983) formula adapted by Osenbrück et al. (1998) and Mazurek et al. (2009) :

$$P_{\text{He-4}} = (1.19 \cdot 10^{-13} [\text{U}] + 2.88 \cdot 10^{-14} [\text{Th}]) \left[\frac{\text{cm}^3 \text{STP } ^4\text{He}}{\text{g}_{\text{rock}} a} \right] \quad (30)$$

Where [U] and [Th] are the uranium and thorium contents in rock (in ppm) and a the time (in year). The total in-situ ^4He produced can be calculated by multiplying the production rate ($P_{\text{He-4}}$) by the mean deposition age of the clayey formation (about 180 Ma).

The release coefficient $\Lambda_{4\text{He}}$, representing the efficiency release of ^4He from the rock minerals into pore-water, was estimated from the following expression:

$$\Lambda_{4\text{He}} = 1 - C_r / [^4\text{He}]_{\text{tot}} \quad (31)$$

Where $\Lambda_{4\text{He}}$ ranges between 0 and 1 (0 for full retention in minerals and 1 for total release of produced He into pore-water) ;

C_r = ^4He concentration measured in the total rocks (complete fusion at 1700°C);

$[^4\text{He}]_{\text{tot}}$ = total production in the formation.

Using equation (30) and (31), an in-situ accumulation rate $A_{4\text{He}}$ per mass of pore-water can be calculated as:

$$A_{4\text{He}} = \Lambda_{4\text{He}} \cdot P_{4\text{He}} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_w} \cdot \frac{1-n}{n} \left[\frac{\text{cm}^3 \text{STP } ^4\text{He}}{\text{g}_{\text{porewater}} a} \right] \quad (32)$$

With : ρ_s = grain density (g/cm³)
 ρ_w = water density (g/cm³)
n = porosity

II.4.3.2 Pore-water ⁴He sampling (core out-gassing)

Helium extraction was performed by out-gassing of rock pore-water after having installed barked core samples into high-vacuum containers. The core out-gassing technique takes advantage of the chemical inertness of the noble gases and their low solubility in water under atmospheric conditions (Osenbrück et al., 1998, Mazurek et al., 2009).

Twenty-one core samples were collected from two vertical boreholes, PH4 (drilled downward to 250 m from the tunnel ground and reaching the lower calcareous aquifer) and PH5 (drilled upward to 50 m from the tunnel top and reaching the upper calcareous aquifer) (Fig. 33). The core samples were immediately conditioned after their removal from the core sampler. Thus, at least 5 mm of the outer part was barked out in order to prevent any air contamination or gas loss. After their weighing (between 300 and 500 g), the core samples were sealed in high-vacuum containers. These containers were nitrogen flushed through a connection at their top then twice vacuumed to remove any atmospheric contamination. Then, the containers were closed and stored for 2-3 months before the He analyses by mass spectrometry.

The helium concentrations were measured at the Institute of Geological Sciences, University of Bern (Switzerland) for the PH4 samples and at the CNAB, Université de Bordeaux (France) for the PH5 samples. For some PH4 samples, ⁴He concentrations in the total rock were measured at University Apatiti, Russia. The uranium and thorium contents, needed for the computation of the He production rates, were analysed by ICP-MS at BRGM, Orléans (France).

II.4.3.3 Petrophysical characterisation

Petrophysical measurements were performed on 70g-to-100g samples as follows:

- (iv) For all the samples, water content measurements were carried out at IRSN by weighing before and after heating at 150°C until constant weight was reached. For the samples of borehole PH4, the measurements were also performed at the Institute of Geological Sciences, University of Bern, after heating at 105°C. These latter measurements were used for the calculation of He data in PH4 samples (Table 1).
- (v) Determination of bulk densities, for the calculation the degree of saturation (the ratio of water-filled to total pore space), was carried out at IRSN by measuring the pressure induced by the immersion of the sample in kerosene according to

Archimedes' principle following the method initially proposed by Monnier *et al.* (1973), then adapted to the available material by Matray *et al.* (2007).

- (vi) Grain density (ρ_r) was determined at IRSN in a Micrometrics Accupyc II 1340 helium pycnometer, after the sample was heated at 150°C.

The volumetric moisture content θ was calculated from the water content (WC) by using the following equation (Pearson *et al.*, 2003):

$$\theta = \frac{WC_{150^\circ C} \times \rho_r}{(1 - WC_{150^\circ C}) \times \rho_w + WC_{150^\circ C} \times \rho_r} \quad (5)$$

II.4.4 Results

II.4.4.1 Determination of degree of saturation and porosities:

The degree of saturation was calculated for verifying that disturbances due to the air-drilling method and/or during the samples preparation did not occurred. Results indicate that, for most of the core samples, the degree of saturation was close to 1 (Fig. 34), hence the volumetric water content represented the total porosity. The distribution of the volumetric water content values, derived from equation (4), as a function of elevation is shown in Figure 34, with a decrease from the Upper to the Lower Toarcian formation, then an increase in the Domerian marls. This trend is explained by the difference in mineralogy (carbonate content, organic matter content) at these levels (Boisson *et al.*, 2001). As expected, matrix porosity decreases abruptly in the calcareous formations.

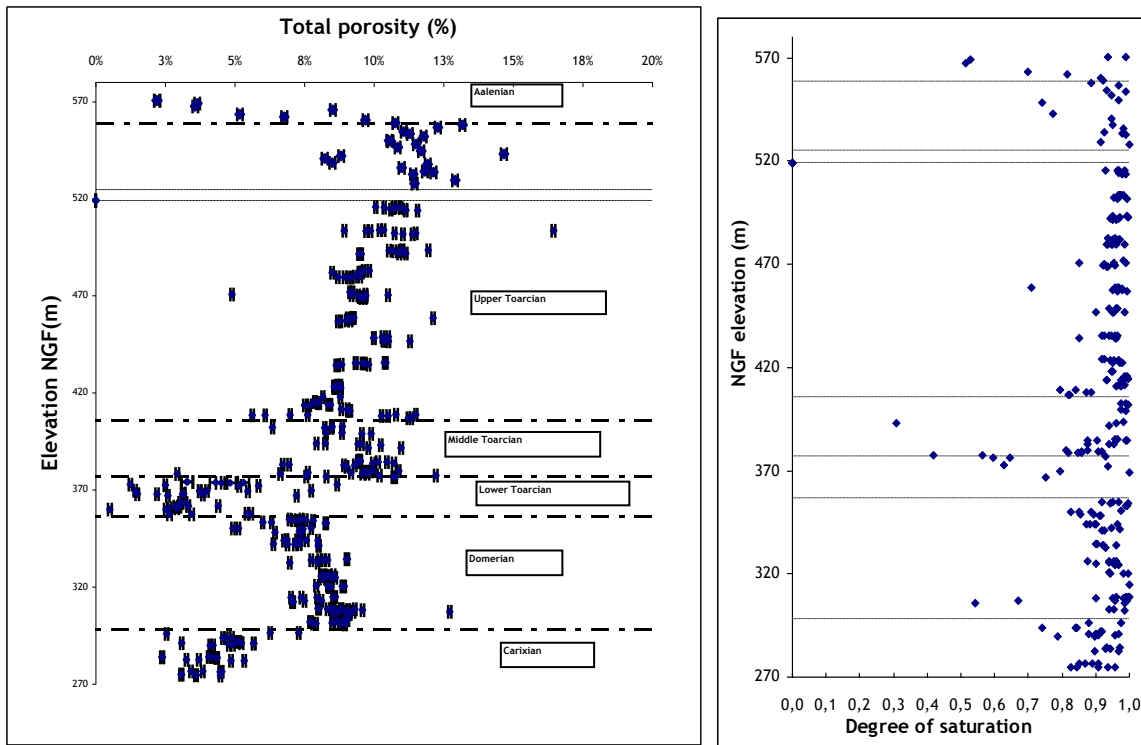


Figure 34: Distribution of porosities and degree of saturation across the Toarcian/Domerian formations at Tournemire.

II.4.4.2 Helium distribution:

Helium-4 concentrations in pore-water range from $2 \cdot 10^{-6}$ to $3.44 \cdot 10^{-4}$ cc STP/g_{water} (Table 6) except at depth 527.55 m NGF where the content is much lower ($9.27 \cdot 10^{-8}$ cc STP). This anomaly, located in the tunnel Excavation Damaged Zone (EDZ), corresponds to the loss of helium through unloading fractures located over a maximum of 2 m around the tunnel and contamination by air circulating in the tunnel atmosphere (He content in the air-saturated water is around $4.5 \cdot 10^{-8}$ cc STP). Helium-4 production rate and accumulation rate in pore-water were calculated from the U and Th contents using equations 1 and 3 (Table 6). The comparison of the total amount of ^4He produced since the deposition of the claystone formation (180 Ma ago) with that presently measured in the rock reveals that more than 97% of ^4He has been lost from the solid phase and transferred to pore-water. Therefore, most of the produced ^4He has been lost from the low-permeability sequence towards the surrounding aquifers as indicated by the present-day ^4He concentrations measured in pore-water.

The distribution of helium concentrations in pore-water shows some unexpected features (Figure 35):

- A quasi-linear increase of the ^4He concentrations is observed from the lower aquifer to the Upper Toarcian, followed by an abrupt decrease, by about one order of magnitude, above the tunnel. Note that the concentration gradients at the elevations 398 m to 424

II.4.5 Modelling and discussion

Natural tracer profiles constitute a consequence of all the geological and climate events underwent by the geological formations since their deposit. Ideally, modelling these profiles help to understand this geological history over several millions years. In practice, this task is very complex, particularly for old formations like that of Tournemire. Indeed, obtaining the current profiles and estimating the transport processes is not sufficient since a lot of uncertainties remain about the initial and boundary conditions and their evolution over time. These uncertainties led us to propose and to test different conditions for the numerical simulations.

II.4.5.1 Modelling tool

Taking the three main processes of advection, molecular diffusion and dispersion into account, the equation for mass transport on a one-dimensional continuum-scale is (Mazurek et al., 2008):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_p^* \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} v_a \theta C + \theta \rho_w A = \theta \frac{\partial C}{\partial t} \quad (23)$$

where U is the Darcy velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), D_p^* is the pore dispersion coefficient, equal in our case to the pore diffusion coefficient D_p ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) given the insignificant contribution of hydrodynamic dispersion to D_p^* , θ is the porosity accessible to the chemical or isotopic species, C the concentration of a chemical species, ρ_w the water density, A the accumulation rate per mass of pore water due to zero-order production (relevant for ^4He production).

The numeric code FLOTRAN (Lichtner, 2004), adapted to the ^4He profiles simulations by the University of Bern (Mazurek et al., 2008), was used to simulate the evolution of helium profiles with time.

II.4.5.2 Modelling parameters

As shown by Patriarche *et al.* (2004b), Savoye *et al.* (2008), and Mazurek *et al.* (2009), advection is supposed negligible in the Tournemire formations.

Taking into account the heterogeneity of the Toarcian/Domerian formation and based on the porosities and diffusion coefficients, the simulated column was divided in seven sub-layers as shown in Table 2. The helium diffusion coefficient was assumed to be three times higher than that of deuterium as no experimental data is available for the Tournemire formation, so far. This approximation is based on the difference between helium and HTO diffusion coefficients in free water (see Mazurek *et al.*, 2009). The diffusion coefficients of stable isotopes parallel to the

bedding were previously estimated by means of radial diffusion experiments in the Tournemire claystones (Savoie *et al.* 2008; Bensenouci *et al.*, in prep.). However, because only diffusion normal to the bedding is considered in our simulations, we divided all the diffusion coefficients by a factor of three, reflecting the anisotropy of transport in the Tournemire argillaceous formation (Motellier *et al.*, 2007). A summary of the used parameters is presented in Table 5.

Formation	Interval	Water Isotopes			Helium	
		Dp [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]x 10^{-11}		Porosity (%)	Dp(\perp) [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]x 10^{-11}	Porosity (%)
		Dp (//)	Dp (\perp)			
Aalenian	489-503	10.0	3.34	4.0~8.0	10.0	4.0~8.0
Upper Toarcian	558-503	12.0	4.0	11.0	12.0	11.0
Upper Toarcian	503-438	9.0	3.0	10.0	9.0	10.0
Upper Toarcian	438-405	6.0	2.0	9.0	6.0	9.0
Middle Toarcian	405-377	4.5	1.5	11.0	4.5	11.0
Lower Toarcian	377-356	2.4	0.8	5.0	2.4	5.0
Domerian	356-333	3.0	1.0	6.0	3.0	6.0
Domerian	333-268	4.5	1.5	8.0	4.5	8.0
Carixian	268-256	12.7	4.23	3.5	12.7	3.5

Tableau 5: Summary of pore diffusion coefficient and porosities used in model calculations (Savoie *et al.*, 2008, Bensenouci *et al.*, in preparation).

II.4.5.3 Modelling results

Simulations were performed considering ^4He production in the argillaceous formation and in the same time ^4He diffusion towards the aquifers. The unknown initial concentration of helium in the argillaceous formation implied to test different scenarios. In the first scenario, the initial concentration was assumed equivalent to that of the atmosphere ($4.5 \cdot 10^{-8}$ cc STP), whereas in the second scenario the simulation started with the maximum concentration of helium produced since the deposition of the formations. The use of these extreme conditions aimed at getting an idea about the shape of the simulated profile and the maximum time required to reach steady state, before comparing the simulated and measured data.

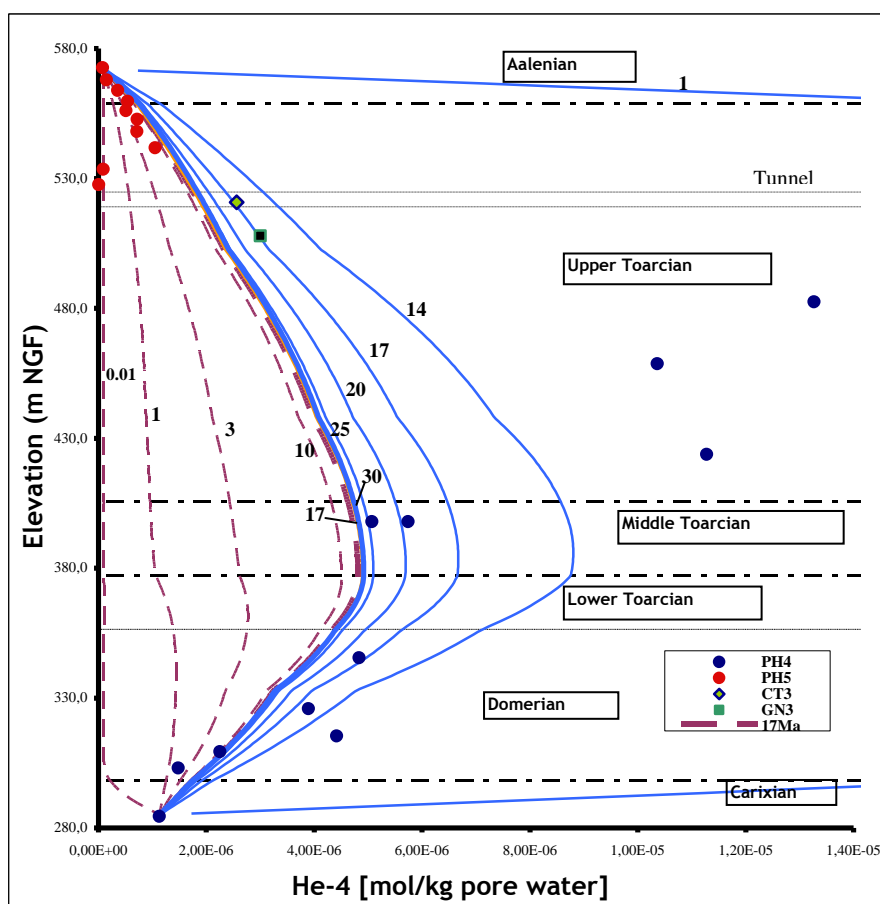


Figure 36: Model results for the one-dimensional diffusion of ^4He across the Toarcian/Domerian formation assuming as initial condition the atmospheric concentration (red curve) and the maximum production since deposition (blue curve).

As shown in Figure 36, the calculations lead to a steady state after 17 Ma or 29-30 Ma, starting with the lowest or the maximum concentrations, respectively. Steady-state profiles match more or less the experimental data, except for the three ^4He -rich samples collected from the upper Toarcian level. This indicates that equilibrium between production and loss of helium could have been reached in the Tournemire argillaceous formation and that the time required to reach steady state is much shorter than the formation age (ca 180 Ma) and even the age of its emersion (at least 60 Ma) (Peybernès *et al.*, 2003; Simon-Coinçon and Schmitt, 1999; Peyaud *et al.*, 2005). Also, the simulations confirm the peculiarity of the concentrations higher than 10^{-5} mol/kg in pore-water, measured in the Upper Toarcian level, which cannot be reached using these modelling conditions, even by tripling the measured uranium and thorium contents in the upper Toarcian level.

These first simulations assumed a simultaneous activation of the aquifers. A second simulation set was performed to try to reproduce the high helium concentrations in the Upper Toarcian pore-water, by stopping the diffusion towards the upper aquifer and thus accumulating helium in the Upper Toarcian level. Geologically, this "locking" of the upper aquifer could be the result of a glacial effect, which was not evidenced in the area of Tournemire. However, we performed these

calculations only to estimate the time required to reach the measured high concentrations in the Upper Toarcian pore-water (Figure 37).

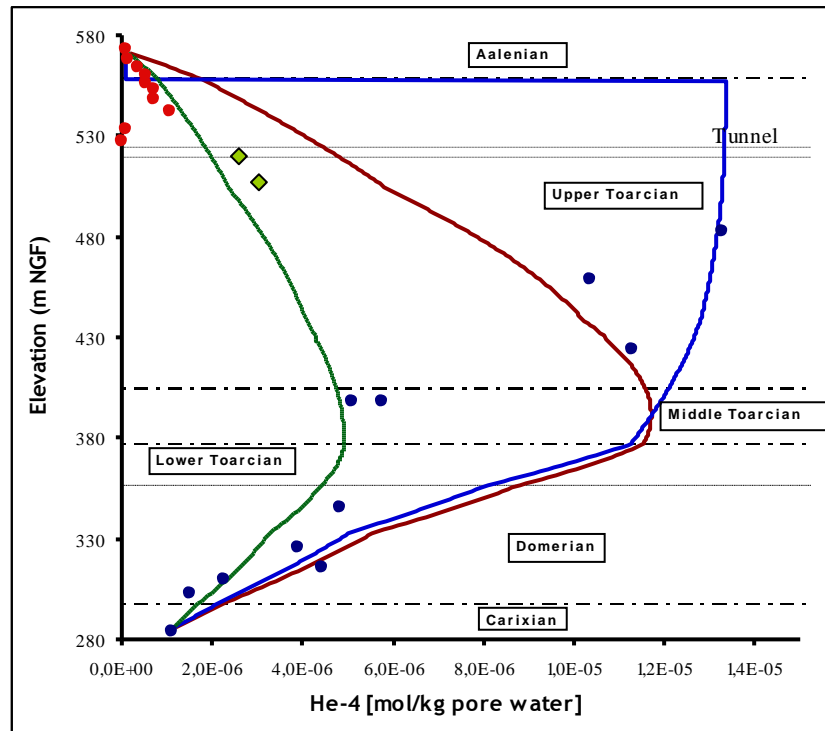


Figure 37: An attempt to explain the high He concentrations in the Upper Toarcian pore-water by "locking" the upper aquifer and starting with steady state (green curve). Blue curve: 7 Ma after the "locking" of the upper aquifer; Red curve: 3 Ma after the release of diffusion towards the upper aquifer.

As shown in Figure 37, the required time is much longer than all the glacial periods known in the Quaternary. This shows that the high He concentrations in the lower part of the Upper Toarcian level cannot be explained by using simple scenarios. This does not exclude that more complex scenarios might account for these high concentrations, involving e.g. variations with time of the aquifer functioning or even advective water flows (sometimes in the past) in the fractures that crosses the argillaceous formation. However, it appears meaningless to build such complex scenarios, unconstrained for the time being.

Alternatively, we have to examine whether the high He concentrations in the lower part of the Upper Toarcian level might result from sampling artefacts. These artefacts cannot be due to a lack in the air-tightness of the containers, which would have led to a loss of helium. A critical parameter for the calculation of He concentrations in pore-water is the water content of the rock. If this parameter is under-estimated, the calculated He concentrations in pore-water are over-estimated. However, an under-estimation of the water contents by a factor of 2, at least, is very unlikely for

the three samples with high He concentrations, which do not show particularly low degrees of saturation (Fig. 34).

Currently, no firm conclusion can be drawn about the origin, natural or linked to sampling, of the discrepancy between the high He concentrations in pore-water from the lower part of the Upper Toarcian level and the lower concentrations in pore-water from the other levels. As a tracer, helium could be much more sensitive than water isotopes or chloride to the complex palaeohydrological history of the Tournemire argillaceous formation or to its particular heterogeneity (e.g. presence of fractures). It is also possible that this heterogeneity induced some unidentified problems during sampling or sample processing.

To conclude this preliminary modelling exercise, and in order to test the sensitivity of the simulated profiles to the used diffusion coefficients (estimated from the diffusion coefficients of water isotopes), we performed a series of steady-state simulations with diffusion coefficients lower by 20 % and 30% and higher by 30% than the estimated values, assuming the highest He concentration measured in Middle Toarcian pore-water as representative of initial condition.

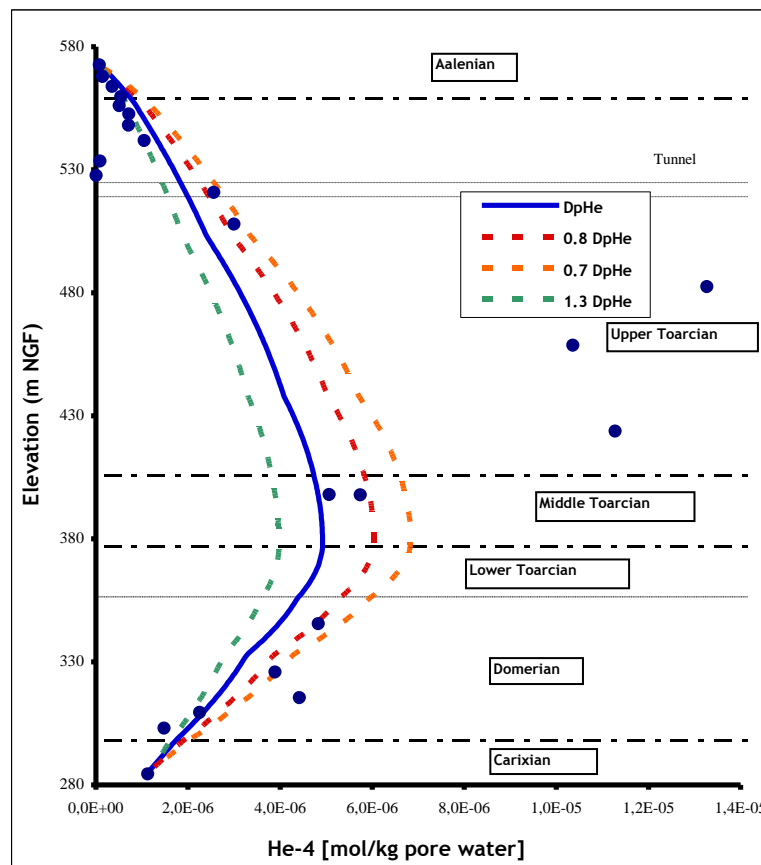


Figure 38: Steady-state simulation for ^4He diffusion with variable diffusion coefficients, using the highest ^4He concentration measured in Middle Toarcian pore-water as initial concentration.

Steady states are reached after 17 to 18 Ma.

The figure 38 shows the variations of the simulated steady-state profile, with an uncertainty of 30% on the diffusion coefficients. In this interval ($D_p \pm 30\%$), the times required to reach the steady state remain similar. Unlike those of water stable isotope and chloride profiles, the shape of helium profile seems more sensitive to the diffusion coefficients than to diffusion time. This may be explained by the presence of permanent helium sources (uranium and thorium decay) in the argillaceous formation.

II.4.6 Conclusion

Detailed helium profiles in pore-water in the low permeability Toarcian/Domerian formations were obtained in core samples collected from mainly two vertical, air-drilled boreholes in the Tournemire URL (France). Helium contents in pore-water were determined by out-gassing rock pore-water into high-vacuum containers, whereas the helium production rates were calculated from the uranium and thorium contents measured in the rock. The comparison of the total amount of ^4He produced since the deposition of the formation (185 to 175 Ma ago) with that measured in this rock reveals that more than 97% of ^4He has been lost from the solid phase and transferred to pore-water. From there, most of the produced ^4He has been lost from the low-permeability sequence to the surrounding aquifers.

In order to interpret the measured ^4He concentrations in pore-water, numerical modelling of the helium profile was performed assuming pore diffusion coefficients three times higher than those of water isotopes (Mazurek *et al.*, 2009). The different model calculations can be summarized as follow:

- The helium profile could be quite similar to those of deuterium and chloride previously obtained in the Tournemire argillaceous formation, if one excludes three ^4He -rich samples collected in the lower part of the Upper Toarcian level;
- No simple scenario for constraining the initial and boundary modelling conditions can account for the three high ^4He concentrations measured in the lower part of the Upper Toarcian level;
- Even if no firm conclusion can be drawn about the origin, natural or not, of the discrepancy between the high ^4He concentrations in pore-water from the lower part of the Upper Toarcian level and the lower concentrations in pore-water from the other levels, this discrepancy suggests that helium could be much more sensitive than other natural tracers, water isotopes and chloride, to small-scale heterogeneities (such as mineralogical variations or fractures) that characterize the Tournemire argillaceous formation;
- Steady state between the helium production and its loss towards the aquifers could be reached in the argillaceous formation;
- The ^4He profile shape seems more sensitive to the values of the diffusion coefficients than to diffusion time itself;

-Because of the relatively short time necessary to reach steady state, compared to the age of the formation, the ^4He profile does not give precise information about the diffusion time in the argillaceous formation but is in agreement with the fact that molecular diffusion is the main transport parameter.

Acknowledgements:

We appreciate the analytical support by K. Latoui and H.N. Waber (RWI, Inst. Geological Sciences, University of Bern, Switzerland) for the He-data in pore-water and I. Tolstikhin (University Apatiti, Russia) for the noble-gas rock data. We would like to thank P. Alt-Epping, T. Gimmi and M. Mazurek (RWI, Inst. Geological Sciences, University of Bern, Switzerland) for their help in the FLOTRAN simulations and H.N. Waber for valuable comments on the manuscript.

References:

- Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of argillaceous-rocks pore water: an intercomparison study on the Tournemire argillite (France). *Phys. Chem. Earth* 32, 209-218.
- Barescut, J.-C., Michelot, J.-L., 1997. Constraints on transport in the Tournemire clay site. *J. Contam. Hydrol.* 26, 71-79.
- Bensenouci F., Michelot, J.-L., Matray, J.M., S., Savoye, Kiarach, M., Waber H.N., *In prep.* Comparison of natural tracer profiles in pore-water across the Tournemire compacted claystones.
- Boisson, J.-Y., Bertrand, L., Heitz, J.-F., Moreau-Le Golvan, Y., 2001. In situ and laboratory investigations at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France. *Hydrogeol. J.* 9, 108-123.
- Bonin, B., 1998. Deep geological disposal in argillaceous formations: studies at the Tournemire test site. *J. Contam. Hydrol.* 35, 315-330.
- Bruxelle L., Simon-Coinçon R., J.-L. Guendon, Ambert P., 2007. Formes et formations superficielles de la partie ouest du Causse de Sauveterre. *Karstologia* 49, 1-14.
- Charpentier, D., Tessier, D., Cathelineau, M., 2003. Shale microstructure evolution due to tunnel excavation after 100 years and impact of tectonic paleo-fracturing. Case of Tournemire. France. *Eng. Geol.* 70, 55-69.
- Constantin, J., Peyaud, J.B., Vergély, P., Pagel, M., Cabrera, J., 2004. Evolution of the structural fault permeability in argillaceous rocks in a polyphased tectonic context. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29: 25-41.
- Desaulniers, D., Cherry, J., Fritz, P., 1981. Origin, age and movement of pore-water in argillaceous quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario. *J. Hydrol.* 50, 231-257.

- Gimmi, T., Waber, H. N., Gautschi, A., Rübél, A., 2007. Stable water isotopes in pore water of Jurassic argillaceous rocks as tracers for solute transport over large spatial and temporal scales. *Water Resour. Res.*, 43, W04410.
- Hendry, M. J., Wasseenaar, L. I., 1999. Implications of the distribution of δD in pore waters for groundwater flow and the timing of geologic events in a thick aquitard system. *Water Resour. Res.* 35, 1751- 1760.
- Kharaka Y.K. and Specht J. D., 1987. The solubility of noble gases in crude oil at 25-100°C. *Appl. Geochem.* 3, 137-144.
- Matray, J.M., Savoye, S., Cabrera, J., 2007. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Eng.Geol.* 90, 1-16.
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T., Waber, H.N., 2009. CLAYTRAC project; Natural tracer profiles across argillaceous formations - review and synthesis. *Nuclear Energy Agency (OECD/NEA) report*, Paris, France.
- Monnier, G., Stengel, P., Fies, J.C., 1973. Une méthode de mesure de la densité apparente de petits agglomérats terreux. Application à l'analyse de système de porosité du sol. *Ann. Agron.* 24, 533-545.
- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France), *J. Contam. Hydrol.* 94, 99-108.
- Osenbrück, K., Lippmann, J. & Sonntag, C. 1998. Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3041 - 3045.
- Patriarche, D., Ledoux, E., Michelot, J.L., Simon-Coincon, R. & Savoye, S., 2004a. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites Part 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.* 40, W01517.
- Patriarche, D., Michelot, J-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004b. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1. Chloride as a natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.* 40, W01516.
- Pearson, F. J., Arcos, D., Boisson, J-Y., Fernández, A. M., Gäbler, H. E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P., Waber, N., 2003. Mont Terri Project-Geochemistry of water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Report of the FOWG, N°5, Geology Series.
- Peybernès, B., Ciszak, R., Fondécave-Wallez, M.-J., Combes, P.-J., Camus, H., and Séranne, M., 2003. Présence de Paléocène marin dans les Grands Causses (France) Identification of Palaeocene marine sediments in the Grands Causses (France). *Comptes Rendus Geosciences* 335, 681-689.
- Remenda, V. H., van der Kamp, G., Cherry, J. A., 1996. Use of vertical profiles of $d18O$ to constrain estimates of hydraulic conductivity in a thick, unfractured aquitard. *Water Resour. Res.* 32, 2979- 2987.

- Rübel, A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F. J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in formations of very low permeability: profiles of stable isotope and dissolved gas contents of pore-water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1311-1321.
- Savoie S., Michelot J.L., Wittebroodt, C., Altinier, M.V, 2006. Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol* 86, 87-104.
- Savoie, S., Michelot, J. L., Bensenouci, F., Matray, J. M., Cabrera J., 2008. Transfers through argillaceous rocks over large space and time scales: Insights given by water stable isotopes. *Physics and Chemistry of the Earth* 33, S67-S74.
- Tolstikhin, I., Lehmann, B. E., Loosli, H. H., Gautschi, A. 1996. Helium and argon isotopes in rocks, minerals and related groundwaters: A case study in northern Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1497 - 1514.

Table 6: Summary of helium related data obtained from Tournemire samples (used age for sedimentation : $180 \cdot 10^6$ a).

The samples from borehole PH4 were analysed at the Institute of Geological Sciences, University of Bern, Switzerland. Their water contents were determined by drying to constant weight at 105 °C.

The samples from boreholes PH5, CT3 and GN3 were analysed at CNAB, University of Bordeaux, France. Their water contents were determined at IRSN by drying at 150 °C.

Borehole	Elevation	Water content	U	Th	He-4 in situ production rate	He-4 in rock	Ne total	He-4 in pore water (corrected for Ne)	He-4 release in pore water (A)	He-4 accumulation rate (A)	He-4 maximum produced	He-4 maximum accumulated	% of He not diffused
	(NGF)				[ccSTP/(g _{rock} ·a)]	[ccSTP/g _{rock}]		[ccSTP/g _{water}]		[ccSTP/(g _{water} ·a)]		[ccSTP/g _{water}]	
PH4	482.494	3.00%	2.70	12.00	6.71E-13	2.76E-06	9.86E-05	3.68E-04	97.72	2.12E-11	1.21E-04	3.82E-03	9.62%
	458.694	2.81%	2.70	12.00	6.71E-13		2.86E-04						
	423.794	2.57%	2.40	14.00	6.92E-13	3.62E-06	1.54E-06	3.10E-04	97.00	2.47E-11	1.21E-04	4.44E-03	6.98%
	397.924	2.99%						1.37E-04					
	397.844	2.76%	2.70	16.00	7.86E-13	2.21E-06	7.50E-06	1.70E-04	98.23	2.40E-11	1.25E-04	4.32E-03	3.94%
	370.474	2.05%						3.75E-04					
	345.524	2.49%	1.94E-06	8.59E-06	1.08E-04	98.63	2.75E-11	1.41E-04	4.96E-03	2.18%			
	325.894	2.65%									1.00E-04		
	309.374	2.58%	1.20	4.30	2.69E-13	7.40E-07	3.26E-08	6.58E-05	98.47	2.43E-11	4.83E-05	4.37E-03	0.61%
	315.404	2.74%						1.08E-04					
	303.034	2.67%	2.80	15.00	7.69E-13	1.98E-06	2.36E-05	1.59E-05	1.61E-05	1.14E-05			
	298.934	3.41%									1.29E-04		
284.424	1.08%												
PH5	527.594	4.21%											
	533.434	4.76%											
	541.754	3.27%											
	548.004	3.53%											
	552.654	4.22%											

	559.644	2.59%						1.21E-05					
	563.744	1.89%						7.97E-06					
	567.894	1.25%						3.21E-06					
	572.504	1.13%						1.72E-06					
CT3	525.754	3,59%						4.79E-05					
GN3	507.900	4.05%						5.75E-05					

II.5 Synthèse et conclusion

Dans ce chapitre consacré aux formations mésozoïques de Tournemire traversées par les forages PH4 et PH5, nous avons présenté des profils d'isotopes stables de l'eau, de chlorure et d'hélium à travers toute la série toarcienne et domérienne. Pour les isotopes stables et le chlorure, nous avons utilisé deux techniques, dites d'équilibration, à savoir la diffusion radiale et l'échange diffusif en phase vapeur (van der Kamp *et al.*, 1996 ; Rübel *et al.*, 2002; Altinier *et al.*, 2007; Savoye *et al.*, 2008). En utilisant la diffusion radiale nous avons estimé aussi les coefficients de diffusion des isotopes stables de l'eau et du chlorure ainsi que les porosités géochimiques correspondantes. Concernant l'hélium, la méthode utilisée était le dégazage d'échantillons de roches conditionnées directement après leur sortie du forage dans des containers étanches. En parallèle de ces mesures, nous avons effectué une caractérisation pétrophysique et minéralogique, obtenant par conséquent des profils de teneurs en eau par étuvage à 150°C, des densités des grains, des porosités, des degrés de saturation et des profils semi quantitatif des différents minéraux dans la roche.

Les porosités totales et accessibles aux isotopes stables de l'eau estimées par les différentes méthodes sont concordantes et varient entre 2 et 13 %. Les porosités accessibles aux anions sont 2 à 3 fois plus faibles, sauf dans les milieux riches en carbonates, où on ne mesure pas de différence avec les porosités totales. Les coefficients de diffusion de pore du deutérium et de l'oxygène-18 sont très similaires et varient dans la colonne de 5.10^{-11} à 12.10^{-11} m²/s, pour des coefficients de diffusion effectifs variant de 4.10^{-12} à $1,4.10^{-11}$ m²/s. Concernant les anions, nous avons mesuré des coefficients de diffusion de pore de 2.10^{-11} à 5.10^{-11} m²/s et de l'ordre de 10^{-12} m²/s pour les coefficients effectifs.

Les teneurs en isotopes lourds de l'eau déterminées à partir des techniques d'équilibration sont systématiquement plus élevées que celles mesurées par distillation sous vide à 50°C, et en même temps cohérentes avec les teneurs des eaux de fractures et des aquifères. Ceci confirme une fois de plus les artéfacts liés à la distillation sous vide à 50°C. Les deux profils présentent des formes de courbes en cloche avec un maximum, non pas au centre de la formation, mais décalé vers le Toarcien moyen/ Toarcien inférieur.

Le profil du chlorure se présente plus sous la forme de deux segments, se croisant au niveau du Toarcien moyen/ Toarcien inférieur, que sous une forme en cloche. Les résultats obtenus dans le Toarcien par diffusion radiale sont concordants avec ceux obtenus par la technique d'*out diffusion* utilisée par Patriarche (2001). Dans les deux profils nous trouvons la même dispersion des concentrations dans la base du Toarcien.

Cette perturbation dans le profil est attribuée au passage de deux fractures productives au niveau des cotes NGF, 380 et 391m, dont les solutions présentent des teneurs en chlorure inférieures à celles des eaux porales.

Contrairement aux isotopes stables de l'eau et au chlorure, la forme du profil d'hélium ne présente pas de tendance uniforme, les teneurs présentant une augmentation quasi-linéaire du Carixien jusqu'au tunnel, puis une diminution brusque au dessus du tunnel. Pour interpréter ce profil, nous avons estimé le taux de production d'hélium, en se basant sur les teneurs en uranium et thorium dans les argilites. La comparaison entre les quantités totales produites depuis le dépôt de la formation et celles mesurées dans l'eau porale, indique que 97% de l'hélium a été perdu par la phase solide et transféré vers l'eau porale puis vers les aquifères.

Après avoir acquis toutes ces données, nous avons effectué une série de modélisation des profils en utilisant deux codes de calcul, HYTEC (Van der Lee *et al.*, 2002, 2003) et FLOTRAN (Lichtner, 2004). Sachant que les simulations étaient réalisées sur un profil perpendiculaire à la stratigraphie, et que les coefficients de diffusion des isotopes et du chlorure ont été déterminés parallèlement à la stratigraphie, nous avons divisé ces coefficients de diffusion par un facteur 3 (Motellier *et al.* 2007). Pour l'hélium, les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de ceux du deutérium multipliés par 3 (Mazurek *et al.*, 2008). L'utilisation des deux codes (HYTEC et FLOTRAN) mène à des profils simulés parfaitement concordants. Les résultats des différentes simulations peuvent être résumés comme suit :

- Les coefficients de diffusion déterminés à l'échelle des échantillons sont applicables à l'ensemble de la formation, si on considère la diffusion comme le processus de transport dominant.
- L'asymétrie des profils est due à l'hétérogénéité de la formation et principalement aux faibles coefficients de diffusion et faibles porosités dans la base du Toarcien.
- La diffusion « continue » des isotopes stables de l'eau aurait commencé dans le massif depuis au moins 5 Ma. Pour ces traceurs, il est difficile, voire impossible de détecter un effet des glaciations sur la forme des profils.
- Les temps simulés pour le chlorure sont plus importants que ceux simulés pour les isotopes stables, suggérant que la diffusion de ces derniers pourrait avoir été ralentie ou bloquée à certains moments pendant la période d'émersion du massif. Les périodes simulées dans le cas des chlorures sont largement supérieures à celles obtenues dans les autres formations argileuses, ce qui montre les particularités de la formation de Tournemire, à savoir des paramètres de transport très faibles conjugués à une forte épaisseur.
- Il est très probable qu'un régime permanent soit atteint entre la production de l'hélium et sa diffusion vers les aquifères. La période nécessaire pour arriver à ce stade est largement

inférieure à l'âge de la formation ou même à sa période d'émergence, rendant ce profil inexploitable du point de vue paléo-hydrogéologique. D'un autre côté, le profil d'hélium paraît plus sensible aux hétérogénéités de la formation que ceux des autres traceurs naturels, remettant en question son utilisation comme traceur naturel dans des formations comme celles de Tournemire.

