

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

ALTINIER Maria Victoria

Juin 2006

IRSN-2006/69 - FR

Laboratoire d'Etudes des Transferts dans les Sols et le sous-
sol

ORSAY
N° d'Ordre : 8294

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir

Le Grade de Docteur en Sciences
de l'Université Paris XI Orsay

par

María Victoria ALTINIER

**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**

Soutenue le 12 juin 2006 devant la commission d'examen composée de :

M. PAGEL, Université d'Orsay	<i>Président</i>
E. SACCHI, Université de Pavie, Italie	<i>Rapporteur</i>
J.-F. ARANYOSSY, ANDRA	<i>Rapporteur</i>
C. BEAUCAIRE, CEA	<i>Examineur</i>
H. N.WABER, Université de Berne, Suisse	<i>Examineur</i>

J.-L. MICHELOT, CNRS IDES	<i>Co-directeur de thèse</i>
S. SAVOYE, IRSN	<i>Co-directeur de thèse</i>

Remerciements

C'est grâce au soutien financier de l'Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN) et de la Région Ile de France que cette thèse a pu être réalisée.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Jean-Luc Michelot (CNRS IDES) et M. Sébastien Savoye (IRSN), respectivement, directeur et co-directeur de cette thèse, d'une part pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe, d'autre part pour m'avoir guidée avec enthousiasme et intérêt tout au long de ce travail. J'exprime toute ma gratitude à Mme Catherine Beaucaire (CEA) et M. Helmut Pitsch (IRSN) pour m'avoir accordé leur confiance et m'avoir accompagnée dans les premières étapes de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance aux membres du jury pour leur examen minutieux du mémoire et l'intérêt porté sur la démarche méthodologique suivie dans ce travail : je remercie les rapporteurs, Mme Elisa Sacchi (Université de Pavia) et M. Jean-François Aranyossy (ANDRA), pour leur lecture attentive et leurs précieux conseils qui m'ont permis d'améliorer ce mémoire. A Mme Catherine Beaucaire (CEA), M. Nicklaus Weber (Université de Berne) et M. Maurice Pagel (Université d'Orsay) pour leurs questions et leurs commentaires enrichissants.

Au sein du laboratoire IDES (Université Paris Sud), j'exprime toute ma reconnaissance à M. Marc Massault par sa disponibilité, sa patience et pour m'avoir formée et guidée dans la technique de la micro-ligne. Je tiens, également, à remercier Mme. Annick Filly pour sa disponibilité et ses bons conseils ; aux thésards et stagiaires pour l'ambiance sympathique et les bons moments passés ensemble.

Au sein de l'Unité de Science du Sol de l'INRA-Versailles, j'exprime ma gratitude : à M. Daniel Tessier pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour ses bons conseils et son enthousiasme ; à M. Miguel Pernes et Mme Eliane Huard pour leur aide et leur grande disponibilité ; à tous les stagiaires, thésards et tout le personnel pour leur accueil chaleureux pendant mon séjour à Versailles.

A la Station Expérimentale de Tournemire, je tiens à remercier M. Claude Combes, M. Sylvain Lémus, M. Sébastien Savoye, Mme Catherine Beaucaire et M. Jean-Michel Matray, pour m'avoir aidée et guidée pendant les travaux menés *in situ*. Je tiens à remercier, au sein de l'IRSN, les équipes du LETS et du LEGH pour le soutien quotidien et leur accueil chaleureux. Je remercie Denise Stammers pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour sa confiance et ses encouragements.

Un grand merci à tous mes amis et collègues qui m'ont soutenue et encouragée dans cette « aventure ». A ceux que j'ai eu la chance de rencontrer en France : Solen, Elisabeth, Tantely, Malika, Christelle, Pierre, Antonio, Fabián, Duresa, Magdalena, Jorge, Javier, Nicolas, Everton, Gissela, Rodrigo. A ceux qui sont en Argentine et qui m'ont accompagnée à distance : Jessica, Alfonsina, Daniela, Valérie, Ana, Fernando, José. J'exprime toute ma reconnaissance à M. Héctor Morrás, sans l'aide de qui, je ne serais jamais venue travailler en France. Je suis, également très reconnaissante, à tous les professeurs de l'Université de Buenos Aires, où je me suis initiée à la géologie.

Je tiens à remercier tous les membres de ma famille, qui s'est agrandie au cours de cette thèse, pour m'avoir soutenue et accompagnée tout au long de ces années. Un grand merci à mon fils Francisco et à Daniel pour la joie et le soutien quotidien.

Gracias

A Francisco

A Daniel

A Pilar

TABLE DE MATIERES

Chapitre 1 : Etat de l'art et problématique.....	1
1.1 Contexte Général de l'étude.....	2
1.2 Travaux précédents.....	3
1.2.1 Caractéristiques principales des deux argilites.....	3
1.2.2 Etudes des isotopes stables de l'eau porale à Tournemire.....	5
1.2.3 Etudes des isotopes stables de l'eau porale au Mont Terri.....	10
1.3 Problématique et objectif de la présente étude.....	15
Chapitre 2 : Caractérisation des argilites de Tournemire.....	17
2.1 Localisation et contexte géologique du site de Tournemire.....	18
2.2 Caractérisation pétrophysique et minéralogique des argilites de Tournemire.....	21
2.2.1 Matériel.....	21
2.2.2 Méthodes.....	22
2.2.2.A Détermination des paramètres pétrophysiques par la méthode au pétrole.....	22
2.2.2.B Etude de l'état hydrique du matériau à différentes pressions de succion.....	25
2.2.2.C Identification des constituants de la fraction argileuse (< 2 µm) par DRX.....	28
2.2.2.D Analyses thermiques.....	29
2.3 Résultats et discussion.....	30
2.3.A Détermination des paramètres pétrophysiques par la méthode au pétrole.....	30
2.3.B Etude de l'état hydrique du matériaux à différentes pressions de succion.....	36
2.3.C Identification des constituants de la fraction argileuse (< 2 µm) par DRX.....	41
2.3.D Analyses thermiques.....	44
2.4 Conclusion.....	45
Chapitre 3 : Composition isotopique de l'eau porale : inter-comparaison méthodologique.....	47
3.1 Matériel utilisé.....	48
3.2 Méthodes.....	50
3.2.1 Mesures pétrophysiques.....	50
3.2.2 Composition isotopique de l'eau porale.....	50
3.2.2.A Techniques d'extraction d'eau par distillation sous vide.....	50
3.2.2.B Techniques d'équilibration.....	51
<i>Echange diffusif en phase vapeur</i>	51
<i>Diffusion radiale</i>	54
3.2.2.C Mesure des teneurs en deutérium et oxygène-18.....	56
3.3 Résultats.....	57
3.3.1 Mesures pétrophysiques.....	57
3.3.2 Composition isotopique de l'eau porale.....	60
3.4 Discussion et conclusion.....	63

Chapitre 4 : Etude d'un profil perpendiculaire à une fracture.....	67
4.1 Composition isotopique de l'eau porale.....	70
<i>Signature isotopique de l'eau porale.....</i>	70
<i>Variation des teneurs isotopiques le long du profil.....</i>	73
4.2 Caractérisation de la roche.....	75
4.2.1 Minéralogie.....	75
<i>Minéralogie sur la roche totale.....</i>	75
<i>Minéralogie de la fraction argileuse (< 2 µm).....</i>	76
4.2.2 Analyse chimique sur roche totale (éléments majeures).....	78
4.2.3 Teneur en eau.....	79
4.2.4 Caractérisation de pores et mesure de la surface spécifique par les isothermes d'adsorption et désorption d'azote.....	81
<i>Isothermes d'adsorption/désorption d'azote.....</i>	81
<i>Mesure de la surface spécifique et caractérisation de pores.....</i>	82
<i>Distribution de la taille de pores.....</i>	84
4.3 Discussion et conclusion.....	86
Chapitre 5 : Conclusion générale.....	88
Références bibliographiques.....	94
Annexe 1.....	102
Annexe 2.....	110
Annexe 3.....	121
Annexe 4.....	131
Annexe 5.....	142

LISTE DE FIGURES

Figure 1.1 : Comparaison entre les teneurs isotopiques mesurées, sur le même niveau stratigraphique, par distillation sous vide à différentes températures et celles obtenues sur les eaux de fracture à proximité.....	5
Figure 1.2 : Effet de la taille de grains lors de la distillation sous vide à 60°C (Moreau-Le Golvan, 1997).....	7
Figure 1.3 : Profil vertical en ² H de l'eau porale des argilites de Tournemire, obtenu par distillation sous vide à 50°C (Patriarche, 2001).....	8
Figure 1.4 : Diagrammes des teneurs en isotopes stables de l'eau porale des échantillons du forage TF4 en fonction de la distance à la fracture (Patriarche, 2001).....	9
Figure 1.5 : Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau porale des échantillons du forage TF4 (Savoie, 2002, d'après Patriarche, 2001).....	9
Figure 1.6 : Evolution des caractéristiques pétrophysiques et chimiques selon un profil recoupant une fracture d'origine tectonique (Savoie, 2002, d'après Charpentier, 2001).....	10
Figure 1.7 : Comparaison des teneurs en eau obtenues par différentes méthodes sur les échantillons du forage BWS-A6 au Mont Terri (Savoie, 2005).....	11
Figure 1.8 : Compositions isotopiques des eaux porales obtenues par différents méthodes sur le forage BWS-A6 (Savoie, 2005).....	12
Figure 1.9 : Compositions isotopiques des eaux porales mesurées par différentes méthodes sur les forages BWS-A1, BWS-A5 et BPC-A1 et sur l'eau matricielle échantillonnée in situ (eau de forage) (Savoie, 2005).....	13
Figure 2.1 : Coupe géologique schématisée du massif de Tournemire et localisation du tunnel (Cabrera, 2003).....	18
Figure 2.2 : Carte géologique simplifiée de la région de Tournemire, modifiée d'après la carte BRGM, 1984 (Cabrera et al., 2001).....	19
Figure 2.3 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera et al., 2001).....	20
Figure 2.4 : Localisation des forages HE1 et HE2 (d'après Cabrera, 2005).....	21
Figure 2.5 : Schéma du dispositif et des étapes de la procédure.....	23
Figure 2.6 : Corrélation entre la masse volumique du kerdane et la température (Lemius et al., 2004).....	23
Figure 2.7 : Schéma des deux dispositifs utilisés pour la mesure de la teneur en eau par compression. (a) Tube en plexiglas ; (b) cellule en acier.....	27
Figure 2.8 : Variation de la teneur en eau pondérale (% masse humide) en fonction de la distance à la paroi de la galerie.....	34
Figure 2.9 : Distribution des degrés de saturation des deux carottes HE1.....	35
Figure 2.10 : Variation du taux de saturation (S _w) des échantillons HE2 en fonction de la distance au front de taille.....	35
Figure 2.11 : Variation de la teneur en eau (W : % masse sèche) en fonction de la pression de succion exprimée en pF. Courbes de rétention d'eau des carottes HE1/10-20 et HE1/166-176.....	37
Figure 2.12 : Représentation schématisée d'une courbe de retrait obtenue à partir d'une argile en dessiccation (modifiée de Tessier, 1991).....	40
Figure 2.13 : Courbes de retrait obtenues lors de la dessiccation des échantillons provenant des carottes HE1/10-20 et HE1/166-176. Représentation des mesures in situ effectuées sur HE2.....	40
Figure 2.14 : Exemples de diffractogrammes de rayons X obtenus sur la fraction inférieure à 2 µm (échantillons : HE2/19-27 et HE2/190-196).....	42

Figure 2.15 : Exemple de diffractogrammes de rayons X décomposés avec DECOMPXR (1993) obtenus sur la fraction inférieure à 2 μm . Dépôts orientés séchés à l'air (N) et saturés à l'éthylène glycol (EG).....	43
Figure 2.16 : Courbes thermodifférentielle (ATD) et thermopondérale (ATG) des carottes HE2/19-27 et HE2/190-196.....	45
Figure 3.1 : Localisation des forages DF1, DF2, MD3 et GEM270.....	49
Figure 3.2 : Schéma de la ligne d'extraction par distillation sous vide à 150°C.....	51
Figure 3.3 : Echange diffusif en phase vapeur : $\delta^2\text{H}$ (à gauche) et $\delta^{18}\text{O}$ (à droite) en fonction du temps.....	52
Figure 3.4 : Schéma de principe de la méthode d'échange diffusif en phase vapeur.....	53
Figure 3.5 : Schéma de principe de la technique de diffusion radiale (Savoye et al., 2006).....	56
Figure 3.6 : Comparaison des teneurs en eau obtenues par différentes méthodes. Echange diffusif en phase vapeur : hypothèse 1 indique l'expérience sans considérer l'absorption d'eau par la roche ; hypothèse 2 prend en compte absorption d'eau.....	59
Figure 3.7 : Comparaison des teneurs en isotopes stables de l'eau porale obtenues par différentes méthodes sur le même niveau stratigraphique.....	61
Figure 3.8 : Comparaison des teneurs en eau (%masse humide) évaluées par différentes méthodes.....	64
Figure 3.9 : Représentation du domaine des teneurs en isotopes stables de l'eau matricielle par distillation sous vide à 50°C corrigés par un processus de type Rayleigh. Comparaison avec les données obtenues par les différentes méthodes sur le même niveau stratigraphique.....	66
Figure 4.1 : Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau porale des échantillons du forage GEM270. On a aussi reporté les données obtenues sur les échantillons TF4 (Patriarche, 2001) et les eaux libres du forage TF5 (Beaucaire et al., en prép.).....	71
Figure 4.2 : Variations des teneurs en deutérium et oxygène-18 de l'eau porale des échantillons GEM270 en fonction de la distance à la fracture.....	73
Figure 4.3 : Variation de la minéralogie de la roche totale en fonction de la distance à la fracture dans le forage GEM270.....	76
Figure 4.4 : Variation de la minéralogie de la fraction argileuse en fonction de la distance à la fracture (forage GEM270).....	77
Figure 4.5 : Evolution des teneurs en eau extraites par étuvage à 105°C et 150°C en fonction de la distance à la fracture. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-type calculés sur 4 échantillons. L'absence de barre d'erreur correspond aux mesures sur un seul échantillon.....	79
Figure 4.6 : Teneurs isotopiques obtenues par distillation sous vide à 50°C en fonction des teneurs en eau extraite à 150°C par étuvage	80
Figure 4.7 : Exemple d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Echantillons GEM270/377, GEM270/468, GEM270/490 et GEM270/518.....	82
Figure 4.8 : Distribution du diamètre moyen des pores selon la méthode BJH.....	84
Figure 4.9 : Distribution du diamètre moyen des pores des échantillons situés à moins de 80 cm de la fracture.....	85
Figure 4.10 : Volume de pores mesuré par N ₂ -BET en fonction de la teneur en eau pondérale déterminée par étuvage à 150°C.....	86
Figure 5.1 : Profil vertical en deutérium de l'eau porale des argilites de Tournemire, obtenu par distillation sous vide à basse température (50°C et 60°C), et le même profil corrigé par un modèle de type Rayleigh.....	93

LISTE DE TABLES

Table 1.1 : Comparaison des propriétés minéralogiques, pétrophysiques et de diffusion des deux roches argileuses (d'après Savoye, 2005).....	4
Table 2.1 : Correspondances entre les solution saturées, la pression appliquée et l'humidité relative (modifié de Tessier, 1975).....	28
Table 2.2 :Espace inter-feuillet en Å pour des réflexions basales aux petits angles (2°-15° 2θ/min). Argiles saturées en cations divalentes (Ca ²⁺ ou Mg ²⁺). D'après Robert (1975) et Brindley & Brown (1980).....	29
Table 2.3.A : paramètres pétrophysiques de la carotte HE1/10-20 à l'état initial.....	30
Table 2.3.B : paramètres pétrophysiques de la carotte HE1/166-176 à l'état initial.....	31
Table 2.4.A : paramètres pétrophysiques du forage HE2, du front de taille jusqu'à 51 cm de distance.....	32
Table 2.4.B : paramètres pétrophysiques du forage HE2, 51 cm à 200 cm de distance du front de taille.....	33
Table 2.5.A : Carotte HE1/10-20 ; variation des paramètres pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées.....	38
Table 2.5.B : Carotte HE1/166-176 ; variation des paramètres pétrophysiques en fonction des pressions de succions imposées.....	39
Table 2.6 : Variation relative de la surface des pics de réflexion des spectres de diffraction obtenus à partir de DECOMPXR.....	44
Table 3.1 : Caractéristiques des quatre forages d'où proviennent les échantillons analysés....	48
Table 3.2: Comparaison entre les deux protocoles utilisés pour l'extraction d'eau par distillation sous vide.....	50
Table 3.3 : Paramètres pétrophysiques des échantillons.....	58
Table 3.4 : Composition isotopique de l'eau matricielle et teneurs en eau pondérale déterminés suivant les différents méthodes.....	62
Table 4.1 : Position des carottes et de sub-carottes du forage GEM 270 par rapport à la fracture et à la tête du forage.....	69
Table 4.2 : Synthèse des données isotopiques de l'eau porale, obtenues suivant différentes méthodes. Profil GEM270. *Problèmes pendant l'extraction.....	72
Table 4.3 : Analyse minéralogique semi-quantitative sur roche totale.....	75
Table 4.4 : Analyse minéralogique semi-quantitative de la fraction argileuse.....	77
Table 4.5 : Composition chimique des échantillons provenant du forage GEM270.....	78
Table 4.6 : Données obtenues par adsorption/désorption d'azote de la surface spécifique totale (S _{st}) suivant l'équation BET et des surfaces externe (S _E) et interne(S _I) selon le model t-plot. valeurs du volume total de pores (V _P) déterminé par adsorption d'azote à P/P ₀ =0,814 et du volume apparent de micropores (V _{μP}) estimé par la méthode t-plot.....	83
Table A.1.1 : Classification simplifiée des minéraux argileux (phyllosilicates).....	105
Table A.1.2 : Valeurs aproximatives de surface spécifique de quelques minéraux argileux (d'après Grim, 1968 ; Brindley, 1981).....	106
Table A.2.1 Carotte HE1 /10-20 : Mesures pétrophysiques à l'état naturel.....	110
Table A.2.2 Carotte HE1/10-20 : Mesures pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées.....	111
Table A.2.3 Carotte HE1/166-176 : Mesures pétrophysiques à l'état naturel.....	113
Table A.2.4 Carotte HE1/166-176 : Mesures pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées.....	114
Table A.2.5 Mesures pétrophysiques des échantillons provenant du forage HE2	116

Table A.2.7	Phénomènes étudiés par analyse thermique différentiel et thermopondérale associés aux effets observés, sur l'échantillon, lors du cycle d'échauffement (modifié de Mackenzie, 1970).....	119
Table A.3.1	Mesures effectués par distillation sous vide à 50°C.....	121
Table A.3.2	Mesures effectués par distillation sous vide à 105°C sur l'échantillon GEM270/277.....	122
Table A.3.3	Mesures effectués par distillation sous vide à 150°C.....	123
Table A.3.4	Mesures effectués par échange diffusif en phase vapeur.....	124
Table A.4.1	Mesures effectués par distillation sous vide à 50°C (profil GEM270).....	128
Table A.4.3	Mesures effectués par distillation sous vide à 150°C (profil GEM270).....	129
Table A.4.4	Mesures effectués par échange diffusif en phase vapeur (profil GEM270).....	130
Table A.4.6	Mesures pétrographiques (forage GEM270).....	135

Chapitre 1

ÉTAT DE L'ART ET PROBLÉMATIQUE

1.1. CONTEXTE GENERALE DE L'ETUDE

La gestion des déchets radioactifs dans des conditions sûres ainsi que la protection de l'homme et de l'environnement à long terme, constitue un problème crucial pour l'industrie nucléaire. A ce jour, la plupart de pays concernés ont opté pour le stockage de déchets radioactifs à vie longue en formation géologique profonde. En particulier, la France considère les roches argileuses comme une barrière géologique potentielle pour le stockage. Le milieu argileux a été choisi par ses capacités de rétention chimique des radionucléides et ses très faibles conductivités hydrauliques qui engendrent des très lents circulations des fluides et de solutés (Bonin *et al.* 2003). Dans ce contexte et dans le cadre de l'appui à l'expertise sur la faisabilité du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) conduit un programme de recherches dans la station expérimentale de Tournemire.