Il apparaît, à travers cette première partie de la thèse, que la diffusion radiale et l'échange diffusif en phase vapeur présentent des résultats assez fiables et complémentaires. L'échange diffusif en phase vapeur est une technique facile à mettre en place et qui nécessite peu de moyens et de faibles masses d'échantillon de roche. Cependant, nous avons constaté que cette technique conduit à une légère surestimation des teneurs en oxygène-18, alors que les teneurs en deutérium semblent correctes. La diffusion radiale est la seule technique utilisable à la fois pour définir les coefficients de diffusion de pore, les porosités géochimiques et les teneurs en traceurs conservés. Néanmoins, dans le cas de forages verticaux et d'une stratigraphie subhorizontale, cette technique permet de déterminer le coefficient de diffusion uniquement dans le sens parallèle à la stratigraphie. Ceci nous oblige à corriger les valeurs de ce coefficient de diffusion dans cas de l'étude des transferts selon une verticale.

Concernant les différents profils de traceurs naturels, il semble que l'hélium reste l'élément dont les mesures dans l'eau porale présentent les incertitudes relatives les plus élevées et par conséquent, l'étude de son transfert dans une formation comme celle de Tournemire se heurte à quelques difficultés. Dans le cas des isotopes stables de l'eau, l'incertitude majeure pour l'interprétation réside dans les variations temporelles de leurs teneurs dans les aquifères (conditions aux limites des simulations). Ceci nous a limités à n'évaluer que des périodes minimales durant lesquelles l'échange entre l'eau porale et les aquifères aurait fonctionné dans le massif. Néanmoins ces traceurs, surtout le deutérium, restent de bons indicateurs des transferts au cours des périodes relativement récentes. Le chlorure est le traceur naturel le mieux contraint au niveau des conditions initiales et aux limites du transfert. Les simulations de son profil nous ont menés à simuler le transfert dans le massif sur des temps plus importants que le reste des traceurs, nous approchant aux périodes d'émergence du massif.

III. Etudes des formations mésozoïques traversées par le forage EST433 (Est du Bassin de Paris)

III.1 Présentation du site et premiers résultats

A l'issue de ses recherches sur le Callovo-Oxfordien et ses encaissements, l'Andra a délimité une zone d'environ 250 km² définie à partir des principaux facteurs intervenant dans les propriétés de la formation argileuse : épaisseur et architecture interne du Callovo-Oxfordien, variabilité lithologique, éloignement des zones reconnues fracturées, facteurs contrôlant l'importance des perturbations autour des ouvrages souterrains (amplitudes des contraintes, propriétés intrinsèques de la couche) (Landrein *et al.*, soumis). En position centrale de cette zone dite « de transposition » (ZT), l'Andra a implanté une plateforme de forages (plateforme C) sur la commune de Montiers-sur-Saulx (Meuse) à partir de laquelle 3 forages EST431, EST432 et EST433 ont été réalisés.

D'une profondeur de 2000 m, le forage EST433 présente une opportunité rare d'accéder en continu à la série de l'Est du bassin de Paris, du Trias au Jurassique supérieur. Afin d'exploiter au mieux les échantillons issus de ce forage, l'Andra a noué un partenariat avec des laboratoires multiorganismes (CNRS, UNIVERSITES, BRGM, IFP, IRD, IRSN) autour du programme TAPSS 2000 (Transferts actuels et passés dans un système sédimentaire aquifère -aquitard). Les principaux objectifs de recherche de ce groupement sont d'après Landrein *et al.*, (soumis) : a) l'origine de la succession de couches argileuses et calcaires contrôlant le système aquifère-aquitard par la caractérisation des paléoenvironnements et la reconstitution des paléopaysages b) les paléotempératures et les liens avec l'enfouissement, les circulations de fluides hors équilibre thermique et l'érosion, c) le profil de température actuel et le régime hydrologique présent et passé, d) les interactions eaux-roches, la chronologie de la diagenèse et les propriétés pétrophysiques des roches qui en résultent e) l'état de contrainte au-dessus et en-dessous des évaporites du Keuper, f) les transferts de solutés à l'aide de différents traceurs isotopiques, g) les transferts de gaz en s'appuyant notamment sur les gaz rares et h) la biosphère profonde, la vie microbienne et sa diversité fonctionnelle.

L'objectif de l'IRSN, à travers la présente thèse, est de préciser les phénomènes de transport à l'origine de la distribution de la salinité des fluides des formations sous-jacentes au Callovo-Oxfordien par l'acquisition de profils de traceurs naturels sur toute la colonne sédimentaire mésozoïque, entre l'Oxfordien et le premier aquifère du Trias, et leur modélisation. Pour ce faire, nous avons projeté de récupérer 25 échantillons de carotte de 15 cm de hauteur, répartis entre l'Oxfordien et le Rhétien supposé aquifère dans la zone du forage EST 433. Cependant, après la réalisation du forage et l'étude des carottes et des diagraphies, il s'est avéré que notre dernier échantillon se situait dans le Sinémurien et non pas dans le Rhétien qui, en plus, n'était pas aquifère (Landrein *et al.*, soumis). Une partie de chaque échantillon (5 cm d'épaisseur) a été conservée à l'abri de l'air dans des sacs en aluminium, tandis que le reste (10 cm) a été écorcée puis conservé dans de la résine conformément au protocole cité dans la section (II.2.2.1). Afin d'estimer les concentrations des différents traceurs présents dans l'eau porale des échantillons issus du forage EST 433, et d'étudier leurs propriétés de transport, nous avons appliqué les mêmes

méthodes de caractérisation pétrophysique et d'échange diffusif (phase vapeur et diffusion radiale) que celles utilisées pour les échantillons provenant de forage PH4 et PH5 de Tournemire. Cependant, avant de lancer les phases d'équilibration, nous avons effectué des lixiviations sur une partie de chaque échantillon dans le but d'estimer la salinité des eaux porales des échantillons traités.

Les résultats préliminaires de ces travaux ont été présentés dans un article accepté pour publication dans le journal « Physics and Chemistry of the Earth ». La version de l'article présentée ci-après prend en compte les remarques des relecteurs. Du fait du non achèvement des expériences de diffusion radiale, cet article a été principalement axé sur l'acquisition des données des expériences des lixiviations et de l'échange diffusif en phase vapeur et leur interprétation, ainsi que sur quelques modélisations préliminaires.

Profiles of chloride and stable isotopes in pore-water obtained from a 2000m-deep borehole through the Mesozoic sedimentary series in the eastern Paris Basin

F. Bensenouci ^{1,2}, J.L. Michelot ^{2*}, J.M. Matray ¹, S. Savoye ^{1#}, J. Tremosa ^{1,3}, S. Gaboreau ^{1,##}

1. IRSN, Av. du Gen. Leclerc, BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses, France

2. IDES, UMR 8148 CNRS - Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay, France

3. SISYPHE, UMR 7619 Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, France

Present address : L3MR, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Present address : BRGM, EPI/MIS, Avenue Claude Guillemein 45060 Orleans

* Corresponding author

Abstract:

Water stable isotopes and chloride profiles in pore-water through more than 800 m of sediments were obtained from a 2000m-deep borehole (EST 433) drilled by Andra in the eastern Paris Basin. Vapour exchange method and aqueous leaching were used to obtain the stable isotope and chloride concentrations of pore-water from twenty-four rock samples. Petrophysical measurements e water contents, grain densities and porosities of the studied formations. Pore-water and some groundwater samples collected during the drilling are mainly of meteoric origin: they plot near the Global Meteoric Water Line, distributed between heavy-isotope depleted Oxfordian groundwater and enriched Triassic groundwater, in good agreement with previous data. The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values describe curved profiles in the Callovo-Oxfordian formation, and show an increase with depth below this formation (Dogger and Liassic). Similar trends were observed for the chloride concentrations, except in the Liassic formation where they are more or less constant. The low chloride

concentrations at the basal Liassic indicate that the middle Liassic likely supplies in salinity the Dogger aquifer and not the Triassic salt as initially suggested (Matray, 1988; Fontes & Matray, 1993). A preliminary modelling exercise showed that currently available diffusion parameters (diffusion coefficients and accessible porosities) might be used to properly simulate these exchanges for deuterium. This is not the case for chloride, perhaps because the used values for anion accessible porosity were not relevant. The different tracer simulations are in agreement with a diffusive exchange between the Callovo-Oxfordian shales and the surrounding aquifers.

III.1.1 Introduction

III.1.1.1 Context of the study

The Callovo-Oxfordian argillite (COx) of the Paris Basin is being investigated as a potential host rock for a high-level and medium-level long-lived radioactive waste repository by the French Agency for Nuclear Waste Management (Andra). Andra has been investigating the Meuse/Haute-Marne site (north-eastern France) since 1994 by the mean of tens of deep boreholes and from the underground research laboratory (URL) of Bure. More recently, Andra performed a borehole-drilling campaign from six platforms in the so-called “Transposition Zone” (Andra, 2005 & 2009), defined away from the regional faults (Fig. 39). In addition to investigating the sedimentary sequence from the Dogger limestones to the Triassic formations, this campaign aimed to extrapolate the knowledge acquired in the URL zone to an enlarged area in which the future disposal site should be located.

In the compacted claystones such as those studied in URLs at Bure (France), Mont Terri (Switzerland) and Tournemire (France), diffusion is assumed to be the dominant transport phenomenon. A method amongst others used for obtaining information on fluid flows and solute transport in such porous media with low hydraulic conductivity and water content is based on the study of natural-tracer distribution in pore-water (e.g. Desaulniers et al., 1981; Hendry and Wassenaar, 1999; Patriarche et al, 2004 a, b; Gimmi et al, 2007). This approach was previously applied to the Callovo-Oxfordian shales based on profiles with depth of several natural tracers (^4He , ^2H , ^{18}O and Cl^-). The obtained profiles are assumed to be the result of a diffusive exchange between pore-water from the aquitard and groundwater of the surrounding aquifers (Andra, 2005; Mazurek *et al.*, 2009). However, at Bure, the concentrations of the different tracers in the lower aquifer are sometimes higher than those in the aquitard and display an increasing trend with depth. The continuity of the profiles and, consequently, the origin of the pore-water salinity remain questionable, as well as the transport phenomena responsible for the present-day tracer distribution. In the present study, chloride and stable isotope profiles through more than 800 m of sediments from the lower Oxfordian layer to the upper Rhaetian layer are presented and interpreted in terms of the origin of porewater salinity and transport processes.

III.1.1.2 Hydrogeological setting

The Paris Basin is a bowl-shape intracratonic basin essentially composed of Cenozoic and Mesozoic sediments overlying an older Hercynian basement, which discontinuously outcrops to North-East (Ardennes), East (Vosges), South-East (Morvan), South (Central Massif) and to the West (Armorican Massif) (Mégnyen, 1980). The whole sedimentary pile reaches a maximum thickness of about 3000 m (Mégnyen, 1980, Matray, 1988; Guillocheau *et al.*, 2000). This multilayer system of alternating permeable and semi-permeable formations includes seven aquifers from the Cretaceous chalk to the Triassic sands (Gonçalvès, 2002). In the Meuse/Haute Marne area, the Oxfordian and Dogger aquifers are amongst the most studied, as they sandwich the Callovo-Oxfordian shale formation. These aquifers consist mainly of pure limestone with a highly-variable porosity distribution with depth. The hydraulic transmissivity of the whole Oxfordian limestone sequence generally varies between $3 \cdot 10^{-7}$ and $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s (Andra, 2005). Stable isotope composition of water indicates that the Oxfordian aquifer is essentially supplied by meteoric water infiltration to outcrops located approximately 15-30 km to the South-East from the Andra URL (Giannesini, 2006). Under the Callovo-Oxfordian formations, the Dogger aquifer (Bathonian units) has a permeability of $3 \cdot 10^{-9}$ to $4 \cdot 10^{-9}$ m/s (Andra 2005). This aquifer is also fed by meteoric water (Matray *et al.*, 1994), infiltrated at outcrops located in the East and South-East of the basin. Beneath the Dogger aquifer, the Liassic formation is considered as an aquitard or semi-permeable, whereas the Triassic formation consists of a succession of aquifer and aquitard layers. Oil companies first performed the preliminary reconnaissance of the Dogger and Triassic aquifers. They found highly saline groundwater, especially in the Triassic layers (Matray, 1988), which could potentially influence pore-water salinities in the upper formations.

Apart from these aquifers, the Callovo-Oxfordian formation is studied by Andra for its very low permeability (10^{-15} to 10^{-12} m/s with an average value of 10^{-13} m/s; Andra, 2005). The average water content of these compacted clays is 6.3 ± 1.0 wt.% (based on drying at 105°C) and their porosity 17 ± 2 % (Andra, 2005). This porosity is globally constituted by 10% of macroporosity (pore size > 50 nm), 86% of mesoporosity (2 nm < pore size < 50 nm) and 4% of microporosity (pore size < 2 nm) (Andra, 2005; Sammartino *et al.*, 2003). Because of these characteristics, advection in the Callovo-Oxfordian is particularly low (Mazurek *et al.*, 2009), and diffusion in pore-water is the predominant mechanism of solute transport. The effective diffusion (D_e) coefficient values have been assessed at $5 \cdot 10^{-12}$ m²/s (range : $5 \cdot 10^{-13}$ to $8 \cdot 10^{-12}$) and $2.6 \cdot 10^{-11}$ m²/s for anion and tritiated water, respectively, with an anion accessible porosity value of 50% of the total porosity (Andra, 2005; Mazurek *et al.*, 2009).

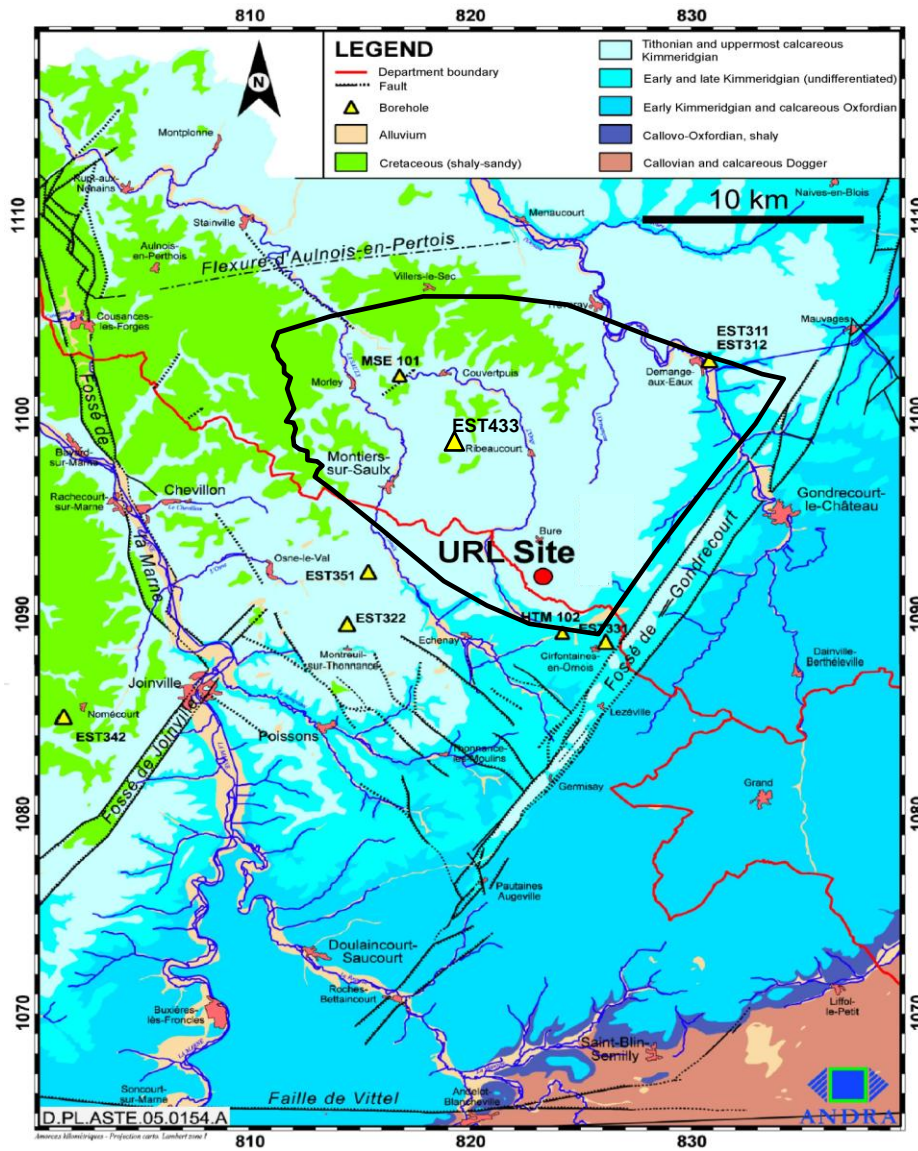


Figure 39 : Geological map of the Meuse/Haute Marne area showing the location of the transposition zone (black perimeter) and the borehole EST433 (Andra 2008).

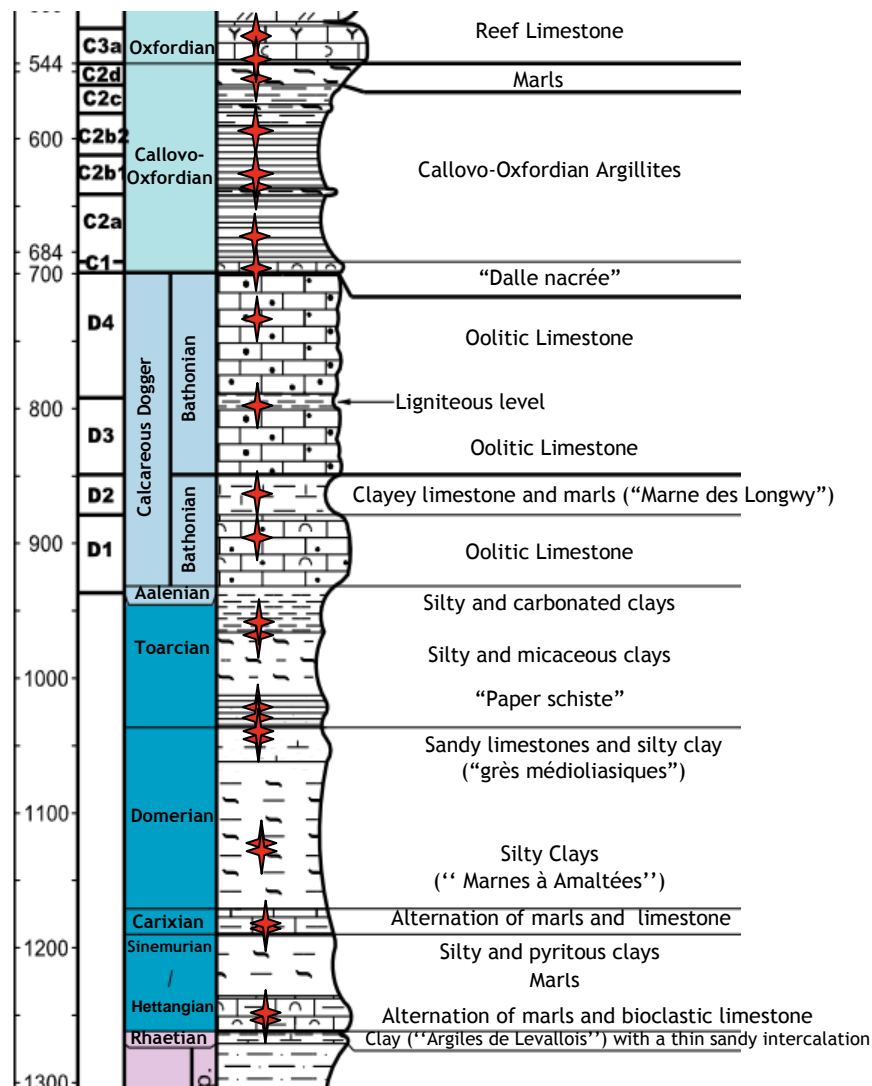


Figure 40 Lithostratigraphy of the formations crossed by the borehole EST433 (Andra, 2008) and location of the studied samples. Red stars show the location of studied samples.

III.1.2 Material and methods

Core samples were collected from the 2000m-deep borehole (EST 433) drilled by Andra in the so-called "Transposition Zone" located North to the Bure URL (Fig. 39 and 40). The borehole was drilled using an oil-based mud in order to protect the core samples against drying and oxidation until their packaging under nitrogen atmosphere. In the framework of the TAPSS 2000 programme (Landrein *et al.*, submitted), twenty-five core samples (15 cm long) were planned to be collected in between the Oxfordian and the Rhaetian assumed aquifer in the study area. After the drilling campaign and stratigraphical studies, the last core sample was repositioned in the lower Hettangian levels instead of the Rhaetian which, in addition, was not aquifer. The core samples were

conditioned on site as follows: 10cm-long samples, after removing 1cm of their external part, were embedded in resin and reserved for radial diffusion experiments, whereas the remaining 5cm samples were conditioned in double Al-coated plastic sheets under nitrogen atmosphere and reserved for vapour exchange experiments, aqueous leaching and petrophysical measurements. The detailed description of on-site protocols applied to cores for radial diffusion and vapour exchange experiments can be found in Savoye et al. (2006, 2008). Due to the long time required for equilibration in the radial diffusion cells, only the vapour exchange method and aqueous extraction results are presented here. The EST 433 borehole also crossed water-productive zones in the Oxfordian, Bathonian (Dogger) and Keuper (Triassic) levels, where groundwater sampling was possible. These groundwater samples were analysed to determine their stable isotope and major ions concentrations.

III.1.2.1 Petrophysical characterisation

Petrophysical measurements were performed on 70g-to-100g samples. (i) Water content (WC) measurements were carried out by weighing samples before and after heating at 150 °C for 48 hours. (ii) Determination of bulk densities was carried out by measuring the pressure induced by the immersion of the sample in kerosene according to Archimedes' principle (Charpentier et al., 2003). (iii) Grain density ρ_{gr} was determined on samples heated at 150 °C in a Micrometrics Accupyc II 1340 helium pycnometer. (iv) The volumetric moisture content θ (dimensionless, the ratio of the water-filled pore volume to the total apparent volume) was calculated from the water content by using the following equation (Altinier et al., 2007):

$$\theta = \frac{WC_{150^{\circ}C} \times \rho_{gr}}{(1 - WC_{150^{\circ}C}) \times \rho_{bulk,w} + WC_{150^{\circ}C} \times \rho_{gr}}$$

With $\rho_{bulk,w}$: the density of porewater ($\approx 1 \text{ g.cm}^{-3}$).

The errors on functions $U=F(V_1, V_2, \dots)$ were estimated by propagation of the analytical errors variances following the classical Gauss formula :

$$\sigma_U^2 = \sigma_{V_1}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \right)^2 + \sigma_{V_2}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V_2} \right)^2 + \dots$$

III.1.2.2 Vapour exchange method

The principle of the vapour exchange method is based on isotopic equilibration by diffusion through the vapour phase between pore-water and test-water with known isotopic composition (Rübel *et al.*, 2002; Altinier *et al.*, 2007, Savoye *et al.*, 2008). Water contents and isotope concentrations of pore-water were derived by mass balances described below:

$$C_{PW|t=0}^E \times m_{R|t=0} \times WC_{t=0}^E + C_{TW|t=0}^E \times m_{TW|t=0} = C_{TW|t=\infty}^E \times (m_{R|t=\infty} \times WC_{t=\infty}^E + m_{TW|t=\infty})$$
$$m_{R|t=0} \times WC_{t=0}^E + m_{TW|t=0} = m_{R|t=\infty} \times WC_{t=\infty}^E + m_{TW|t=\infty}$$
$$m_{R|t=0} + m_{TW|t=0} = m_{R|t=\infty} + m_{TW|t=\infty}$$

where the terms C^E and WC^E are the concentration in tracer E (2H , ^{18}O) and the corresponding Water Content; m designs the mass; the indexes TW, PW and R refer to Test-Water, Pore-Water and Rock, respectively. The left side of the equations (3), (4) and (5) corresponds to the initial state, before equilibration ($t=0$), whereas the right side corresponds to the final state, after equilibration ($t= \infty$).

To calculate the pore-water stable-isotope composition, two successive equilibration experiments have to be performed. Thus, a set of four equations is obtained, from which it is possible to calculate the four unknown values of $m_{R|t=\infty}$, $WC_{t=\infty}^1$, $WC_{t=0}^1$ and $C_{PW|t=0}^1$ (where 1 is 2H or ^{18}O and 1 and 2 denote the first and the second experiment).

The stable isotope analyses were performed by “off-axis integrated cavity output spectroscopy” (OA-ICOS) (Lis *et al.*, 2008). Results are expressed as ‰ deviation (δ notation) relative to the international standard V-SMOW. The analytical uncertainties are $\pm 0.1\%$ for $\delta^{18}O$ (H_2O) and $\pm 1.0\%$ for δ^2H .

Errors were estimated by using the same Gauss' law as for petrophysics.

III.1.2.3 Anion leaching

Leaching is a classic technique to determine Cl^- and Br^- and in some cases SO_4^{2-} concentrations in clay pore-water. Samples were crushed, sieved and placed together with deionised water (solid/liquid ratio of 1:10) in centrifuge vessels. The whole procedure took place under controlled conditions in a glove box (N_2 atmosphere). After equilibration of the system, the vessels were centrifuged and the supernatant recovered, filtered and analysed by liquid ion chromatography with an accuracy of 5 to 7%.

III.1.3 Results

The volumetric water contents, stable isotope and chloride concentrations of pore-water and groundwater as a function of depth are summarised in the table 7.

Sample	Depth (m)	θ (%)	$\sigma \theta$ (%)	$\delta^2\text{H} \text{‰ vs SMOW}$	$\sigma \delta^2\text{H} \text{‰ vs SMOW}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ vs SMOW}$	$\sigma \delta^{18}\text{O} \text{‰ vs SMOW}$	Cl mg/kg rock	Cl mg/l pore water*
K01-1	526.50	10.04	0.12	-55.58	-6.33	-6.63	-0.76	36.89	969.16
K01-2	539.20	14.01	0.09	-50.97	-4.76	-6.18	-0.58	23.79	443.28
K01-4	554.25	16.37	0.09	-55.00	-4.11	-7.26	-0.54	35.58	1125.39
K01-8	594.95	15.43	0.13	-45.88	-4.54	-6.41	-0.63	58.47	1844.91
K01-11	624.95	16.41	0.11	-42.10	-3.99	-5.43	-0.52	65.95	2216.83
K01-13	638.25	15.56	0.11	-45.37	-4.30	-6.88	-0.65	52.00	1734.30
K01-17	674.10	15.34	0.10	-47.84	-4.03	-6.79	-0.57	35.25	1193.26
K01-19	695.10	5.54	0.10	-46.75	-10.15	-7.14	-1.55	14.71	709.12
K01-24	739.85	6.30	0.12	-53.98	-8.57	-8.56	-1.36	35.38	1496.30
K02-1	799.00	7.82	0.09	-46.94	-6.88	-6.90	-1.01	72.41	2238.27
K02-2	863.20	1.40	0.15	-42.89	-14.46	-8.10	-2.73	116.82	9497.34
K02-3	892.60	3.97	0.17	-41.82	-13.26	-6.41	-2.03	223.93	14559.98
K02-4	971.40	12.76	0.18	-28.23	-5.14	-4.19	-0.76		
K02-4	964.00	13.88	0.11	-36.60	-4.08	-5.46	-0.61	399.85	14804.10
K02-5	1028.81	14.15	0.06	-27.66	-4.32	-3.94	-0.61		
K02-5	1035.93	12.93	0.10	-26.75	-4.51	-2.25	-0.38		
K02-6	1038.00	9.95	0.13	-31.52	-5.82	-5.40	-1.00	471.11	22935.42
K02-6	1045.00	11.40	0.27	-35.31	-5.29	-5.25	-0.79		
K02-7	1134.35	11.38	0.13	-26.81	-4.80	-3.67	-0.66		
K02-7	1126.85	11.70	0.14	-29.14	-4.27	-3.63	-0.53	332.33	14956.27
K02-9	1188.80	10.91	0.13	-28.38	-4.85	-4.84	-0.83	572.41	27384.19
K02-9	1182.40	11.94	0.15	-20.03	-4.76	-2.21	-0.52		
K02-10	1245.60	8.38	0.86	-24.06	-6.16	-2.75	-0.70	117.49	7348.59
K02-10	1253.00	8.24	0.08	-25.22	-6.21	-4.17	-1.03		
Groundwater									
Oxfordian	490			-58.56	2.00	-8.72	0.20		34
Dogger	740			-52.30	2.00	-7.91	0.20		822
Dogger	765			-53.85	2.00	-7.73	0.20		1023
Triassic	1890			-18.07	2.00	-2.13	0.20		91012

Tableau 7: Summary of the volumetric water contents, stable isotope and chloride concentrations of pore-water and groundwater as a function of depth.

*: assuming anion accessible porosity = 50% of volumetric water content (see section III.1.3.3).

III.1.3.1 Distribution of volumetric moisture contents

The distribution of the volumetric moisture contents is reported in Fig. 41 and table 7 as a function of depth. Three domains are individualized: the Callovo-Oxfordian formation with values around 15%, the Dogger and Oxfordian formations where values are lower than 10% and the Liassic layers showing a linear decrease of values (15% to 9%) with depth until the Rhaetian formation.

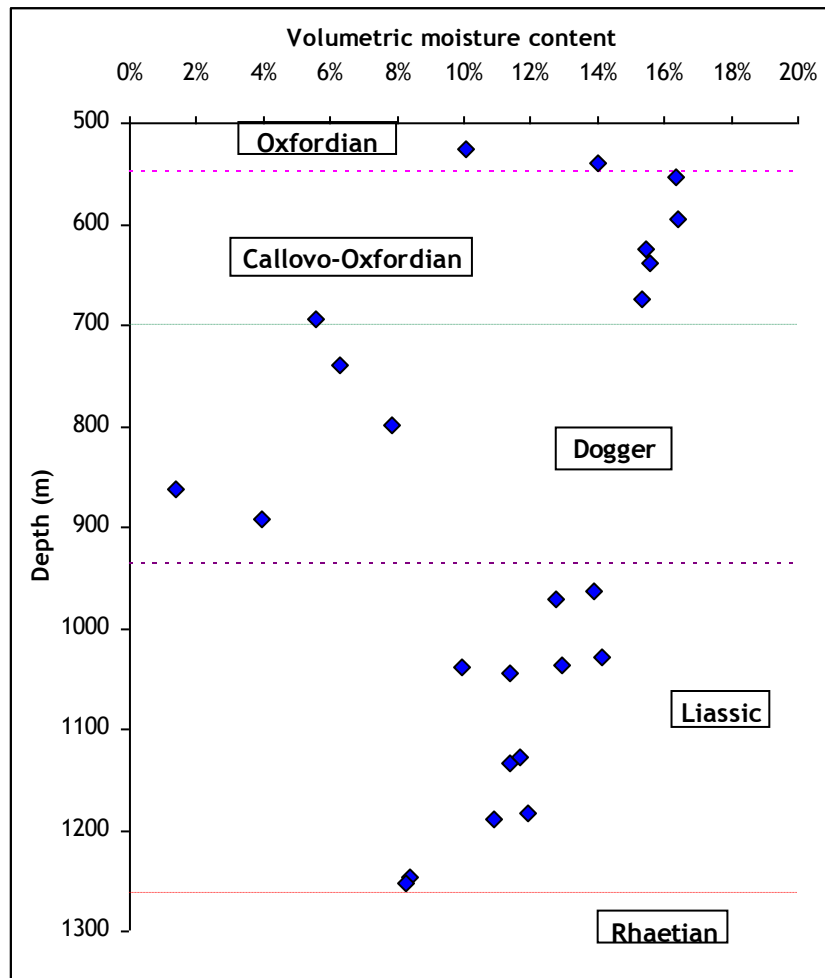


Figure 41 : Vertical distribution of volumetric moisture contents in the different units of the Oxfordian to Liassic sequence.

III.1.3.2 Isotopic composition of pore-water

The distribution of the stable isotopes in pore-water along the stratigraphic column is shown in Fig. 42 ($\delta^2\text{H}$) and Fig. 43 ($\delta^{18}\text{O}$). In the whole sequence, the $\delta^2\text{H}$ values range from -58.5 ‰ in the Oxfordian formation to -24‰ at the basis of the Liassic formation (1245 m). The $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values describe curved profiles in the Callovo-Oxfordian shale and show an increase with depth in the Dogger and Liassic formations. Below the Liassic formation, the $\delta^2\text{H}$ value of -18 ‰ V-SMOW

measured in the Triassic groundwater sample (Table 7), suggests a limited increase of $\delta^2\text{H}$, since from 1245 m to 1890 m depth the $\delta^2\text{H}$ value increases by only 6 ‰. It is noteworthy that the profile in the Callovo-Oxfordian presents a shape similar to those obtained previously in the area (Andra, 2005) or in other argillaceous formations such as the Opalinus Clay at Mont Terri and Benken in Switzerland (Mazurek *et al.*, 2009) and the Toarcian/Domerian shale at Tournemire in France (Savoie *et al.*, 2009). Moreover, the $\delta^2\text{H}$ values for pore-water are in good agreement with those measured directly in the free-groundwater samples collected at the same levels.

The $\delta^{18}\text{O}$ profile is less regular than the $\delta^2\text{H}$ profile. The irregularity of the former could be linked to the fact that the vapour exchange method applied to pore-water likely leads to over-estimated $\delta^{18}\text{O}$ values, compared to those obtained by direct measurement of free water (Altinier *et al.*, 2007). Thus, the variability of the $\delta^{18}\text{O}$ values in the Oxfordian and the Liassic pore-water is questionable and should be clarified by some additional experiments (radial diffusion) that are in progress.

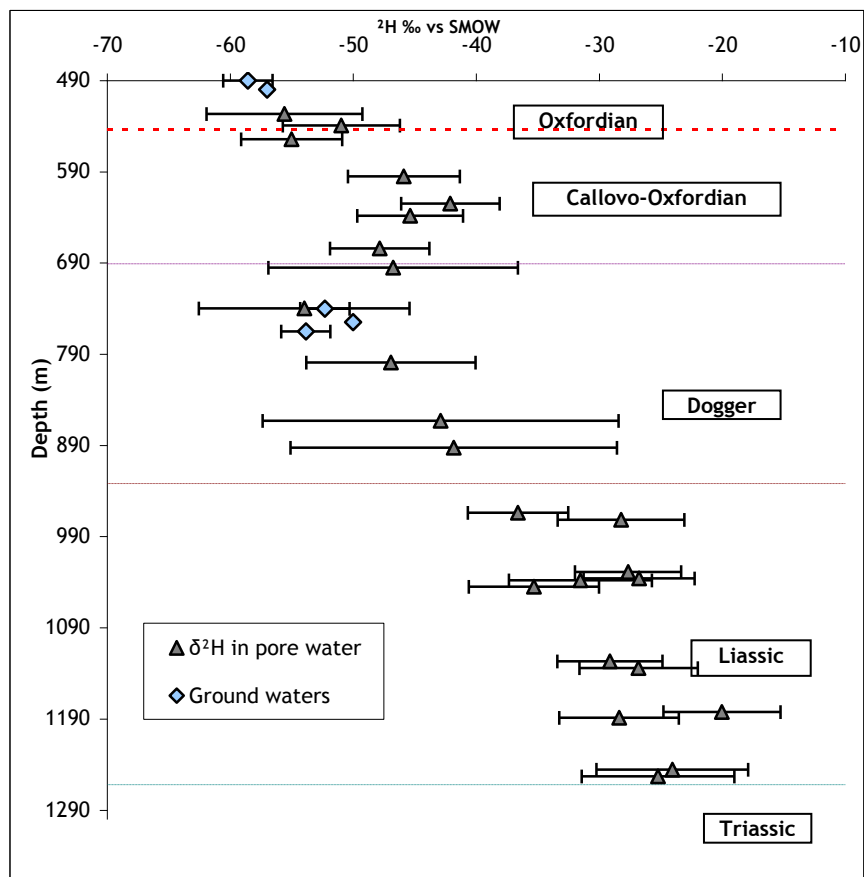


Figure 42 : Distribution of $\delta^2\text{H}$ in pore-water and groundwater from the Oxfordian to Liassic sequence.

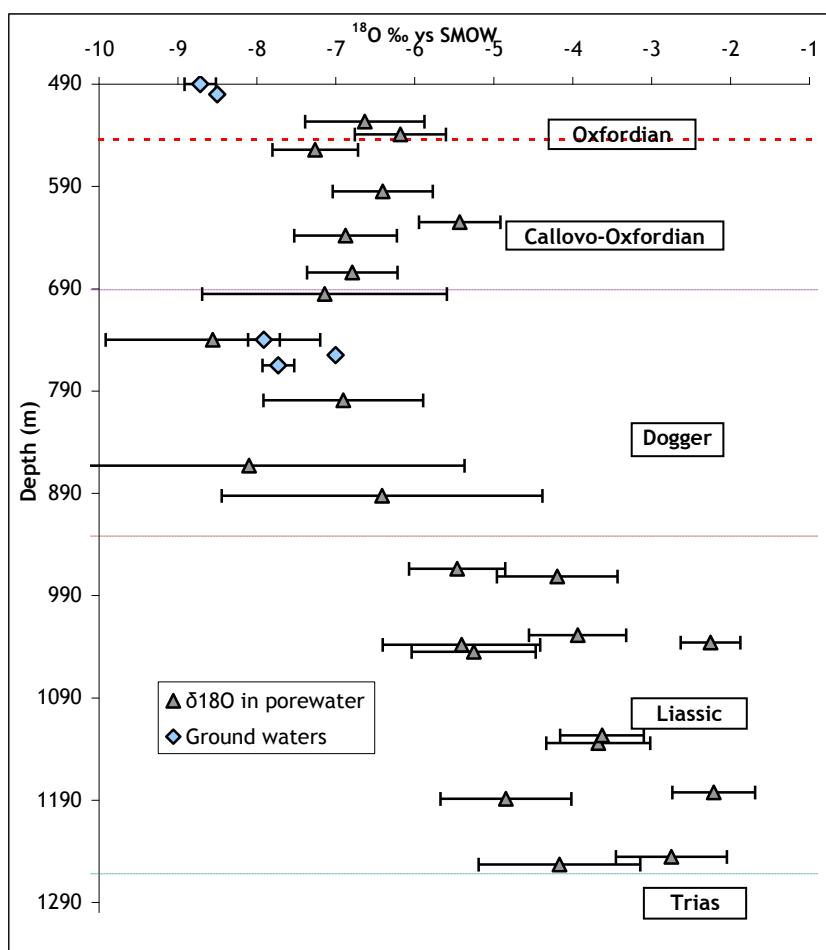


Figure 43 : Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in pore-water and groundwater from the Oxfordian to Liassic sequence.

On a $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ diagram (Fig. 44), most of the points lie close to the Global Meteoric Water Line, confirming a major contribution of meteoric water. They are distributed between the heavy-isotope depleted groundwater collected in the Oxfordian formation and the enriched groundwater from the Triassic formation. Except for the Oxfordian pore-water samples which present unexpected enrichments in ^{18}O , the measured stable isotope compositions are in agreement with previous data on groundwater collected from the same formations, in the studied area (Andra, 2005; Giannesini, 2006) or at the regional scale (Matray et al., 1994).