L'un des principaux critères pour estimer la sûreté d'un site de stockage se base sur l'évaluation des temps de migration des radioéléments à travers la roche et vers la biosphère. Cette évaluation se base, entre autres, sur les profils de concentration en traceurs naturels, tels que les isotopes stables de l'eau matricielle. Ces profils permettent ainsi de reconstruire les processus de migration des fluides à l'intérieur du massif, et ce, sur des temps géologiques. Cette méthode complète les expériences de migration menées dans les laboratoires de surface et souterrain, pour lesquelles les échelles de temps (<1 an) et de espace (<1m) ne permettent pas d'appréhender totalement ce qui pourrait se passer à l'échelle d'un site de stockage souterrain.

La plupart des profils en traceurs naturels obtenus dans des roches argileuses, indique que la diffusion serait le moteur principal de la migration des fluides et des solutés (Hendry & Wassenaar, 1999 ; Patriarche, 2001 ; Rübel *et al.*, 2002 ; Hendry *et al.*, 2004 ; Patriarche *et al.*, 2004a). Cependant, les caractéristiques particulières des roches argileuses, telles que leurs très faibles teneurs en eau (<5% de la masse humide à Tournemire), la prédominance de pores de très petite taille (quelques nm), rendent difficile l'accès à la totalité de l'eau interstitielle et donc l'acquisition de données en traceurs naturels (Sacchi *et al.*, 2000 et 2001). Ainsi, la question de la représentativité des échantillons obtenus par différentes méthodes reste encore en discussion, de même que la justesse des interprétations qui en découlent.

1.2. TRAVAUX PRECEDENTS

Afin de bien situer la problématique de cette étude, nous passerons en revue les travaux concernant les analyses en isotopes stables de l'eau porale réalisés dans deux formations argileuses :

- Tournemire : formation argileuse d'âge toarcien située dans le secteur sud-oriental du Massif Central (France) ;
- Mont Terri : argiles à Opalines d'âge aalénien situées au nord-ouest de la Suisse dans le Jura.

Nous nous concentrerons sur ces deux sites pour différentes raisons: (i) le type de roche étudié correspond dans les deux cas à un matériau argileux très consolidé (argilite) et (ii) de nombreuses études y ont été réalisées et publiées.

1.2.1 CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES DEUX ARGILITES

Le tableau 1.1 résume les principales caractéristiques des deux argilites citées. Les deux roches montrent des similitudes dans leur composition minéralogique, avec quelques variations dans la proportion relative de chaque minéral. Dans les deux cas, la fraction supérieure à 2 μm est principalement composée de calcite, quartz et pyrite. La fraction argileuse, légèrement supérieure dans l'argile à Opalines, est constituée d'illite, d'interstratifiés illite/smectite, de kaolinite et de chlorite. En général, les interstratifiés présentent une proportion plus importante de smectite dans l'argile à Opalines par rapport à celle de Tournemire, ce qui est confirmé par les surfaces spécifiques plus importantes mesurées à l'azote et à l'eau. Notons que l'eau, à la différence de l'azote, rentre dans les espaces interfoliaires des minéraux permettant d'évaluer la teneur en argiles gonflantes (Fernandez *et al.*, 2004). Les résultats obtenus par les deux méthodes dans l'argilite de Tournemire sont assez proches, tandis que pour l'argile à Opalines les surfaces mesurées à l'eau sont supérieures à celles déterminées à l'azote. Toutes ces données sont aussi en accord avec les valeurs de capacité d'échange cationique (CEC), plus faibles pour les argilites de Tournemire.

		Tournemire Argilite toarcienne	Mont Terri Argile à Opalines
Minéralogie			
Fraction inférieure à 2µm	Argiles totales	20 à 50 % ^{h, i}	45 à 76% ^a
	Illite	5 à 15 % ^{h, i}	6 à 39 % ^a
	Illite/smectite	5 à 10 % ^{h, i}	3 à 20% ^a
	% de smectite en I/S	~10% ^{g, h, l}	10 à 45 % ^{b, g}
	Chlorite	1 à 5 % ^{h, i}	4 à 20% ^a
	Kaolinite	10 à 25 % ^{h, i}	7 à 35 % ^a
Fraction supérieure à 2µm	Carbonates	10 à 30 % ^{h, i}	6 à 39 % ^a
	Quartz	10 à 30 % ^{h, i}	6 à 30 % ^a
	Pyrite	2 à 7 % ^{h, i}	0,7 à 3,2 % ^a
Teneur en eau pondérale (105°C)		2 à 5 % ^h	6,5 à 8% ^a
Teneur en eau pondérale (150°C)		7 % de plus qu'à 105°C ^m	7 % de plus qu'à 105°C ^a
Porosité He (%)		6 à 10 % ^{j, m, h}	14 à 18 % ^a
% pores accessible Hg		~30 à 60 % ^{h, j}	~60 % ^c
Surface Spécifique N₂		26 à 37 m ² .g ⁻¹ ^{i, d, h}	24 à 37 m ² .g ⁻¹ ^{a, c, d}
Surface Spécifique H₂O		25 à 44 m ² .g ⁻¹ ^{d, j}	55,9 m ² .g ⁻¹ ^c
Rapport eau libre/eau totale (adsorption d'eau)		20 à 40 %	40 à 56 % ^c
Capacité d'échange cationique		~10 meq/100 g ^{h, n, i}	12 à 17 meq/100 g ^a
Pression interstitielle		0,2 à 1 MPa ^h	~ 2,2 MPa ^a
Gonflement libre		< 1% // 2 % ⊥ ^l	1 % // et 8 % ⊥ ^e
De HTO		1,5.10 ⁻¹¹ // 4.10 ⁻¹² ⊥ ^h	5,4.10 ⁻¹¹ // 1,4.10 ⁻¹¹ ⊥ ^f
De Cl		2,5.10 ⁻¹² // n-d ⊥	1,6.10 ⁻¹¹ // 0,41.10 ⁻¹¹ ⊥ ^f

Tableau 1.1 : Comparaison des propriétés minéralogiques, pétrophysiques et de diffusion des deux roches argileuses (d'après Savoye, 2005a). ^a Pearson et al. (2003) ; ^b Mazurek et al. (1998) ; ^c Gaboriau et al. (2001) ; ^dSauzeat et al. (2000) ; ^e Martin et al. (2004) ; ^f van Loon et al. (2004) ; ^g Meunier et al., (2000), ^h Cabrera et al. (2001) ; ⁱ Savoye et al. (2001) ; ^j Savoye et Michelot (2003) ; ^l Daupley (1997) ; ^m Matray et al (2005) ; ⁿ Charpentier et al. (2003)

Les deux formations argileuses sont saturées en eau (Pearson et al., 2003 ; Matray et al., 2005). Les teneurs en eau pondérales de l'argilite de Tournemire (<5% de la masse humide) sont inférieures à celles de l'argile à Opalines (6,5 à 8% de la masse humide). Ceci est corrélé à la distribution de la taille des pores : au Mont Terri, les pores accessibles au mercure, c'est-à-dire ceux qui ont un diamètre moyen supérieur à 7,6 nm, représentent environ 60% de la porosité totale, tandis qu'à Tournemire, ils ne représentent que 30 à 60% de la porosité totale. Les variations de ces deux paramètres (teneur en eau et proportion de pores accessibles au mercure) entre les deux sites seraient associées aussi bien, aux variations

minéralogiques qu'aux variations dans l'arrangement des particules argileuses, y compris leur relation avec les autres constituants de la roche. Cette dernière caractéristique régit, également, la capacité de la roche à se déformer, évaluée par le gonflement libre, qui est lui-même plus important au Mont Terri qu'à Tournemire. A Tournemire, des études micro-texturales (Charpentier, 2001) ont montré le développement d'un ciment de calcite micritique qui limite les possibilités de gonflement des minéraux argileux.

1.2.2 ETUDES DES ISOTOPES STABLES DE L'EAU PORALE A TOURNEMIRE

La détermination de la composition isotopique de l'eau porale des argilites de Tournemire à été effectuée, jusqu'à maintenant, par extraction : distillation sous vide à 50°C (Patriarche, 2001), à 60°C (Ricard, 1993 ; Moreau-Le Golvan, 1997 ; Moreau-le Golvan *et al.*, 1997 ; Michelot *et al.*, 2000) et à 180°C (France-Lanord & Guilmette, 2000).

Les résultats des mesures de teneurs isotopiques obtenus, sur le même niveau stratigraphique, par extraction des eaux matricielles par distillation ainsi que ceux obtenus sur les eaux de fracture collectées en forage à proximité des échantillons, sont reportés dans la figure 1.1.

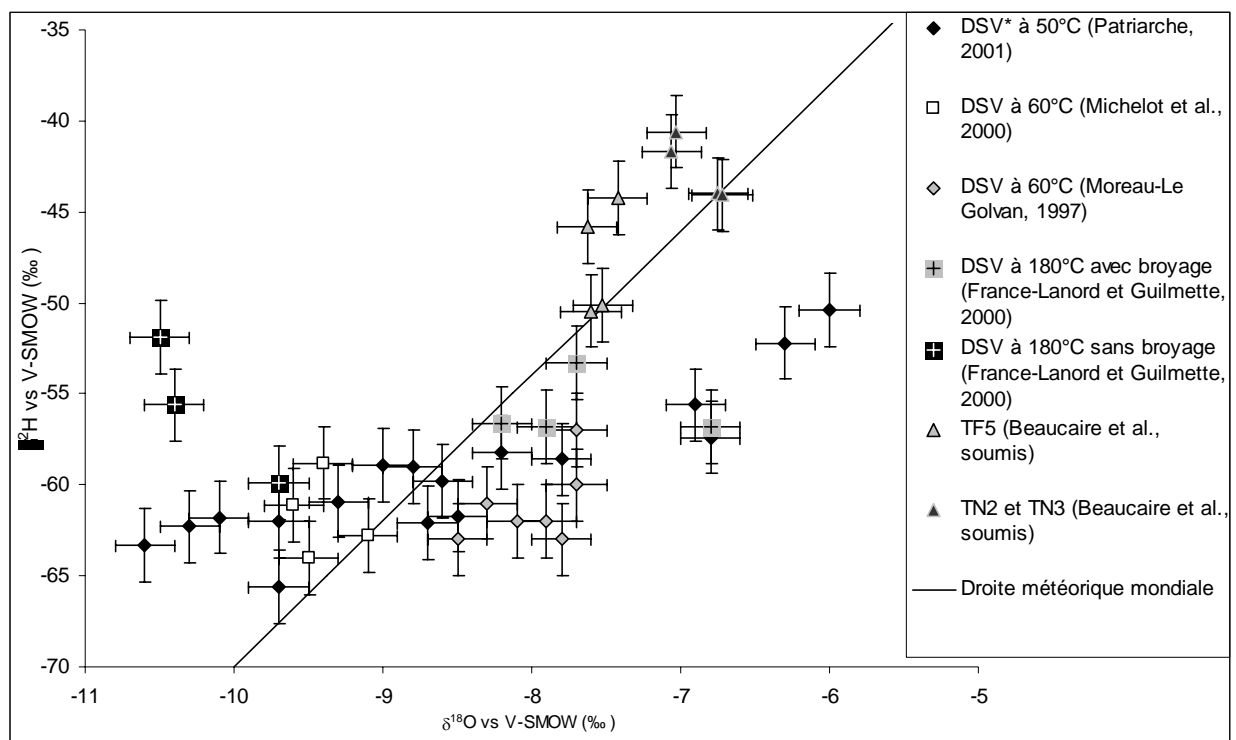


Figure 1.1 : Comparaison entre les teneurs isotopiques mesurées, sur le même niveau stratigraphique, par distillation sous vide à différentes températures et celles obtenues sur les eaux de fracture à proximité. *DSV : distillation sous vide.

Les eaux de fracture qui ont des âges carbone-14 variant entre 15000 et 30000 ans (Beucaire *et al.*, soumis.) ont probablement atteint par diffusion, l'équilibre avec l'eau porale de la roche et constituent de ce fait une bonne base de comparaison. Les eaux analysées par distillation sont plus pauvres en isotopes lourds que les eaux de fracture. Ceci est en particulier vrai pour les teneurs en deutérium et d'autant plus prononcé que la température de distillation est basse (50 et 60°C).

D'autre part, les travaux réalisés par Moreau-Le Golvan (1997) et Moreau-Le Golvan *et al.* (1997), montrent que certains paramètres peuvent influencer les données en isotopes stables acquises par distillation sous vide :

- 1) Le temps de contact entre l'échantillon et l'atmosphère, lors du broyage, doit être aussi limité que possible afin d'éviter un fractionnement isotopique associé à l'évaporation. Ceci conduirait à un enrichissement en isotopes lourds de l'eau porale présente dans l'échantillon.
- 2) Le rendement de l'extraction, exprimé par la quantité d'eau extraite lors de la distillation par rapport à celle extraite par étuvage à 105°C, doit être supérieur à 90%. Ce rendement est évidemment contrôlé par la température et le temps de distillation ; une distillation incomplète conduit à un appauvrissement en isotopes lourds de l'eau extraite.
- 3) La taille de grains utilisée pendant l'expérience affecte les valeurs en oxygène-18. Ainsi, plus la granulométrie est fine, plus l'eau extraite est riche en oxygène-18 (figure 1.2). Pour certains auteurs, tels que Araguàs-Araguàs *et al.* (1995), ceci traduirait un accès privilégié à différents types d'eau, plus ou moins liés au solide, plus ou moins accessibles en fonction de la granulométrie utilisée lors de l'extraction. Ceci impliquerait que les différentes types d'eau (libre, adsorbé à la surface des minéraux et située entre les feuillets de certains minéraux argileux) qui se trouvent dans les roches argileuses, auraient des signatures isotopiques distinctes.

Sur ce dernier point lié à la taille des grains, l'étude de France-Lanord et Guilmette (2000) confirme les précédentes observations, et ce, à une température d'extraction plus élevée, 180°C. L'eau extraite des échantillons non-écrasés se trouve systématiquement appauvrie en oxygène-18 à la différence des échantillons qui ont subi la procédure d'écrasement. Cette constatation reste toute fois qualitative puisque l'étude ne fait pas état d'une caractérisation de la distribution granulométrique finale.

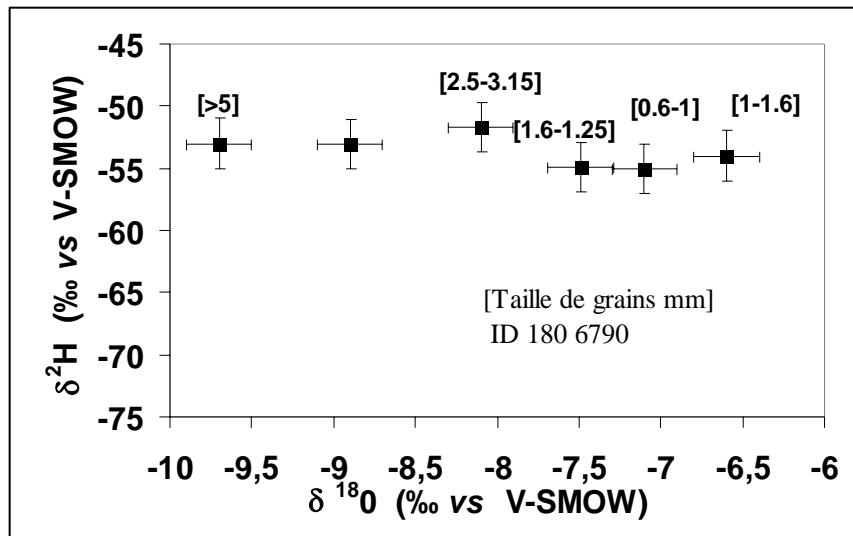


Figure 1.2 : Effet de la taille de grains lors de la distillation sous vide à 60°C (Moreau-Le Golvan, 1997).

Malgré ces problèmes méthodologiques reconnus, la distillation sous vide est une technique simple à mettre en œuvre dans ce type de matériau, et qui peut permettre, si on exploite les données ainsi acquises en relatif, de proposer des interprétations quant au type de transport des traceurs dans la formation argileuse. Néanmoins, au vu des artefacts expérimentaux liés à la détermination des compositions en oxygène-18, Moreau-Le Golvan (1997) et Patriarche (2001) n'ont utilisé, pour l'interprétation, que les données en deutérium, moins affectées par les conditions opératoires. D'abord, Ricard (1993) et Moreau-Le Golvan (1997) ont obtenu pour les argilites toarciennes de Tournemire des profils en deutérium qui ont été interprétés comme un mélange diffusif entre l'eau porale de cette formation et l'eau des aquifères encadrants (Aalenien et Carixien) sur des échelles de temps qui pouvaient varier de 5 Ma à 100 Ma, selon les conditions aux limites choisies. En fait, la mauvaise connaissance de l'histoire hydrogéologique du massif empêchait de mieux contraindre le modèle.

Dans ses travaux de thèse, Patriarche (2001) a complété le jeu de données sur les traceurs naturels et a intégré de nouvelles données acquises sur l'histoire du massif, notamment en définissant l'époque supposée à partir de laquelle les aquifères supérieur et inférieur ont commencé à être actifs, soit environ 50 Ma. Elle a ainsi pu proposer, à partir d'un code numérique fondé sur une pure diffusion, des simulations de la distribution des traceurs naturels (deutérium et chlorure) cohérentes avec les distributions mesurées.

En générale, les profils en deutérium obtenus par Patriarche (2001) et Moreau-Le Golvan (1997), présentent une bonne concordance avec la simulation. Néanmoins, on observe

qu'un certain nombre de points s'écartent de la tendance « diffusiv ». Tous ces points « anormaux » se situent à proximité de fractures (à moins de 1 m) (figure 1.3).

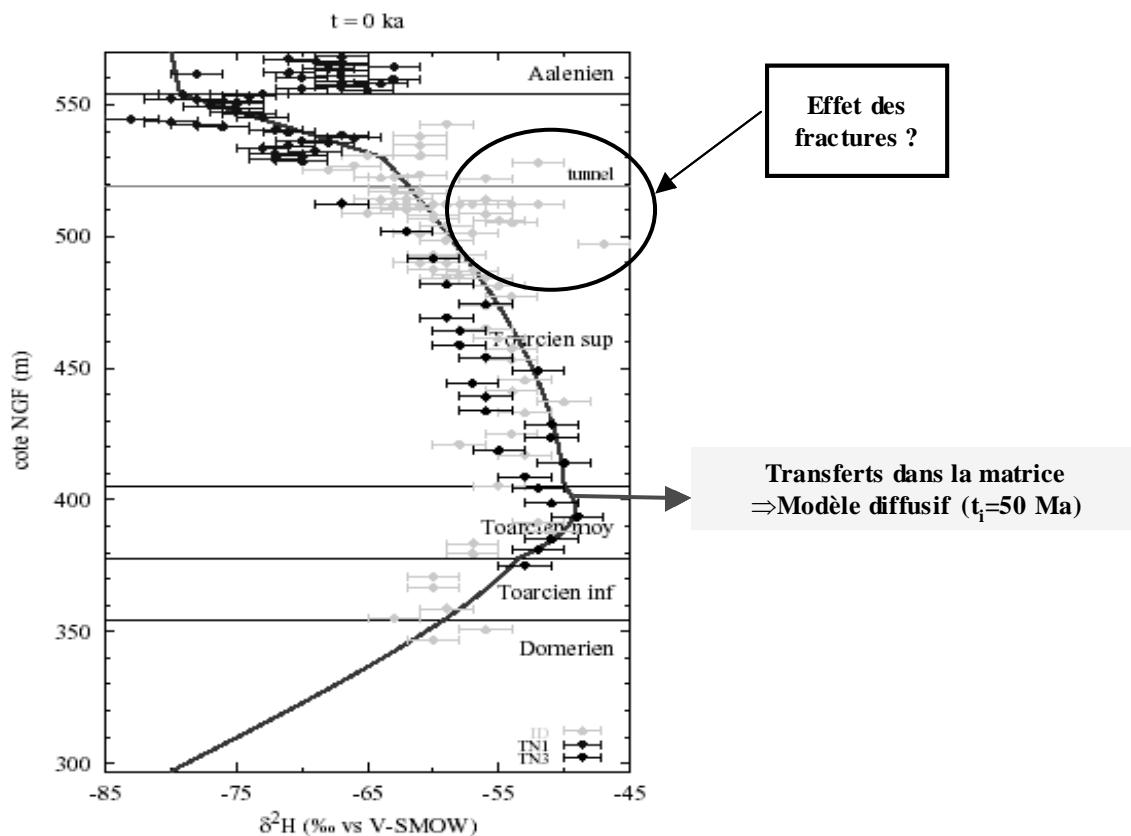


Figure 1.3 : Profil vertical en ^2H de l'eau porale des argilites de Tournemire, obtenu par distillation sous vide à 50°C et 60°C (Moreau-Le Golvan, 1997 ; Patriarche, 2001).