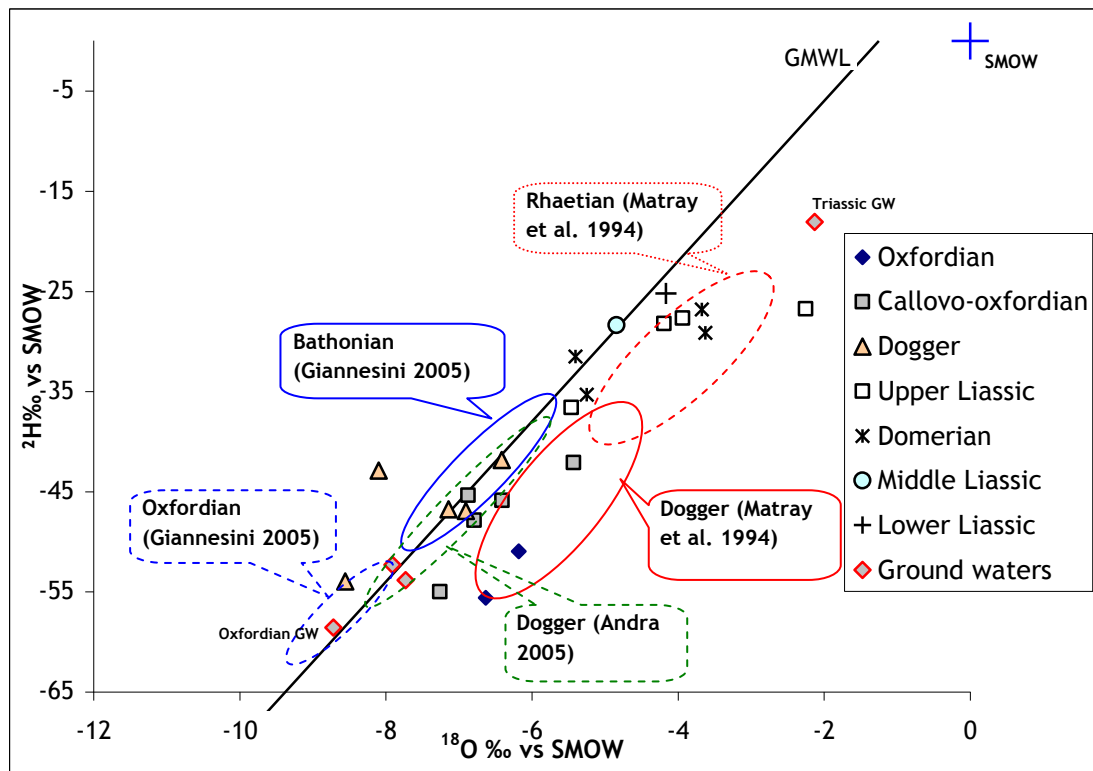


Figure 44 : Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of pore-water and groundwater samples from the Oxfordian to Liassic formations and comparison with previous data on groundwater in the studied area (GMWL: Global Meteoric Water Line).

III.1.3.3 Chloride profile:

The chloride concentrations per kg of rock (primary results of aqueous leaching) and per L of pore-water are presented in Fig. 45. Note that the calculation of the chloride concentration per L of porewater assumes that all chlorides extracted by aqueous leaching are from porewater. In the Dogger and Oxfordian limestones, the anion accessible porosities were considered as equal to the volumetric moisture contents. In the shaly lithologies of the Callovo-Oxfordian formation, where anion exclusion limits the pore space available to anions, only 50% of the total porosity was considered accessible to anion diffusion (Andra 2005; Lavastre *et al.*, 2005; Mazurek *et al.*, 2009). In the Liassic formations, there was no data available for estimating the anion accessible porosity. The high salinity in this formation could increase the anion accessibility in the clayey levels by decreasing the diffuse layer thickness (Pearson, 1999). Because of this uncertainty, the chloride pore-water concentrations were calculated using 100% and 50% of the total porosity (volumetric moisture content).

The chloride concentrations of pore-water range between 443 mg/l in the Oxfordian limestones and 27 or 34 g/l in the Liassic formations. The chloride distribution in the whole sequence is similar to that of deuterium, particularly in the Callovo-Oxfordian shales. Below the Dogger aquifer, chloride-

pore water concentrations increase until the upper part of the Liassic formations, in which they are almost stable. It also appears that Dogger groundwater concentrations are lower than the maximum concentrations of pore-water in the Callovo-Oxfordian shale and much higher than the Oxfordian groundwater concentration. Close to the Rhaetian formation, the chloride concentration decrease even no water productive level was detected from the Dogger to the Lower Triassic aquifer (Landrein *et al.*, submitted). This decrease, confirmed by other parallel studies, could be the result of a lateral dilution occurred in the Rhaetian formation. It also breaks of the expected increase tendency of the chloride concentration from the Dogger aquifer to Keuper salt formations.

For chloride and water isotope profiles, the influence of the Dogger aquifer on the general shape is important. This shape suggests a general upwards diffusive transport from the base of the Liassic with, in the upper part of the Dogger formation, a significant lateral advective transport, usually dominant in relatively permeable calcareous formations. This is in agreement with the significant hydraulic transmissivity of $5.10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ measured at the top of the Dogger limestone (Andra, 2009).

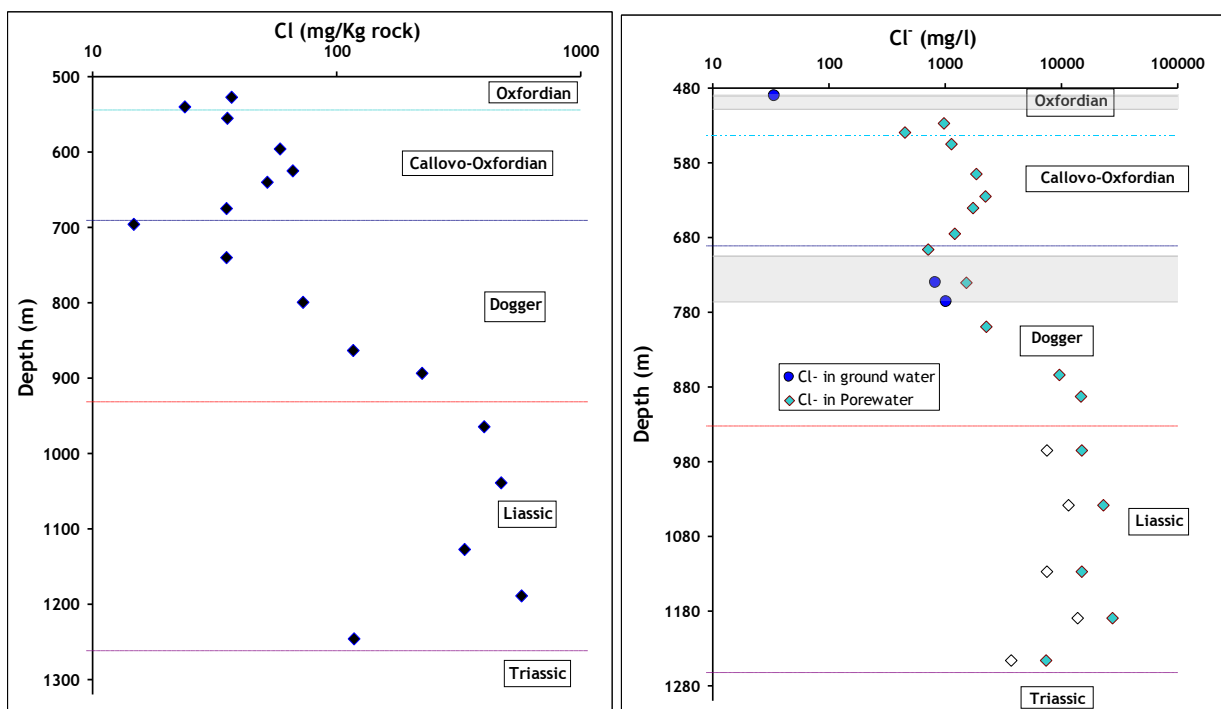


Figure 45 : Distribution of chloride per kg of rock (left) and L of pore-water (right) using 50% of total porosity (filled diamonds) and 100% of total porosity (empty diamonds) and chloride concentrations from groundwater samples (blue dots). Filled rectangles show the zones with porous and water productive horizons.

III.1.4 Preliminary modelling and discussion

Modelling natural tracer profiles aims at characterizing the hydraulic and transport properties of the clay-rich aquitards. Mazurek *et al.* (2009) presented an overview of the natural-tracer profiles and their modelling on nine argillaceous formations in Europe, including the Callovo-Oxfordian shales. Using data from boreholes mainly located on the periphery of the transposition zone, these authors revealed the lateral heterogeneity of the natural tracer concentrations in the aquifer groundwater / aquitard pore-water, which shows the importance of the borehole EST433 located at the centre of the transposition zone. The studied area presents a very complex transport system in which permeable layers are interspersed with low-permeability formations, with different tracer concentrations for each unit. Modelling this entire system would require the knowledge of diffusion coefficients and geochemical porosities along the whole sequence, at least from the Trias formation to the Oxfordian aquifer. Because of the lack of data in the Dogger and Liassic layers (for the time being), only the Oxfordian/Callovo-Oxfordian/Dogger system was modelled in this study, using diffusion coefficients available on the literature (*i.e.* Andra, 2005, and Descostes *et al.*, 2008) and calculated porosities (Table 8). This preliminary modelling exercise was limited to the zone located between the last groundwater-productive level crossed during drilling in the Oxfordian limestone (506 m) to the first one in the Dogger limestone (704 m).

Formation	Interval	Deuterium		Chloride	
		Dp \perp [m ² /s]x10 ⁻¹¹	θ (%)	Dp \perp [m ² /s]x10 ⁻¹¹	θ (%)
Oxfordian (C3a)	506-544	8.9	8.4	5.0	8.4
Callovo-Oxfordian (C2d)	544-560	8.0	16	6.7	8.0
Callovo-Oxfordian (C2C)	560-581	11.0	16.3	6.1	8.1
Callovo-Oxfordian (C2b2)	681-612	11.0	17.0	7.2	8.5
Callovo-Oxfordian (C2b1)	612-643	8.3	15.6	5.0	7.8
Callovo-Oxfordian (C2a)	643-691	7.84	16.0	4.4	8.0
Dogger (C1-D4)	691-704	8.9	5.4	5.0	5.4

Tableau 8 : Summary of pore diffusion coefficient and porosities used in model calculations. Anion accessible porosity is estimated as 50% of the total porosity (Andra, 2005; Descostes *et al.*, 2007).

III.1.4.1 Modelling tool

A numerical approach was chosen by using a coupled chemistry-transport code, HYTEC (van der Lee et al., 2002, 2003), based on finite volumes.

Taking the three main processes of advection, molecular diffusion and dispersion into account, the equation for mass transport solved by HYTEC is:

$$\text{div}((\overline{\overline{D}} + \theta_d \overline{\overline{D}}_p) \overline{\text{grad}C} - C\overline{U}) = \theta_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

where \overline{U} is the Darcy velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), $\overline{\overline{D}}$ is the tensor of the dispersion coefficient ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), $\overline{\overline{D}}_p$ is the tensor of the pore diffusion coefficient ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) of a chemical species in the porous media, θ_d is the diffusion porosity of the chemical species, θ_e is the porosity where advection and dispersion occur and C the concentration of the species in water. Despite that θ_d and θ_e may differ, HYTEC considers one unique value for both porosities. In our case, with only diffusion phenomenon, the equation is reduced to:

$$\text{div}(\theta_d \overline{\overline{D}}_p \overline{\text{grad}C}) = \theta_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3)$$

III.1.4.2 Modelling results

Pore-water in the Callovo-Oxfordian formation corresponds to marine connate water diluted by younger meteoric water with an eventual contribution from the underlying formations. Because of the complexity of these mixing processes and their very long timescale, it is difficult to model in detail the evolution of natural tracers in pore-water since the deposition of the formations. Therefore, the model was run according to two simple scenarios. The first scenario assumes (i) that a diffusive equilibrium of tracer concentrations was obtained in pore-water from the whole sequence (Callovo-Oxfordian to Liassic), before advective transport in the Dogger and Oxfordian aquifers became efficient and (ii) that tracer concentrations of pore-water corresponding to this equilibrium could still be preserved in the relatively stable values that are observed in the Liassic formation. Thus, the maximum tracer concentrations measured in the Liassic pore-water were used as the initial tracer concentrations in Callovo-Oxfordian pore-water. The second scenario aimed to estimate the minimum time elapsed since the diffusion process began, and the maximum tracer concentrations measured in the Callovo-Oxfordian pore-water were considered as the initial tracer concentrations. In the two scenarios, the advective flows in the two aquifers were assumed to have been simultaneously established and the current tracer concentrations of Oxfordian and Dogger groundwater limestones were used as boundary conditions.

As shown in Fig. 46, the simulation of diffusion for deuterium with a time of about 3 Ma (scenario 1) and 1 Ma (scenario 2) matches quite well experimental data. Based only on these comparisons, the diffusion parameters determined at small scale seem relevant to satisfactorily reproduce the deuterium profile at large scale in the two scenarios.

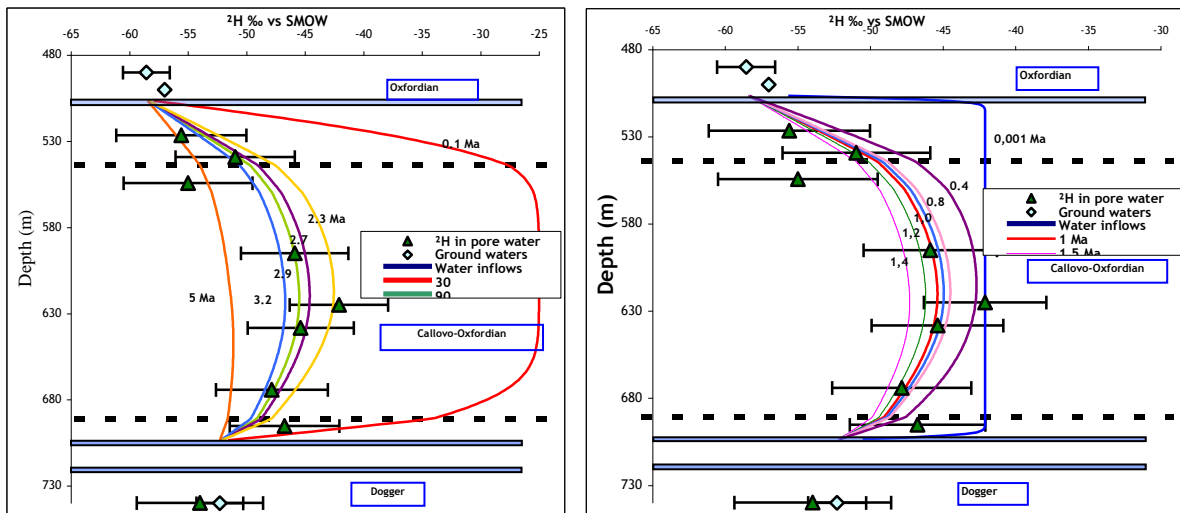


Figure 46 : Comparison between simulated and experimental data for deuterium in pore-water assuming as initial concentration the maximum concentration measured in Liassic pore-water (left) or in Callovo-Oxfordian pore-water (right).

On the contrary, modelling does not very well reproduce the experimental chloride profile, especially when the Liassic pore-water concentration was used as initial concentration. In this case, moreover, diffusion time (8 to 12 Ma) is much longer than that obtained by modelling the deuterium profile. This time difference may be explained by the difference in the imposed initial conditions (different concentration gradients). Nevertheless, deuterium and chloride simulation profiles can't continuously converge towards the same time. This behaviour is likely due to variations of water isotope contents in the bounding aquifers or to an upward additional source of chloride. On the other hand, the poor agreement between the experimental and simulated chloride profiles can be due either to incorrect initial concentrations or to inadequate diffusion parameters (diffusion coefficients and/or accessible porosities). The anion accessible porosities were estimated at 50% of total porosity for the Callovo-Oxfordian formation. This estimate may be not applicable to the whole shale formation because of the variations in its mineralogical composition (Andra, 2008). Further investigations on this point are necessary.

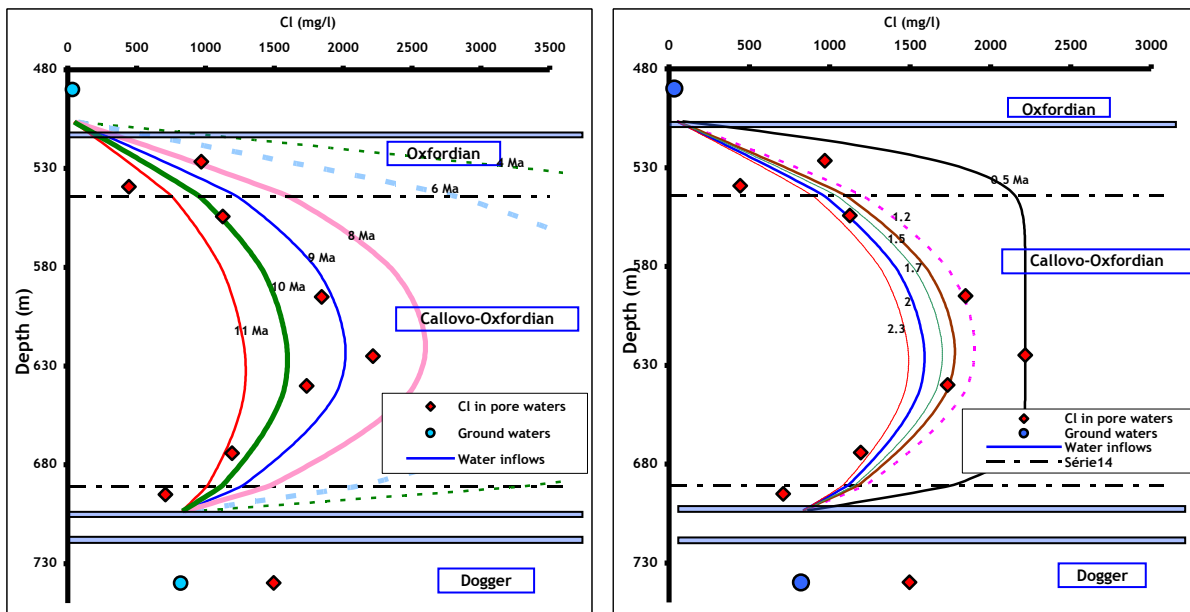


Figure 47 : Comparison between simulated and experimental data for chloride in pore-water assuming as initial concentration the maximum concentration measured in Liassic pore-water (left) or in Callovo-Oxfordian pore-water (right).

III.1.5 Conclusion

Detailed water stable isotope and chloride profiles in pore-water through more than 800 m of sediments, from the lower Oxfordian to the upper Rhaetian formations, were obtained from the 2000m-deep borehole (EST 433) drilled by Andra in the so-called “Transposition Zone” (Andra, 2008). Vapour exchange method (Rübel *et al.*, 2002; Savoye *et al.*, 2008), and aqueous leaching were used to obtain the water stable isotopes and the chloride concentrations in the rock samples. Petrophysical measurements were performed to determine the water contents, grain densities and porosities of the studied formations.

The measured water stable-isotope concentrations are in good agreement with previous pore-water or groundwater data in the area or at the regional scale. The pore-water isotopic compositions globally plot near the Global Meteoric Water Line, showing the important contribution of meteoric water in the renewal of the pore waters. The $\delta^2\text{H}$ values describe a curved profile in the Callovo-Oxfordian formation with an asymmetric apex in the lower part (-42‰ vs V-SMOW) and a regular increase with depth in the Dogger aquifer. Similar trends were observed for the $\delta^{18}\text{O}$ profile. The chloride distribution in the Callovo-Oxfordian porewater is similar to that of deuterium. Below the water-productive level in the Dogger formation, the chloride concentration of porewater increases up to the lower part of the Dogger, then remains almost constant in the Liassic layer except at its bottom part where the chlorinity decreases. Therefore, the chloride profile suggests the occurrence of two different transport systems in the studied column: “Oxfordian-Calvo-Oxfordian-

Dogger” system and “Dogger-Liassic-Rhaetian system”. In the present configuration the Dogger aquifer salinity is likely supplied by the Liassic formation instead of the Keuper salt.

Due to the lack of data concerning the diffusive parameters in the Dogger and Liassic formations, we performed preliminary diffusive model calculations only in the Callovo-Oxfordian shales, using as input parameters (i) the water loss porosities obtained from petrophysical characterisation, assuming that only 50% of them is accessible to anions and (ii) the pore diffusion coefficients available in the literature. By considering as initial concentrations the maximum observed values in the Callovo-Oxfordian or in the Liassic formations, we obtained a relatively good agreement between experimental and calculated data for deuterium, with a diffusion time between 1 Ma and 3 Ma. This period is an estimation of the minimum time for which diffusion transport has taken place in the Callovo-Oxfordian shale. This suggests that the used diffusion parameters can be applicable at the formation scale. On the other hand, numerical modelling of chloride distribution was less satisfactory, inducing some doubts about the reliability of the values used for anion accessible porosities.

This work is still in progress to define, on the same samples, the water isotope and chloride diffusion coefficients in the different formations and the anion accessible porosities by radial diffusion experiments. A series of deuterium and chloride profiles simulations will follow in order to confirm and complete the obtained result.

Acknowledgements

We would like to thank D. Stammose (IRSN) for her help in the field, L. de Windt (Ecole des Mines de Paris) for his advises on HYTEC simulations and A. Noret, G. Monvoisin and M. Massault (CNRS - Université Paris-Sud) for the isotopic analyses.

References

- Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of argillaceous-rocks pore water: an intercomparison study on the Tournemire argillite (France). *Phys. Chem. Earth* 32, 209-218.
- Andra 2005. Dossier 2005. Référentiel du Site Meuse/Haute Marne - Tome 1: Le site de Meuse/Haute Marne - Histoire géologique et état actuel. Andra report C.RP.ADS.04.0022/A, Andra, Châtenay-Malabry, France.
- Andra 2009. Synthèse du programme de reconnaissance de la zone de transposition 2007-2008. Centre de Meuse/Haute-Marne. Andra report D.RP.ALS.08.1356/B. Andra, Châtenay-Malabry, France.

- Charpentier, D., Tessier, D., Cathelineau, M., 2003. Shale microstructure evolution due to tunnel excavation after 100 years and impact of tectonic paleo-fracturing. Case of Tournemire. France. *Eng. Geol.* 70, 55-69.
- Desaulniers, D., Cherry, J., Fritz, P., 1981. Origin, age and movement of pore-water in argillaceous quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario. *J. Hydrol.* 50, 231-257.
- Descostes, M., V. Blin, et al., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.* 23, 655-677.
- Fontes, J.C. and Matray, J.M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines of the Paris Basin, France. *Chemical Geology*, 109, 177-200.
- Guillocheau, F., C. Robin, et al., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodinam. Acta* 13, 189-245.
- Giannesini, S., 2006. Géochimie isotopique couplée des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute Marne. PhD thesis, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, France.
- Gimmi, T., Waber, H. N., Gautschi, A., Rübél, A., 2007. Stable water isotopes in pore water of Jurassic argillaceous rocks as tracers for solute transport over large spatial and temporal scales. *Water Resour. Res.*, 43, W04410.
- Gonçalvès J., 2002. Modélisation 3D de l'évolution géologique du Bassin de Paris : implications diagénétiques et hydrogéologiques. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Hendry, M. J., Wassenaar, L. I., 1999. Implications of the distribution of δD in pore waters for groundwater flow and the timing of geologic events in a thick aquitard system. *Water Resour. Res.* 35, 1751- 1760.
- Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., and Evrard, M., 2005. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4949-4961.
- Landrein, P., Vigneron, G., Delay, J., Lebon, P., Pagel, M., (soumis). Evaluation des transferts et de la température dans un système sédimentaire multi-couches mésozoïque du bassin de Paris : les apports des forages Andra de la plate-forme de Montiers-sur-Saulx (Meuse).

- Lis, G., Wassenaar, L. I., Hendry, M. J., 2008. High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples. *Anal. Chem.* 80, 287-293.
- Matray J.M., 1988. Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux de reservoirs pétroliers du Trias et du Dogger dans le Bassin de Paris. PhD thesis, Université Paris-Sud, Orsay, France.
- Matray, J. M., Lambert, M., Fontes, J. C., 1994. Stable isotope conservation and origin of saline waters from the Middle Jurassic aquifer of the Paris Basin, France. *Appl. Geochem.* 9, 297 - 309.
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T., Waber, H.N., 2009. CLAYTRAC project; Natural tracer profiles across argillaceous formations - review and synthesis. Nuclear Energy Agency (OECD/NEA) report, Paris, France.
- Megnien C., 1980. Etapes de l'évolution du Bassin de Paris et conclusions. In C. Megnien (ed.), *Synthèse géologique du Bassin de Paris. Stratigraphie et paléogéographie*, Mémoires BRGM, 101: 406p.
- Patriarche, D., Michelot, J.L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004a. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites Part 1. Chloride as a natural tracer for mass transport : diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.* 40, W01516.
- Patriarche, D., Ledoux, E., Michelot, J.L., Simon-Coincon, R., Savoye, S., 2004b. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites Part 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.* 40, W01517.
- Pearson, F. J. 1999. What is the porosity of a mudrock ? In: Aplin, A. C., Fleet, A. J. & Macquaker, J. H. S. (eds.) *Muds and mudstones: Physical and fluid flow properties*. Geol. Soc. London Spec. Publ. 158, 9 - 21.
- Rübel, A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F. J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in formations of very low permeability: profiles of stable isotope and dissolved gas contents of pore-water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1311-1321.

- Sammartino, S., A. Bouchet, et al. , 2003. Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)--implications on ionic species diffusion and rock sorption capability. *Appl. Clay Sci.* 23, 157-166.
- Savoie S., Michelot J.-L., Wittebroodt, C., Altinier, M.V., 2006. Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 86, 87-104.
- Savoie, S., Michelot, J.-L., Bensenouci, F., Matray, J.-M, Cabrera J., 2008. Transfers through argillaceous rocks over large space and time scales: Insights given by water stable isotopes. *Phys. Chem. Earth* 33, S67-S74.
- Van der Kamp, G., Van Stempvoort, D.R., Wassenaar, L.I., 1996. The radial diffusion method-1. Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry, and effective porosities for groundwater in aquitards. *Water Resour. Res.* 32, 1815-1822.
- Van der Lee, Y, de Windt, L., Lagneau, V., Goblet P., 2002. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. *Comput. Meth. Wat. Res.* 1, 599-606.
- Van der Lee, Y, de Windt, L., Lagneau, V., Goblet P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.*, 29, 265-275.

III.2 Estimation des paramètres de transport

Compte tenu du temps nécessaire à l'équilibre des cellules de diffusion radiale, nous n'avons pas pu intégrer les résultats de ces expériences dans le précédent chapitre/article. Ce chapitre sera donc consacré aux résultats des expériences de diffusion radiale et à leur comparaison avec les données précédemment obtenues.

Les cellules de diffusion radiale confectionnées à partir des échantillons provenant du forage EST 433, ont été réalisées selon le même protocole que celui appliqué aux cellules destinées à étudier les échantillons issus de Tournemire (voir section II.2.2), avec néanmoins quelques adaptations:

- Les échantillons ont été écorchés avant conditionnement, pour limiter la contamination par le fluide du forage EST433 (mélange de boue et d'huile saturé en sels, alors que les forages PH4 et PH5 de Tournemire ont été réalisés à l'air).
- Les phases d'équilibration et de cinétique ont été réalisées sur la même cellule de diffusion radiale, contrairement à l'étude menée sur les argilites de Tournemire où nous disposions de deux cellules de diffusion radiale par niveau (cinétique « A » et équilibration « B »). Nous avons donc lancé, dans un premier temps, la phase d'équilibration, dans le but de calculer les concentrations en traceurs concernés et les porosités géochimiques associées puis, une fois l'équilibre atteint (après vérification sur deux cellules), nous avons changé les solutions afin de débiter la phase cinétique destinée à déterminer les coefficients de diffusion. Les opérations de remplissage des réservoirs ont été effectuées sous conditions anoxiques, en boîte à gants avec flux d'azote.
- La composition des solutions synthétiques a également dû être adaptée du fait de la variation de salinité des eaux porales sur toute la colonne sédimentaire (voir section III.1.3). Ainsi, dans la partie supérieure du profil (cellules K1), l'ion chlorure a été remplacé par l'ion bromure (non détecté par lixiviation). Dans la partie inférieure du profil (cellules K2), où le bromure se trouve en concentration détectable, le chlorure a été remplacé par l'iodure. Les solutions ont été électriquement balancées par le sodium et équilibrées vis-à-vis de la calcite par ajout de NaHCO_3 .

III.2.1 Porosités accessibles

Les valeurs de porosité totale obtenues par mesures pétrophysiques et de porosité accessible aux anions calculées par bilan de masse à partir des données de diffusion radiale sont détaillées dans le tableau 9 et présentées dans la figure 48. Dans cette figure, nous avons ajouté à titre comparatif les porosités calculées à partir des teneurs en eau mesurées sur place, par étuvage à 150°C (Andra, 2008). Dans l'ensemble, les porosités totales peuvent être classées dans trois domaines : le Callovo-oxfordien ($\approx 15\%$), le Dogger (2 à 10%) et le Lias (9 à 15 %).

La classification est différente pour les porosités accessibles aux anions, qui globalement varient dans la colonne entre 2% et 10%, sauf au niveau des échantillons K1-1 (526,5) et K1-13(638,15 m), où l'on enregistre des porosités anormalement élevées. Dans les horizons argileux (Callovo-oxfordien et Lias), ces porosités sont systématiquement plus faibles par rapport aux porosités totales, confirmant ainsi l'existence d'un phénomène d'exclusion des anions dans ces niveaux. Le rapport entre porosité accessible aux anions et porosité totale dans le Callovo-oxfordien varie entre 45% et 66%, avec une moyenne de 50% si on ne tient pas compte des résultats anormalement élevés obtenus pour la cellule K1-13(638,15 m). Ceci est concordant avec les estimations déjà obtenues pour ce site (Andra, 2005 ; Mazurek *et al.*, 2008). Pour les horizons riches en carbonates(Oxfordien et Dogger), les porosités accessibles aux anions sont légèrement plus élevées que les porosités totales. Cette légère différence peut être le résultat d'une surestimation des valeurs de porosité obtenues par la méthode de la diffusion radiale (bilan de masse), ou bien à une sous-estimation de la porosité totale, ou encore à une combinaison des deux. Rappelons que les porosités calculées à partir des teneurs en eau ont été mesurées dans le laboratoire deux semaines après échantillonnage (roche conditionnées dans sac aluminisé sous atmosphère d'azote). Le rapport des porosités (accessible aux anions/totale) le plus faible de la série est obtenu pour la cellule K2-7 (1126,85 m) où le taux de carbonates est le plus faible (3%, d'après Andra, 2009). Concernant la cellule K2-9 (1182,40 m), aucune mesure n'a pu être effectuée du fait du volume de solution récupérée insuffisant pour l'analyse. Ceci est attribué aux difficultés rencontrées lors du forage du réservoir de cette cellule, et qui aurait pu favoriser l'évaporation de l'eau porale de la roche puis l'absorption de l'eau test.

Cellule	Profondeur m	Porosité totale %	Porosité anions %	Rapport porosité anion/porosité totale	% Carbonates*
K1- 1	526,5	9,69	21,31	2,20	92
K1- 2	539,2	13,32	6,08	0,46	65
K1- 4	554,25	15,44	10,25	0,66	37
K1- 8	594,95	14,62	7,47	0,51	24,5
K1- 11	624,95	15,61	7,45	0,48	32
K1- 13	638,25	14,85	19,21	1,29	41
K1- 17	674,1	14,50	5,82	0,40	39
K1- 19	695,1	5,46	8,11	1,48	100
K1- 24	739,85	6,16	8,42	1,37	99
K2- 1	799	8,31	9,53	1,15	100
K2- 2	863,2	1,70	7,13	4,19	71
K2- 3	892,6	4,09	4,35	1,06	94
K2- 4	971,40	12,74	4,88	0,38	17,5
K2- 5	1028,81	11,73	7,67	0,65	30

K2- 6	1045,00	11,35	6,19	0,55	58
K2- 7	1126,85	11,16	2,83	0,25	3
K2- 9	1182,40	11,40			14
K2- 10	1253,00	8,07	2,37	0,29	56

Tableau 9 : Synthèse des porosités totales, porosités accessibles aux anions, et taux de carbonates de la roche dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.

* : moyennes, données Andra (2008).

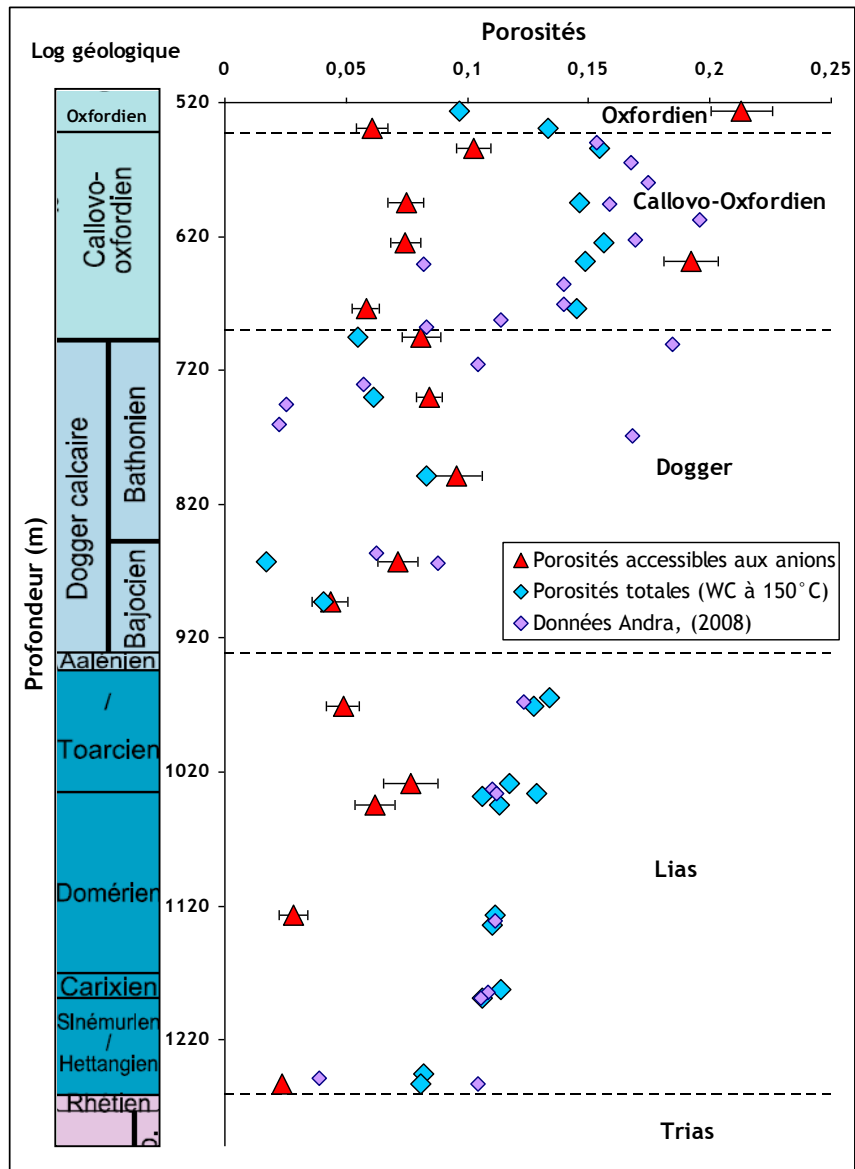


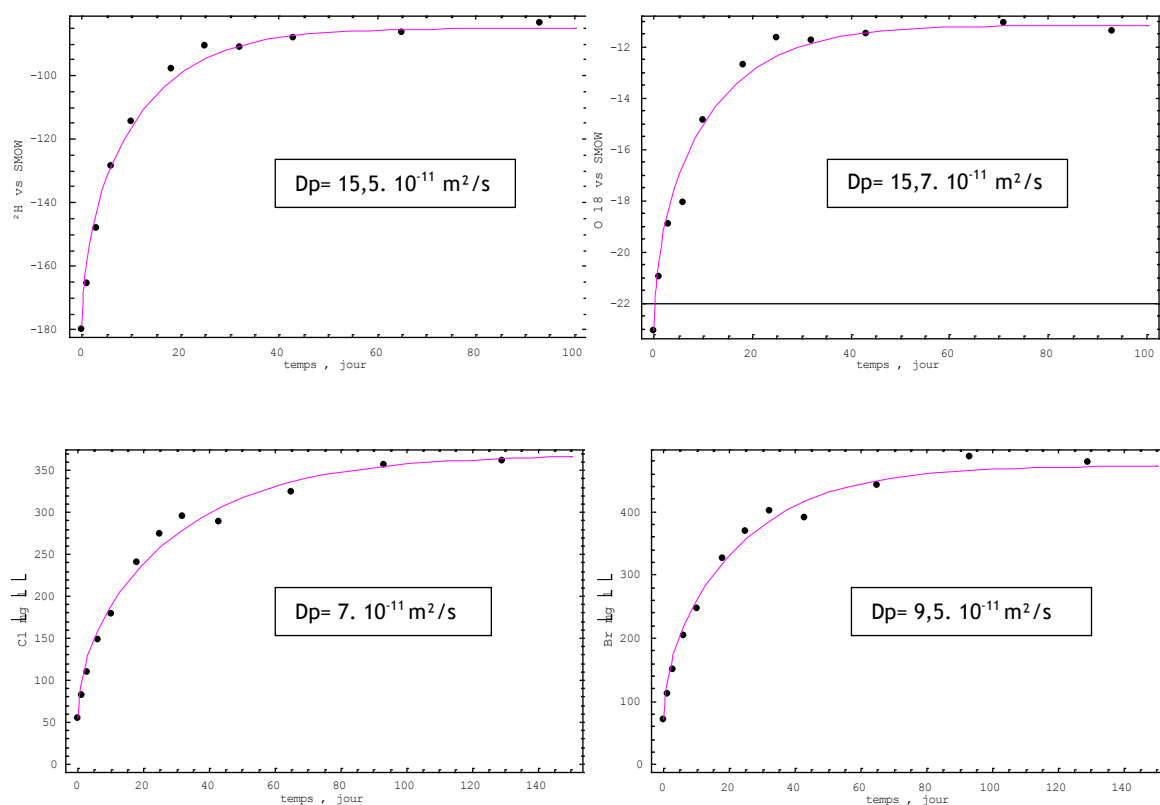
Figure 48 : distribution des porosités totales et des porosités accessibles aux anions dans les formations du mésozoïque traversées par le forage EST433 dans la plateforme C.

III.2.2 Coefficients de diffusion

Pour déterminer les coefficients de diffusion des différents traceurs, nous avons suivi le même protocole que celui appliqué aux cellules de diffusion radiale des argilites de Tournemire (voir section II.2.2). Vu la composition des solutions tests de la phase d'équilibration précédant la phase cinétique, nous avons estimé :

- Pour les cellules de type K1 (Oxfordien-Dogger) : les coefficients de diffusion de ^2H , ^{18}O , Cl^- , et Br^- en *out-diffusion* et de I^- (iodure) en *in diffusion*. L'iodure a été rajouté pour équilibrer les forces ioniques des solutions test et porale (figure 49).
- Pour les cellules de type K2 (Dogger-Lias) : les coefficients de diffusion de ^2H , ^{18}O , Cl^- et I^- ont été obtenus par *out diffusion* et ceux de Br^- par *in diffusion* (figure 50).

En résumé, nous disposons de 5 coefficients de diffusion pour chaque niveau : deux coefficients de diffusion d'espèces neutres (^2H , ^{18}O), et trois coefficients d'espèces anioniques (Cl^- , Br^- , I^-). Dans les figures 49 et 50 sont présentés les évolutions de ces traceurs dans la cellule K1-11 (624,95 m) et la cellule K2-6 (1045 m). Les figures et résultats relatifs aux autres cellules sont donnés en annexes.



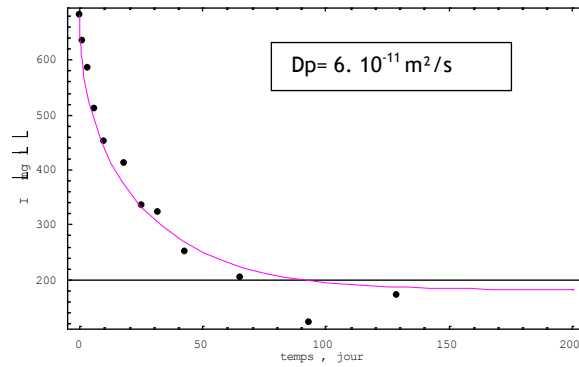


Figure 49 : Evolution du $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- , Br^- et I^- au cours de l'expérience de diffusion radiale (points) dans la cellule K1-11 (624,95 m) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique aux points expérimentaux avec valeurs de D_p estimées pour chaque traceur.