Pour examiner ce point plus en détail, Patriarche (2001) a réalisé de courts profils (5m) de teneurs en deutérium et oxygène-18 perpendiculairement à une fracture. Sur ces profils, les points situés à moins de 1 m de la fracture présentent une forte variabilité des teneurs en isotopes stables (figure 1.4). Reportées dans un diagramme $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$, ces teneurs décrivent une tendance à l'alignement sur une droite de pente 2,5 (figure 1.5). Pour expliquer cette tendance, Patriarche (2001) propose plusieurs hypothèses, l'une d'elles reposant sur le processus d'ultrafiltration, dont aucune n'a pu jusqu'alors être vérifiée.

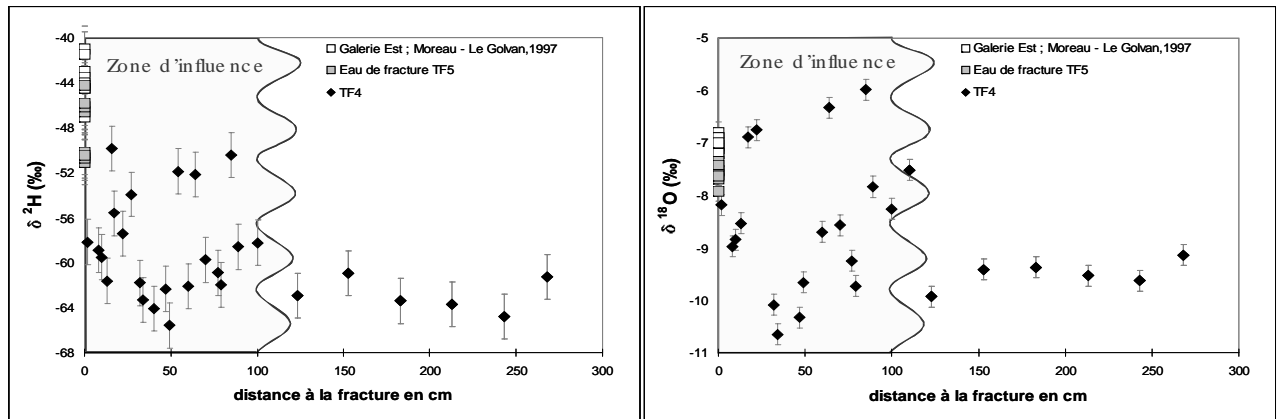


Figure 1.4 : Diagrammes des teneurs en isotopes stables de l'eau porale des échantillons du forage TF4 en fonction de la distance à la fracture (Patriarche, 2001)

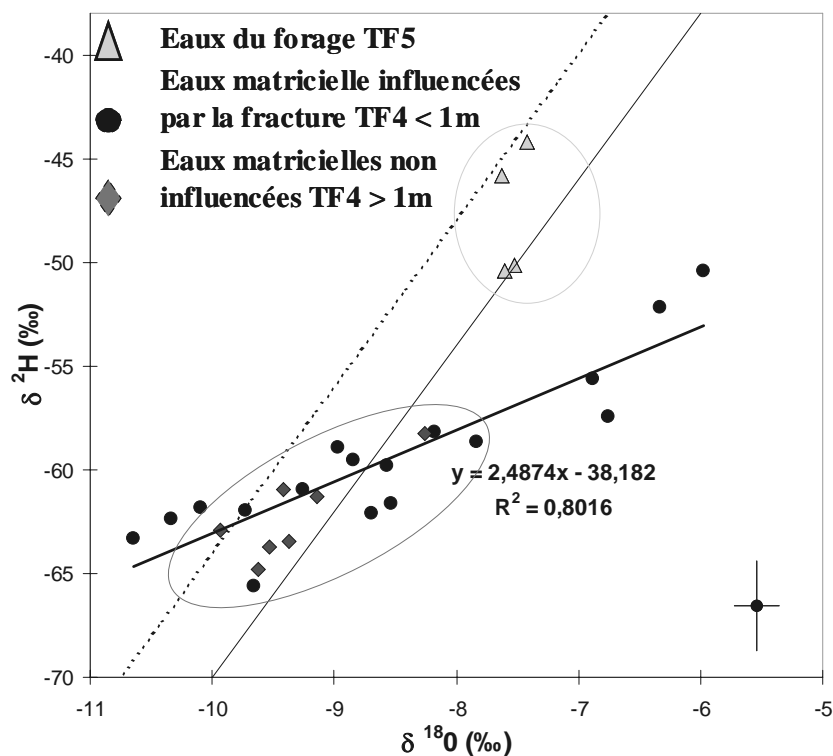


Figure 1.5 : Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4 (Savoie, 2002a, d'après Patriarche, 2001).

Ces "anomalies isotopiques" observées à proximité des fractures sont peut-être à mettre en rapport avec les différences pétrophysiques enregistrées au droit des fractures. Ainsi, Charpentier (2001) et Charpentier *et al.* (2003) ont mis en évidence à proximité des fractures, une augmentation de la porosité totale avec néanmoins une diminution du nombre de pores de petites tailles, en raison de la présence de calcite précipité tardivement (Figure

1.6). Ces différences de propriétés pourraient expliquer les variations à proximité des fractures, des teneurs isotopiques de l'eau interstitielle extraite par distillation sous vide, cette technique étant, comme l'a montré Moreau-Le Golvan (1997), très sensible aux protocoles, et donc indirectement à l'accessibilité de l'eau porale.

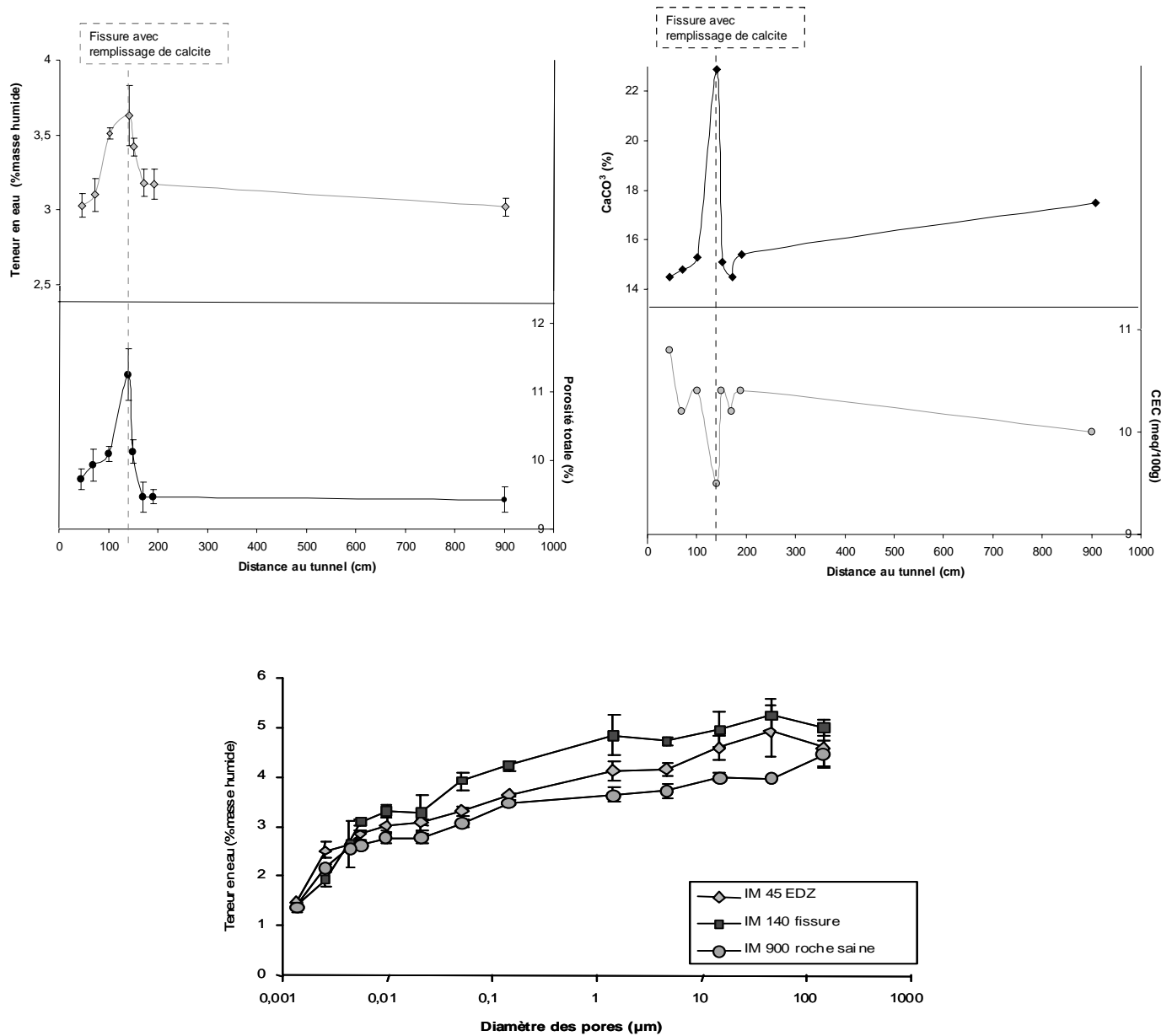


Figure 1.6 : Evolution des caractéristiques pétrophysiques et chimiques selon un profil recoupant une fracture d'origine tectonique (Savoie, 2002a, d'après Charpentier, 2001).

1.2.2 ETUDES DES ISOTOPES STABLES DE L'EAU PORALE DU MONT TERRI

La détermination de la composition isotopique des eaux porales de l'argile à Opalines a été effectuée à l'aide de différentes méthodes :

- par accès direct à l'eau porale : i) par pressage (Pearson *et al.*, 2003), ii) par infiltration d'un fluide pousseur (Mäder *et al.*, 2005) ;
- par extraction de l'eau porale : i) par distillation sous vide à 60°C (Michelot *et al.*, 2000), à 180°C (France-Lanord et Guilmette, 2000) et 105°C (Rübel *et al.*, 2002), ii) par dégazage de carotte à température ambiante sous vide dégradé (Girard *et al.*, 2005a, 2005b) ;
- par mise en équilibre de l'eau porale avec un fluide (gazeux ou liquide) de composition isotopique connue : i) par diffusion radiale (Van der Kamp *et al.*, 1999), ii) par échange diffusif en phase vapeur (Rübel *et al.*, 2002 ; Hobbs & Waber, 2002), iii) par équilibration avec du CO₂ gaz, seulement pour la détermination d'oxygène-18 (France-Lanord & Guilmette, 2000).

La figure 1.7 montre que les teneurs en eau mesurées par échange diffusif en phase vapeur sont supérieures à ceux mesurés par les autres méthodes : 14% de plus par rapport à la distillation sous vide à 180°C, 17% de plus par rapport à la distillation sous vide à 105°C et 35-36% de plus par rapport à l'étuvage à 105°C et la distillation à 60°C. Selon Rübel *et al.* (2002) et Pearson *et al.* (2003), cet écart important s'expliquerait par le fait que seule la méthode d'échange diffusif en phase vapeur permet d'accéder à l'eau interfoliaire.

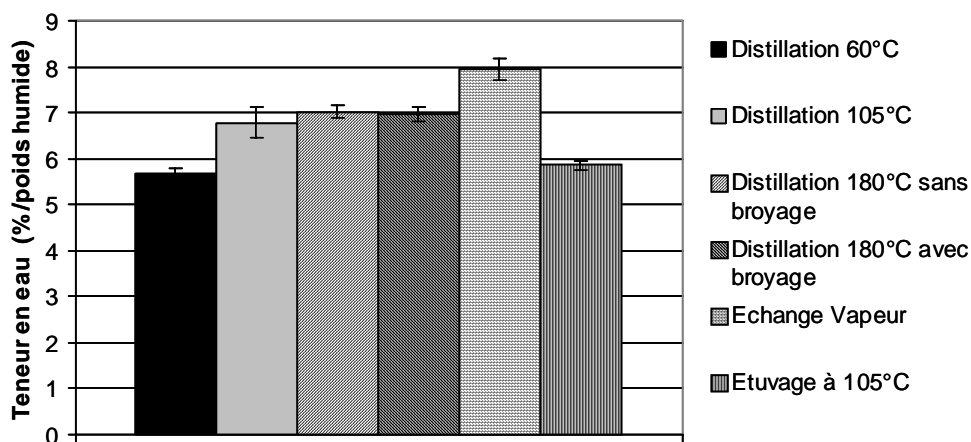


Figure 1.7 : Comparaison des teneurs en eau obtenues par différentes méthodes sur les échantillons du forage BWS-A6 au Mont Terri (Savoie, 2005a).

La figure 1.8 compare les teneurs en isotopes stables de l'eau porale obtenues par différentes méthodes sur le même forage. On observe, d'abord, de basses teneurs en deutérium et oxygène-18 des eaux extraites par distillation sous vide, quelque soit la température d'extraction. Ensuite, on constate, comme à Tournemire, un effet de la granulométrie sur les teneurs en oxygène-18 mesurées après distillation à 180°C et 105°C sur des échantillons plus ou moins broyés. Les deux méthodes d'équilibration, échange diffusif en phase vapeur et équilibration avec CO₂(g), donnent des résultats assez cohérents entre eux mais on ne peut comparer que les teneurs en oxygène-18. Enfin, les résultats obtenus par pressage montrent les plus fortes teneurs en isotopes lourds, ce qui serait lié, selon Pearson *et al.* (2003), au fait que l'eau ainsi extraite comprend aussi bien de l'eau libre que de l'eau liée, laquelle serait enrichie en deutérium et oxygène-18.

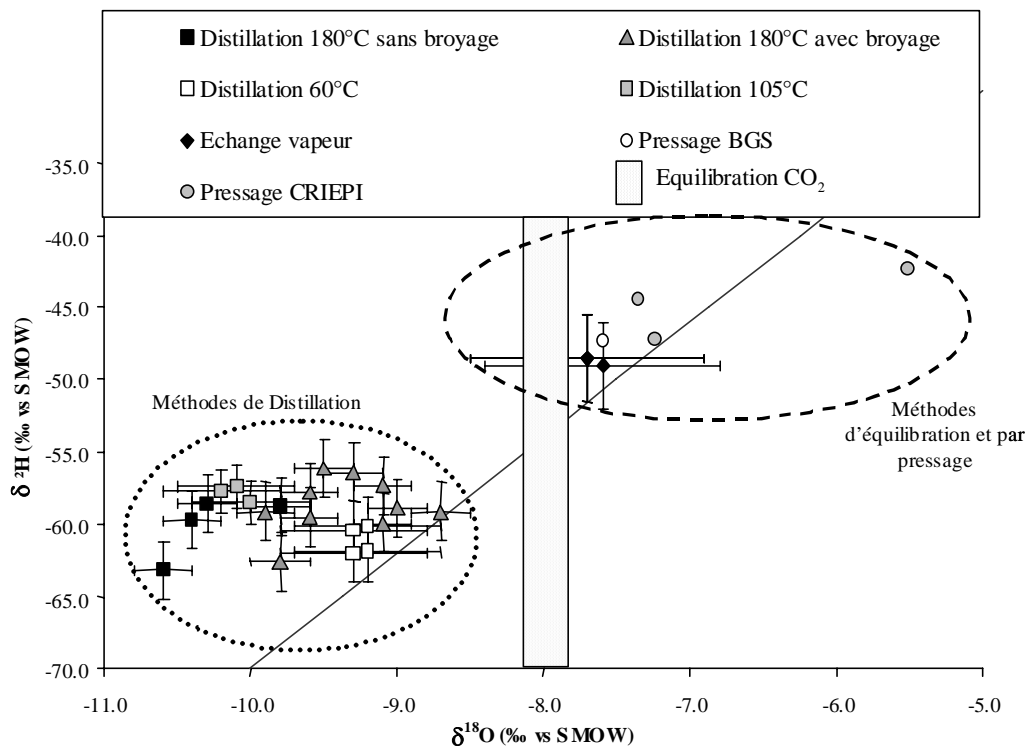


Figure 1.8 : Compositions isotopiques des eaux porales obtenues par différents méthodes sur le forage BWS-A6 (Savoie, 2005a).

La figure 1.9 présente les teneurs en isotopes stables mesurées, par d'autres techniques, sur des forages voisins (BWS-A1, BWS-A5 et BPC-A1). Deux séries de mesures ont été réalisées en utilisant la technique d'échange diffusif en phase vapeur : Hobbs et Waber (2002) ont utilisé un temps d'équilibration de 30 jours, après avoir effectué une étude

cinétique, alors que Rübel *et al.* (2002) ont réalisé les mesures après seulement 10 jours. Cette différence de temps d'équilibration se reflète sur les valeurs obtenues : Hobbs et Waber (2002) obtiennent des valeurs de teneurs en oxygène-18 plus élevées et de teneurs en eau plus faibles (proches de celles mesurées par étuvage à 105°C) que Rübel *et al.* (2002). Dans les expériences de Rübel *et al.* (2002), l'oxygène-18 n'aurait peut-être pas atteint l'équilibre, induisant d'une part une sur-estimation des teneurs en eau calculées et d'autre part une sous-estimation des teneurs en oxygène-18.

Enfin, les valeurs obtenues par les méthodes de pressage et d'infiltration sont assez cohérentes avec les valeurs obtenues sur l'eau échantillonnée directement sur le forage. Néanmoins, les teneurs en oxygène-18 déterminées par infiltration sont légèrement plus faibles que celles de l'eau de forage, se rapprochant de celles mesurées par distillation sous vide à 105°C. Finalement, on observe que la méthode par dégazage de carotte conduit à des teneurs en oxygène-18 très basses.

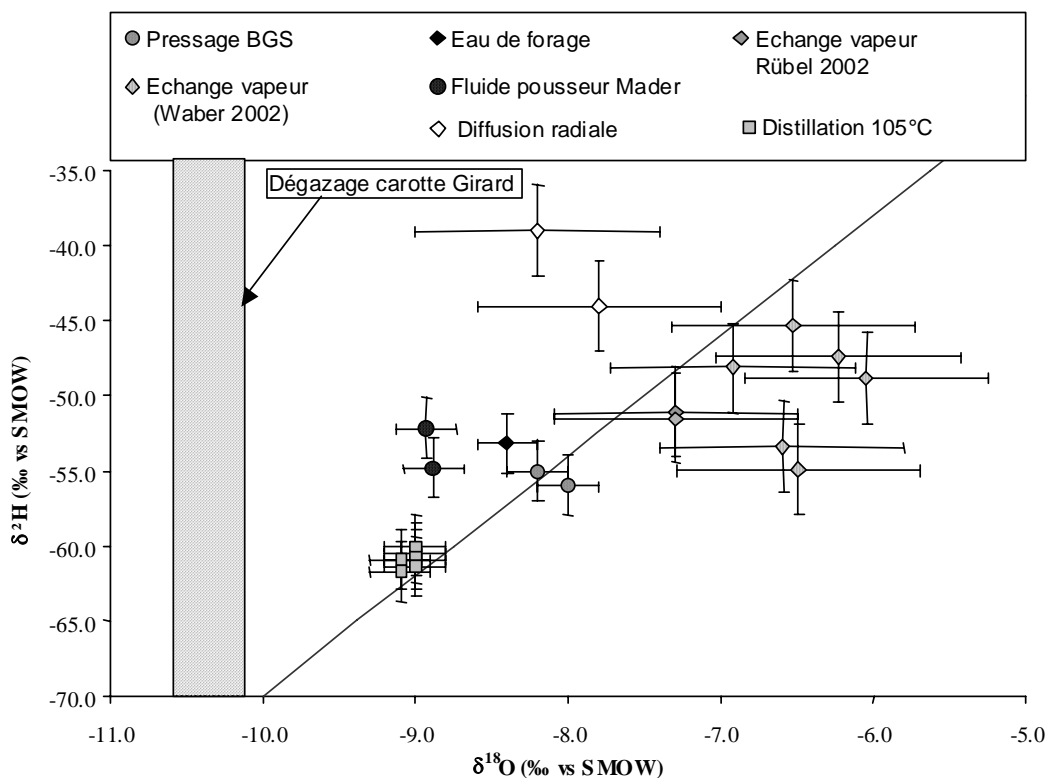


Figure 1.9 : Compositions isotopiques des eaux porales mesurées par différentes méthodes sur les forages BWS-A1, BWS-A5 et BPC-A1 et sur l'eau de forage échantillonnée in situ (Savoie, 2005a).