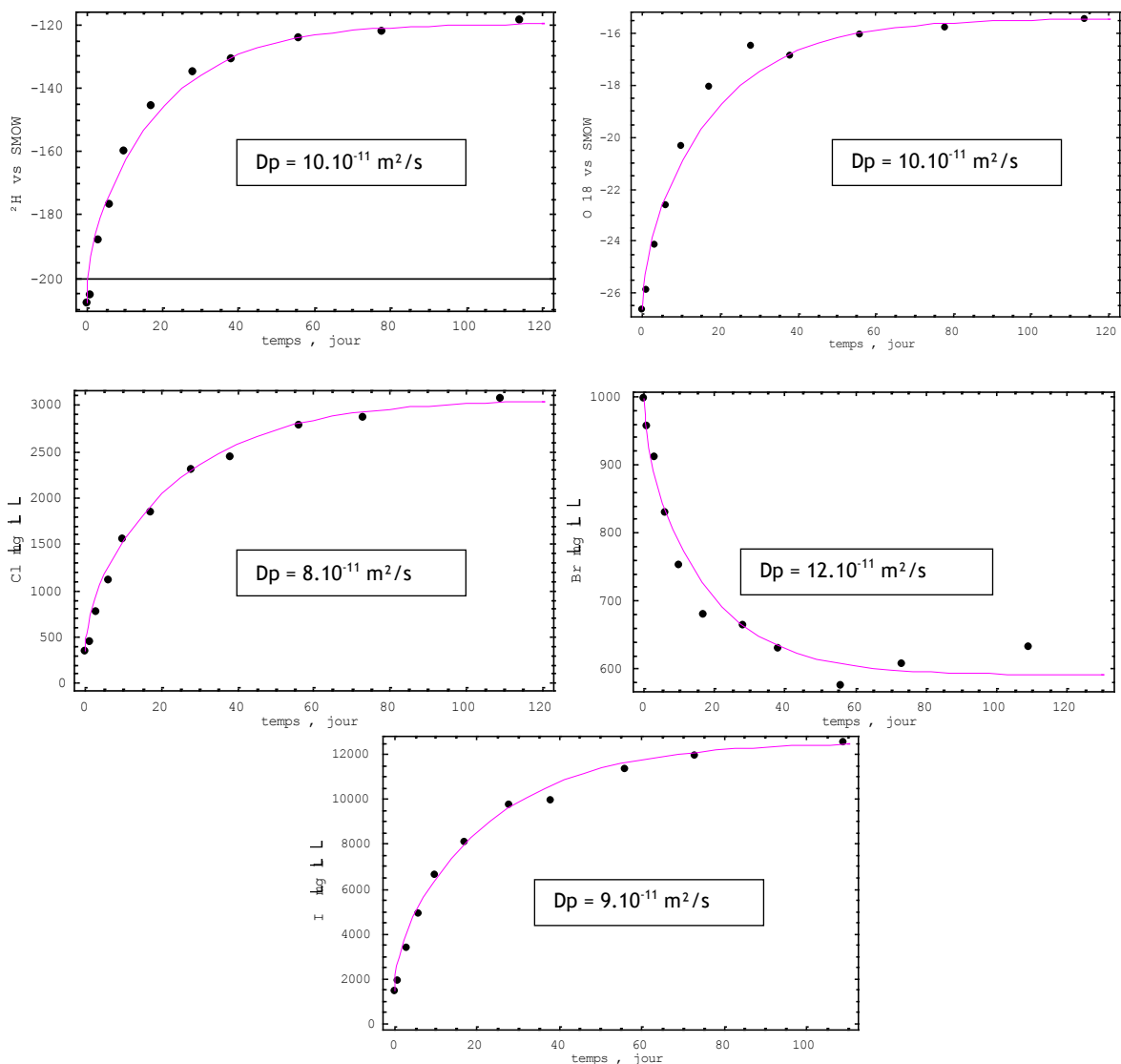


Figure 50 : Evolution du $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- , Br^- et I^- au cours de l'expérience de diffusion radiale (points) dans la cellule K2-6 (1045 m) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique aux points expérimentaux avec valeurs de D_p estimées pour chaque traceur.

Les coefficients de diffusion de pore (D_p) et effectifs (D_e), obtenus parallèlement à la stratigraphie, sont résumés dans le tableau 10. Du fait de l'évolution très faible des teneurs en anions dans le réservoir de la cellule K2-10, nous n'avons pu encore estimer de valeur de coefficients de diffusion pour ces traceurs. Cependant, toutes les cellules étudiées au cours de ces travaux continueront d'être suivies, analysées et interprétées pour affiner et/ou confirmer les différents coefficients de diffusion obtenus.

Cellule	Prof. (m)	$\delta^2\text{H}$		$\delta^{18}\text{O}$		Cl-		Br-		I-	
		$D_p \times 10^{-11}$ m ² /s	$D_e \times 10^{-12}$ m ² /s	$D_p \times 10^{-11}$ m ² /s	$D_e \times 10^{-12}$ m ² /s	$D_p \times 10^{-11}$ m ² /s	$D_e \times 10^{-12}$ m ² /s	$D_p \times 10^{-11}$ m ² /s	$D_e \times 10^{-12}$ m ² /s	$D_p \times 10^{-11}$ m ² /s	$D_e \times 10^{-12}$ m ² /s
K1- 1	526,5	16,0	18,7	18,0	19,8	5,50	11,0	5,00	12,5	6,00	21,0
K1- 2	539,1	6,80	8,50	6,70	8,24	2,70	2,70	3,00	2,40	4,50	4,05
K1- 4	554,15	9,80	16,7	9,80	16,7	5,00	5,75	5,00	5,00	9,80	5,88
K1- 8	594,95	10,2	21,4	10,2	22,4	5,30	5,83	4,50	5,40	5,10	5,61
K1- 11	624,85	15,5	18,6	15,7	18,8	7,00	6,30	9,50	7,60	5,50	8,80
K1- 13	638,15	14,0	25,2	14,0	25,2	2,50	5,00	4,20	7,14	4,50	7,65
K1- 17	674	7,00	11,9	7,00	11,9	5,00	6,00	4,00	4,00	3,50	4,55
K1- 19	695	22,0	19,1	22,0	17,6	20,0	16,0	18,0	18,0	15,0	24,0
K1- 24	739,85	20,0	12,0	20,0	13,0	15,0	9,00	13,00	10,4	17,0	17,0
K2- 1	799	29,0	29,0	25,0	23,7	15,0	15,0	4,00	3,60	4,00	2,80
K2- 2	863,2	6,5	10,7	6,50	10,4	7,00	6,30	9,00	4,95	4,50	4,50
K2- 3	892,6	6,0	3,60	6,00	3,60	4,00	3,20	15,0	6,00	4,00	2,00
K2- 4	971,4	19,0	26,0	19,0	26,0	11,0	9,90	14,0	10,4	14,0	9,80
K2- 5	1028,81	6,00	8,90	6,00	9,12	4,00	3,80	6,00	3,90	4,00	3,20
K2- 6	1045	1,00	1,00	1,00	1,00	8,00	7,20	12,0	9,60	9,00	7,20
K2- 7	1126,85	7,20	10,1	7,20	10,1	6,00	4,38	8,00	3,20	4,50	2,88
K2- 9	1182,4	8,00	15,2	8,00	16,4	8,50	11,1	8,50	5,53	8,50	12,7
K2- 10	1253	6,00	2,70	6,00	2,40						

Tableau 10 : synthèse des coefficients de diffusion de pore et effectifs obtenus par diffusion radiale pour les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.

La distribution des coefficients de diffusion est présentée en fonction de la profondeur dans la figure 51. On remarque que, dans le Callovo-Oxfordien, les coefficients de diffusion de pore des isotopes stables ont une moyenne de 10^{-10} m²/s.

Seules les cellules K1-11 et K1-13 correspondant respectivement aux profondeurs 624 et 638 m (C2b1) montrent des valeurs plus importantes (+50%). Pour les anions, les valeurs des coefficients de diffusion de pores sont centrées autour de $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs se retrouvent globalement dans l'intervalle des mesures déjà effectuées sur ces niveaux pour le site de Meuse/Haute-Marne (Andra, 2005).

Les valeurs des coefficients de diffusion permettent de subdiviser le Dogger en deux zones : une partie supérieure caractérisée par des valeurs plus élevées ($2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les isotopes de l'eau et $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les anions) et une partie inférieure où ces valeurs diminuent ($6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les isotopes et entre $4 \cdot 10^{-11}$ et $7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les anions). Or, trois horizons poreux ayant produits de l'eau ont été détectés dans la partie supérieure du Dogger, entre 700 et 770 m de profondeur (Andra, 2009). Il apparaît donc que la partie supérieure du Dogger favoriserait, en plus du transfert diffusif dans le sens vertical, un transfert advectif horizontal dans les horizons poreux alors que la partie inférieure ralentit tous types de transferts.

Dans le Lias, les coefficients de diffusion de pore des isotopes stables de l'eau sont de l'ordre de $7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et donc plus faibles que ceux mesurés dans le Callovo-Oxfordien. Dans le cas des anions, les valeurs des coefficients de diffusion de pore sont plus variables et globalement plus élevées qu'au niveau du Callovo-oxfordien. Cette différence de comportement des anions entre le Callovo-Oxfordien et le Lias est attribuée à la salinité des eaux porales beaucoup plus élevées dans le Lias. En effet, d'après Pearson (1999), l'augmentation de la salinité de l'eau porale, donc de la force ionique, tend à augmenter la porosité accessible aux anions en réduisant l'épaisseur de la couche diffuse.

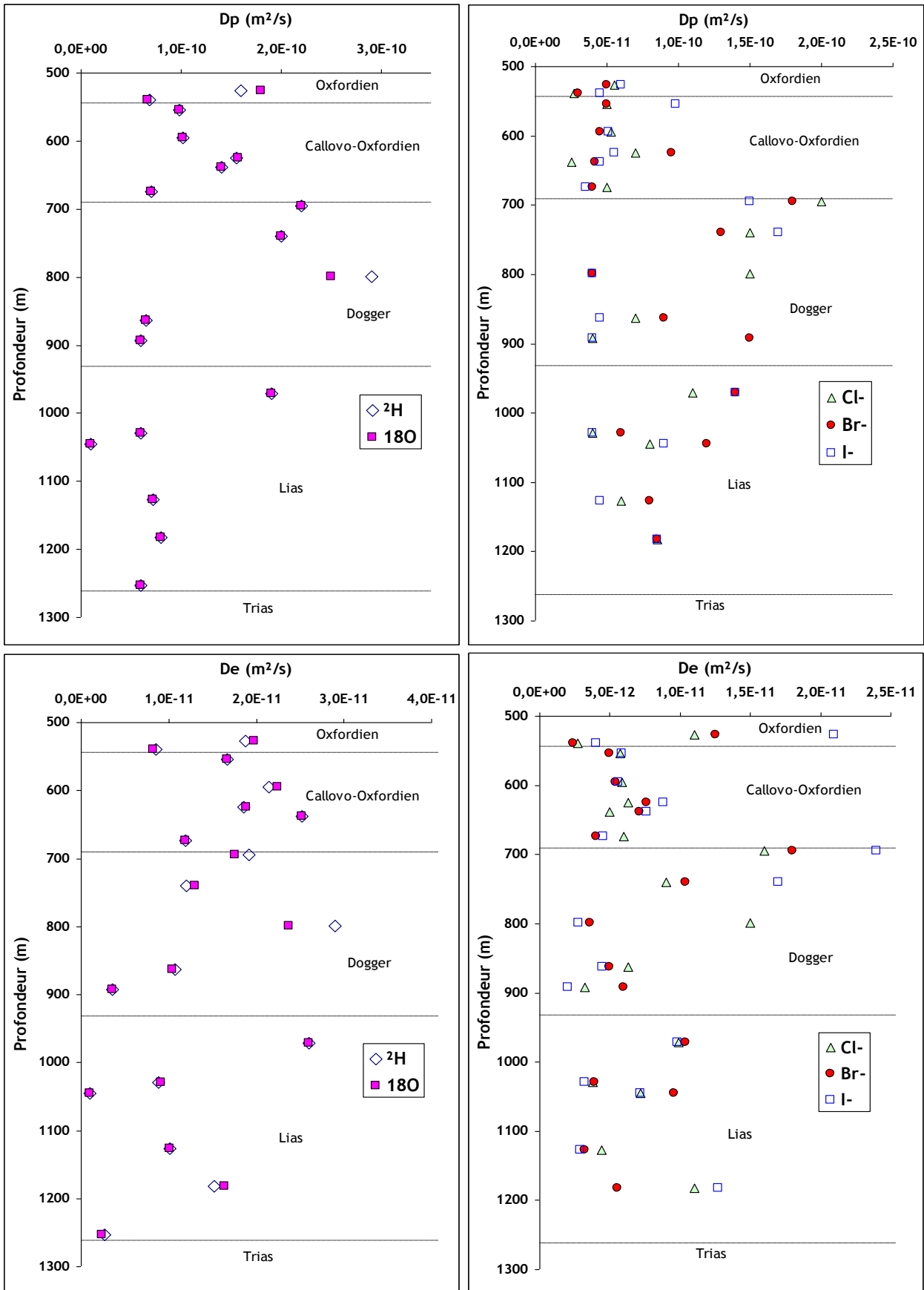


Figure 51 : Distribution des coefficients de diffusion de pore (haut) et effectifs (bas) des isotopes stables de l'eau et des anions dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.

III.3 Caractérisation des transferts dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST 433

III.3.1 Retour sur le profil du chlorure (résultats de la diffusion radiale)

Une fois l'équilibre atteint dans les cellules de diffusion radiale, nous avons obtenu une autre série de données concernant le profil du chlorure le long des formations étudiées et celui du bromure dans la partie infra-Dogger. Ceci nous permet de vérifier la représentativité des données obtenues par lixiviation dont le but premier était d'estimer la salinité de l'eau porale afin de préparer les expériences qui ont suivi. Dans le tableau 10 et la figure 52, nous présentons la distribution des concentrations en chlorure obtenues par lixiviation et par diffusion radiale.

Profondeur (m)	Cl- (mg/l)	Br- (mg/l)	Cl-/Br-
526,50	104,6	n.d	n.d
539,10	235,3	n.d	n.d
554,15	804,0	n.d	n.d
594,95	935,3	n.d	n.d
624,85	1267,7	n.d	n.d
638,15	1021,5	n.d	n.d
674,00	1084,6	n.d	n.d
695,00	752,1	n.d	n.d
739,85	679,0	n.d	n.d
799,00	1608,5	32,1	50,1
863,20	3327,2	68,1	48,9
892,60	6018,8	114,3	52,7
971,40	13357,9	277,8	48,1
1028,81	14265,5	258,7	55,1
1045,00	15133,6	228,1	66,4
1126,85	23126,5	463,3	49,9
1182,40			
1253,00	8901,7	155,8	57,1
Aquifères			
Oxfordien (490m)	34	<1	>34
Dogger (740m)	822	2,8	291,1
Dogger (765m)	1023	4,2	245,2
Trias (1890m)	91012	1045	87,1

Tableau 11 : Synthèse des concentrations en chlorure et en bromure obtenues par diffusion radiale et lixiviation dans les eaux porales du Dogger et du Lias et par analyse directe des eaux des aquifères traversés par le forage EST433 (n.d : non déterminé).

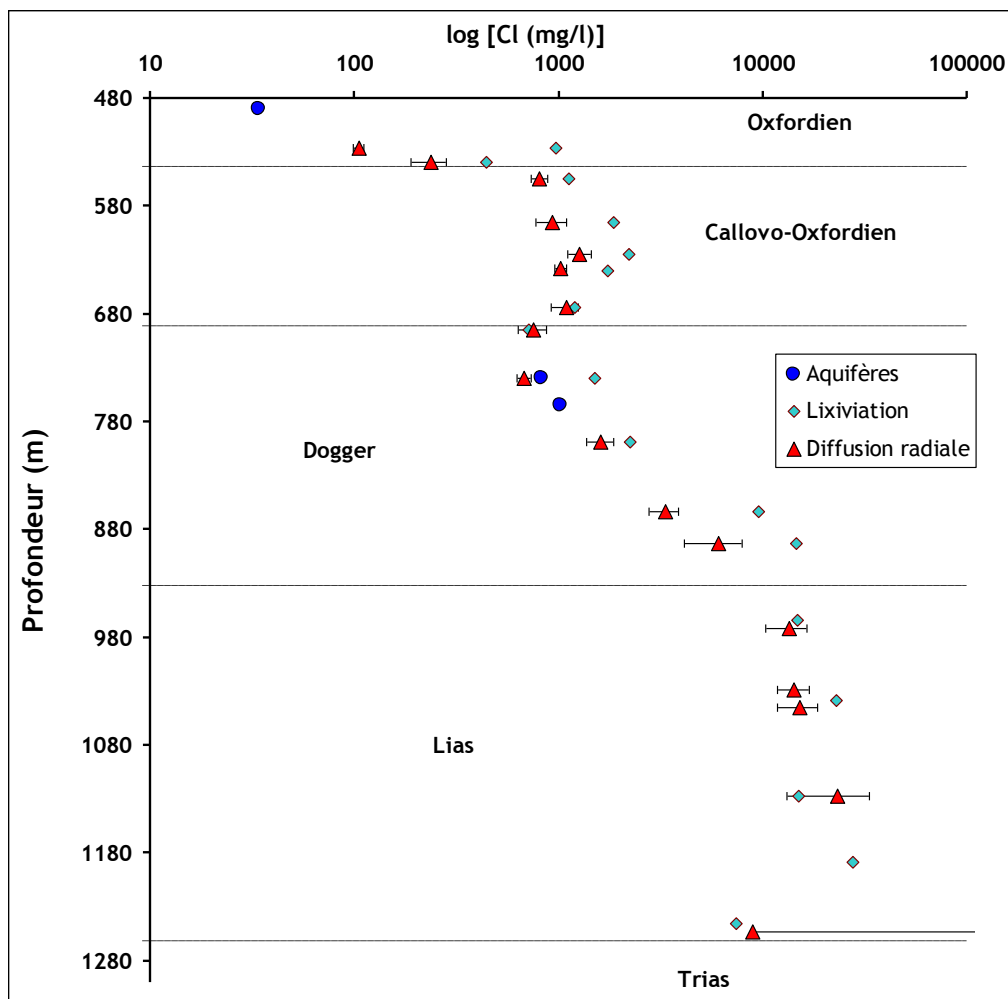


Figure 52 : distribution des concentrations en chlorure dans l'eau porale obtenue par lixiviation et par diffusion radiale, dans les formations mésozoïques traversées par le forage EST433.

On remarque sur la figure 52 que, dans le Callovo-oxfordien, le profil des concentrations en chlorure obtenues par diffusion radiale est moins courbé que celui obtenu par lixiviation. Ceci indique que, soit les concentrations en chlorure obtenues par lixiviation sont surestimées soit celles obtenues par diffusion radiale sont sous-estimées. Or, les porosités calculées par diffusion radiale dans le Callovo-oxfordien sont proches des porosités utilisées dans l'estimation du chlorure par lixiviation (50% de la porosité totale). La différence pourrait donc être liée aux quantités de chlorures extraites par les deux méthodes. Rappelons que, dans le cas de la lixiviation, la roche a été broyée (<100µm pour cette étude) puis mélangée à de l'eau ultra-pure suivant un rapport roche/eau de 0,1 alors que dans le cas de la diffusion radiale la roche reste intacte avec des rapports roche/eau beaucoup plus important (>30). Des expériences de lixiviation sur l'argilite de Bure ont déjà montré une variabilité du rendement en chlorure en fonction de la granulométrie, du temps de contact eau/roche et du nombre de lixiviations successives (Lavastre, 2002 ; Savoye, 2005). Suite aux mêmes expériences, un constat identique a été fait sur l'argilite de Tournemire (Patriarche, 2001). Nous suspectons une

surestimation des teneurs en chlorure déterminées par lixiviation, et les résultats obtenus par diffusion radiale seront donc préférés pour l'interprétation du profil du chlorure. Même avec ces concentrations plus faibles, il s'avère que l'équilibre des concentrations en chlorure entre l'eau porale du Callovo-oxfordien et celles des aquifères encadrant n'est pas encore atteint.

Dans le Dogger, on remarque deux tendances : 1) dans la partie supérieure (691-769 m), les concentrations en chlorure sont stables et équivalentes à celles des eaux extraites par pompage et 2) les concentrations augmentent de façon quasi-linéaire (30 mg/l/m) entre la dernière arrivée d'eau croisée par le forage EST433 (à la profondeur 769 m) et le toit du Lias. Les faibles porosités et coefficients de diffusion de cette partie du Dogger ralentissent la diffusion du chlorure du Lias, où on constate une quasi-stabilisation des teneurs, vers les couches supérieures. Cette distribution souligne le rôle complexe et important que joue le Dogger dans le transfert de chlorure et de la salinité dans les formations mésozoïques dans la zone de transposition.

A la base du Lias (Sinémurien/Hettangien), la concentration en chlorure diminue dans l'eau porale alors qu'aucune arrivée d'eau n'a été détectée lors du forage entre le Dogger (766 m) et le Trias supérieur (1890 m). Les données de diagraphie confirment l'absence de niveau producteur d'eau dans cet intervalle (Landrein *et al.*, soumis). Rappelons que dans ce même intervalle, se trouvent les sels gemmes du Keuper inférieur (1400-1700 m), ce qui nous permet de proposer que les solutions porales dans, ou à proximité, de ces niveaux soient saturées vis-à-vis de la halite ($\text{Cl}^- \approx 180$ g/l). Ainsi :

- il ne peut y avoir d'échange diffusif direct entre les grès vosgiens du Trias aquifère et le Dogger (du moins pour le chlorure) du fait de l'écran formé par la couche salifère (composée notamment de sel gemme ou halite - NaCl). On peut en revanche envisager un transfert ascendant de chlorures depuis le toit de la couche salifère jusque vers les formations jurassiques et un transfert descendant depuis le mur de la couche salifère vers le Trias moyen et inférieur.
- si le transfert de sel (NaCl) entre le Keuper inférieur et le Lias est diffusif et vertical uniquement, alors les concentrations en chlorure dans l'eau porale à la base du Lias devraient être au moins égales aux concentrations de l'aquifère triasique (91 g/l). Or, il s'avère que ces concentrations sont beaucoup plus faibles dans le Lias (< 9 g/l). Ceci indique la présence d'une forte dilution par le passé de la salinité dans le Keuper supérieur et/ou dans le Rhétien. Ce dernier niveau est connu pour être aquifère et même un réservoir pétrolier de faible épaisseur (de l'ordre de la vingtaine de mètres) à environ 50 km au nord ouest de la plateforme « C » (Matray, 1988). Dans ce cas, il est fort probable qu'il y ait une interaction latérale du transfert dans le Rhétien avec des zones aquifères productives et appauvries en chlorure.

III.3.2 Chlorure, bromure et isotopes stables de l'eau dans le Dogger et le Lias

III.3.2.1 les rapports chlorure/bromure

Les variations des concentrations en chlorure et en bromure peuvent être utilisées pour déduire l'origine de la salinité des eaux porales. Le rapport des molalités de ces deux anions dans l'eau de mer est relativement constant ($\text{Cl}^-/\text{Br}^- \approx 651 \text{ mol/mol}$, équivalent à 289 g/g) du fait de leurs temps de séjour extrêmement long dans les masses océaniques. Ainsi, il est actuellement reconnu que la composition ionique de l'eau de mer est demeurée constante au cours du Phanérozoïque (Holland, 1972 ; Holland *et al.*, 1986).

Au cours de l'évaporation de l'eau de mer, le rapport Cl^-/Br^- reste fixe jusqu'à ce que la halite (NaCl) commence à précipiter. Après ce stade, le bromure reste préférentiellement en solution et le rapport Cl^-/Br^- diminue. Ainsi, une solution saline formée par simple concentration de l'eau de mer avant saturation en NaCl , aura un rapport Cl^-/Br^- équivalent à celui de l'eau de mer, alors qu'une solution plus concentrée, formée par évaporation continue au-delà de la précipitation de la halite aura un rapport Cl^-/Br^- plus faible.

Les concentrations en bromure (en plus du chlorure) ont pu être estimées par diffusion radiale pour le Dogger et le Lias, mais pas pour le Callovo-Oxfordien où les concentrations en bromure sont en dessous de la limite de détection de l'appareil de mesure. La figure 53 montre une bonne corrélation entre les concentrations en bromure et en chlorure, témoin d'un comportement similaire (diffusif) de ces traceurs dans l'eau porale. Un enrichissement en bromure par rapport à l'eau de mer est clairement visible dans la figure 54, où les eaux porales du Dogger et du Lias se distinguent par des rapports Cl^-/Br^- plus faibles. Cela suggère que la salinité de ces eaux pourrait résulter de la dilution plus ou moins importante d'une saumure primaire d'évaporite, ayant précipité à minima de la halite. Ceci est cohérent avec la présence des sels gemmes (halite) dans le Keuper inférieur. Dans les horizons poreux du Dogger, le rapport Cl^-/Br^- change pour se rapprocher de celui de l'eau de mer confirmant son rôle d'écran vis-à-vis des niveaux inférieurs.

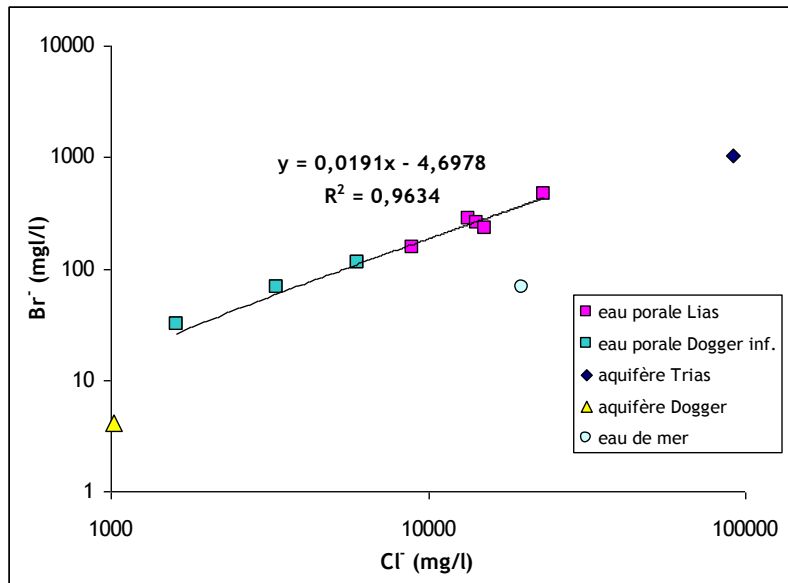


Figure 53 : relation entre le bromure et le chlorure dans les eaux porales du Dogger (en dessous de la zone productive d'eau) et du Lias.

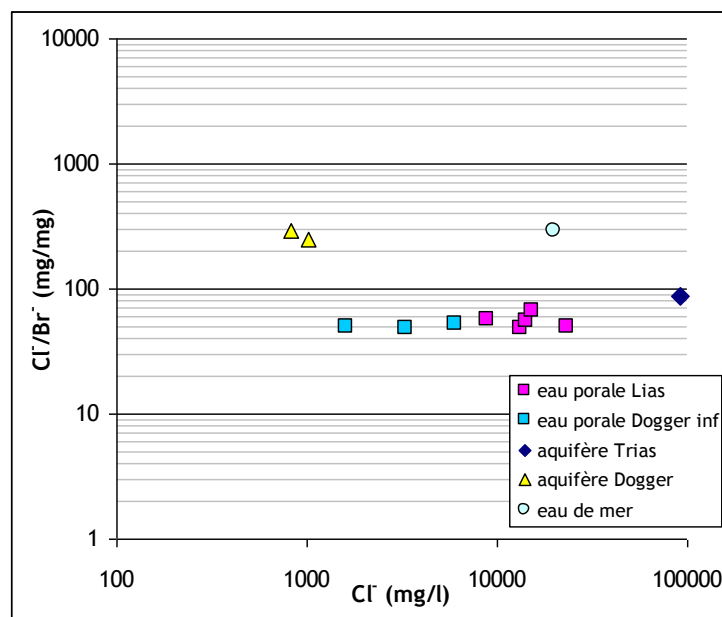


Figure 54 : relation entre le rapport pondéral Cl⁻/Br⁻ et Cl⁻ dans les eaux porales du Dogger (en dessous de la zone productive d'eau) et du Lias.

III.3.2.2 Chlorure et isotopes stables de l'eau

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les différentes eaux porales des formations argileuses semi-perméables ou des aquifères étudiés s'alignent sur la droite météorique mondiale entre l'aquifère Oxfordien et Trias, confirmant la contribution majeure des eaux météoriques (voir figure 44). Sur la figure 55, on remarque que les eaux porales et celles de l'aquifère du Dogger se

distinguent des pôles enrichis en isotopes lourds et en chlorure que sont l'eau de mer et le Trias aquifère. Cette disposition confirme l'absence d'un lien direct entre le Trias aquifère et les eaux porales du Lias ou du Dogger en dehors de l'horizon poreux ayant produit de l'eau libre, du moins pour le chlorure. D'autre part, il semble y avoir une tendance à la dilution entre le Lias inférieur et le Dogger, moins claire dans les diagrammes Cl⁻ vs Br⁻. Ainsi, il semble y avoir un déficit de bromure dans les horizons plus poreux et perméables du Dogger (et non une augmentation relative du chlorure) par rapport aux formations inférieures du Dogger, ce qui pourrait expliquer le rapport Cl⁻ vs Br⁻ élevé dans ces eaux.

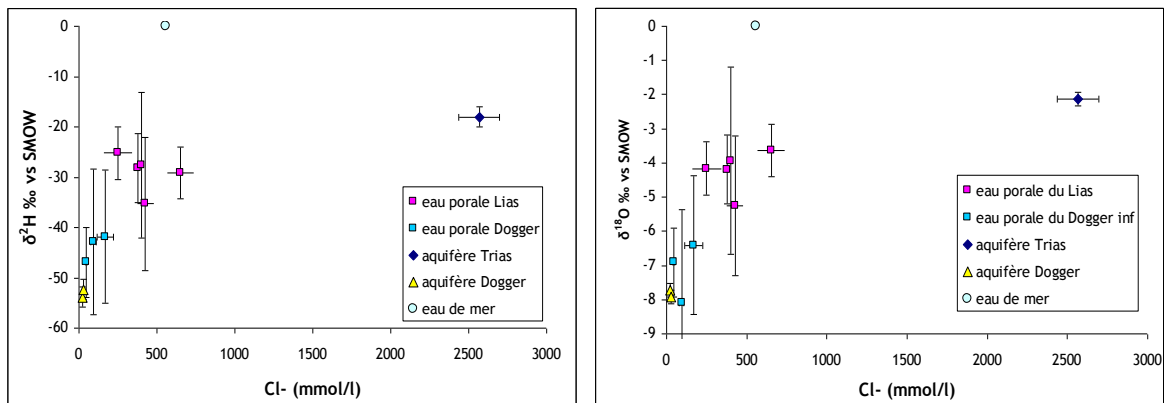


Figure 55 : relation entre le chlorure et les isotopes stables de l'eau dans les eaux porales du Dogger (en dessous de la zone productive d'eau) et du Lias.

III.3.3 Modélisation des transferts

Pour réaliser les différentes modélisations des profils obtenus dans les formations mésozoïques, nous nous sommes basés sur les mêmes équations de transport et outils de calcul que pour les formations de Tournemire (voir section II.3). Cependant, dans le cas des formations traversées par le forage EST433, contrairement aux formations de Tournemire, nous nous retrouvons avec deux types de formations argileuses et calcaires séparées par l'horizon plus poreux et perméable du toit du Dogger. La présence de cet horizon poreux, dont l'écoulement latéral semble être important, ne nous permet pas de modéliser en 1D toute la colonne stratigraphique, à savoir, de la base de l'Oxfordien à celle du Lias. Aussi, la modélisation a été divisée en deux parties :

- la première partie concerne le Callovo-Oxfordien, limitée en son toit par la dernière arrivée d'eau recoupée par le forage dans l'Oxfordien (508 m), et en son mur par la première arrivée d'eau dans le Dogger (704 m);
- la deuxième partie concerne les formations du Dogger non aquifères jusqu'au Lias. Cette partie est limitée par la dernière arrivée d'eau du Dogger (766 m) et la base du Lias (1260 m) (Andra, 2008).

Pour représenter au mieux les hétérogénéités des formations, chaque partie a été divisée en sous-sections, d'après la coupe géologique détaillée et les diagraphies associées (Landrein *et al.*, soumis), les mesures pétrophysiques et les coefficients de diffusion. D'autre part, pour les isotopes stables de l'eau, seul les profils de deutérium seront modélisés compte tenu du léger enrichissement suspecté pour l'oxygène-18, vraisemblablement par échange avec les phases minérales.

III.3.3.1 Correction des coefficients de diffusion

Comme dans le cas de Tournemire, les coefficients de diffusion estimés sur les échantillons du forage EST433 représentent la diffusion dans le sens parallèle à la stratigraphie, alors que le transfert est simulé dans le sens perpendiculaire. Ceci nous a amené à diviser les coefficients de diffusion obtenus dans les argilites par un facteur 2, qui représente l'anisotropie de la diffusion dans les argilites de Bure (Mazurek *et al.*, 2008). Du fait de l'absence de donnée concernant une possible anisotropie de diffusion dans les calcaires, nous appliquerons directement les coefficients de diffusion déterminés par diffusion radiale (diffusion parallèle à la stratigraphie).

Par ailleurs, durant les expériences de diffusion radiale, les cellules ont été conservées dans des armoires thermostatées à 30°C alors qu'*in situ*, la température varie entre 10°C à la tête du forage et 66°C à 1860 m de profondeur (Landrein *et al.*, soumis). Les coefficients de diffusion sont directement liés à la température et à la viscosité des solutions, elle-même dépendant de la température du milieu étudié (Li et Gregory, 1974). Dans cette optique, Van Loon *et al.*, (2005) ont étudié l'effet de la température sur la diffusion de différents traceurs (HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ et $^{22}\text{Na}^+$) dans des échantillons d'argile à Opalines du Mont Terri. Ces auteurs ont montré que les variations des coefficients de diffusion en fonction de la température, suivent plus une tendance de type Arrhenius que celle de la loi de Stokes-Einstein (appliquée dans l'eau) :

$$D_e = A' \cdot e^{-E_{A,wc}/R.T} \quad 33$$

avec $A' = \frac{\theta \cdot \delta}{\tau^2} \cdot A$

et θ la porosité ; δ la constrictivité, τ la tortuosité, A (empirique) facteur pré-exponentiel (m^2/s) ; $E_{A,wc}$ l'énergie d'activation égale à 20 ± 1 kJ/mol dans les argiles à Opalines (Van Loon *et al.*, 2005), R la constante des gaz parfaits égale à 8,31451 J/mol/K ; T la température (K).

Sachant que le facteur A' est indépendant de la température, on peut extrapoler les coefficients de diffusion correspondant aux températures in situ à partir de ceux déterminés au laboratoire (30°C pour cette étude). Ainsi, nous avons appliqué l'équation 33 pour tenir compte de l'effet de la température sur les coefficient de diffusion, en utilisant l'énergie d'activation proposée par Van Loon *et al.*, (2005).

Les valeurs des coefficients de diffusion et des porosités appliquées dans les modèles sont résumées dans le tableau 12 :

Intervalle	Isotopes stables			Chlorure		
	Dp (//) m ² /s	Dp (⊥) m ² /s	θ	Dp (//) m ² /s	Dp (⊥) m ² /s	θ
508-530	1,3E-10	1,3E-10	9,5%	4,35E-11	4,35E-11	9,5%
530-544	5,5E-11	2,8E-11	10,0%	2,44E-11	1,22E-11	6,07%
544-568	8,0E-11	4,0E-11	16,5%	4,07E-11	2,03E-11	10,25%
568-625	8,5E-11	4,3E-11	17,5%	4,43E-11	2,21E-11	7,45%
625-643	1,2E-10	6,2E-11	15,6%	3,70E-11	1,85E-11	7,45%
643-704	6,5E-11	3,2E-11	14,5%	3,71E-11	1,86E-11	5,82%
704-766	1,9E-10	1,9E-10	5,0%	1,43E-10	1,43E-10	5,00%
766-851	7,0E-11	7,0E-11	8,3%	7,00E-11	7,00E-11	8,30%
851-877	6,8E-11	6,8E-11	7,0%	7,35E-11	7,35E-11	7,00%
877-932	6,5E-11	6,5E-11	4,0%	4,30E-11	4,30E-11	4,00%
932-988	2,1E-10	1,1E-10	13,0%	1,24E-10	6,20E-11	4,88%
988-1062	7,1E-11	3,5E-11	11,5%	9,66E-11	4,83E-11	7,00%
1062-1231	9,5E-11	4,7E-11	11,0%	7,91E-11	3,95E-11	2,83%
1231-1260	8,8E-11	4,4E-11	8,1%	2,93E-11	1,46E-11	2,37%

Tableau 12 : synthèse des coefficients de diffusion (corrigés de l'anisotropie et de la température) et porosités appliqués aux différents modèles.

Les mesures de coefficient de diffusion effectuées puis corrigées, ont été confrontées aux vitesses verticales d'écoulement dans le Callovo-oxfordien, estimées à partir des coefficients de perméabilités et des gradients hydrauliques mesurés pour en déduire des valeurs du nombre de Péclet. Par exemple pour le deutérium, il a été possible d'estimer des valeurs du nombre de Péclet comprises entre 0,8 et 1 pour l'ensemble de la couche du Callovo-Oxfordien (hypothèses : Dp = 4E-11 m²/s ; porosité de 16% ; vitesse verticale de 2,5E-13 m/s avec K = 5E-13 m/s et gradient hydraulique de 0,08 d'après Landrein *et al.*, soumis). Ces valeurs (nombre de Péclet ≤ 1) favorisent l'hypothèse d'un régime de dispersion dominé par la diffusion moléculaire.

Comme dans le cas de Tournemire, le gradient hydraulique utilisé pour le calcul du nombre de Péclet, ne tient pas compte de la présence d'une surcharge hydraulique (0,2 à 0,6 MPa) mesurée dans le Callovo-Oxfordien à Bure (Gonçalvès, 2002 ; Andra, 2005 ; Gueutin *et al.*, 2007).

III.3.3.2 Conditions initiales et aux limites

Dans les formations de Tournemire, les profils de traceurs chimiques et isotopiques montrent des profils en cloche, caractéristiques d'un échange diffusif et sans discontinuité évidente entre le semi-perméable et son encaissant carbonaté. Cet échange a donc été attribué à un mélange bipolaire par diffusion moléculaire entre un pôle diluant attribué à des eaux d'origine météoriques et un pôle plus riche en sels dissous et isotopes stables de l'eau attribué à de l'eau de mer conformément à l'histoire paléohydrogéologique et à l'absence d'autres indicateurs géochimiques.

Dans les formations traversées par le forage EST433, un flux des différents traceurs en provenance des couches inférieures est très probable. Cet apport n'est pas continu, actuellement, du Trias jusqu'à l'Oxfordien vu les faibles concentrations dans les horizons poreux du Dogger et, probablement, dans le Rhétien. Par ailleurs, des paléocirculations de signature météorique responsables du colmatage des calcaires du Jurassique moyen ont été mise en évidence à travers les différentes études pétrographiques réalisées dans la zone d'étude (Buschaert *et al.*, 2004 ; Andra, 2005). Ces infiltrations pourraient être intervenues à la fin du Crétacé (65 Ma), après le retrait de la mer de la craie (Andra, 2005). Plus récemment, Brigaud *et al.*, (2009), étudiant en partie des échantillons provenant du forage EST 433, ont déterminé trois phases principales de cimentations diagénétiques, responsables de la réduction de la porosité dans ces niveaux. Les deux premières phases de cimentations seraient établies à partir de mélanges d'eau de mer et d'eau météorique, cette dernière étant apportée latéralement à partir des affleurements durant le Crétacé inférieur. Le troisième ciment est attribué à un apport ascendant d'eau hydrothermale provenant, à travers les fractures, de l'aquifère triasique lors de l'épisode extensif du bassin durant l'Oligocène.

Ceci nous permet de supposer dans un premier scénario, qu'avant l'activation des aquifères Dogger et Oxfordien, les concentrations auraient été constantes le long de la colonne, équivalentes à celles de l'aquifère Trias pour les isotopes stables de l'eau et équilibrées vis-à-vis de la halite pour le chlorure. Dans le second scénario, nous fixerons comme condition initiale, les concentrations maximales mesurées dans le Lias. Avec ce scénario, on suppose que les concentrations dans le Lias, Dogger et Callovo-Oxfordien étaient constantes avant la création des horizons poreux du Dogger. Le choix de cette concentration initiale est aussi favorisé par la quasi-stabilisation des concentrations en chlorure dans le Lias. Dans le but d'estimer la période minimale durant laquelle la diffusion dans le Callovo-Oxfordien aurait été active, nous imposons dans le troisième scénario les concentrations maximales mesurées dans ce niveau comme condition initiale (tableau 13).