Concernant la diffusion radiale, Pearson *et al.* (2003) émettent des réserves quant aux résultats obtenus, notamment par rapport au fait que les auteurs ne prendraient pas en compte les effets du gonflements de l'argile et/ou de fissuration dans les calculs de bilan de masse, ce qui expliquerait, entre autre, les trop fortes teneurs en eau ainsi calculées par cette méthode.

1.3. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIF DE LA PRESENTE ETUDE

Sur la base de cette comparaison, il apparaît que la distillation sous vide conduit globalement aux mêmes tendances sur les deux sites : (i) les eaux extraites sont généralement appauvries en isotopes lourds par rapport aux eaux collectées en forage (suintement ou eau de fracture) ; (ii) l'effet de la température d'extraction sur les signatures isotopiques n'est pas toujours clairement identifiable ; (iii) la taille des grains des échantillons pourrait influencer les teneurs en oxygène-18 de l'eau extraite. Par ailleurs, les autres approches développées au Mont Terri, telles que les équilibres en phase vapeur et en phase liquide, le pressage et l'infiltration, conduisent à des teneurs isotopiques qui sont généralement supérieures à celles des eaux collectées en forage. Pearson *et al.* (2003) expliquent cette tendance par le fait que ces méthodes, particulièrement l'équilibration en phase vapeur et le pressage, permettent d'accéder à l'eau interfoliaire qui serait enrichie en isotopes lourds. Il ressort, en outre, de cette revue bibliographique, que les hétérogénéités pétrophysiques et texturales des roches argileuses, induites notamment à Tournemire par la présence de fractures, pourraient expliquer une partie de la variabilité observée sur les teneurs isotopiques obtenus après extraction.

En outre, cette revue bibliographique montre (i) que les comparaisons entre méthodes sont à l'heure actuelle délicates car plusieurs paramètres peuvent varier en même temps (la distance plus ou moins grande entre échantillons ; les types et durées de conditionnements avant traitement, les laboratoires d'analyses, etc.) et (ii) que certaines méthodes nécessitent encore des développements expérimentaux (ex. : meilleure prise en compte des effets de gonflement et de fissuration dans la diffusion radiale et également dans l'équilibration en phase vapeur).

Sur la base de toutes ces remarques, il apparaît que l'évaluation de la seule méthode jusqu'alors utilisée à Tournemire -la distillation sous vide- nécessite une comparaison avec d'autres méthodes qui ne sont pas fondées sur le principe d'extraction. La méthode par pressage a déjà été testée sur des échantillons de Tournemire, mais sans réel succès, en raison de la trop petite taille des pores qui induit des effets d'exclusion stérique (Cave *et al.*, 1997). La méthode de percolation de fluide développée à l'Université de Berne est lourde à mettre en œuvre. De plus, du fait des valeurs de perméabilité à Tournemire, encore plus faible qu'au Mont Terri (1 ordre de grandeur de moins), les temps de percée seraient encore plus importants. Aussi, nous nous sommes focalisés sur les deux méthodes d'équilibration : (i) la

diffusion radiale qui fait déjà l'objet actuellement de développement au laboratoire de l'IRSN et (ii) l'équilibration en phase vapeur. En outre, la compréhension des mécanismes à l'origine des artefacts observés lors des expériences de distillation sous vide nécessite également de faire varier certains paramètres-clefs, tels la température et la taille des échantillons. C'est pourquoi une nouvelle ligne d'extraction permettant de faire varier ces paramètres a été développée pour ce travail (cf. Annexe 3). Par ailleurs, la démarche d'inter-comparaison implique de travailler sur des échantillons proches et bien caractérisés d'un point de vue pétrophysique, pour évaluer, entre autre, quels sont les différents types d'eaux accessibles dans la roche.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les résultats d'une caractérisation pétrophysique et minéralogique d'échantillons de Tournemire, qui a servi de base méthodologique dans la suite pour ce type d'approche. Le chapitre trois se focalisera sur l'inter-comparaison des méthodes à proprement parler. Enfin, nous appliquerons, dans le chapitre quatre, ces résultats à l'étude d'un profil de fracture en utilisant plusieurs techniques en parallèle.

Chapitre 2

CARACTERISATION DES ARGILITES DE TOURNEMIRE

2.1 LOCALISATION ET CONTEXTE GEOLOGIQUE DU SITE 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 marin et d'âge toarcienne, épaisse d'environ 250 m (figure 2.1).

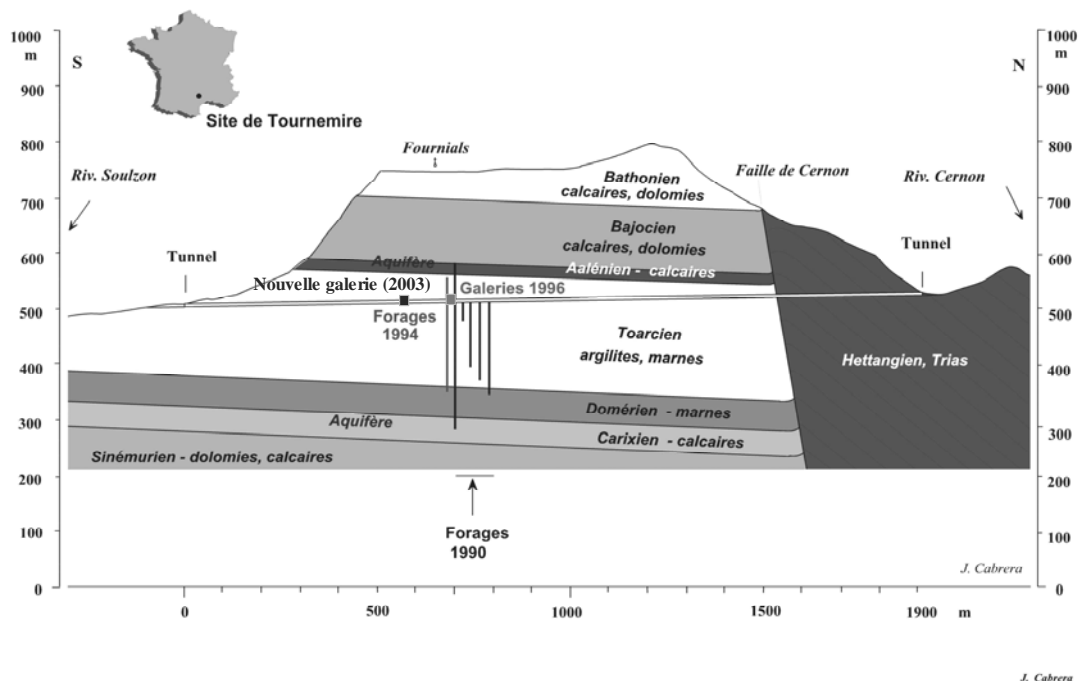


Figure 2.1 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire et localisation du tunnel (Cabrera, 2003).

Le massif de Tournemire fait partie des Grandes Causses situées dans le secteur sud-oriental du massif Central. Les Grandes Causses se trouvent dans un bassin sédimentaire permo-mésozoïque, d'axe nord-sud, qui a évolué entre la fin de l'orogénèse hercynienne et le début de l'orogénèse pyrénéenne. Le bassin comprend un ensemble de sédiments continentaux du Stéphano-Permien (290-250Ma) et un ensemble de sédiments d'origine marin du Jurassique supérieur (160-150Ma) (Rouire & Rousset, 1980 ; Cabrera *et al.*, 2001).

Le massif de Tournemire forme une structure monoclinale simple, faiblement inclinée vers le Nord (4° - 5°), qui est limitée par la vallée et la faille du Cernon au Nord, le bassin de

Saint Jean d'Alcas au Sud, le bassin de Saint Affrique à l'Ouest et la partie centrale du Causse de Larzac à l'Est (figure 2.2).

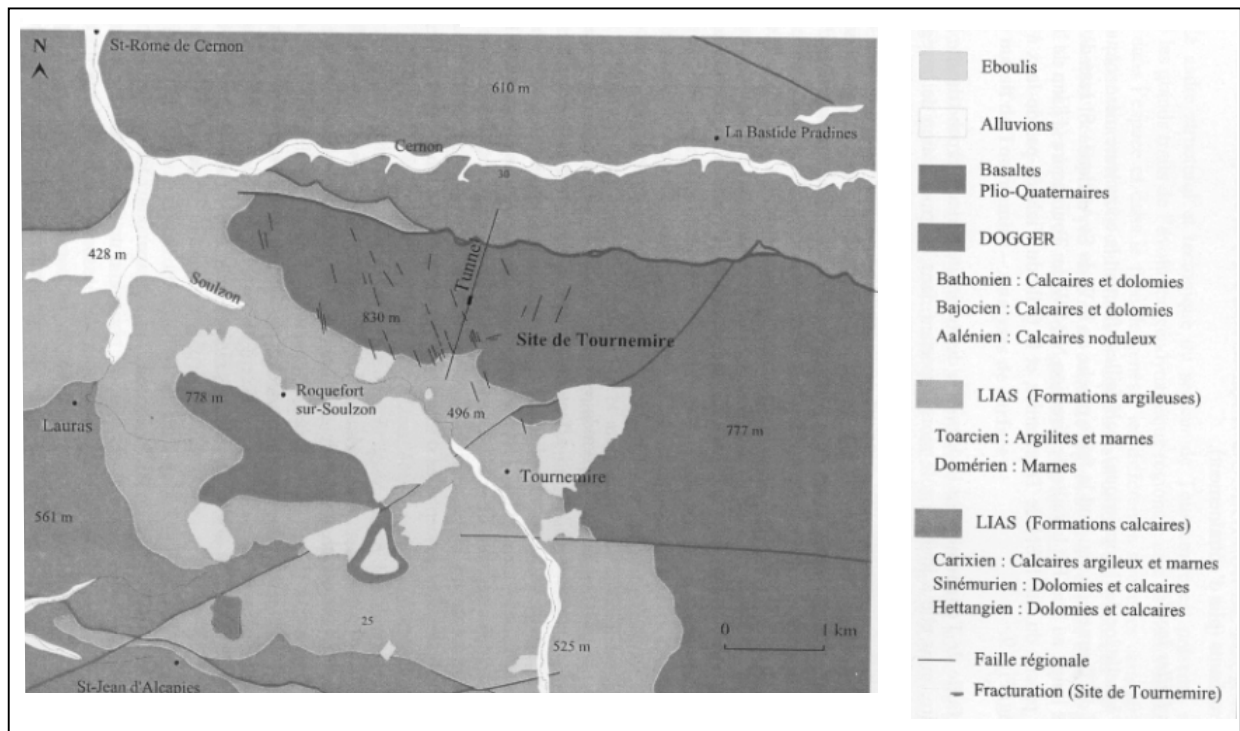


Figure 2.2 : Carte géologique simplifiée de la région de Tournemire, modifié d'après la carte BRGM, 1984 (Cabrera et al., 2001)