	Oxfordien-Dogger (508-704m)		Lias-Dogger (766-1260m)	
	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs V-SMOW)	Cl ⁻ (mg/l)	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs V-SMOW)	Chlorure
Scénario 1	-18	$2,0 \cdot 10^5$	-18	$2,0 \cdot 10^5$
Scénario 2	-24	$2,31 \cdot 10^4$	-24	$2,31 \cdot 10^4$
Scénario 3	-41,5	$1,27 \cdot 10^3$	-	-

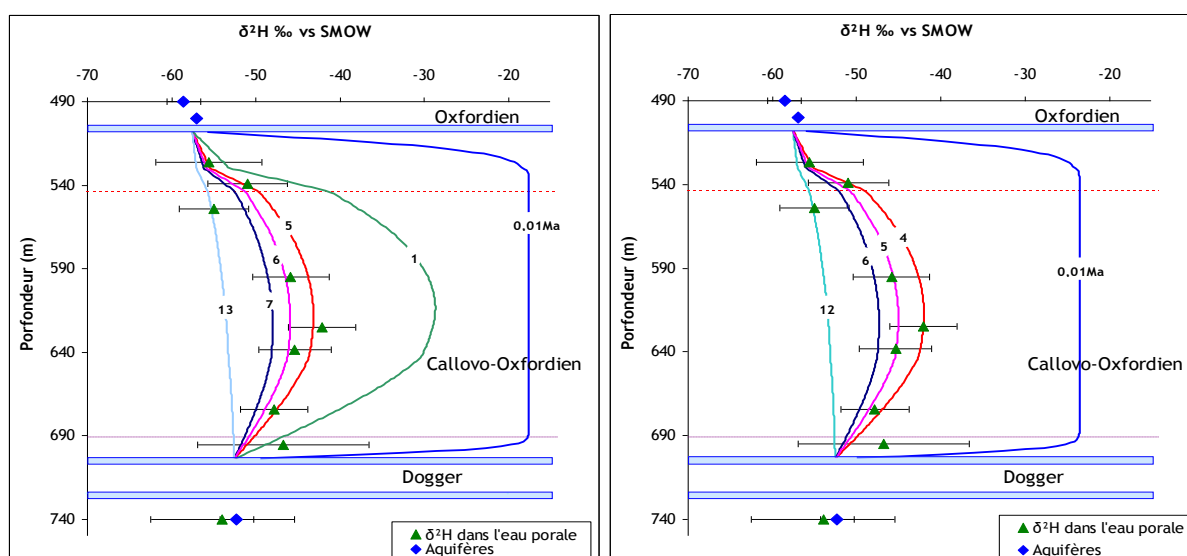
Tableau 13 : conditions initiales imposées dans les modèles

La diffusion sera considérée comme le seul processus de transport pris en compte dans les différentes modélisations qui suivront. Les conditions aux limites correspondront aux concentrations actuelles dans les aquifères pour l'Oxfordien, et le Dogger et les concentrations enregistrées à la base du Lias.

III.3.3.3 Modélisations du profil du deutérium

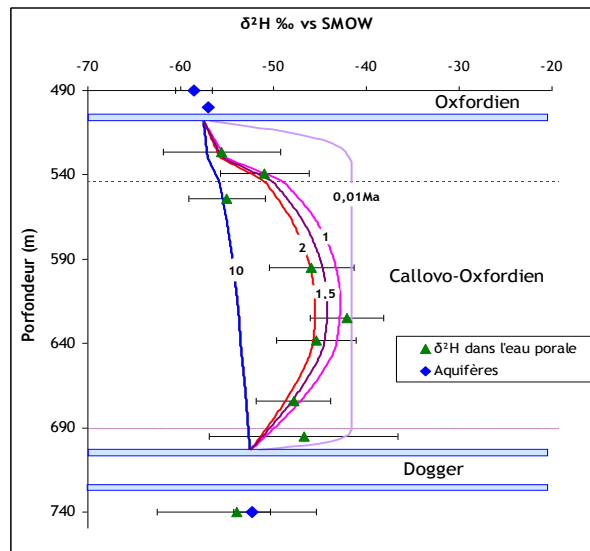
De l'Oxfordien au Dogger

Comme le montre la figure 56, quelle que soit la condition initiale, il est possible de bien représenter par modélisation les teneurs en deutérium dans l'eau porale. Passant de 6 ± 1 à 5 ± 1 Ma dans le cas des scénarios 1 et 2, respectivement ou bien à 2 Ma pour le scénario 3, ces modélisations indiquent que la diffusion est le mécanisme de transport dominant du deutérium dans le Callovo-Oxfordien.



(a)

(b)



(c)

Figure 56 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du deutérium dans le Callovo-Oxfordien recoupé par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1(a), dans le Lias - scénario 2 (b) et dans le Cox - scénario 3 (c).

Dogger - Lias

Les simulations de cette partie du profil montrent des temps de diffusion plus importants que ceux simulés dans le Callovo-Oxfordien (figure 57). Ceci est dû en partie à l'épaisseur plus importante de la couche simulée. Même si les simulations semblent moins précises que pour le Callovo-oxfordien, on peut estimer que l'ensemble des points s'aligne suivant un profil diffusif, surtout dans le cas du scénario 2.

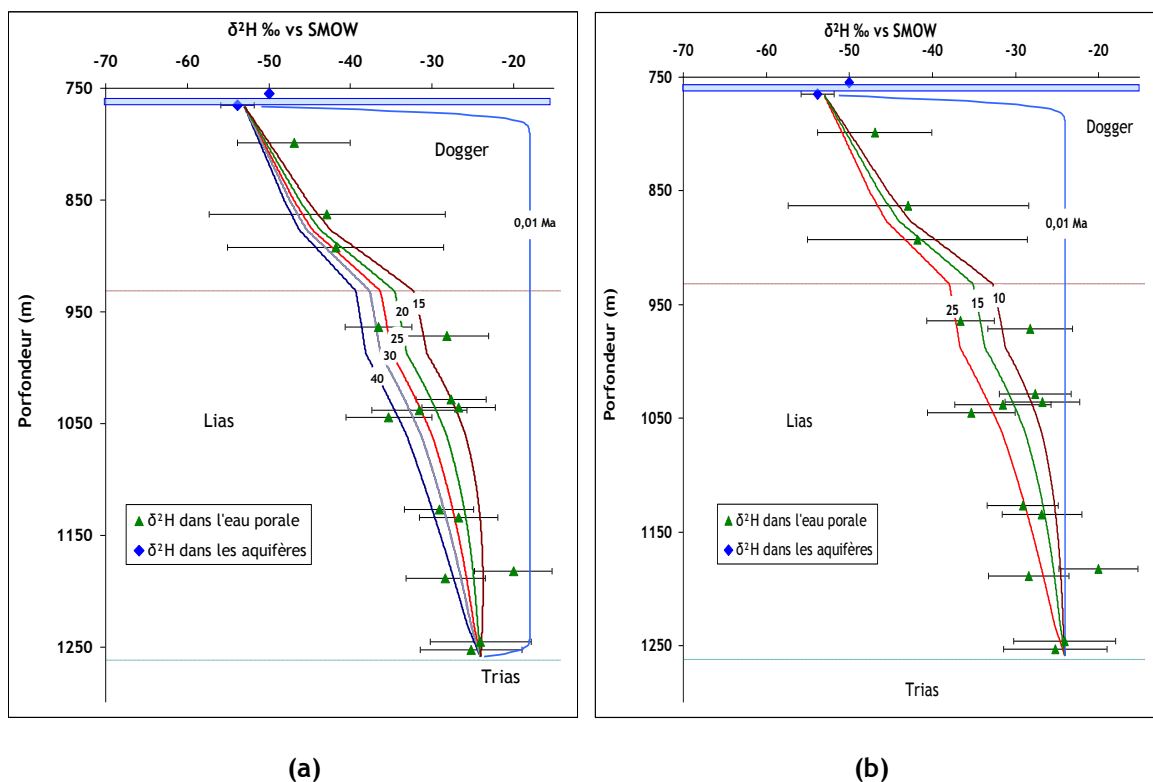


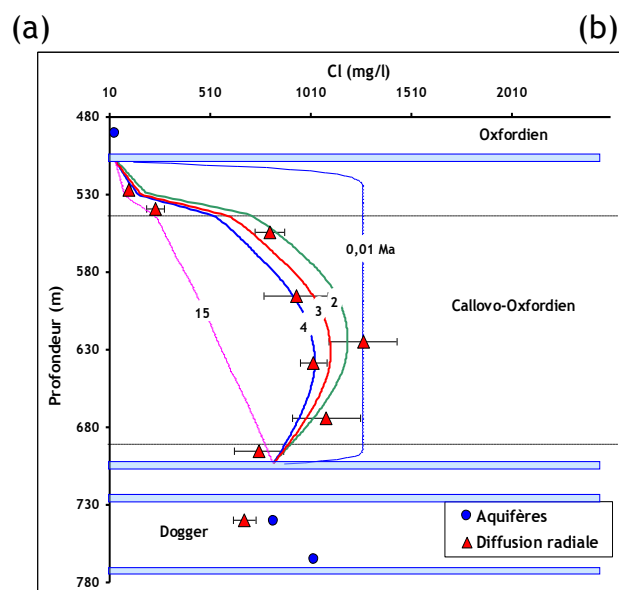
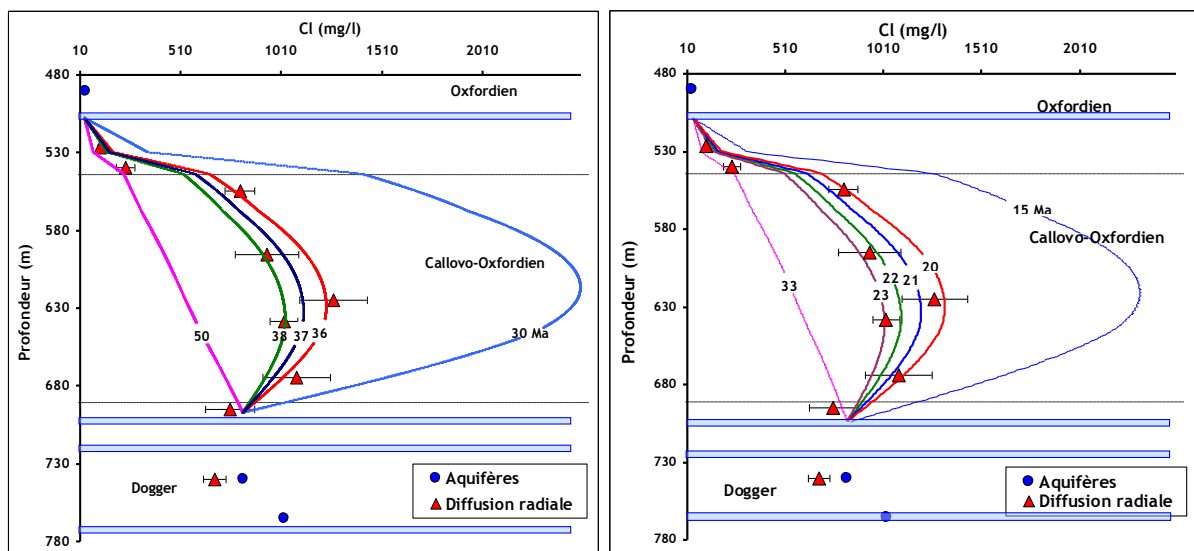
Figure 57 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du deutérium dans Le Dogger et Lias traversés par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1 (a) et dans le Lias - scénario2 (b)

Même en tenant compte de leur imprécision, les temps simulés pour la partie infra Dogger-aquifère sont plus importants que ceux simulés pour le Callovo-Oxfordien. Ceci est problématique, car les niveaux aquifères du Dogger ne peuvent pas avoir été actifs pendant au moins 15 Ma pour la partie inférieure, alors que pour cette même période, un équilibre aurait été établi dans le Callovo-Oxfordien. Ceci peut indiquer que: i) l'eau porale initiale du Callovo-Oxfordien était plus riche en isotopes lourds que celle de la partie Dogger-Lias ; ii) la diffusion dans le Callovo-Oxfordien a été discontinue et/ou à sens variable. En effet, la possibilité d'instaurer un équilibre ou même d'inverser le sens de la diffusion des isotopes stables (enrichissement dans les aquifère par rapport à l'eau porale), qui affecterait plus le Callovo-Oxfordien que le Dogger (non aquifère) ou le Lias est envisageable. Vu la différence importante des épaisseurs des deux couches, l'arrivée d'une seule ou d'une succession de perturbations « isotopiques » via les aquifères, affecterait d'avantage les profils dans le Callovo-Oxfordien que dans le Lias.

II.3.3.4 Modélisation du profil du chlorure

De l'Oxfordien au Dogger

On remarque dans la figure 58, qu'avec la diffusion comme unique processus de transfert, les profils simulés et expérimentaux sont globalement concordants pour des périodes différentes. Ceci est en accord avec les résultats des modélisations du profil du deutérium dans le Callovo-Oxfordien. Cependant, les temps d'échange simulés à partir du profil du chlorure sont plus importants que dans le cas du profil de deutérium. Ceci a été déjà constaté dans les argilites de Tournemire et pourrait être dû à la variation des concentrations du deutérium dans les aquifères ou à l'établissement d'un équilibre précédant une réactivation de la diffusion dans ces niveaux.



(c)

Figure 58 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du chlorure dans le Callovo-Oxfordien recoupé par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1 (a), dans le Lias - scénario 2 (b) et dans le Callovo-Oxfordien - scénario 3 (c).

Les simulations réalisées ci-dessus supposent, comme condition initiale, une concentration constante le long de la formation et un échange diffusif avec activation simultanée des deux aquifères encadrant. En posant l'hypothèse probable que l'Oxfordien soit devenu aquifère avant le Dogger, alors le changement des concentrations dans cet aquifère pourrait avoir déclenché en premier lieu un échange diffusif monodirectionnel. Pour représenter ce cas, nous avons réalisé deux modélisations avec des concentrations initiales variables entre l'Oxfordien et le Dogger :

- Une première simulation avec des concentrations dans l'Oxfordien équivalentes aux concentrations actuelles dans le Dogger (822 mg/l ; scénario 4), puis une deuxième simulation avec des concentrations dans l'Oxfordien égales aux concentrations actuelles dans ce niveau (35 mg/l ; scénario 5).
- Dans le Dogger les concentrations sont supposées égales à celles mesurées à sa base (15000 mg/l, pour les deux scénarios 4 et 5).
- Les conditions aux limites, pour les deux simulations, correspondent aux concentrations actuelles dans les aquifères.

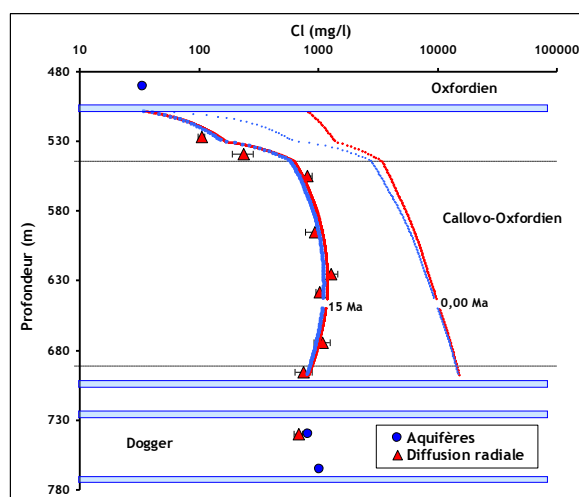


Figure 59 : modélisation du profil du chlorure, en imposant des conditions initiale variables et équilibrées entre l'Oxfordien et le Dogger. Les concentrations initiales dans l'Oxfordien sont équivalentes à celle du Dogger actuel (rouge - scénario 4) et à celles de l'Oxfordien actuel (bleu - scénario 5).

Pour obtenir de telles conditions initiales, il fallait imposer un équilibre des concentrations en chlorure entre l'Oxfordien et le Dogger avec les concentrations aux limites citées ci-dessus, avant

de changer les concentrations aux limites (concentrations actuelles dans les aquifères). Or comme on le voit dans figure 59, l'équilibre ne correspond pas à une ligne droite mais se présente sous les formes des profils signalés à $t=0$ Ma. Ceci est dû au niveau faiblement poreux de la base de l'Oxfordien. On remarque surtout que les périodes simulées (15 Ma) sont équivalentes pour les deux conditions initiales. Ce résultat montre l'effet secondaire des concentrations initiales en chlorure dans l'Oxfordien sur la forme actuelle du profil.

Dogger -Lias

Dans cette partie du profil, on remarque que même avec deux conditions initiales très différentes, les profils simulés et expérimentaux sont globalement concordants. Les simulations réalisées confirment le rôle joué par le Dogger, dont la partie inférieure ralentit beaucoup la diffusion du chlorure du Lias vers les niveaux supérieurs. En effet, même après 50 Ma de diffusion (scénario 1), le profil de chlorure dans le Lias reste quasiment linéaire, comme s'il était translaté vers des concentrations plus faibles. Evidemment, ceci est aussi favorisé par les faibles porosités et coefficients de diffusion de pores dans le Domérien et dans l'Aalénien/Sinemurien. Les modélisations de la figure 60, montrent que la diffusion pourrait être le mécanisme de transport dominant depuis le Sinémurien/Aalénien jusqu'au niveau aquifère du Dogger.

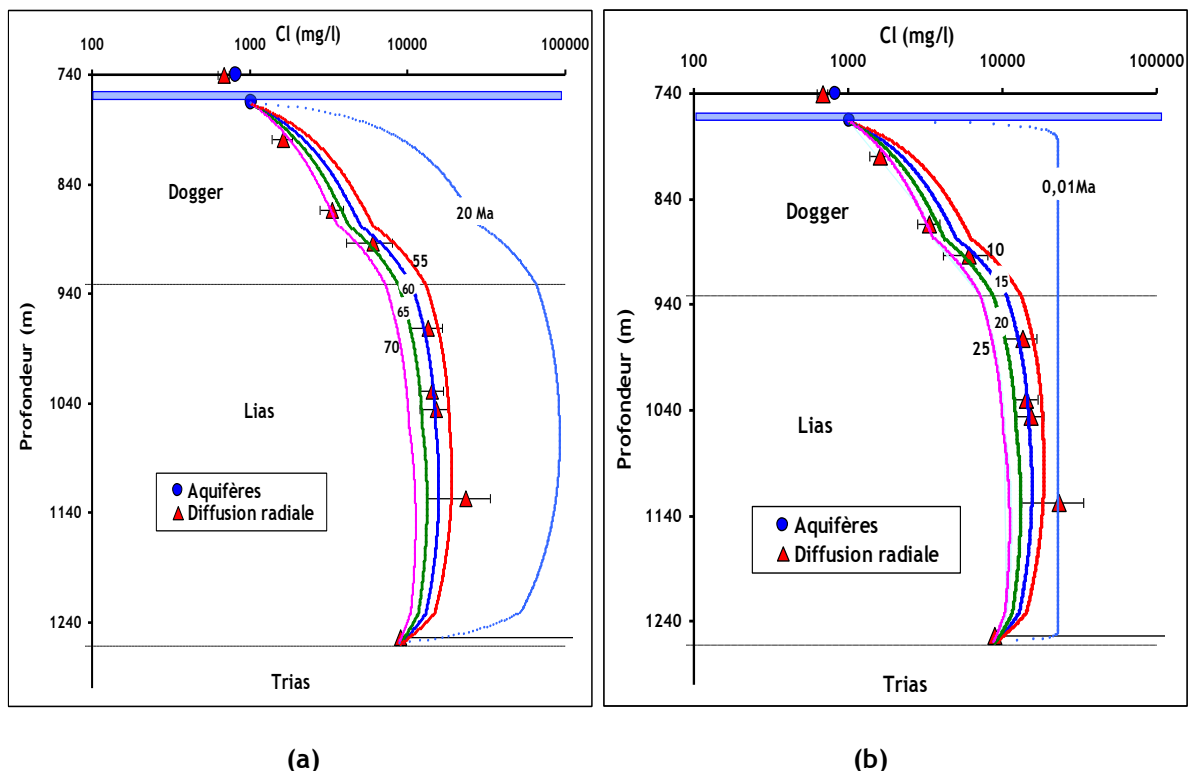


Figure 60 : comparaison des profils simulés et expérimentaux du chlorure dans le Dogger non aquifère et le Lias traversés par le forage EST433 avec comme condition initiale les concentrations maximales dans le Trias - scénario 1 (a) et dans le Lias - scénario 2 (b)

Contrairement à ceux obtenus suite aux simulations du profil de deutérium, les temps simulés à partir du profil du chlorure dans le cas du scénario 2, sont concordants de part et d'autre de l'aquifère du Dogger. De plus, dans le Dogger-Lias, ces temps sont en accord avec ceux des simulations du profil de deutérium (15 à 20 Ma). Ceci pourrait indiquer que l'activation de l'aquifère Dogger aurait débuté à partir du Miocène inférieur.

De ces modélisations des profils de chlorure et de deutérium, il apparaît que la concentration maximale enregistrée dans le Lias peut constituer une condition initiale fiable, comme la concentration maximale dans le Callovo-Oxfordien, à partir de laquelle l'échange diffusif du chlorure dans le Callovo-Oxfordien, le Dogger et le Lias, aurait débuté. Ceci nous permet de proposer que les horizons poreux du Dogger aient commencé à être actifs il y a environ 20 Ma, et donc à influencer sur les formes des profils de chlorure de part et d'autre.

III.5 Synthèse et conclusion

Cette partie de la thèse était dédiée à l'étude des échantillons de roches prélevés dans les formations mésozoïques de l'Est du Bassin de Paris. Ces échantillons ont été récupérés dans le cadre de TAPSS 2000, un programme multi-organisme monté autour d'un forage profond de 2000 m (EST433), réalisé par l'Andra dans la « zone de transition » en Meuse/Haute-Marne. Bénéficiant du retour d'expérience de l'étude des argilites de Tournemire, nous avons appliqué les mêmes méthodes sur les échantillons provenant du forage EST433, pour obtenir les profils de teneurs en isotopes stables de l'eau et en chlorure dans l'eau porale. Nous avons aussi estimé les coefficients de diffusion et des porosités totales et accessibles aux anions à partir de l'Oxfordien jusqu'au Sinémurien/Aalénien.

Se référant aux porosités totales (calculées à partir des teneurs en eau à 150°C), il a été possible de diviser les formations en trois zones : le Callovo-Oxfordien (15 à 18%), le Dogger (5 à 10 %) et le Lias (10 à 15%). Les porosités accessibles sont 2 à 3 fois inférieures dans les niveaux argileux (Callovo-Oxfordien, Lias), et équivalentes aux porosités totales dans les niveaux calcaires (Dogger). Les coefficients de diffusion de pore obtenus parallèlement à la stratigraphie, varient dans la colonne de $5 \cdot 10^{-11}$ à $2 \cdot 10^{-10}$ m²/s pour les isotopes stables de l'eau, alors que pour les anions ces coefficients sont de $2 \cdot 10^{-11}$ à $1 \cdot 10^{-10}$ m²/s. Du fait de l'anisotropie de la diffusion dans les couches argileuses, ces coefficients ont été divisés par un facteur 2 pour représenter le transfert dans le sens vertical à la stratigraphie. Ces coefficients ont été également corrigés pour tenir compte des variations de la température *in-situ*, différente de celle du laboratoire (30°C).

Les teneurs en isotopes stables des eaux porales se répartissent à proximité de la droite mondiale des eaux météoriques entre deux pôles : les eaux de l'aquifère Oxfordien (pauvres en isotopes lourds) et celles de l'aquifère du Trias (riches en isotopes lourds), indiquant ainsi le remplacement quasi-total des eaux marines piégées lors de la sédimentation par des eaux d'origine météorique. Les profils des isotopes stables montrent une distribution d'une forme en cloche dans le Callovo-oxfordien puis une augmentation continue dans le Dogger jusqu'au toit du Lias. La distribution des teneurs en deutérium dans le Callovo-Oxfordien et dans le Dogger montre le caractère transitoire de la diffusion de ce traceur dans ces niveaux, permettant d'obtenir des indications de temps par la modélisation de son profil.

Les concentrations en chlorure de l'eau porale ont été mesurées par lixiviation et par diffusion radiale. Suite au bilan des deux techniques, nous nous sommes rendu compte que les concentrations déterminées par lixiviation étaient surestimées, surtout au niveau du Callovo-Oxfordien. Ceci montre encore une fois les incertitudes que peut engendrer la lixiviation dans l'estimation de la salinité de l'eau porale dans les formations argileuses. Le profil de chlorure se présente sous une forme moins courbée que celle du profil de deutérium dans le Callovo-Oxfordien. Cette différence est attribuée aux concentrations en chlorure plus élevées dans le Dogger. En dessous des niveaux aquifères du Dogger, la forme du profil de chlorure est similaire à celle du profil de deutérium.

Grâce à la diffusion radiale, nous avons pu en outre estimer les concentrations en bromure de l'eau porale dans le Dogger et le Lias. Les rapports Cl^-/Br^- sont plus faibles que celui de l'eau de mer ; c'est également le cas de ceux des eaux du Trias aquifère. Cela suggère que la salinité de ces eaux pourrait résulter de la dilution plus ou moins importante d'une saumure primaire d'évaporite, ayant précipité de la halite, ce qui est cohérent avec la présence de sels gemmes dans le Keuper inférieur. Dans les horizons poreux du Dogger, le rapport Cl^-/Br^- change pour se rapprocher de celui de l'eau de mer, confirmant le rôle d'écran de ce niveau vis-à-vis des niveaux inférieurs. Les formes des profils et les rapports Cl^-/Br^- confirment la discontinuité des transferts entre les argilites du Callovo-Oxfordien et les formations du Dogger et Lias. De même, les faibles concentrations en chlorure dans la base de Rhétien, excluent un échange direct entre les eaux fortement salées du Keuper, et celles du Lias et des niveaux supérieurs. Ceci n'exclut pas la possibilité d'un échange continu des isotopes stables de l'eau, depuis le Trias jusqu'aux horizons poreux du Dogger.

En appliquant les paramètres de transport estimés, nous avons lancé une série de modélisations des profils de deutérium et de chlorure à l'aide des codes de transport HYTEC et FLOTRAN, dont les résultats sont résumés dans les points suivants :

- Les formes des différents profils sont dépendantes non seulement des paramètres de transport dans les formations argileuses mais aussi des paramètres de transport dans les niveaux calcaires faiblement poreux qui les encadrent.
- Comme déjà constaté à Tournemire, les temps simulés pour le chlorure dans le Callovo-Oxfordien, sont plus importants que ceux simulés à partir des isotopes stables, montrant que la diffusion de ces derniers aurait pu être ralentie ou bloquée.
- Dans le Lias, les périodes simulées pour le chlorure sont équivalentes à celles simulées pour le deutérium et aussi à celles simulées pour le chlorure dans le Callovo-oxfordien, indiquant que l'échange diffusif aurait pu débuter, à partir du Dogger, dès le Miocène inférieur (scénario 2).
- les paramètres de transport (porosités et coefficients de diffusion) estimés en laboratoire sont applicables à l'échelle de la formation.
- La diffusion serait le processus de transport dominant des isotopes stables de l'eau (depuis au moins 2 Ma) et du chlorure (au moins 20 Ma) dans le Callovo-Oxfordien et probablement aussi dans les formations situées au-dessous des horizons poreux du Dogger jusqu'à la base du Lias.

IV. Conclusion générale

Cette thèse fait partie d'un ensemble d'études et travaux réalisés par l'IRSN dans le but de comprendre comment et à quelle vitesse un radionucléide pourrait migrer au travers de formations argileuses jusque vers la biosphère. Notre contribution, pour aider à répondre à cette question, s'est basée sur l'étude des profils des traceurs naturels, considérés comme le résultat d'une expérience naturelle permettant de caractériser les paramètres de transport aux échelles de la formation argileuse et des temps géologiques. Ce type d'étude constitue un complément aux autres études réalisées en laboratoires souterrains ou de surface dont les résultats soulèvent la question de leur extrapolation à échelle réelle. Afin de mener à bien cette étude, nous avons allié durant ces trois années échantillonnages, expériences au laboratoire et modélisations. Nous avons bénéficié pour cela de la réalisation de forages profonds permettant d'accéder à plusieurs formations semi-perméables argileuses:

- i) Le Lias (Toarcien et Domérien) traversé par les forages PH4 et PH5 dans la Station Expérimentale IRSN de Tournemire (Sud Aveyron, France) ;
- ii) Le Callovo-Oxfordien et le Lias via le forage Andra EST433, dans le cadre du programme TAPSS 2000 visant à étudier les formations mésozoïques de l'Est du Bassin de Paris.

IV.1 Argilites de Tournemire

Le but de cette partie de l'étude était d'obtenir les profils des isotopes stables de l'eau, du chlorure et de l'hélium-4 dans l'eau porale, et ce sur toute la hauteur du semi-perméable argileux et une partie de son encaissant carbonaté, puis les modéliser en se basant sur la paléo-hydrogéologie de la région. Pour accomplir cette tâche, il était nécessaire de déterminer les concentrations de ces traceurs sur toute la formation argileuse et les paramètres de transport correspondants, à savoir les porosités accessibles aux traceurs et leurs coefficients de diffusion. Se basant sur les travaux réalisés précédemment sur ces matériaux, nous avons opté pour la diffusion radiale et l'échange diffusif en phase vapeur pour déterminer les teneurs en isotopes stables de l'eau et chlorure dans l'eau porale. En outre, nous avons effectué une caractérisation pétrophysique et minéralogique du matériau étudié. Pour réaliser toutes ces expériences, nous avons exploité des échantillons provenant de deux forages verticaux (PH4 et PH5). Ces deux forages ont traversé la formation toarcienne et domérienne de Tournemire et une partie de leur encaissant carbonaté. Ceci nous a permis de présenter pour la première fois des profils complets des différents traceurs, de l'aquifère aalénien jusqu'au toit de l'aquifère carixien.

Les résultats des différentes expériences réalisées montrent que les porosités totales et accessibles aux isotopes stables de l'eau sont concordantes, et en même temps supérieures aux porosités accessibles aux anions. Cette différence souligne l'existence d'un phénomène d'exclusion anionique au sein de la matrice argileuse. Cependant, le rapport de ces porosités varie le long de la colonne stratigraphie en fonction, en partie, de la minéralogie. D'un autre côté, les profils des coefficients

de diffusion de pore des isotopes stables et des anions confirment l'hétérogénéité des argilites de Tournemire, constatée aussi lors des analyses pétrophysiques.

Les teneurs en isotopes lourds de l'eau déterminées à partir des techniques d'équilibration sont systématiquement plus élevées que celles mesurées après extraction de l'eau porale par distillation sous vide à 50°C, et en même temps cohérentes avec les teneurs des eaux de fractures et des aquifères. Les deux profils (^{18}O et ^2H) présentent des formes de courbes en cloche avec un maximum dans le Toarcien moyen/ Toarcien inférieur. Dans ce même niveau se trouve le maximum des concentrations en chlorure dont le profil se présente plutôt sous la forme de deux segments. Le profil des teneurs en chlorure est similaire à celui obtenu par Patriarche (2001), y compris en ce qui concerne la dispersion des concentrations au niveau du Toarcien moyen/ Toarcien inférieur. Cette dispersion est attribuée au recoupement de la colonne sédimentaire par deux fractures ayant produit de l'eau, aux cotes NGF 380 et 391m dans le PH4, avec des teneurs en chlorure inférieures à celles des eaux porales. Les profils obtenus pour les isotopes stables de l'eau et le chlorure dans l'eau porale, montrent, par leur forme, le caractère transitoire du transport par rapport aux teneurs observées dans les aquifères. Contrairement aux isotopes stables de l'eau et au chlorure, le profil de l'hélium ne présente pas de tendance uniforme, ce qui nous a conduit à suspecter l'intervention d'artéfacts de prélèvement ou analytiques.

Dans le but de caractériser le transport au sein de toute la formation argileuse, nous nous sommes basés sur la comparaison des profils des traceurs naturels mesurés avec ceux simulés par les codes HYTEC et FLOTRAN, en se basant sur les paramètres de transports déjà estimés, suivant des scénarios imposés. La comparaison des profils simulés et expérimentaux des isotopes stables de l'eau et du chlorure, a montré que : 1) Les coefficients de diffusion déterminés à l'échelle des échantillons sont applicables à l'ensemble de la formation dans le cas d'un échange diffusif uniquement ; 2) L'échange diffusif des isotopes stables de l'eau entre aquitard et aquifères encadrant pourrait avoir été ralenti ou arrêté pendant une partie de la période d'émersion du massif ; 3) L'asymétrie des profils est attribuée à l'hétérogénéité de la formation qui se traduit principalement par des coefficients de diffusion et porosités plus faibles dans la base du Toarcien et au toit du Domérien 4) Il est difficile, voire impossible, de détecter sur les profils actuels un effet des faibles teneurs en isotopes lourds de l'eau météorique infiltrée au cours des périodes glaciaires.

Concernant l'hélium, les modélisations avaient plus pour but de comprendre la forme du profil obtenu, qu'un intérêt paléohydrogéologique. En effet les modélisations convergent vers l'existence d'un régime permanent entre la production de l'hélium et sa diffusion vers les aquifères, ce qui exclurait certaines analyses, supposées comme le résultat d'artéfacts de prélèvement ou analytiques. Le profil de l'hélium devient difficilement exploitable du point de vue paléohydrogéologique dans les argilites de Tournemire eu égard au temps très court nécessaire pour

l'obtention du régime permanent par rapport à l'âge de la formation. De plus, si on tient compte des incertitudes relatives au calcul de ses concentrations, l'utilisation de l'hélium est remise en question dans son utilisation comme traceur naturel de transfert sur des périodes géologiques comparables à celles mises en jeu à Tournemire depuis le dépôt.

IV.2 Formations mésozoïques de la zone de transposition

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'étude des profils des isotopes stables de l'eau et du chlorure dans les formations mésozoïques de l'Est du Bassin de Paris, traversées par le forage EST433. Pour ce faire, nous avons suivi les mêmes protocoles et méthodes que ceux appliqués sur les argilites de Tournemire. Ainsi, nous avons obtenu des profils d'isotopes stables et de chlorure s'étalant de la base de l'Oxfordien au mur du Lias. En parallèle de ces mesures, nous avons estimé les paramètres de transport correspondant à chaque traceur.

La distribution des différents traceurs montre le caractère transitoire de l'échange entre les eaux porales et celles des différents aquifères. Dans le Callovo-oxfordien, les profils des isotopes stables de l'eau sont globalement similaires à ceux déjà connus dans la formation, alors que les concentrations du chlorure mesurées rentrent dans la large gamme des concentrations mesurées dans ces niveaux. Dans la base du Lias, les faibles concentrations en chlorure indique la présence, actuelle ou passée, d'une source de dilution « latérale » dans Rhétien, même si aucun aquifère n'a été traversé par le forage du Dogger au Buntsandstein.

Toutes les eaux porales dans les formations situées au dessous des horizons poreux du Dogger (Bathonien), sont caractérisées par un enrichissement en bromure, normalisé au chlorure, par rapport à l'eau de mer, comme les eaux de l'aquifère triasique. Ceci indique que la salinité dans ces niveaux pourrait tirer son origine d'une saumure marine primaire telle que celle ayant conduit au dépôt des évaporites chlorurées du Keuper inférieur (*e.g.* sel gemme). La présence de ces évaporites entre l'aquifère triasique et le Lias, exclut tout transfert direct de saumure, et donc de chlorure, entre ces deux niveaux. Dans les horizons poreux et perméables du Dogger (Bathonien), les eaux présentent des rapports Cl/Br pondéraux supérieurs au rapport marin. Cette différence peut s'expliquer soit par un enrichissement en chlorure et/ou par un appauvrissement en bromure soit par un apport latéral d'eau ayant de telles caractéristiques, comme par exemple des eaux ayant lessivé de la halite et remonté à la faveur de faille au niveau du fossé de Gondrecourt (hypothèse avancée par Rebeix, soumis). Une hypothèse alternative pourrait impliquer le transfert diffusif d'eau appauvrie en bromure depuis le Callovo-Oxfordien, s'il est avéré que ses eaux porales sont effectivement appauvries en bromure.

Les modélisations effectuées sur la base des paramètres de transport estimés, confirment le rôle prépondérant du Dogger, aquifère et non, dans la distribution des différents traceurs dans la colonne. En effet, le Dogger dans sa partie inférieure a tendance à ralentir le transfert ascendant des solutés du Lias, alors que sa partie supérieure il conditionne leur transfert dans le Callovo-Oxfordien. Ainsi, les formes des profils de traceurs naturels dans les formations argileuses dépendent, en plus des paramètres de transports les caractérisant, de ceux correspondant aux niveaux carbonatés qui les encadrent. Les temps de transfert diffusif simulés au moyen du profil de deutérium au niveau du Callovo-Oxfordien sont, comme ceci l'a été constaté pour les argilites de Tournemire, plus faibles que ceux simulés à l'aide du profil de chlorure. Ceci reflète encore une fois les limites de l'utilisation des isotopes stables de l'eau par rapport au chlorure. Ces limites sont liées principalement aux incertitudes relatives à l'évolution des teneurs en isotopes stables dans les eaux des aquifères, et aux conditions initiales à partir desquelles l'échange diffusif aurait commencé et/ou recommencé. Cependant, en se basant sur les simulations réalisées dans le Lias, nous avons pu proposer pour le Callovo-Oxfordien une période d'échange du chlorure plus importante que celles déjà proposées pour le site de Bure. Au-delà des divergences des résultats des simulations sur les profils de chlorure et de deutérium, il apparaît que la diffusion est le processus de transport responsable des formes actuelles de ces profils dans le Callovo-Oxfordien et même dans le Lias.

IV.3 L'apport de cette étude par rapport aux précédentes

Durant cette thèse nous avons étudié deux sites, mais trois systèmes très peu perméables (argilites toarciennes et domérienne de Tournemire, argilites du Callovo-Oxfordien et formations du Lias et du Dogger de l'Est du bassin parisien). Dans ces trois différents systèmes, les formes des profils montrent, à l'exception de l'hélium, un état transitoire du transfert entre les eaux porales des aquitards et celles des aquifères. Ce caractère transitoire nous a permis de combiner l'étude des processus de transport à la paléohydrogéologie des formations étudiées.

Dans les argilites de Tournemire, la comparaison du profil actuel du chlorure avec celui simulé, nous a amené à des périodes proches d'émersion du bassin des Causses (90 à 65 Ma). L'absence d'indicateur d'intrusion d'eau salée dans le massif depuis son émersion, conforte les résultats des simulations et des paramètres de transport imposés. Ceci confirme aussi le chlorure comme le traceur par excellence de l'étude des transferts, même dans les formations datant du Toarcien comme celles de Tournemire. Du fait des incertitudes et inconnues concernant l'évolution paléohydrogéologique du massif, le deutérium a été utilisé comme le traceur des périodes plus récentes. Durant cette étude, nous avons montré qu'il était impossible de tenir compte des périodes glaciaires dans la simulation des profils des isotopes stables de l'eau. Ceci est en contradiction avec les résultats des études précédentes (Patriarche, 2002 ; Mazurek *et al.*, 2009), dans lesquelles les profils des teneurs en isotopes stables de l'eau étaient décalés par rapport aux

profils réels. Même si l'hélium apparaissait comme le traceur idéal vu sa non-réactivité et sa production continue dans la formation, une série d'incertitudes analytiques et paléohydrogéologiques a limité son interprétation. Cependant en se basant sur les modélisations testées et en comparant avec les autres traceurs, il est difficile de ne pas admettre un régime permanent entre sa production in situ et sa perte par diffusion, vers les aquifères. Dans les formations de Tournemire où plusieurs fractures sont identifiées, seule la fracture traversant la base du Toarcien semble avoir un effet sur le profil du chlorure. Néanmoins, cet effet reste limité vu les valeurs des paramètres de transport particulièrement faibles dans cette zone. Hormis cette lacune locale, aucun effet pouvant être attribué à des fractures n'a été constaté sur les profils obtenus, montrant probablement que les eaux des fractures sont à l'équilibre avec les eaux porales des argilites.

Dans les formations traversées par le forage EST433, la présence des horizons poreux dans le Dogger et les signatures géochimiques différentes de part et d'autre de ces niveaux nous a obligé à étudier séparément les formations du Callovo-Oxfordien et celles du Lias. Ces formations se sont déposées dans un milieu marin, comme pour les argilites de Tournemire, mais contrairement à ces dernières, les concentrations en chlorure dans le Callovo-Oxfordien auraient été très probablement déjà lessivées sans le flux de sels ascendant. Rappelons que les argilites du Callovo-Oxfordien sont parmi les formations argileuses étudiées les plus homogènes et les moins fissurées mais aussi celles dont l'histoire des transferts est la moins connue. Au travers de cette thèse, en combinant les profils de part et d'autre des horizons poreux du Dogger, nous avons pu remonter à des périodes de transferts diffusifs importantes pour cette formation (≥ 15 Ma). Cette période correspondrait à un âge minimum de l'activation de l'aquifère du Dogger. A la base du Lias, le profil de chlorure indique la présence d'une source proche et importante de dilution des eaux porales, alors qu'aucun aquifère n'a été détecté entre le Dogger et le Trias inférieur. Si cette dilution n'est pas antérieure à la diminution de la porosité dans ces niveaux ou dans le Rhétien, elle serait le résultat d'une interaction latérale avec un l'aquifère Rhétien. Les faibles concentrations en chlorure dans ces niveaux montrent aussi que la salinité (chlorure) des eaux porales du Dogger n'est pas dépendante de l'apport du Keuper inférieur mais du Lias, en plus de l'apport des eaux diluées venues des affleurements. L'évolution du profil de chlorure dans le Callovo-Oxfordien est ainsi principalement dépendante de cette combinaison d'apport de sels et de dilution par les eaux météoriques dans les horizons poreux du Dogger.

Pour conclure, nous avons montré à travers cette étude, que l'étude des profils de traceurs naturels et des paramètres de transport associés constitue un outil bien adapté à l'étude des transferts dans les formations de Tournemire ou de l'Est du Bassin de Paris. Ceci confirme encore l'utilité de ce type d'étude, déjà montrée par le projet CLAYTRAC (Mazurek et al., 2009) qui regroupe des informations acquises sur 7 sites d'étude de formations argileuses. Parmi les traceurs utilisés, le chlorure se distingue comme le traceur le plus productif en termes d'information sur le transfert et son histoire dans les formations argileuses. A un degré moindre, les isotopes stables de l'eau et

surtout le deutérium constitue aussi une source d'information sur le transfert, mais dont les incertitudes semblent proportionnelles à l'âge de la formation étudiée. En effet, l'évolution des teneurs en isotopes stables de l'eau dans les aquifères et dans la formation limite l'étude de ces profils aux périodes les plus récentes de l'âge de la formation. L'hélium reste un indicateur de transport sur des périodes très récentes dans les formations argileuses. Cependant, les incertitudes analytiques et celles attachées à l'acquisition des paramètres de transport ne rendent pas ce traceur très adapté à l'étude des paléotransferts dans les formations très indurées comme celles de Tournemire.

IV.4 Perspectives

Nous résumons dans les points ci-dessous les perspectives mises en avant et suggérées par les résultats de cette thèse :

- Dans cette étude, l'histoire des transferts dans les formations argileuses et leur encaissant a toujours été basée sur les paramètres de transport acquis sur la roche dans son état actuel. Cependant ces paramètres ont sûrement évolué en fonction des cycles de dépôt (compaction) et d'érosion. Il semble ainsi nécessaire d'associer l'étude des transferts à celle de l'évolution mécanique de la roche.
- La diffusion radiale utilisée dans cette étude a permis d'estimer les coefficients de diffusion parallèlement à la stratification. Le facteur d'hétérogénéité appliqué, pour estimer les coefficients perpendiculairement à la stratification, nécessite d'être mieux contraint dans les niveaux moins étudiés tel que le Toarcien inférieur et le Domérien à Tournemire ou bien pour les calcaires du Dogger et les formations du Lias dans l'Est du Bassin de Paris.
- L'étude paléohydrogéologique, et à travers elle l'amélioration des connaissances des conditions initiales et aux limites, reste à approfondir dans les deux sites.
- Dans les formations traversées par le forage EST433, les eaux des horizons poreux du Dogger semblent évoluer vers les concentrations proches de celles de l'Oxfordien. Cette évolution est le résultat de l'apport vertical en sels à partir du Lias et de l'apport latéral en eaux diluées venues des affleurements. Il semble intéressant d'intégrer les données acquises sur l'ensemble des formations étudiées dans cette thèse et dans les autres études qui concernent le même site, dans un modèle en deux dimensions pour tirer profit du caractère transitoire, de l'évolution des profils de traceurs et des concentrations des eaux porales du Dogger.
- Il serait aussi intéressant d'intégrer les données acquises dans cette thèse dans un modèle 3-D du transfert dans le Bassin de Paris ou dans la zone du futur site de stockage des déchets HA-MAVL.

Bibliographie

- Altinier, M.V., 2006. Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire: inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques. Thèse, Université Paris-Sud 11, Orsay, France.
- Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of argillaceous-rocks pore water: an intercomparison study on the Tournemire argillite (France). *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 209-218.
- Ambert, P., 1994. L'évolution du Languedoc Central depuis le Néogène (Grands Causses méridionaux, piémonts languedocien), Document n° 232 du BRGM, Orléans, 210 p. + 3 cartes géomorphologiques en couleurs h.t.
- Ambert, M., Ambert, P. 1995. Karstification des plateaux et encaissement des vallées au cours du Néogène et du Quaternaire dans les Grands Causses méridionaux (Larzac, Blandas). *Géologie de la France* 4, 37-50.
- Andra 2005. Dossier 2005. Référentiel du Site Meuse/Haute Marne - Tome 1: Le site de Meuse/Haute Marne - Histoire géologique et état actuel. Andra report C.RP.ADS.04.0022/A, Andra, Châtenay-Malabry, France.
- Andra 2009. Synthèse du programme de reconnaissance de la zone de transposition 2007-2008. Document Andra D.RP.ALS.08.1356, 128p.
- Barescut, J.-C. and Michelot, J.-L., 1997. Constraints on transport in the Tournemire clay site. *Journal of Contaminant Hydrology* 26, 71-79.
- Beaucaire, C., Michelot, J. L., Savoye, S., and Cabrera, J., 2008. Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry* 23, 2182-2197.
- Bertrand L., Lavignerie R, Cabrera J., Matray J.M., Savoye S. Enachescu C., 2002. Instrument for measuring pore pressure and permeability in low permeability clay. ANDRA international meeting on Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Reims.

- Boisson, J.-Y., Cabrera, J., Bertrand, L., et Heitz J.F., 1998. Mesures de très faibles perméabilités in situ et en laboratoire, sur les argilites de Tournemire (Aveyron)- Méthodologies comparées et effet d'échelle. *Bulletins de la Société Géologique de France* 169 (4), 1- 4.
- Boisson, J.-Y., Bertrand, L., Heitz, J.-F., Moreau-Le Golvan, Y., 2001. In Situ and Laboratory Investigations at Different Scales of Space and Time, Tournemire Tunnel, Southern France. *Hydrogeol. J.* 9, 108-123.
- Bonin, B., 1998. Deep geological disposal in argillaceous formations: studies at the Tournemire test site. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 315-330.
- Bruxelle, L., 2001. Dépôts et altérites des plateaux du Larzac central : causses de l'Hospitalet et de Campestre (Aveyron, Gard, Hérault). Evolution morphogénique, conséquences géologiques et implications pour l'aménagement. Thèse, Université de Provence.
- Bruxelle L., Simon-Coinçon R., J.-L. Guendon, Ambert P., 2007. Formes et formations superficielles de la partie ouest du Causse de Sauveterre. *Karstologia* n°49, 1-14.
- Charpentier, D., Tessier, D., Cathelineau, M., 2003. Shale microstructure evolution due to tunnel excavation after 100 years and impact of tectonic paleo-fracturing. Case of Tournemire. France. *Eng. Geol.* 70, 55-69.
- Constantin, J., Peyaud, J.B., Vergély, P., Pagel, M. and Cabrera, J., 2004. Evolution of the structural fault permeability in argillaceous rocks in a polyphased tectonic context. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 29: 25-41.
- De Hoog, F.R., Knight, J.H., Stokes, A.N., 1982. An improved method for numerical inversion of Laplace transform. *SIAM J. Sci. Statist. Comput.* 3, 357-366.
- Desaulniers, D., Cherry, J., Fritz, P., 1981. Origin, age and movement of pore-water in argillaceous quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario. *J. Hydrol.* 50, 231-257.
- Descostes, M., V. Blin, et al., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl.Geochem.* 23, 655-677.
- Gauss, K. F. (1823) *Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxia*

- Giannesini, S., 2006. Géochimie isotopique couplée des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute Marne. PhD thesis, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, France.
- Gimmi, T., Waber, H. N., Gautschi, A., Rübél, A., 2007. Stable water isotopes in pore water of Jurassic argillaceous rocks as tracers for solute transport over large spatial and temporal scales. *Water Resour. Res.*, 43, W04410, doi:10.1029/2005WR004774.
- Gonçalvès J., 2002. Modélisation 3D de l'évolution géologique du Bassin de Paris : implications diagénétiques et hydrogéologiques. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Guillocheau, F., C. Robin, et al., 2000. Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodinam. Acta* 13, 189-245.
- Haq, B. U., 2007. The geological time table. 6th edition. Elsevier Science & Technology
- Hendry, M. J., Wassenaar, L. I., 1999. Implications of the distribution of δD in pore waters for groundwater flow and the timing of geologic events in a thick aquitard system. *Water Resour. Res.* 35, 1751- 1760.
- Horseman, S. T., Higgo, J. J. W., Alexander, J., Harrington, J. F., 1996. Water, gas and solute movement through argillaceous media. Report C.C.-96/1 N.E.A.
- Huneau, F. (2000). Fonctionnement hydrogéologique et archive paléoclimatique d'un aquifère profond méditerranéen. Thèse, Université d'Avignon.
- Kloppmann., W., Matray, J.-M., Aranyossy, J.F., 2001. Contamination of deep formation waters by drilling fluids: correction of the chemical and isotopic composition and evaluation errors. *Appl. Geochem.* 16, 1083-1096.
- Landrein, P., Vigneron, G., Delay, J., Lebon, P., Pagel, M., (soumis). Evaluation des transferts et de la température dans un système sédimentaire multi-couches mésozoïque du bassin de Paris : les apports des forages Andra de la plate-forme de Montiers-sur-Saulx (Meuse).
- Lavastre, V., 2002. Evènements sédimentaires, diagénétiques et post-diagénétiques dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien (Bassin de Paris, France) : enregistrement isotopique des minéraux et de l'eau porale. Thèse, Université Paris-7.

- Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., and Evrard, M., 2005. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4949-4961.
- Lis, G., Wassenaar, L. I., Hendry, M. J., 2008. High-precision laser spectroscopy D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples. *Anal. Chem.* 80, 287-293
- Matray J.M., 1988. Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux de réservoirs pétroliers du Trias et du Dogger dans le Bassin de Paris. Thèse, Université Paris-Sud, Orsay.
- Matray, J. M., Lambert, M., Fontes, J. C., 1994. Stable isotope conservation and origin of saline waters from the Middle Jurassic aquifer of the Paris Basin, France. *Appl. Geochem.* 9, 297 - 309.
- Matray, J.-M., Savoye, S., Cabrera, J., 2007. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Engineering Geology* 90, 1-16.
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T. & Waber, H.N., 2009. CLAYTRAC project; Natural tracer profiles across argillaceous formations - review and synthesis. *Nuclear Energy Agency (OECD/NEA) report*, Paris, France.
- Megnien C., 1980. Etapes de l'évolution du Bassin de Paris et conclusions. In : C. MEGNIEN (ed.), Synthèse géologique du Bassin de Paris. Stratigraphie et Paléogéographie, Mémoires BRGM, 101: 466p.
- Moreau-Le Golvan, Y., Michelot, J.-L., Boisson, J.-Y., 1997. Stable isotope contents of pore-water in a claystone formation (Tournemire, France): assessment of the extraction technique and preliminary results. *Applied Geochemistry* 12, 739-745.
- Moreau-Le Golvan, Y. 1997. Traçages isotopiques naturel des transferts hydriques dans un milieu argileux de très faible porosité : les argilites de Tournemire (France). Thèse, Université de Paris-Sud 11.
- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France), *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108.

- Onsager, L., 1931. Reciprocal relations in irreversible processes. I *Physical Review*, 37, 405-426.
- Onsager, L., 1931. Reciprocal relations in irreversible processes. II *Physical Review*, 38, 2265-2279
- Patriarche, D., 2001. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Thèse, Ecole des Mines de Paris.
- Patriarche, D., Michelot, J-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004A. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argilites : 1. Chloride as a natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.*, 40, W01516, doi : 10.1029/2003WR002600
- Patriarche, D., Michelot, J-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004b. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argilites : 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.*, 40, W01517, doi : 10.1029/2003 WR0022700
- Pearson, F. J. 1999. What is the porosity of a mudrock ? In: Aplin, A. C., Fleet, A. J. & Macquaker, J. H. S. (eds.) *Muds and mudstones: Physical and fluid flow properties*. Geol. Soc. London Spec. Publ. 158, 9 - 21.
- Peyaud, J.-B., Pagel, M., Cabrera, J. and Pitsch, H., 2006. Mineralogical, chemical and isotopic perturbations induced in shale by fluid circulation in a fault at the Tournemire experimental site (Aveyron, France). *Journal of Geochemical Exploration*, 90, 9-23.
- Peyaud, J.-B., Barbarand, J., Carter, A., and Pagel, M., 2005. Mid-Cretaceous uplift and erosion on the northern margin of the Ligurian Tethys deduced from thermal history reconstruction, *Int. J. Earth Sci.* 94, pp. 462-47
- Peybernès, B., Ciszak, R., Fondécave-Wallez, M.-J., Combes, P.-J., Camus, H., and Séranne, M., 2003. Présence de Paléocène marin dans les Grands Causses (France) Identification of Palaeocene marine sediments in the Grands Causses (France). *Comptes Rendus Geosciences* 335, 681-689.
- Remenda, V. H., van der Kamp, G., Cherry, J. A., 1996. Use of vertical profiles of d18O to constrain estimates of hydraulic conductivity in a thick, unfractured aquitard. *Water Resour. Res.* 32, 2979- 2987.
- Rübel, A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F. J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in formations of very low permeability: profiles of stable isotope and dissolved gas contents of pore-water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1311-1321.

- Sacchi, E., Michelot, J.-L., Pitsch, H., Lalieux, Ph., Aranyosy, J. F., 2001. Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods, processes and current understanding. *Hydrogeology Journal*, 9, 17-33.
- Savoie, S., 2005. Revue critique sur l'utilisation des traceurs naturels dans les formations argileuses. Rapport Technique DEI/SARG/2005-066.
- Savoie S., Michelot J.-L., Wittebroodt, C., Altinier, M.V, 2006. Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol* 86, 87-104.
- Savoie, S., Michelot, J.-L., Bensenouci, F., Matray, J.-M. & Cabrera J., 2008. Transfers through argillaceous rocks over large space and time scales: Insights given by water stable isotopes. *Physics and Chemistry of the Earth* 33, S67-S74.
- Simon-Coinçon, R. et J.-M. Schmitt (1999). Evolution géologique et histoire paléoenvironnementale du bassin des Grands Causses - La place du site de Tournemire. Rapport technique LHM/RD/99/52, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Soler J.M. (1999) Coupled Transport Phenomena in the Opalinus Clay: Implications for Radionuclide Transport NAGRA Technical Report 99-09
- Van der Kamp, G., Van Stempvoort, D.R., Wassenaar, L.I., 1996. The radial diffusion method-1. Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry, and effective porosities for groundwater in aquitards. *Water Resour. Res.* 32, 1815-1822.
- Van der Lee, Y, de Windt, L., Lagneau, V., Goblet P., 2002. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. *Comput. Meth. Wat. Res.* 1, 599-606.
- Van der Lee, Y, de Windt, L., Lagneau, V., Goblet P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci.*, 29, 265-275.
- Wäber, H.N., Gimmi, T., Mazurek, M., Vinsot, A., Gautschi, A., 2005. Chloride and stable water isotopes in pore water of the Callovo-oxfordian shales and surrounding formations at the Bure site, France. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France), 169-170.

Annexes

Annexe A : Analyses pétrophysiques

A.1 : Protocole suivi pour les mesures des paramètres pétrophysiques des échantillons de roches étudiées

1. Détermination de la masse de l'échantillon initiale (humide)

Peser l'échantillon humide (m_{humide}).

2. Saturation dans le Kerdane

Plonger l'échantillon dans le Kerdane, environ une heure pour remplir les pores désaturés de l'échantillon. L'eau présente dans l'échantillon étant non miscible avec le pétrole, elle n'aura que très peu tendance à s'échapper.

3. Elimination de l'excès de Kerdane

Avec un mouchoir en papier, selon la technique décrite par Monnier (1973), éliminer la couche de Kerdane en excès à la surface de l'échantillon. La couleur de la carotte doit passer de brillant à mat.

4. Mesure du volume totale

Afin de corriger la masse volumique du pétrole par la température de l'expérience, déterminer la relation liant ces deux paramètres. Une fois le système YDK 01 mis en place sur la balance, et l'échantillon saturé de liquide d'immersion, mesurer la masse du solide saturé (m_{SSA}), en le plaçant sur le plateau supérieur de la balancelle. Ensuite déposer le solide dans le bêcher rempli de liquide, la nouvelle masse, ainsi déterminée correspond alors à la masse de solide saturé dans le liquide (m_{SSL}).

$$V_{\text{tot}} = \frac{m_{\text{SSA}}}{\frac{m_{\text{SSA}} \times (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{air}})}{(m_{\text{SSA}} - m_{\text{SSL}}) \times P_{\text{hcor}}} + \rho_{\text{air}}}$$

avec m_{SSA} = Masse du solide saturé dans l'air (g)

m

m_{SSL} = Masse du solide saturé dans le liquide (g)

V_{tot} = Volume total du solide (cm^3)

ρ_{liq} = Masse volumique du liquide (dans notre cas le Kerdane) (g/cm^3)

ρ_{air} = Masse volumique de l'air ($0.0012 \text{ g}/\text{cm}^3$)

P_{hcor} = Poussée hydrostatique corrigée (0.99983)

5. Pesée de la masse sèche de l'échantillon après étuvage

Placer l'échantillon dans une étuve à 105 ou à 150 °C et déterminer, une fois la masse de l'échantillon constante, la masse sèche par pesée ($m_{\text{sèche}}$).

6. Calculs

La teneur en eau :

$$W = (m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}) / m_{\text{sèche}}$$

Le volume d'eau (V_w)

$$V_w = (m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}) / \rho_w$$

Avec ρ_w masse volumique de l'eau

Le volume de solide (V_s)

$$V_s = m_{\text{sèche}} / \rho_s$$

Avec ρ_s la masse volumique des grains

Le volume d'air (V_a)

$$V_a = [V_{\text{total}} - (V_w + V_s)]$$

Le volume de vide (V_v)

$$V_v = V_w + V_a$$

Le degré de saturation (S_r)

$$S_r = V_w / V_v$$

La porosité totale (n)

$$n = V_v / V_{\text{total}}$$

La porosité efficace (n_e)

$$n_e = W \times \rho_s$$

Où m_s ($m_{\text{sèche}}$) représente la masse de l'échantillon après étuvage à 105 ou 150 °C

A.2 : Synthèse des mesures pétrophysiques : teneur en eau à 150°C, porosité, degrés de saturation et densité des grains (figure n° 14)

Forage	cote NGF (m)	Teneur en eau à 150°C (WC)	erreur sur WC	Porosité Totale (θ)	erreur sur θ	Degrés de saturation (S)	Erreur sur S	cote NGF (m)	Densité des grains (ρ) (g/cm ³)	Erreur sur ρ (g/cm ³)
PH4	515,724	0,040	0,000077	0,101	0,0005	0,968	0,006	527,874	2,7071	0,0001
	515,724	0,042	0,000163	0,109	0,0006	0,928	0,007	532,604	2,716	0,0001
	515,494	0,042	0,000048	0,104	0,0005	0,986	0,005	537,704	2,7393	0,0003
	515,494	0,043	0,000052	0,107	0,0005	0,968	0,005	541,954	2,7208	0,0003
	515,294	0,044	0,000058	0,110	0,0005	0,964	0,005	544,454	2,7189	0,0007
	515,294	0,044	0,000045	0,107	0,0005	1,003	0,005	549,554	2,7312	0,0011
	514,394	0,046	0,000047	0,106	0,0005	1,039	0,005	549,904	2,7337	0,0007
	514,394	0,045	0,000090	0,111	0,0006	0,968	0,005	559,054	2,7467	0,0007
	513,964	0,047	0,000063	0,116	0,0005	0,979	0,005	563,504	2,7185	0,0008
	513,964	0,046	0,000049	0,111	0,0005	0,988	0,005	569,134	2,7229	0,0004
	503,824	0,041	0,000055	0,102	0,0006	0,968	0,006	570,554	2,7156	0,0008
	503,824	0,041	0,000077	0,103	0,0006	0,969	0,006	515,474	2,7189	0,0001
	503,594	0,035	0,000064	0,089	0,0006	0,972	0,007	513,964	2,7258	0,0003
	503,394	0,040	0,000058	0,099	0,0006	0,976	0,006	503,594	2,7182	0,0007
	503,394	0,039	0,000082	0,097	0,0006	0,982	0,006	501,824	2,7277	0,0004
	502,254	0,046	0,000061	0,115	0,0006	0,954	0,005	493,294	2,7135	0,0008
	502,254	0,043	0,000052	0,107	0,0006	0,968	0,005	491,494	2,7189	0,0004
	501,824	0,046	0,000061	0,110	0,0006	0,993	0,005	482,074	2,7222	0,0004
	501,824	0,046	0,000109	0,114	0,0006	0,963	0,006	479,694	2,7182	0,0005
	493,524	0,046	0,000053	0,110	0,0006	0,993	0,005	470,444	2,7054	0,0007
	493,294	0,043	0,000112	0,105	0,0006	0,992	0,006	470,174	2,7112	0,0006
	493,294	0,043	0,000117	0,110	0,0006	0,949	0,006	458,499	2,7093	0,0002
	493,024	0,045	0,000084	0,110	0,0006	0,995	0,006	456,824	2,7117	0,0005
	493,024	0,043	0,000064	0,107	0,0006	0,973	0,006	446,924	2,7162	0,0005
	491,924	0,044	0,000118	0,109	0,0006	0,967	0,006	446,794	2,7149	0,0004
	491,924	0,044	0,000059	0,111	0,0006	0,943	0,005	435,394	2,6993	0,0002
	491,494	0,037	0,000158	0,095	0,0006	0,960	0,008	434,224	2,7035	0,0005
	491,494	0,037	0,000109	0,095	0,0006	0,952	0,006	423,604	2,7073	0,0009
	482,904	0,038	0,000062	0,098	0,0006	0,936	0,005	417,924	2,7106	0,0003
	482,904	0,038	0,000051	0,096	0,0005	0,957	0,006	413,994	2,7116	0,0005
	482,074	0,038	0,000068	0,095	0,0006	0,970	0,006	408,644	2,7762	0,0004
	482,074	0,038	0,000053	0,096	0,0005	0,971	0,006	402,274	2,7429	0,0003
	481,874	0,036	0,000063	0,085	0,0005	1,041	0,007	399,424	2,7304	0,0005
	481,874	0,037	0,000134	0,095	0,0006	0,949	0,007	393,624	2,7435	0,001
479,924	0,036	0,000054	0,093	0,0006	0,948	0,006	385,244	2,7346	0,0004	
479,924	0,036	0,000081	0,095	0,0006	0,935	0,006	384,524	2,7427	0,0006	
479,694	0,034	0,000074	0,087	0,0006	0,961	0,007	382,824	2,715	0,0006	
479,694	0,036	0,000052	0,089	0,0006	0,985	0,006	379,564	2,7473	0,0002	

479,494	0,035	0,000057	0,092	0,0006	0,931	0,006	378,444	2,632	0,001
479,494	0,035	0,000044	0,091	0,0005	0,951	0,006	373,904	2,4532	0,005
471,824	0,037	0,000065	0,092	0,0006	0,984	0,006	372,124	2,3944	0,0005
471,824	0,038	0,000061	0,091	0,0006	1,012	0,007	369,554	2,3856	0,0004
470,674	0,038	0,000063	0,097	0,0006	0,955	0,006	361,384	2,3985	0,0008
470,444	0,037	0,000062	0,105	0,0006	0,851	0,005	359,974	2,3067	0,0007
470,444	0,037	0,000047	0,092	0,0006	0,989	0,006	357,814	2,4503	0,0015
470,174	0,037	0,000040	0,094	0,0006	0,954	0,006	354,554	2,7571	0,0002
470,174	0,037	0,000042	0,097	0,0006	0,924	0,005	350,144	2,736	0,0005
469,344	0,037	0,000065	0,097	0,0006	0,922	0,006	344,094	2,7388	0,0007
469,344	0,037	0,000068	0,095	0,0006	0,956	0,006	342,204	2,73	0,0004
468,874	0,037	0,000073	0,095	0,0006	0,932	0,006	333,964	2,7454	0,0003
468,874	0,037	0,000085	0,097	0,0006	0,937	0,006	326,124	2,735	0,001
458,724	0,037	0,000091	0,093	0,0006	0,967	0,006	320,294	2,7306	0,0005
458,724	0,037	0,000195	0,093	0,0006	0,965	0,009	319,294	2,7345	0,0007
458,504	0,036	0,000083	0,121	0,0006	0,711	0,004	296,474	2,7651	0,0002
458,504	0,036	0,000142	0,092	0,0006	0,959	0,007	295,974	2,7167	0,0006
458,304	0,036	0,000102	0,091	0,0006	0,973	0,007	295,724	2,7334	0,0004
458,304	0,036	0,000095	0,091	0,0006	0,978	0,007	291,174	2,6995	0,0004
457,374	0,036	0,000064	0,090	0,0006	0,978	0,006	283,824	2,7013	0,0005
457,374	0,036	0,000166	0,092	0,0006	0,949	0,008	276,494	2,7182	0,0004
456,824	0,034	0,000142	0,087	0,0006	0,966	0,008			
456,824	0,036	0,000069	0,088	0,0006	0,992	0,007			
448,824	0,041	0,000123	0,105	0,0006	0,940	0,006			
448,824	0,041	0,000066	0,103	0,0006	0,964	0,005			
448,324	0,040	0,000073	0,100	0,0006	0,961	0,006			
448,324	0,040	0,000060	0,100	0,0006	0,962	0,006			
446,924	0,041	0,000096	0,103	0,0006	0,952	0,006			
446,924	0,041	0,000109	0,104	0,0006	0,951	0,006			
446,794	0,041	0,000054	0,105	0,0005	0,950	0,005			
446,594	0,043	0,000096	0,113	0,0006	0,901	0,005			
446,594	0,043	0,000068	0,105	0,0006	0,985	0,005			
435,624	0,040	0,000040	0,104	0,0005	0,918	0,005			
435,624	0,040	0,000073	0,104	0,0006	0,925	0,005			
435,394	0,036	0,000087	0,093	0,0006	0,939	0,006			
435,394	0,037	0,000049	0,094	0,0005	0,965	0,006			
435,194	0,038	0,000081	0,097	0,0006	0,947	0,006			
435,194	0,038	0,000083	0,096	0,0006	0,959	0,006			
434,554	0,035	0,000041	0,088	0,0005	0,960	0,006			
434,554	0,035	0,000079	0,098	0,0006	0,852	0,005			
434,224	0,034	0,000073	0,086	0,0006	0,962	0,007			
434,224	0,034	0,000059	0,087	0,0006	0,958	0,006			
423,924	0,033	0,000116	0,088	0,0006	0,917	0,008			
423,924	0,033	0,000055	0,087	0,0006	0,927	0,007			
423,604	0,034	0,000098	0,087	0,0006	0,943	0,007			

423,604	0,034	0,000077	0,087	0,0006	0,953	0,007
423,324	0,034	0,000094	0,086	0,0006	0,967	0,008
423,324	0,034	0,000078	0,086	0,0006	0,968	0,007
422,584	0,034	0,000079	0,087	0,0006	0,972	0,007
422,584	0,034	0,000167	0,086	0,0007	0,979	0,009
422,334	0,034	0,000157	0,088	0,0007	0,952	0,009
417,924	0,034	0,000075	0,088	0,0006	0,950	0,006
417,924	0,031	0,000052	0,082	0,0005	0,946	0,006
415,474	0,031	0,000053	0,079	0,0005	0,986	0,007
415,474	0,032	0,000043	0,079	0,0005	0,991	0,007
414,724	0,032	0,000050	0,080	0,0006	1,007	0,007
414,724	0,032	0,000096	0,080	0,0006	0,996	0,008
413,994	0,032	0,000087	0,084	0,0006	0,934	0,007
413,994	0,032	0,000049	0,084	0,0006	0,934	0,006
413,674	0,030	0,000081	0,077	0,0006	0,981	0,008
413,674	0,029	0,000057	0,075	0,0006	0,976	0,007
411,574	0,035	0,000071	0,088	0,0006	0,985	0,007
411,574	0,036	0,000060	0,091	0,0006	0,968	0,006
410,874	0,036	0,000092	0,091	0,0006	0,974	0,007
410,874	0,036	0,000110	0,091	0,0006	0,960	0,007
408,874	0,038	0,000076	0,115	0,0006	0,795	0,004
408,874	0,037	0,000151	0,108	0,0006	0,842	0,006
408,644	0,030	0,000078	0,070	0,0006	1,112	0,009
408,644	0,030	0,000109	0,076	0,0006	1,015	0,009
408,444	0,027	0,000086	0,061	0,0006	1,156	0,011
408,214	0,037	0,000057	0,103	0,0005	0,888	0,005
408,214	0,037	0,000083	0,105	0,0006	0,874	0,005
407,064	0,038	0,000101	0,112	0,0006	0,823	0,005
407,064	0,038	0,000098	0,113	0,0006	0,818	0,005
402,674	0,034	0,000084	0,085	0,0006	0,988	0,007
402,674	0,035	0,000063	0,089	0,0005	0,976	0,006
402,274	0,026	0,000071	0,064	0,0005	1,026	0,009
402,074	0,034	0,000057	0,085	0,0005	0,998	0,007
402,074	0,033	0,000060	0,082	0,0005	1,004	0,007
399,424	0,035	0,000061	0,088	0,0006	0,976	0,006
399,424	0,035	0,000064	0,083	0,0006	1,044	0,007
398,854	0,040	0,000058	0,096	0,0006	1,028	0,006
398,854	0,040	0,000111	0,099	0,0006	0,988	0,007
393,944	0,033	0,000089	0,079	0,0006	1,052	0,009
393,944	0,034	0,000137	0,083	0,0007	1,018	0,009
393,624	0,038	0,000087	0,096	0,0006	0,982	0,007
393,624	0,039	0,000088	0,094	0,0006	1,026	0,007
393,124	0,040	0,000050	0,102	0,0006	0,961	0,006
393,124	0,039	0,000092	0,258	0,0007	0,308	0,001
391,724	0,041	0,000045	0,098	0,0006	1,032	0,007

391,724	0,043	0,000083	0,110	0,0006	0,941	0,006
385,244	0,037	0,000094	0,094	0,0006	0,965	0,006
385,244	0,037	0,000079	0,095	0,0006	0,958	0,006
384,524	0,038	0,000069	0,095	0,0006	0,994	0,006
384,524	0,038	0,000066	0,094	0,0006	0,989	0,006
384,404	0,038	0,000058	0,105	0,0006	0,876	0,005
384,404	0,038	0,000109	0,101	0,0006	0,905	0,006
383,674	0,042	0,000159	0,100	0,0006	1,014	0,008
383,674	0,048	0,000233	0,107	0,0007	1,085	0,009
383,144	0,027	0,000106	0,067	0,0006	1,005	0,010
383,144	0,026	0,000097	0,069	0,0006	0,954	0,009
382,824	0,033	0,000096	0,093	0,0006	0,875	0,006
382,824	0,034	0,000063	0,089	0,0006	0,939	0,006
381,894	0,037	0,000104	0,090	0,0006	1,005	0,007
379,794	0,036	0,000072	0,109	0,0005	0,810	0,004
379,794	0,036	0,000114	0,100	0,0006	0,876	0,006
379,564	0,035	0,000071	0,099	0,0005	0,858	0,005
379,364	0,036	0,000062	0,097	0,0005	0,917	0,005
379,364	0,036	0,000055	0,096	0,0005	0,909	0,005
378,864	0,033	0,000054	0,092	0,0006	0,857	0,006
378,864	0,033	0,000044	0,076	0,0006	1,042	0,009
378,444	0,034	0,000088	0,096	0,0007	0,847	0,006
378,444	0,034	0,000045	0,098	0,0006	0,818	0,005
377,384	0,022	0,000064	0,122	0,0007	0,419	0,003
377,384	0,025	0,000072	0,102	0,0007	0,565	0,004
377,004	0,032	0,000068	0,083	0,0006	0,929	0,007
377,004	0,033	0,000072	0,076	0,0006	1,044	0,009
376,574	0,030	0,000070	0,108	0,0007	0,645	0,004
376,574	0,027	0,000060	0,107	0,0006	0,596	0,004
374,204	0,025	0,000052	0,033	0,0020	1,772	0,111
374,204	0,024	0,000144	0,033	0,0021	1,693	0,106
373,904	0,028	0,000058	0,043	0,0020	1,492	0,070
373,904	0,032	0,000071	0,053	0,0020	1,370	0,052
373,694	0,027	0,000069	0,048	0,0020	1,298	0,054
373,694	0,027	0,000054	0,045	0,0020	1,394	0,062
372,814	0,025	0,000064	0,087	0,0006	0,627	0,005
372,124	0,024	0,000084	0,058	0,0006	0,936	0,010
372,124	0,025	0,000110	0,052	0,0006	1,104	0,014
369,784	0,028	0,000080	0,077	0,0006	0,796	0,007
369,554	0,026	0,000050	0,040	0,0006	1,471	0,021
369,554	0,026	0,000066	0,037	0,0006	1,585	0,025
369,354	0,024	0,000093	0,055	0,0006	0,999	0,012
369,354	0,024	0,000088	0,037	0,0006	1,490	0,024
368,234	0,022	0,000100	0,032	0,0006	1,588	0,031
368,234	0,022	0,000073	0,031	0,0006	1,593	0,030

367,724	0,025	0,000070	0,031	0,0006	1,865	0,035
367,724	0,034	0,000070	0,039	0,0006	1,987	0,030
367,004	0,025	0,000068	0,072	0,0006	0,751	0,006
363,404	0,023	0,000062	0,030	0,0006	1,773	0,038
363,404	0,023	0,000076	0,032	0,0006	1,673	0,034
361,734	0,027	0,000052	0,033	0,0006	1,875	0,036
361,734	0,035	0,000085	0,044	0,0007	1,834	0,028
361,384	0,025	0,000063	0,029	0,0006	2,015	0,045
361,384	0,027	0,000131	0,030	0,0007	2,080	0,049
360,624	0,024	0,000079	0,026	0,0007	2,066	0,052
360,624	0,023	0,000094	0,029	0,0007	1,822	0,042
359,974	0,023	0,000109	0,025	0,0007	2,063	0,055
357,814	0,028	0,000089	0,054	0,0008	1,167	0,018
357,814	0,026	0,000110	0,056	0,0008	1,087	0,017
357,494	0,032	0,000048	0,034	0,0008	2,176	0,050
357,494	0,029	0,000135	0,027	0,0008	2,547	0,082
354,784	0,026	0,000069	0,070	0,0005	0,951	0,008
354,784	0,027	0,000099	0,074	0,0006	0,918	0,008
354,554	0,027	0,000117	0,071	0,0006	0,968	0,009
354,554	0,030	0,000115	0,075	0,0006	1,009	0,009
354,254	0,029	0,000135	0,073	0,0006	0,996	0,009
354,254	0,029	0,000124	0,078	0,0006	0,943	0,008
353,324	0,026	0,000043	0,060	0,0005	1,111	0,010
353,324	0,025	0,000077	0,063	0,0005	1,034	0,009
352,894	0,033	0,000059	0,082	0,0005	0,994	0,007
352,894	0,033	0,000102	0,083	0,0006	0,990	0,007
350,374	0,030	0,000062	0,077	0,0006	0,975	0,007
350,144	0,021	0,000059	0,049	0,0005	1,094	0,013
350,144	0,016	0,000086	0,051	0,0006	0,826	0,010
349,944	0,026	0,000074	0,073	0,0006	0,885	0,007
349,944	0,025	0,000057	0,074	0,0006	0,850	0,007
348,584	0,026	0,000108	0,073	0,0006	0,893	0,008
348,584	0,025	0,000139	0,074	0,0006	0,854	0,009
348,154	0,023	0,000111	0,064	0,0006	0,915	0,010
348,154	0,027	0,000061	0,074	0,0006	0,913	0,007
344,224	0,026	0,000067	0,069	0,0006	0,963	0,009
344,224	0,026	0,000104	0,074	0,0006	0,897	0,008
344,094	0,027	0,000075	0,076	0,0006	0,883	0,007
344,094	0,026	0,000091	0,072	0,0006	0,901	0,008
343,894	0,028	0,000072	0,080	0,0006	0,872	0,007
343,894	0,027	0,000061	0,068	0,0006	1,011	0,009
342,204	0,028	0,000058	0,064	0,0005	1,097	0,010
342,204	0,028	0,000142	0,073	0,0006	0,948	0,009
341,924	0,028	0,000079	0,069	0,0006	1,021	0,009
341,924	0,028	0,000134	0,072	0,0006	0,972	0,010

341,294	0,030	0,000116	0,080	0,0006	0,926	0,008
341,294	0,030	0,000121	0,080	0,0006	0,920	0,008
334,394	0,033	0,000061	0,090	0,0005	0,906	0,006
334,394	0,033	0,000063	0,090	0,0005	0,899	0,006
333,964	0,031	0,000113	0,077	0,0006	1,004	0,008
333,964	0,031	0,000078	0,082	0,0005	0,960	0,007
333,934	0,030	0,000120	0,080	0,0006	0,923	0,008
333,934	0,031	0,000079	0,083	0,0006	0,922	0,007
332,544	0,030	0,000090	0,080	0,0006	0,929	0,007
332,544	0,031	0,000084	0,070	0,0006	1,130	0,009
326,124	0,030	0,000121	0,085	0,0007	0,878	0,008
326,124	0,031	0,000103	0,082	0,0007	0,955	0,008
326,024	0,032	0,000131	0,084	0,0007	0,939	0,009
326,024	0,032	0,000099	0,082	0,0006	0,962	0,008
325,594	0,031	0,000144	0,081	0,0007	0,950	0,009
325,594	0,031	0,000158	0,083	0,0007	0,939	0,009
324,824	0,031	0,000055	0,085	0,0006	0,899	0,007
324,824	0,033	0,000051	0,086	0,0006	0,953	0,007
324,484	0,031	0,000143	0,081	0,0007	0,959	0,009
324,484	0,033	0,000086	0,085	0,0006	0,967	0,008
320,624	0,032	0,000089	0,083	0,0006	0,940	0,007
320,624	0,032	0,000164	0,079	0,0006	1,017	0,010
320,294	0,041	0,000166	0,089	0,0006	1,137	0,010
320,294	0,034	0,000183	0,089	0,0006	0,944	0,009
320,074	0,034	0,000177	0,085	0,0007	0,997	0,010
320,074	0,033	0,000147	0,084	0,0006	0,983	0,009
314,824	0,037	0,000136	0,085	0,0006	1,086	0,009
314,824	0,035	0,000074	0,086	0,0006	1,015	0,007
314,624	0,033	0,000045	0,070	0,0006	1,191	0,010
314,624	0,033	0,000102	0,074	0,0006	1,126	0,010
314,524	0,032	0,000079	0,080	0,0006	1,000	0,008
312,854	0,034	0,000055	0,081	0,0006	1,042	0,008
312,854	0,033	0,000087	0,075	0,0006	1,110	0,009
312,324	0,032	0,000064	0,071	0,0006	1,127	0,009
312,324	0,031	0,000076	0,071	0,0006	1,097	0,010
308,924	0,034	0,000089	0,080	0,0006	1,053	0,008
308,924	0,034	0,000065	0,080	0,0006	1,062	0,008
308,604	0,036	0,000108	0,088	0,0006	1,017	0,008
308,604	0,035	0,000062	0,083	0,0006	1,057	0,008
308,094	0,035	0,000070	0,091	0,0006	0,949	0,006
308,094	0,036	0,000051	0,086	0,0006	1,041	0,007
307,314	0,036	0,000116	0,088	0,0006	1,012	0,008
307,314	0,036	0,000069	0,127	0,0006	0,670	0,003
306,114	0,036	0,000116	0,085	0,0006	1,045	0,008
306,114	0,036	0,000102	0,086	0,0006	1,029	0,008

303,064	0,035	0,000038	0,090	0,0006	0,956	0,006
303,064	0,034	0,000072	0,089	0,0006	0,939	0,006
302,254	0,035	0,000057	0,088	0,0006	0,986	0,007
302,254	0,036	0,000068	0,087	0,0006	1,032	0,007
301,974	0,031	0,000056	0,077	0,0006	1,023	0,008
301,974	0,031	0,000053	0,077	0,0006	1,016	0,008
301,554	0,035	0,000066	0,085	0,0006	1,039	0,007
301,554	0,036	0,000075	0,088	0,0006	1,013	0,007
300,874	0,037	0,000085	0,090	0,0006	1,033	0,007
300,874	0,036	0,000074	0,089	0,0006	1,010	0,007
301,224	0,033	0,000049	0,078	0,0006	1,048	0,008
301,224	0,033	0,000053	0,079	0,0006	1,050	0,008
308,924	0,034	0,000089	0,085	0,0006	0,989	0,007
308,924	0,034	0,000065	0,085	0,0006	0,998	0,007
308,604	0,036	0,000108	0,093	0,0006	0,961	0,007
308,604	0,035	0,000062	0,088	0,0006	0,996	0,007
308,094	0,035	0,000070	0,096	0,0006	0,899	0,006
308,094	0,036	0,000051	0,091	0,0006	0,982	0,006
307,314	0,036	0,000116	0,093	0,0006	0,957	0,007
307,314	0,036	0,000069	0,090	0,0006	0,992	0,007
306,114	0,036	0,000116	0,090	0,0006	0,986	0,007
306,114	0,020	0,000101	0,091	0,0006	0,543	0,005
296,474	0,025	0,000123	0,073	0,0006	0,880	0,008
296,474	0,024	0,000079	0,063	0,0005	0,975	0,009
293,974	0,014	0,000089	0,049	0,0006	0,742	0,010
293,754	0,015	0,000085	0,047	0,0006	0,841	0,011
293,754	0,015	0,000112	0,046	0,0006	0,844	0,013
291,824	0,018	0,000166	0,051	0,0006	0,916	0,014
291,824	0,019	0,000142	0,052	0,0006	0,918	0,013
290,944	0,020	0,000108	0,057	0,0006	0,878	0,010
290,944	0,020	0,000141	0,057	0,0006	0,901	0,012
291,174	0,019	0,000226	0,052	0,0007	0,900	0,017
291,174	0,012	0,000089	0,031	0,0006	0,966	0,019
290,324	0,018	0,000096	0,048	0,0006	0,956	0,013
290,324	0,018	0,000106	0,049	0,0006	0,909	0,012
289,924	0,013	0,000131	0,042	0,0006	0,786	0,014
289,924	0,014	0,000124	0,041	0,0006	0,896	0,015
284,054	0,015	0,000191	0,041	0,0007	0,932	0,020
284,054	0,016	0,000117	0,041	0,0006	0,972	0,016
283,524	0,018	0,000074	0,043	0,0006	1,052	0,014
283,524	0,018	0,000092	0,044	0,0006	1,053	0,015
282,554	0,012	0,000089	0,033	0,0006	0,968	0,019
282,554	0,013	0,000197	0,037	0,0007	0,898	0,022
282,054	0,027	0,000116	0,053	0,0006	1,269	0,015
282,054	0,026	0,000084	0,049	0,0006	1,389	0,017

	283,824	0,008	0,000067	0,024	0,0006	0,929	0,023
	283,824	0,009	0,000075	0,024	0,0006	0,944	0,024
	276,624	0,012	0,000062	0,034	0,0005	0,891	0,015
	276,624	0,013	0,000125	0,039	0,0006	0,850	0,016
	276,294	0,015	0,000113	0,045	0,0006	0,867	0,013
	275,024	0,010	0,000093	0,031	0,0006	0,828	0,017
	275,024	0,010	0,000099	0,031	0,0006	0,844	0,018
	274,594	0,013	0,000098	0,036	0,0006	0,958	0,017
	274,594	0,013	0,000075	0,036	0,0006	0,938	0,015
	276,494	0,016	0,000089	0,045	0,0006	0,909	0,012
	274,494	0,016	0,000097	0,045	0,0006	0,909	0,013
PH5	527,874	0,048	0,000080	1,000	0,005	0,115	0,0006
	529,454	0,050	0,000065	0,915	0,004	0,129	0,0006
	532,604	0,047	0,000069	0,990	0,005	0,114	0,0006
	533,534	0,050	0,000076	0,979	0,005	0,121	0,0006
	534,164	0,046	0,000109	0,926	0,005	0,118	0,0006
	536,004	0,045	0,000066	0,983	0,005	0,110	0,0006
	537,704	0,047	0,000059	0,951	0,005	0,119	0,0006
	538,604	0,036	0,000062	1,055	0,007	0,085	0,0005
	540,654	0,031	0,000081	0,948	0,007	0,082	0,0006
	541,954	0,036	0,000058	1,014	0,006	0,088	0,0005
	542,954	0,049	0,000073	0,772	0,003	0,147	0,0006
	544,454	0,049	0,000061	1,003	0,005	0,117	0,0006
	546,494	0,050	0,000065	1,118	0,006	0,108	0,0006
	548,104	0,036	0,000084	0,742	0,004	0,115	0,0006
	549,554	0,042	0,000070	0,969	0,006	0,106	0,0006
	549,904	0,044	0,000069	1,008	0,006	0,105	0,0006
	552,154	0,047	0,000064	0,948	0,005	0,118	0,0006
	553,494	0,046	0,000059	0,989	0,005	0,113	0,0006
	554,554	0,043	0,000067	0,933	0,005	0,111	0,0006
	556,774	0,050	0,000066	0,968	0,005	0,123	0,0006
	558,024	0,049	0,000121	0,887	0,005	0,132	0,0007
	559,054	0,041	0,000087	0,923	0,006	0,108	0,0006
	560,554	0,036	0,000059	0,916	0,006	0,097	0,0006
	562,204	0,022	0,000073	0,815	0,008	0,068	0,0006
	563,504	0,014	0,000090	0,698	0,010	0,052	0,0006
	565,834	0,034	0,000071	1,003	0,007	0,085	0,0006
	567,654	0,007	0,000066	0,513	0,009	0,036	0,0006
	569,134	0,007	0,000069	0,527	0,010	0,036	0,0006
	570,554	0,008	0,000091	0,990	0,028	0,022	0,0006
	570,554	0,008	0,000066	0,938	0,025	0,022	0,0006

Annexe B : Bilan des porosités estimées par étuvage à 150 °C, échange diffusif en phase vapeur (PV) et par diffusion radiale (DR) (figure n° 17)

Etuvage à 150°C					
Cote NGF	porosité	Cote NGF	porosité	Cote NGF	porosité
527,924	11,37%	569,13	1,82%	308,094	8,92%
529,454	10,80%	570,55	2,33%	293,754	4,68%
532,554	11,51%	572,18	3,98%	291,824	5,16%
533,534	11,77%	373,9	7,08%	290,324	4,79%
536,704	8,61%	361,38	5,84%	284,054	4,07%
538,604		359,97	5,09%	282,554	3,26%
539,704	8,83%	515,49	11,03%	283,824	2,39%
541,854	8,34%	493,29	11,76%	276,624	3,42%
543,104	10,70%	482,07	9,41%	274,594	3,59%
544,504	11,26%	479,69	9,19%	274,594	3,61%
546,494	10,92%	458,5	8,99%		
548,104	7,66%	446,79	10,21%		
549,554	9,90%	423,6	8,29%		
549,904	10,66%	413,99	8,01%		
552,154	11,33%	408,64	8,38%		
553,494	10,82%	402,27	6,97%		
554,554	9,91%	384,52	9,69%		
556,124	11,00%	379,56	8,73%		
558,024	1,36%	372,12	6,30%		
559,054	9,91%	357,81	6,32%		
560,554	8,32%	354,55	7,42%		
562,204	5,44%	350,14	5,14%		
563,504	2,02%	344,09	7,05%		
565,834	7,83%	323,4	8,39%		
567,654	5,22%	320,29	8,63%		

Bilan de masse sur PV								
Cote NGF	porosité	σ poro.	Cote NGF	porosité	σ poro.	Cote NGF	porosité	σ poro.
527,924	12,15%	0,0027	572,184	3,31%	0,0012	354,554	5,75%	0,0013
529,454	12,95%	0,0028	515,494	11,81%	0,0022	350,144	2,93%	0,0010
532,554	11,65%	0,0026	503,594	9,68%	0,0019	344,094	7,75%	0,0016
533,534	12,34%	0,0027	493,294	11,21%	0,0022	333,934	6,26%	0,0014
536,704	9,12%	0,0021	482,074	9,94%	0,0020	326,124	9,00%	0,0018
538,604	9,55%	0,0021	479,694	9,49%	0,0019	323,404	9,28%	0,0019
539,704	8,35%	0,0020	470,444	10,77%	0,0019	320,294	9,88%	0,0020
541,854	8,53%	0,0020	458,499	8,58%	0,0017	314,624	9,69%	0,0020
543,104	9,60%	0,0022	446,794	11,67%	0,0023	308,094	10,17%	0,0021
544,504	15,41%	0,0032	435,394	11,62%	0,0022	302,254	9,75%	0,0020
546,494	11,26%	0,0024	423,604	10,40%	0,0020	301,324	9,07%	0,0019
548,104	10,46%	0,0024	413,994	9,37%	0,0034	295,724	3,91%	0,0012
549,554	10,73%	0,0024	408,644	8,98%	0,0017	291,174	4,05%	0,0012
549,904	11,48%	0,0025	402,274	7,70%	0,0016	283,824	2,88%	0,0010
552,154	11,69%	0,0025	393,624	11,09%	0,0021	276,494	4,12%	0,0012
553,494	11,23%	0,0025	384,524	9,64%	0,0017			
554,554	10,72%	0,0023	382,824	9,58%	0,0018			
556,124	12,68%	0,0028	379,564	9,67%	0,0022			
558,024	12,58%	0,0027	378,444	10,37%	0,0019			
559,054	11,60%	0,0025	373,904	7,06%	0,0017			
560,554	8,49%	0,0020	372,124	6,40%	0,0016			
562,204	5,08%	0,0014	369,554	6,41%	0,0016			
563,504	3,32%	0,0012	361,384	5,73%	0,0014			
565,834	7,64%	0,0017	359,974	5,04%	0,0014			
567,654	3,86%	0,0012	357,814	5,92%	0,0014			

Porosité accessible aux anions (DR)		
Cote NGF	porosité	σ poro.
515,27	5,44%	0,0159
470,22	4,05%	0,0131
435,17	6,46%	0,0154
392,6	7,12%	0,0176
373,67	5,80%	0,0149
359,99	3,25%	0,0089
343,87	2,70%	0,0111
320,05	3,68%	0,0098
301,95	11,89%	0,0186
295,39	3,59%	0,0120
503,37	5,56%	0,0144
413,65	3,20%	0,0100
402,05	3,55%	0,0100
382,9	7,27%	0,0160
363,48	6,03%	0,0098
333,94	3,59%	0,0114
307,79	4,37%	0,0108
527,984	8,92%	0,0165
539,334	8,96%	0,0155
549,774	11,85%	0,0194
559,314	20,04%	0,0285
572,374	6,60%	0,0125

Annexe C : Teneurs en isotopes stables de l'eau dans l'eau porale de Tournemire (figure 24)

Echange en phase vapeur					
Forage	Cote (NGF)	$\delta^2\text{H} \text{‰}$ (vs SMOW)	error ‰ (\pm)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (vs SMOW)	error ‰ (\pm)
PH4	515,494	-45,27	-5,17	-6,43	0,52
	503,594	-43,83	-5,83	-6,14	0,58
	493,294	-38,93	-4,98	-6,21	0,50
	482,074	-38,28	-5,62	-5,48	0,56
	479,694	-40,49	-5,80	-6,03	0,58
	470,444	-38,29	-5,33	-6,32	0,53
	458,499	-35,73	-6,61	-5,73	0,66
	446,794	-39,80	-4,92	-5,91	0,49
	435,394	-38,48	-4,70	-6,13	0,47
	423,604	-39,64	-5,26	-5,73	0,53
	413,994	-37,59	-5,79	-5,98	0,58
	408,644	-33,91	-5,89	-5,68	0,59
	402,274	-37,09	-6,60	-5,85	0,66
	393,624	-38,22	-5,15	-5,81	0,52
	384,524	-38,43	-5,64	-6,25	0,56
	382,824	-38,30	-5,31	-6,26	0,53
	379,564	-36,23	-5,77	-5,71	0,58
	378,444	-36,36	-5,35	-6,17	0,53
	373,904	-30,82	-5,40	-3,15	0,54
	372,124	-38,29	-7,11	-5,84	0,71
	369,554	-37,39	-6,63	-6,08	0,66
	361,384	-26,06	-7,20	-2,89	0,72
	359,974	-24,10	-8,25	-2,27	0,83
	357,814	-35,00	-8,42	-5,56	0,84
	354,554	-37,63	-9,59	-5,86	0,96
	350,144	-22,45	-17,32	-4,72	1,73
	344,094	-42,26	-6,41	-6,31	0,64
	333,934	-43,48	-8,83	-5,88	0,88
	326,124	-42,60	-5,89	-6,27	0,59
	323,404	-45,99	-5,86	-6,60	0,59
320,294	-47,30	-5,64	-6,70	0,56	
314,624	-44,16	-5,56	-6,75	0,56	
308,094	-46,21	-5,32	-6,83	0,53	
302,254	-50,06	-5,32	-7,05	0,53	
301,324	-48,35	-5,87	-6,61	0,59	
295,724	-54,39	-11,61	-6,88	1,16	
291,174	-49,42	-10,94	-7,21	1,09	

Diffusion radiale					
Forage	Cote (NGF)	$\delta^2\text{H} \text{‰}$ (vs SMOW)	error ‰ (\pm)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (vs SMOW)	error ‰ (\pm)
PH4	515,394	-43,00	4,08	-5,84	0,41
	470,344	-38,07	4,00	-5,49	0,43
	435,294	-34,75	3,79	-5,39	0,38
	392,724	-38,35	4,24	-5,83	0,54
	373,794	-32,50	5,44	-5,33	0,47
	343,994	-38,98	4,08	-5,61	0,45
	320,174	-43,84	3,45	-6,04	0,39
	302,074	-47,07	3,55	-6,63	0,36
	295,514	-39,74	8,34	-5,68	0,42
	PH5	527,984	-41,76	-3,27	-6,21
539,334		-42,08	-3,09	-5,73	-0,40
549,774		-45,48	-3,89	-6,30	-0,44
559,314		-49,61	-4,59	-6,29	-0,44
572,374		-29,60	-5,92	-3,19	-0,64

Eaux des fractures			
Forage	Cote (NGF)	$\delta^2\text{H} \text{‰}$ (vs SMOW)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (vs SMOW)
M2	520,124	-47,0	-7,4
TN2	491,124	-44,1	-6,8
TN3	368,500	-40,6	-7,1
PH5	573,754	-52,0	-7,71

Aquifères			
Forage	Cote (NGF)	$\delta^2\text{H} \text{‰}$ (vs SMOW)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (vs SMOW)
Aalénien	580,000	-49	-7,5
Carixien	270	-51	-7,5

	283,824	-50,20	-14,84	-6,73	1,48
	276,494	-49,76	-11,04	-6,85	1,10
PH5	527,924	-48,30	-5,18	-6,96	0,52
	529,454	-43,99	-4,41	-6,46	0,44
	532,554	-41,95	-5,59	-5,98	0,56
	533,534	-44,01	-5,07	-6,17	0,51
	536,704	-51,17	-6,25	-6,82	0,62
	538,604	-47,95	-5,96	-6,93	0,60
	539,704	-54,34	-6,94	-6,97	0,69
	541,854	-40,46	-7,01	-6,11	0,70
	543,104	-44,45	-6,15	-6,16	0,62
	544,504	-35,47	-4,08	-2,31	0,41
	546,494	-49,62	-4,83	-6,86	0,48
	548,104	-51,07	-5,73	-7,08	0,57
	549,554	-49,92	-5,62	-7,02	0,56
	549,904	-50,74	-4,85	-6,55	0,49
	552,154	-48,58	-4,88	-7,19	0,49
	553,494	-49,50	-5,21	-6,64	0,52
	554,554	-51,32	-5,01	-6,69	0,50
	556,124	-59,39	-4,40	-7,16	0,44
	558,024	-52,59	-4,44	-7,41	0,44
	559,054	-44,37	-4,76	-3,60	0,48
	560,554	-53,29	-6,14	-6,68	0,61
	562,204	-41,88	-9,00		0,90
	563,504	-39,77	-13,44	-7,33	1,34
	565,834	-32,14	-6,52	-0,41	0,65
567,654	-43,46	-10,92	-6,81	1,09	
572,184	-35,53	-12,47	-7,35	1,25	

Annexe D : Teneurs en chlorure dans l'eau porale de Tournemire (figure 27)

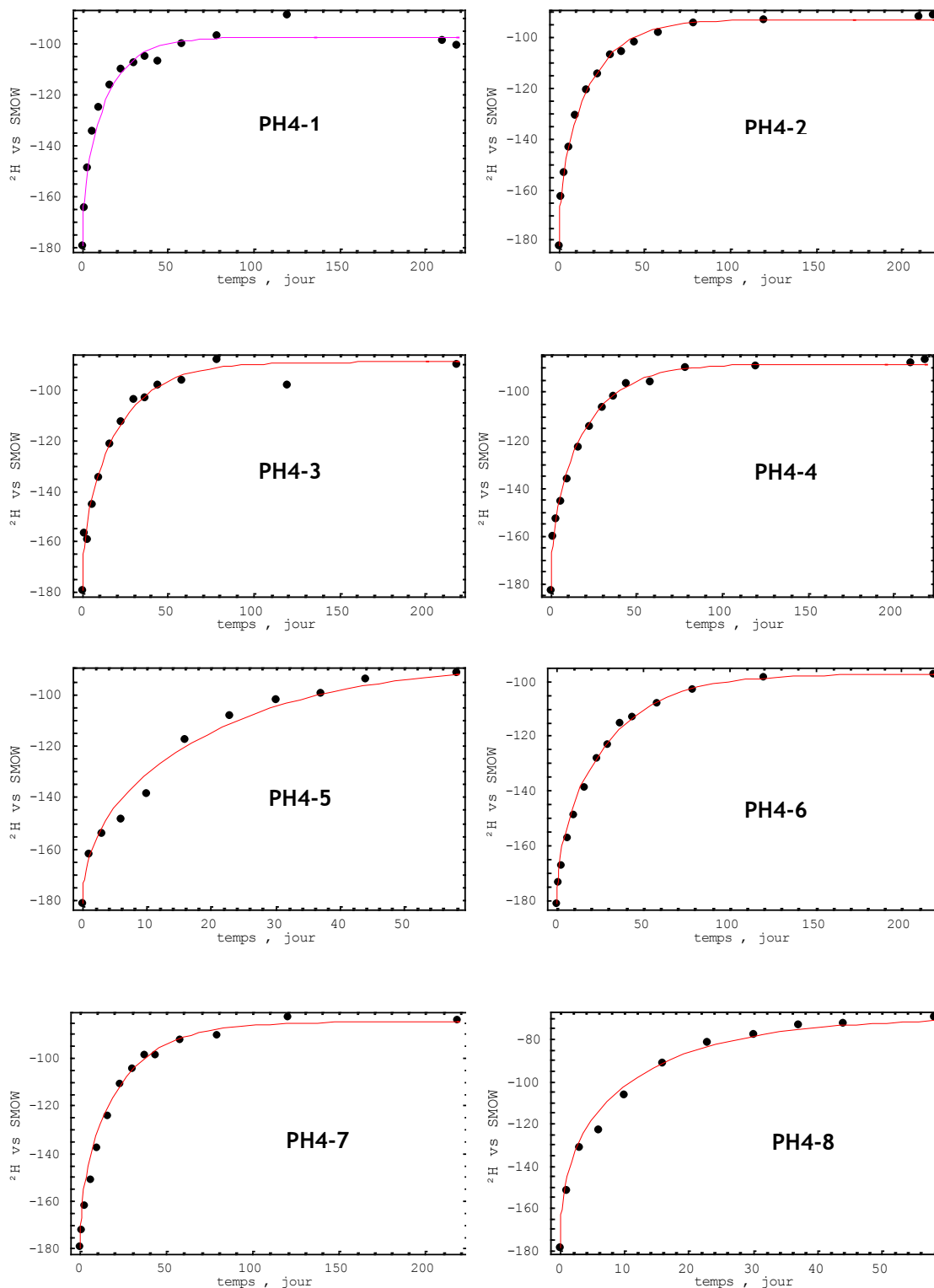
Forage	Cote NGF	Cl ⁻ (mg/l)	σCi pw
PH4	515,27	23,0	33,4
	470,22	287,8	48,7
	435,17	336,6	48,5
	392,6	384,7	70,0
	373,67	529,7	81,0
	359,99	688,5	109,1
	343,87	571,4	134,8
	320,05	160,7	25,4
	301,95	62,1	9,5
	295,39	110,6	28,4
	503,37	173,8	28,0
	413,65	494,6	107,1
	402,05	450,5	83,7
	382,9	268,9	33,5
	363,48	341,2	26,6
	333,94	395,5	86,4
	307,79	137,9	21,0
	PH5	527,984	59,2
539,334		50,0	4,1
549,774		53,0	3,9
559,314		61,3	3,5
572,374		74,1	7,3

Eaux des fractures			
PH5	573,754	28,7	1,4
TN3	368,5	380,0	19,0
TN2	490,175	332,0	16,6
M2	520,124	200,0	10,0
TF5	517,08	223,6	11,2

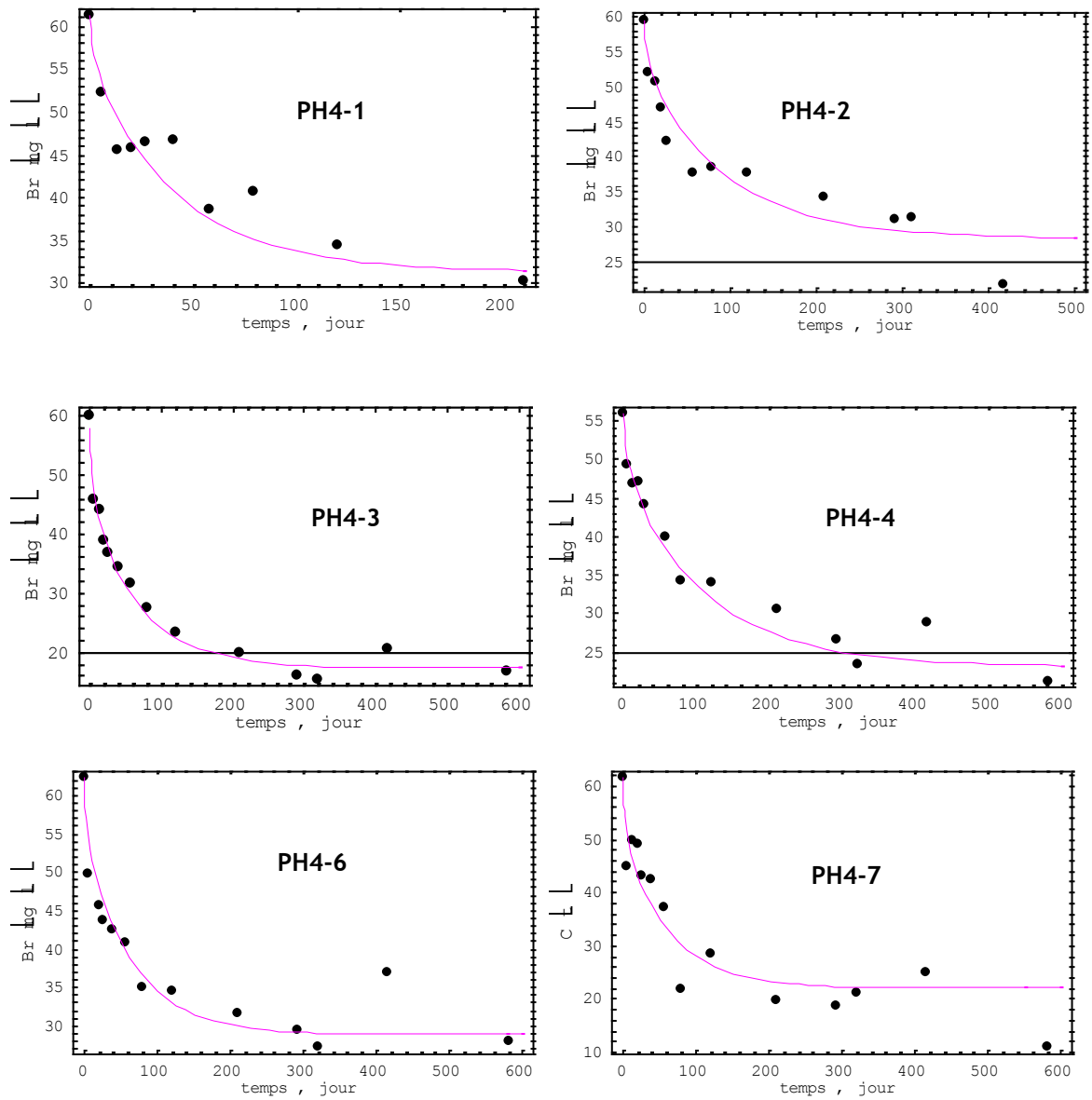
Annexe E : Evolution des concentrations des différents traceurs et estimation des coefficients de diffusion dans les cellules de diffusion radiale

E.1 Formations du Domérien/Toarcien de Tournemire

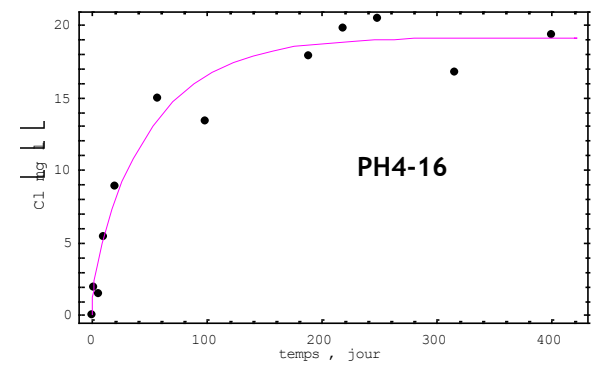
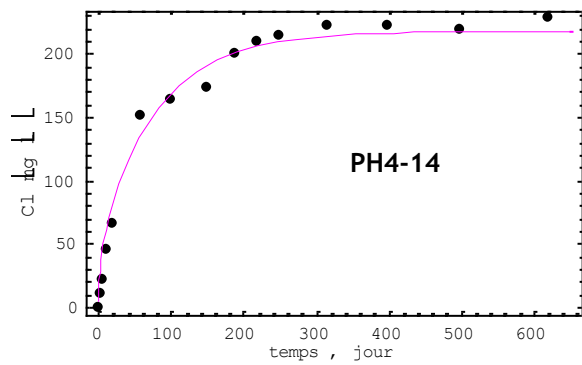
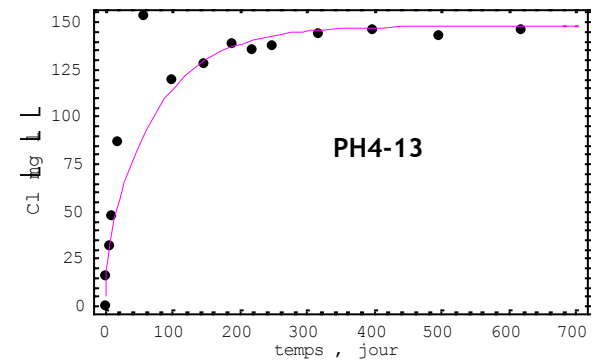
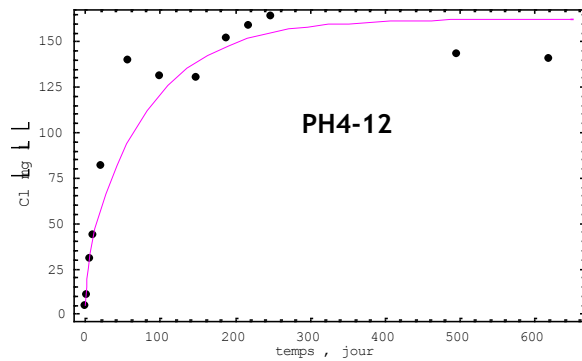
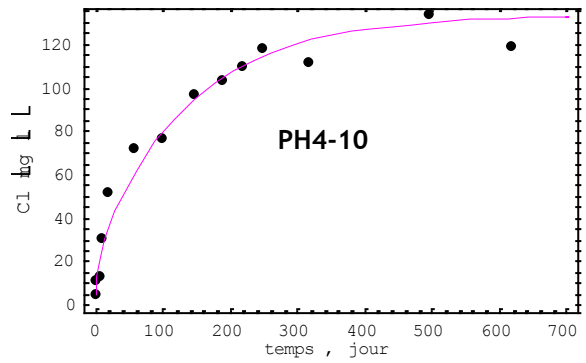
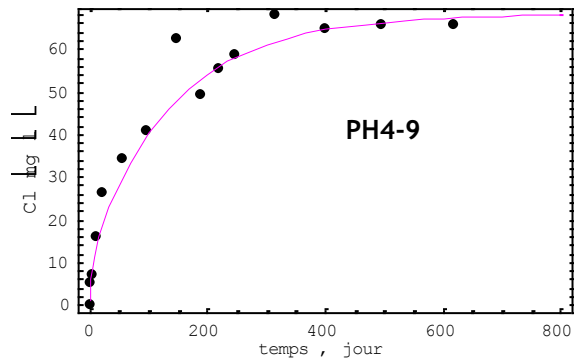
E.1.1 Evolution des concentrations en deutérium au cours de l'expérience de diffusion radiale (*out-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique



E.1.2 Evolution des concentrations en bromure au cours de l'expérience de diffusion radiale (*in-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique

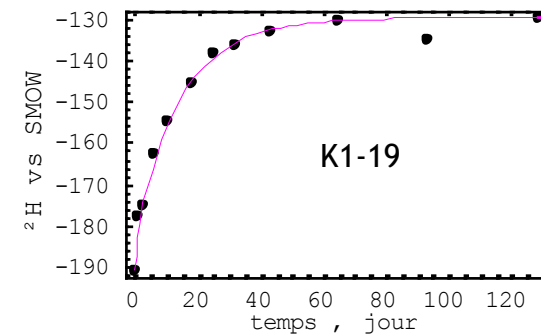
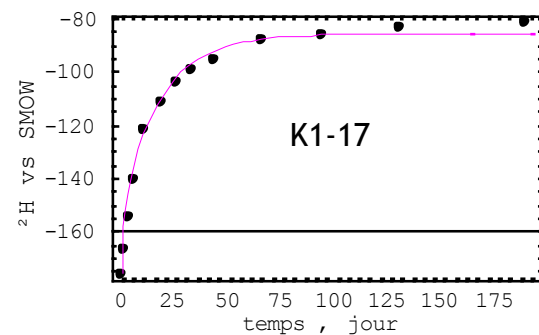
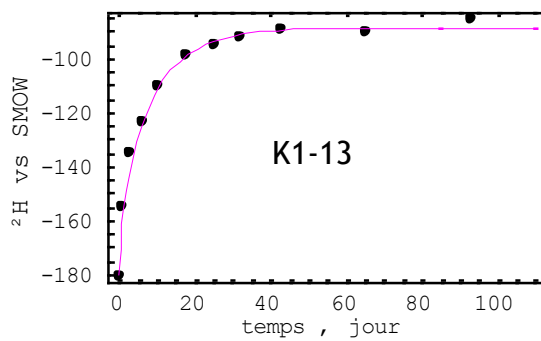
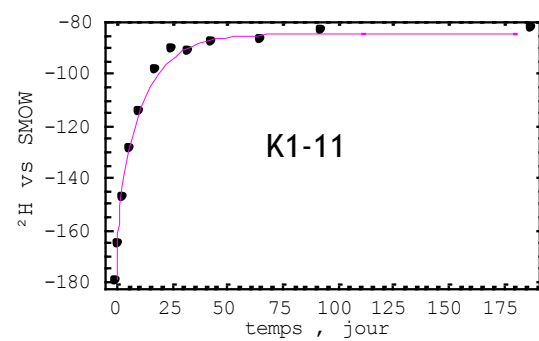
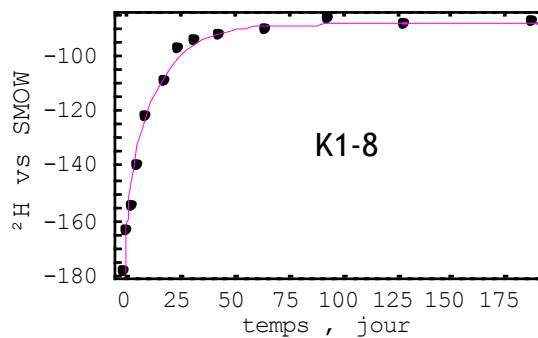
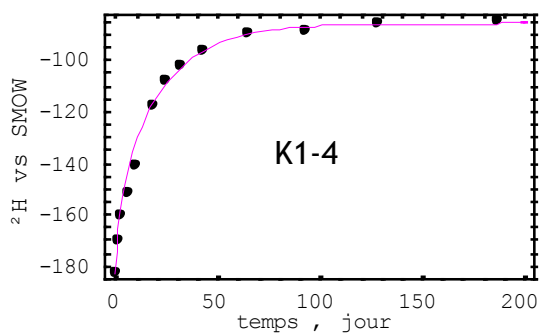
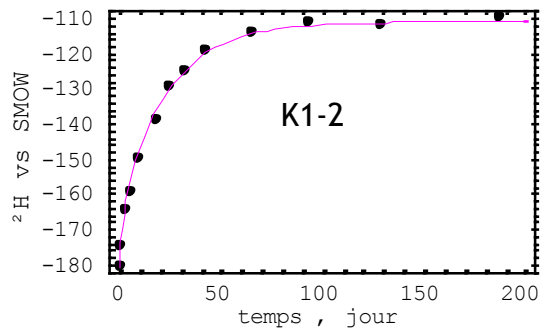
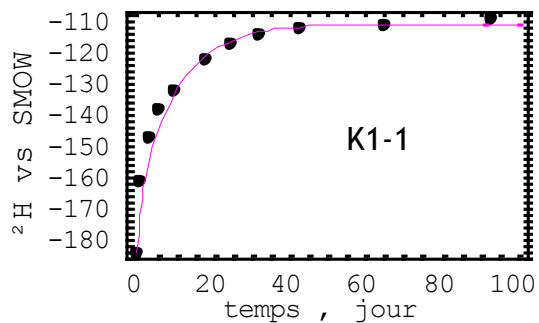


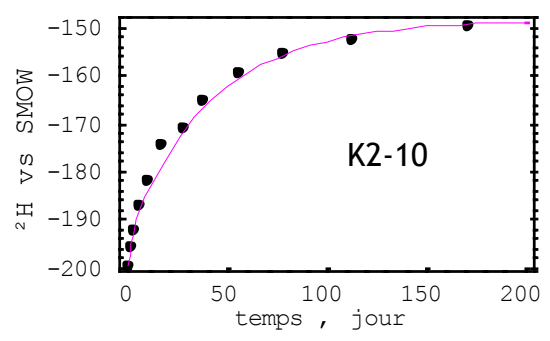
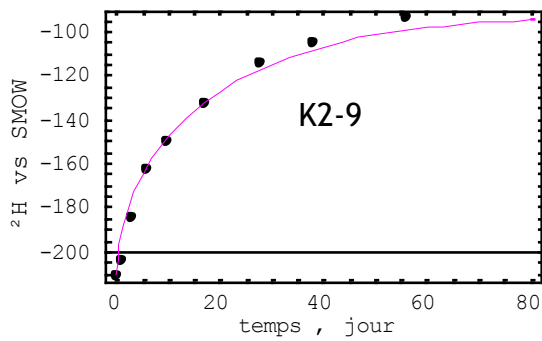
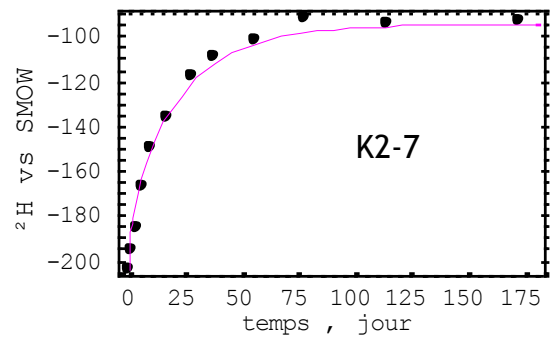
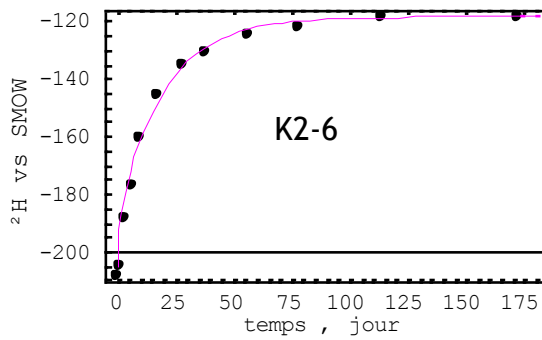
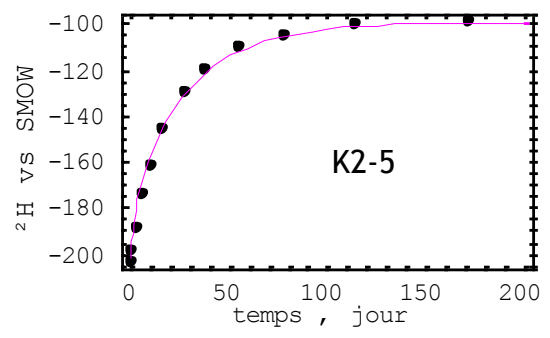
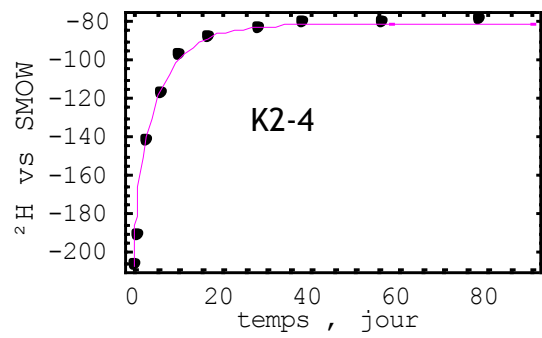
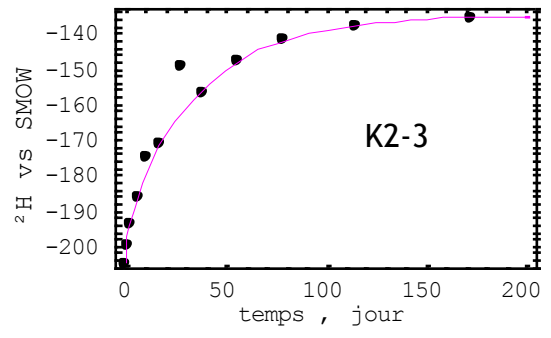
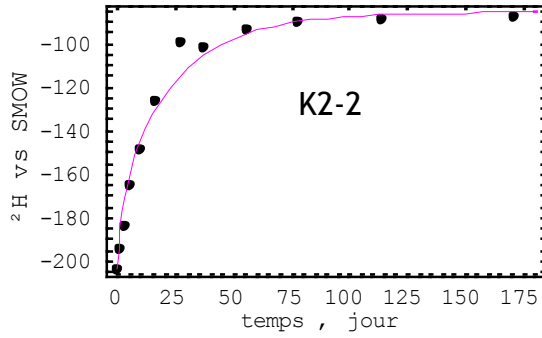
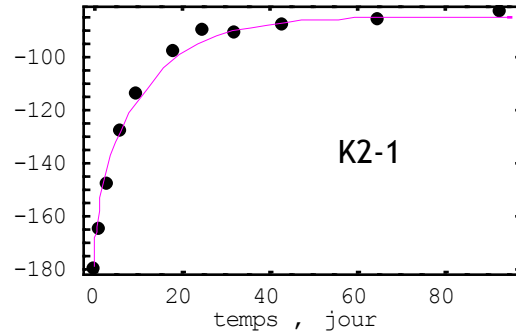
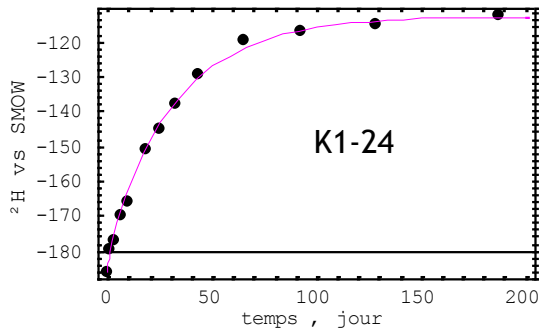
E.1.3 Evolution des concentrations en **chlorure** au cours de l'expérience de diffusion radiale (*out-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique



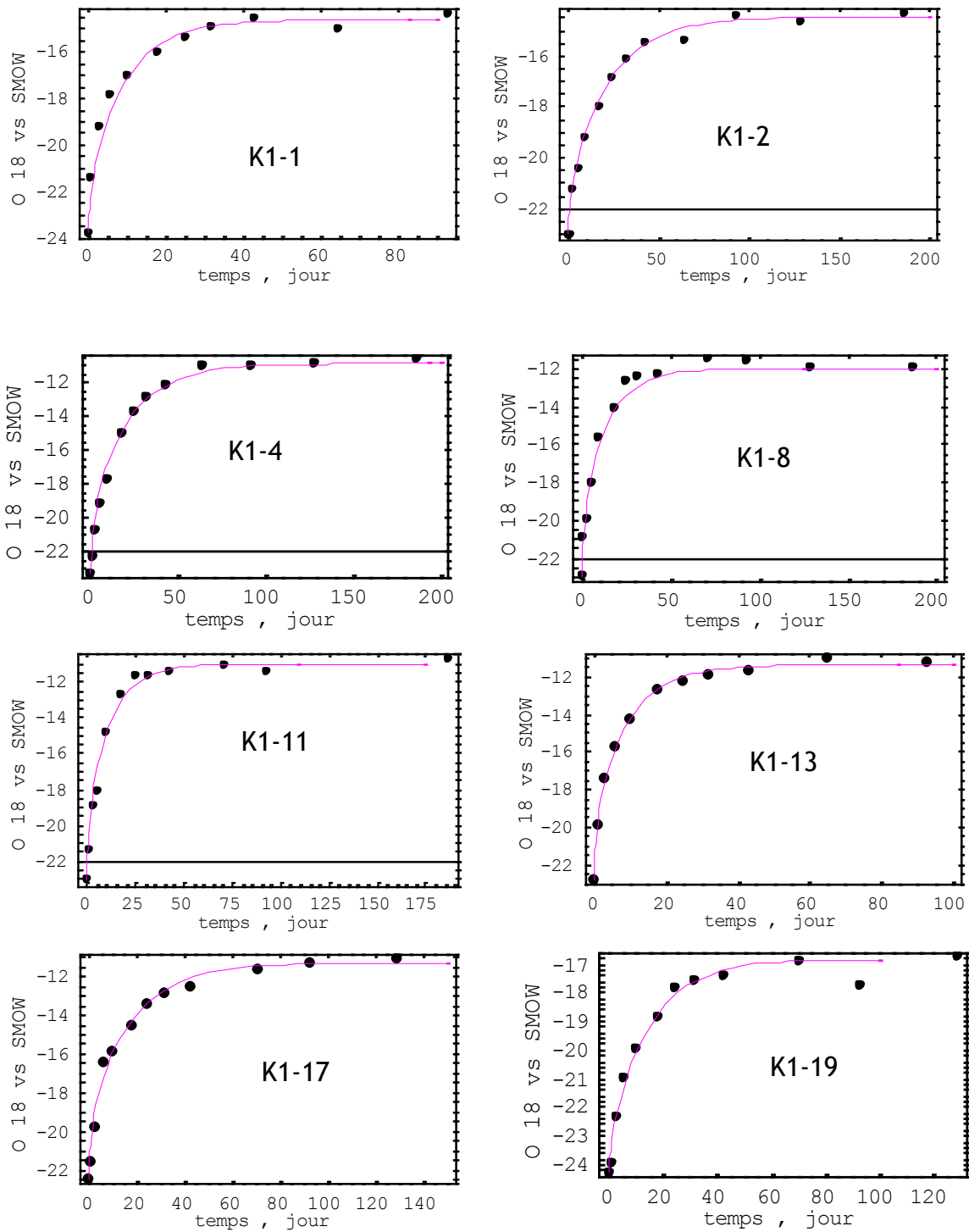
E.2 Formations mésozoïque traversées par le forage EST433

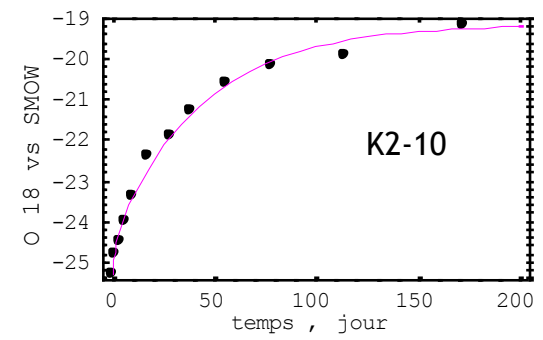
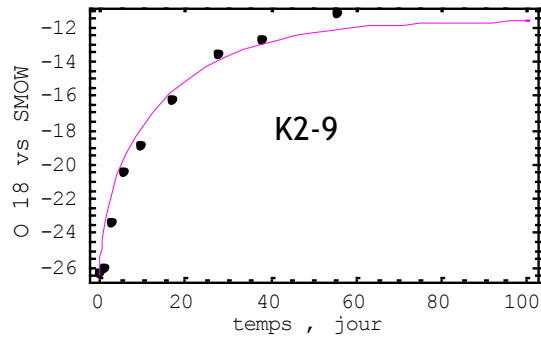
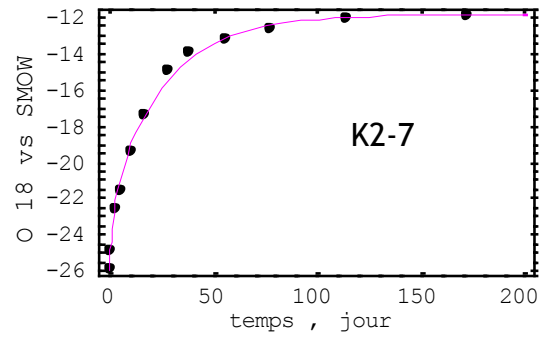
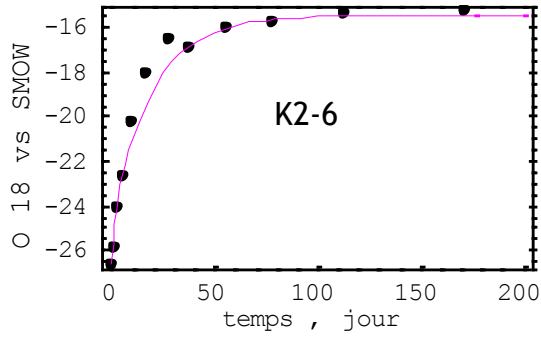
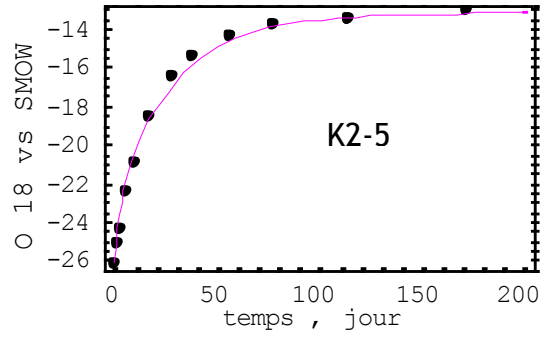
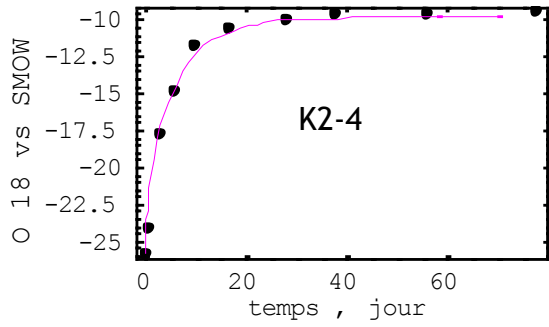
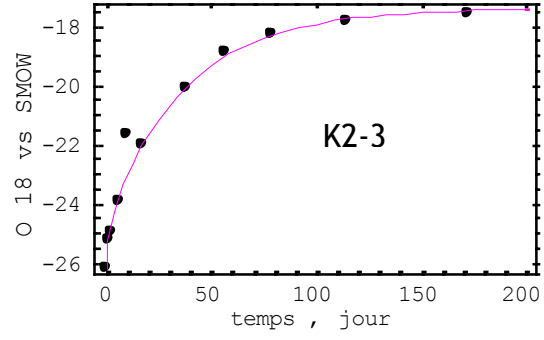
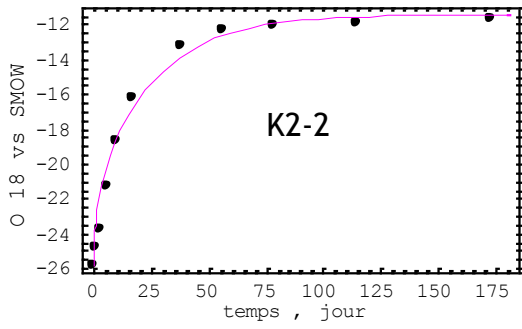
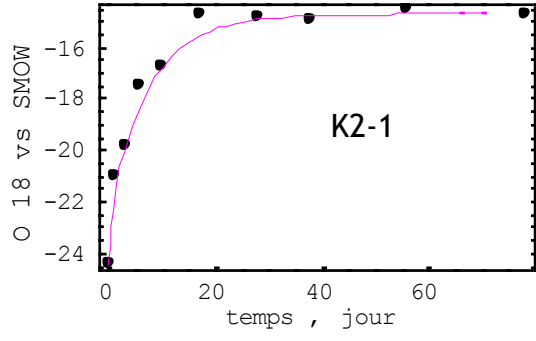
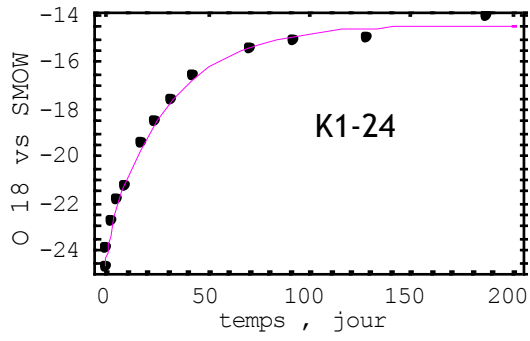
E.2.1 Evolution des concentrations en deutérium au cours de l'expérience de diffusion radiale (*out-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique



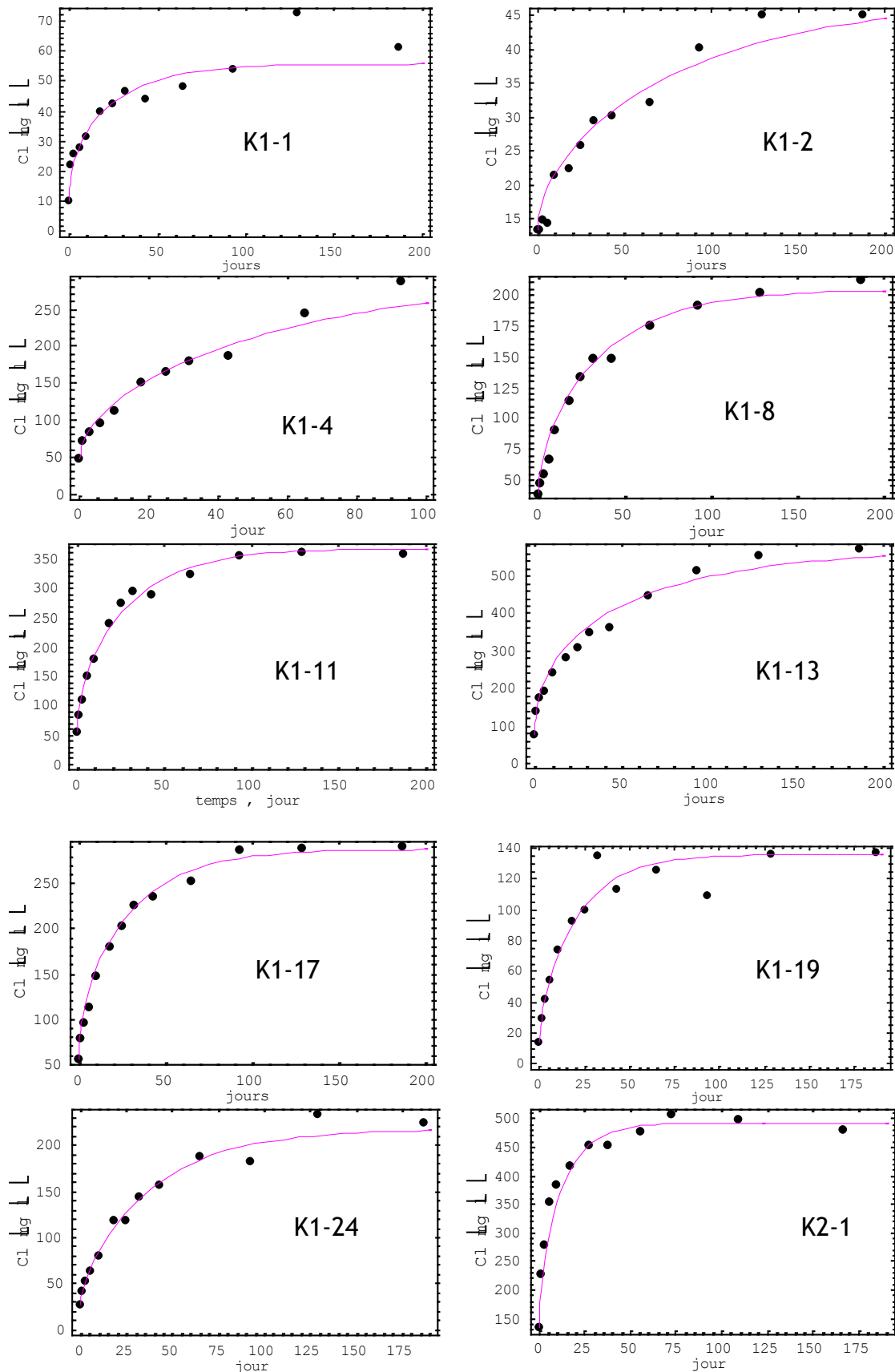


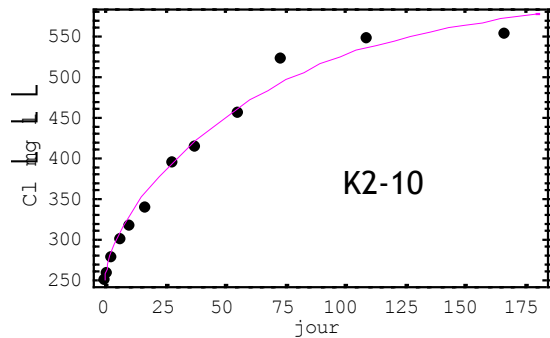
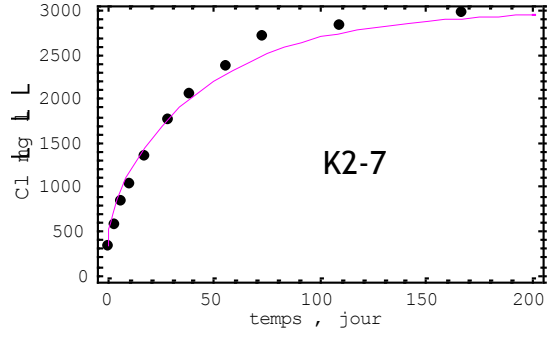
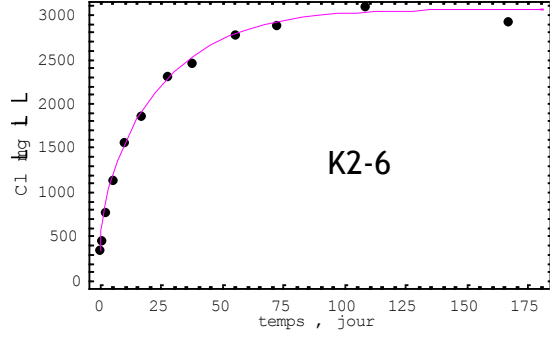
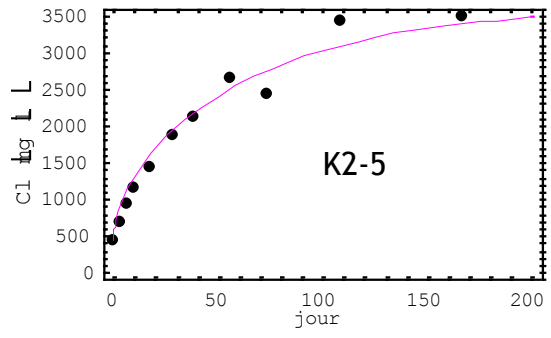
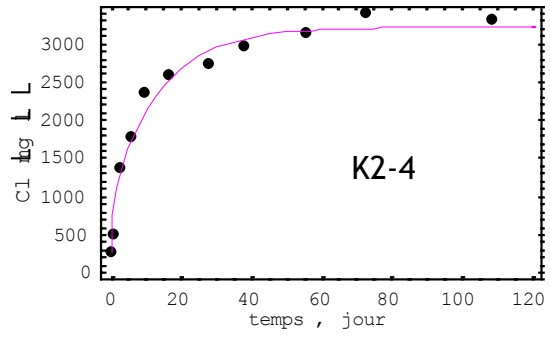
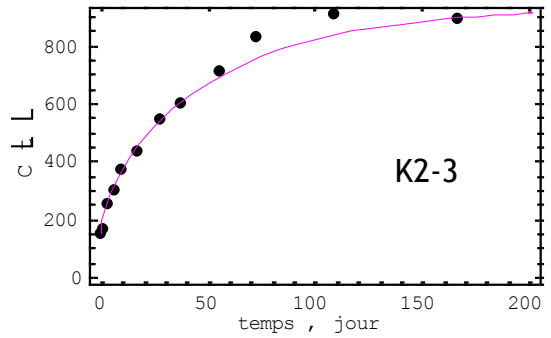
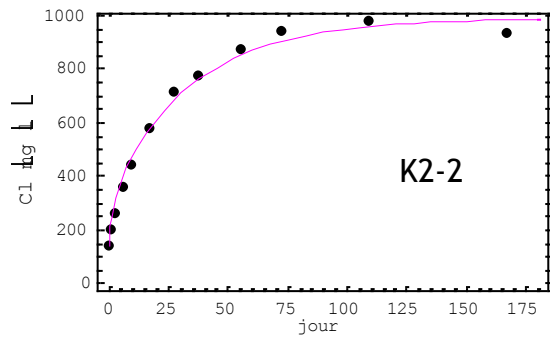
E.2.2 Evolution des concentrations en oxygène-18 au cours de l'expérience de diffusion radiale (*out-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique



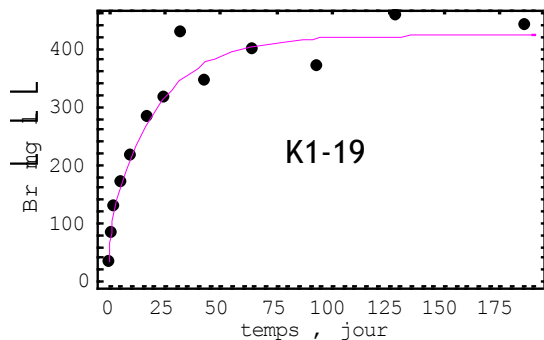
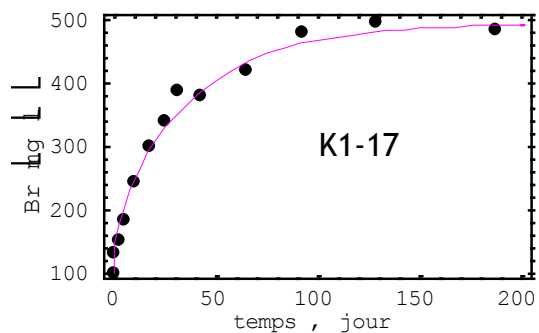
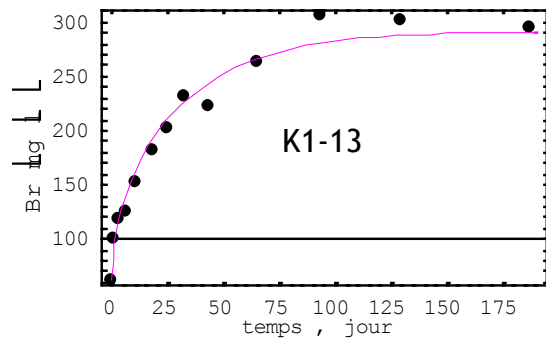
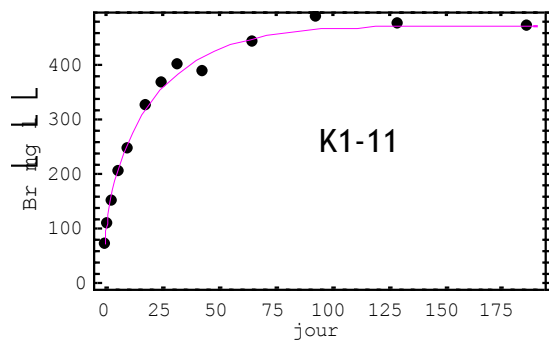
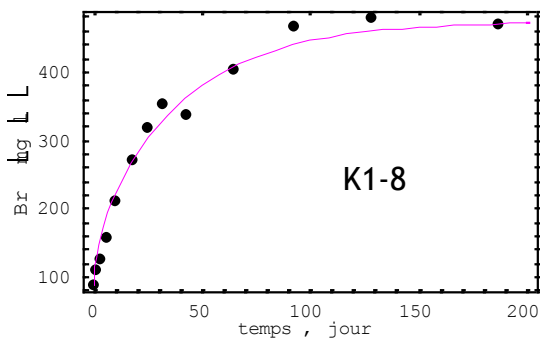
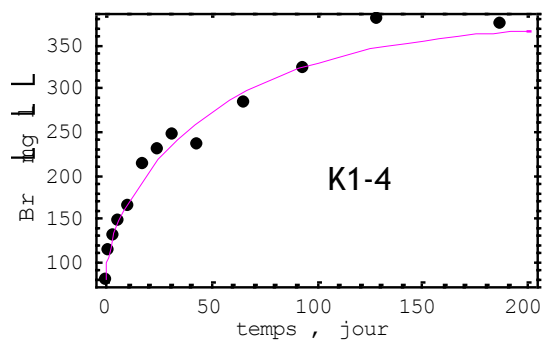
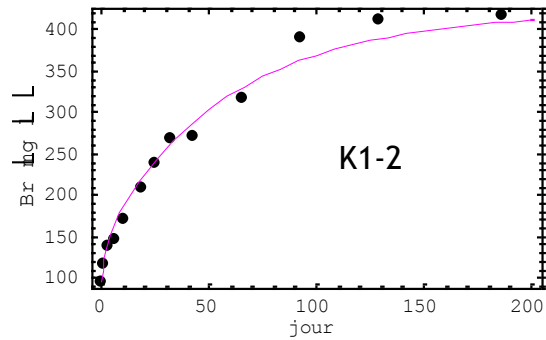
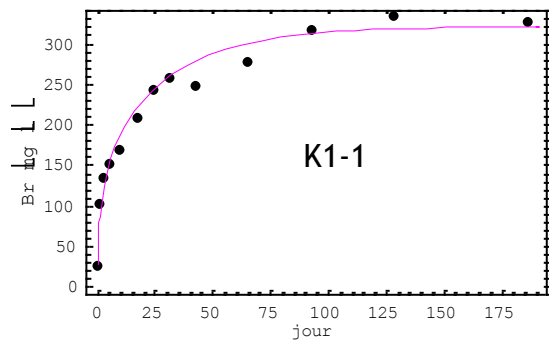


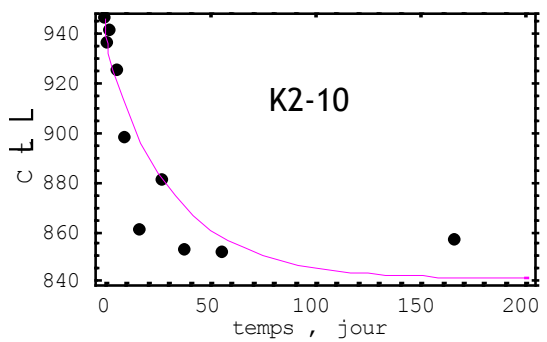
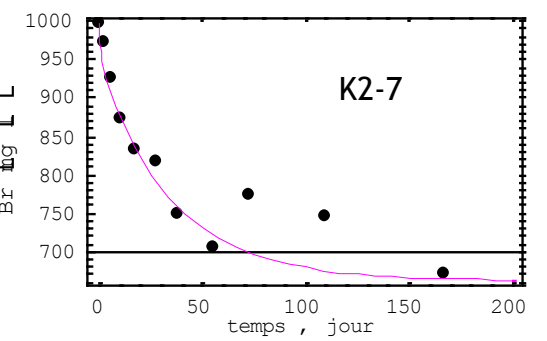
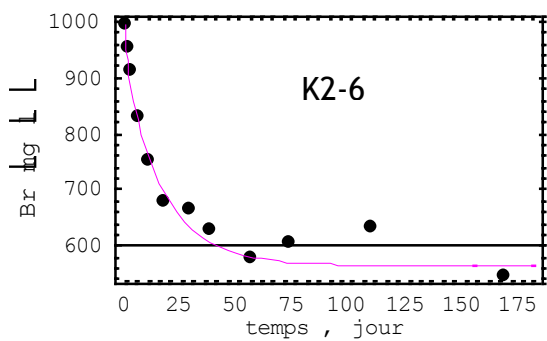
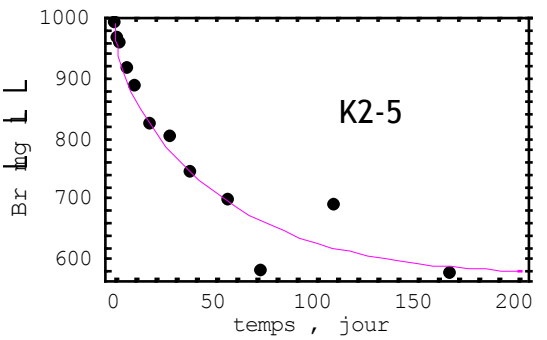
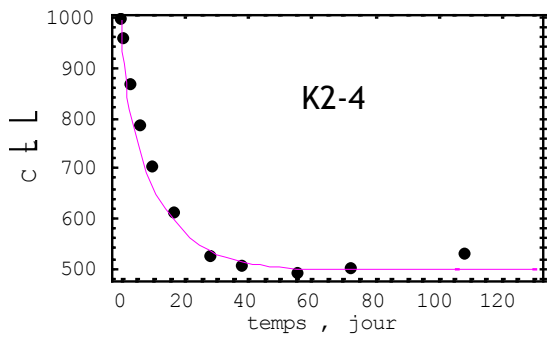
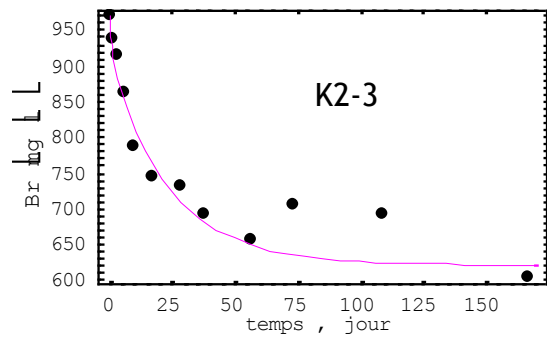
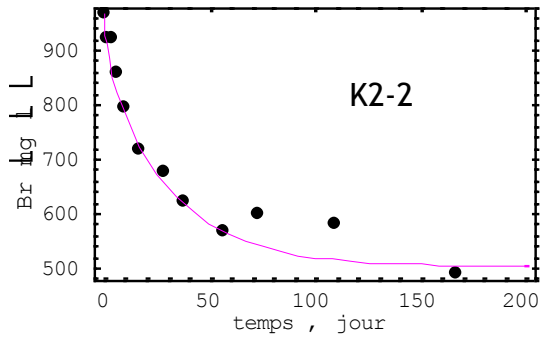
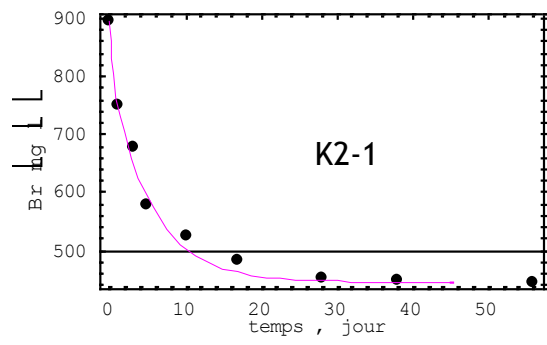
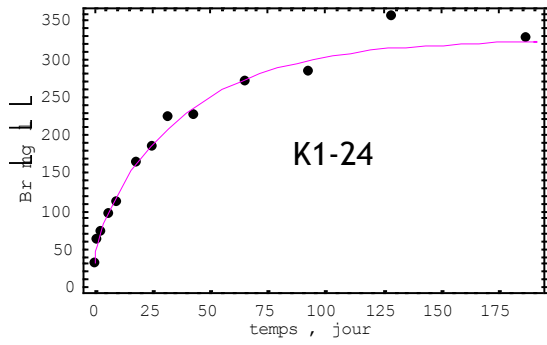
E.2.3 Evolution des concentrations en chlorure (mg/l) au cours de l'expérience de diffusion radiale (*out-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique



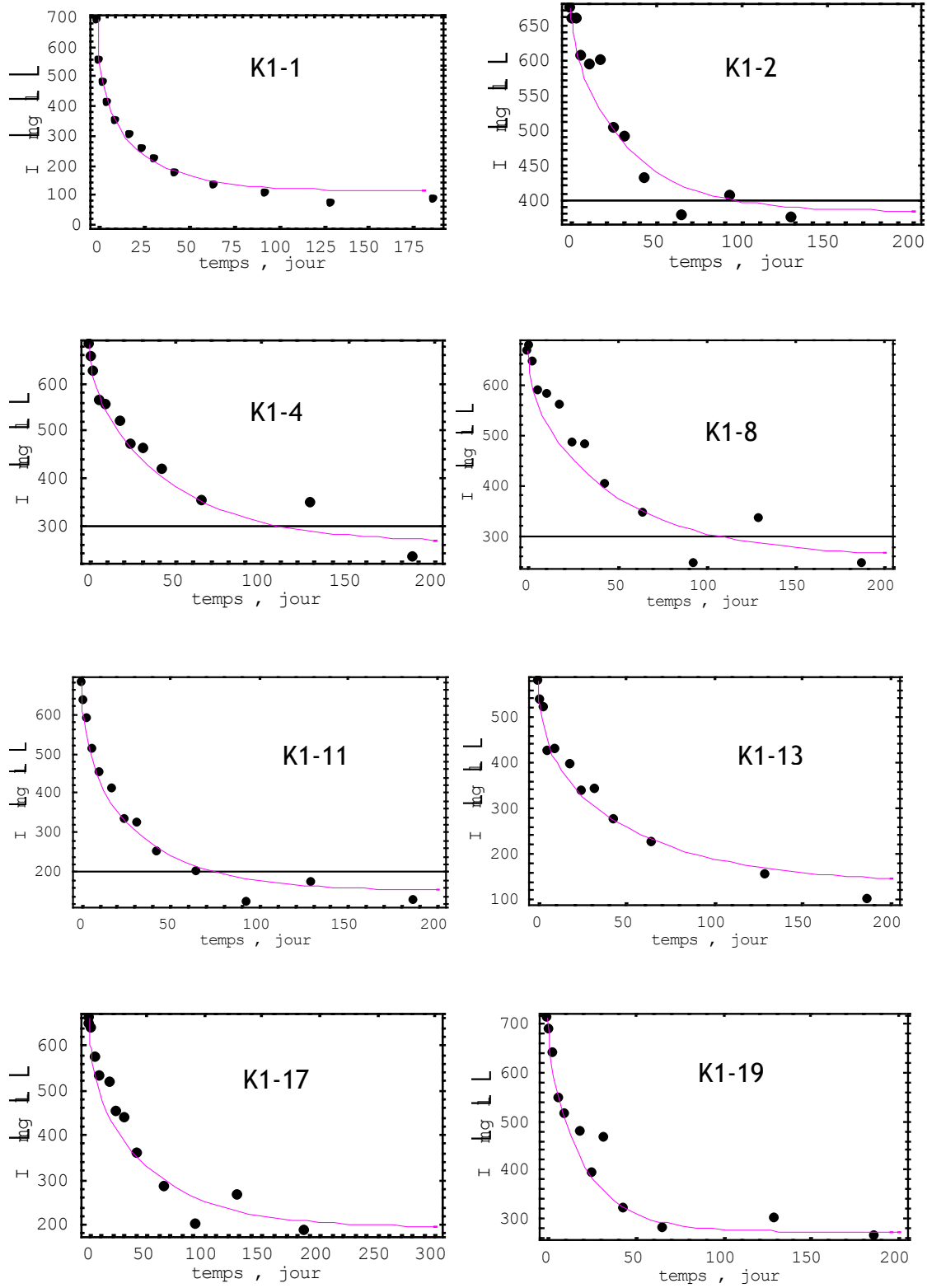


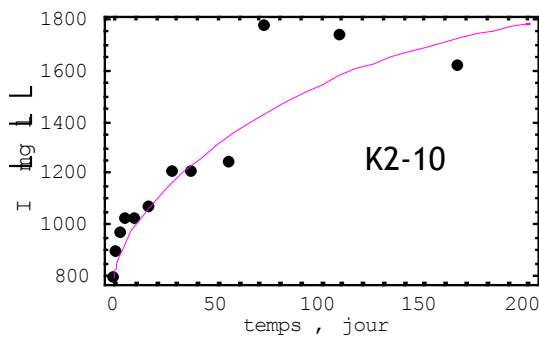
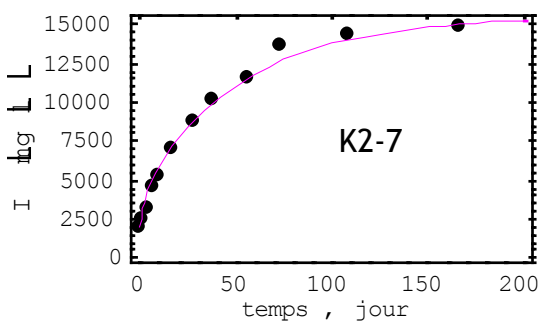
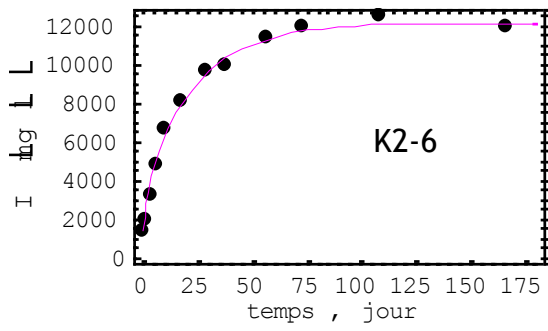
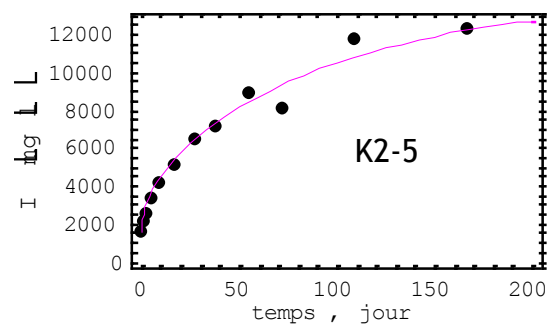
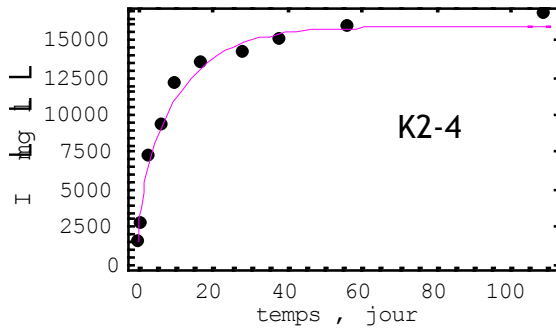
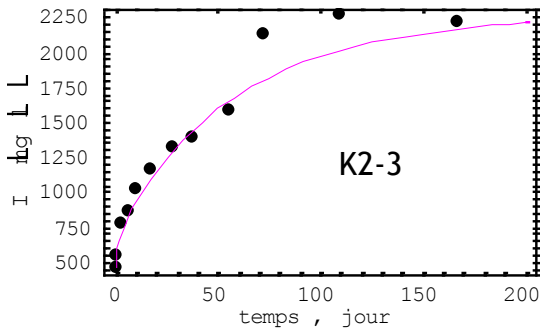
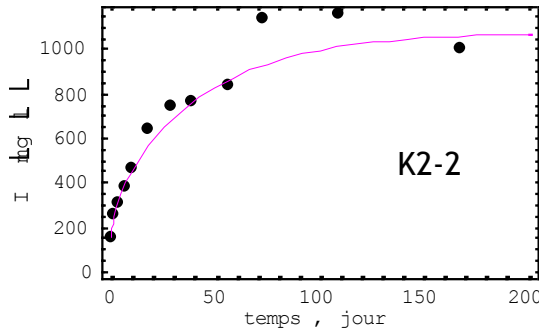
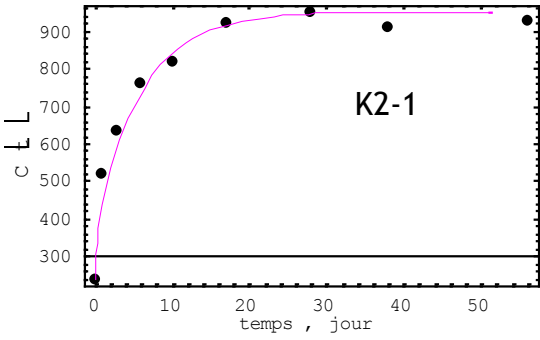
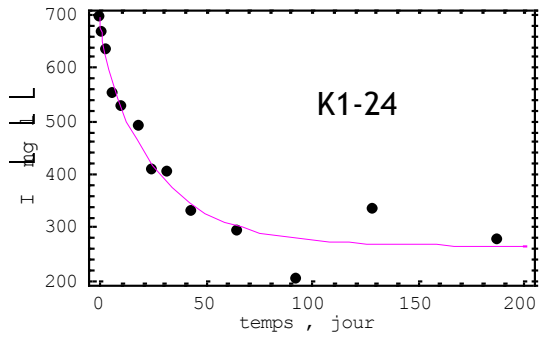
E.2.4 Evolution des concentrations en bromure (mg/l) au cours de l'expérience de diffusion radiale (*in et out-diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique





E.2.5 Evolution des concentrations en iodure (mg/l) au cours de l'expérience de diffusion radiale (*in-out diffusion*) avec, en rouge, les courbes de calage de la solution analytique





Annexe F: Carte géologique simplifiée d'après la carte géologique de Millau (BRGM, 1983)