La figure 2.3 présente la colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire. L'ensemble de séries jurassiques est formé, à grande échelle, par trois grandes couches qui comprennent du bas vers le haut :

- 1) Une couche d'environ 300 m d'épaisseur constituée par des roches calcaires et dolomitiques d'âges hettangienne, sinémurienne et carixienne. Vers le haut, le niveau du Carixien est de plus en plus argileux et marneux ;
- 2) Une couche d'environ 250 m de puissance formée par des marnes noires du Domérien suivis par une série d'âge toarcienne qui présente un niveau de schistes cartons du Toarcien inférieur (~25 m), un niveau marneux du Toarcien moyen (~20 m) et au sommet, le niveau d'argilites (~160 m) du Toarcien supérieur ;
- 3) Une couche de presque 500 m d'épaisseur constitué par un niveau de calcaires noduleux (~60 m) de l'Aalénien, suivi de 140 m de calcaires à silex et dolomies d'âge bajocienne et de 290 m de calcaires et dolomies du Bathonien.

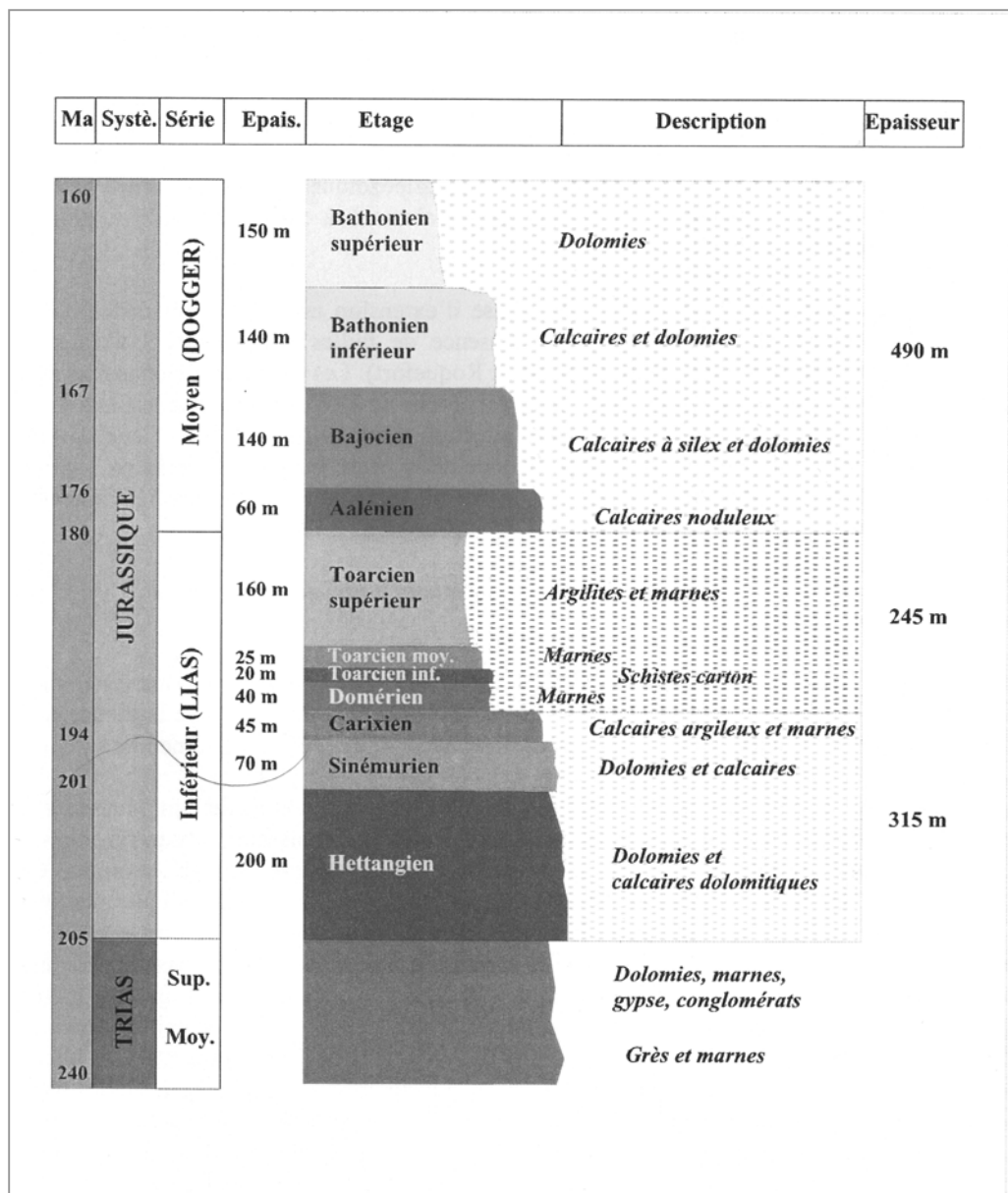


Figure 2.3 : Colonne stratigraphique simplifiée de la région de Tournemire (Cabrera et al., 2001)

Les couches marneuses et argileuses du Domérien et Toarcien sont encadrées par deux aquifères calcaro-dolomitiques : un aquifère régional localisé dans les séries hettangienne et sinémurienne et un aquifère local situé dans les niveaux du Dogger. Dans la région, les écoulements se font globalement du sud vers le nord et dans le massif de Tournemire, ils suivent probablement la pente vers la faille du Cernon (Cabrera et al., 2001). Les deux aquifères sont affectés par deux grandes failles, celle du Cernon et celle de Tournemire (Cabrera et al., 2001).

2.2 CARACTERISATION PETROPHYSIQUE ET MINERALOGIQUE DES ARGILITES DE TOURNEMIRE

2.2.1 MATERIEL

Les échantillons étudiés proviennent de deux forages sub-horizontaux, HE1 et HE2, de 200 cm de profondeur et de 11 cm de diamètre. Les deux forages se trouvent au même niveau stratigraphique, Toarcien supérieur, et ils ont été réalisés en cours d'excavation de la Galerie Principale. HE1 se situe à 15 m du tunnel et HE2 sur la paroi du fond de la galerie, à 40 m du tunnel (figure 2.4).

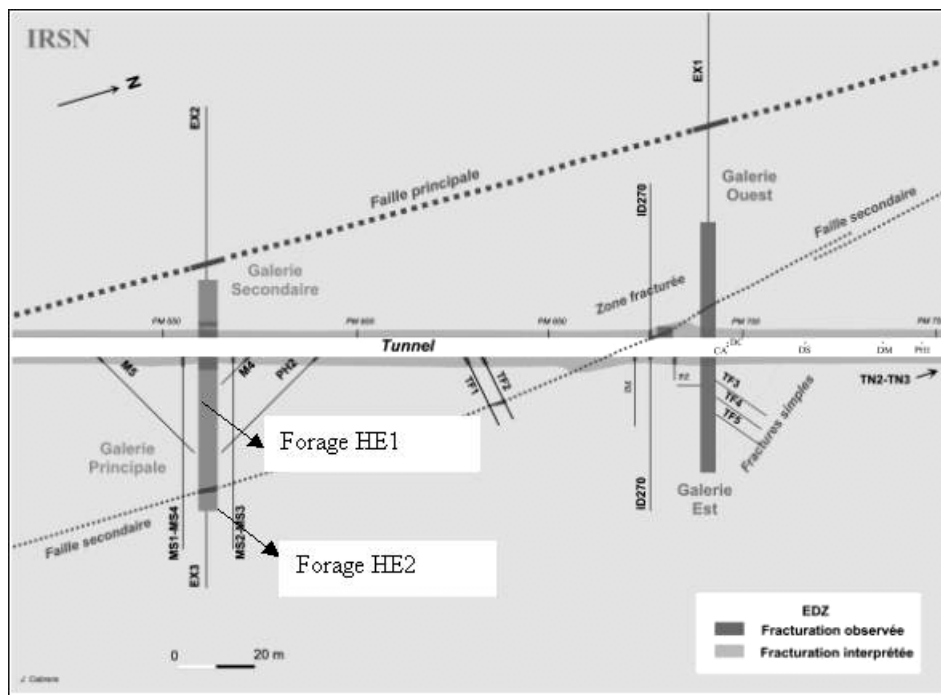


Figure 2.4 : Localisation des forages HE1 et HE2 (d'après Cabrera, 2005)

Selon le forage, les échantillons ont été traités différemment, afin d'évaluer l'influence des traitements subis lors des mesures pétrophysiques, ce qui intéresse directement les analyses isotopiques. Les échantillons HE1, de diamètre 10 cm et d'épaisseur 10 cm, ont été conditionnés sous vide dans des sacs aluminisés et conservés à 4°C pour limiter le développement bactérien. Ils ont été ensuite découpés à la scie à fil au laboratoire, trois mois après le prélèvement, et ceci concerne, particulièrement deux carottes situées respectivement à 10-20 cm et à 166-176 cm de la paroi de la galerie. En revanche, les échantillons HE2 ont été

traités dès la sortie des carottes du forage et les mesures pétrophysiques ont été réalisées *in situ*.

2.2.2 METHODES

Pour caractériser le matériau nous avons, d'abord, déterminé les paramètres pétrophysiques (porosité, teneur en eau, saturation) et réalisé les courbes de rétention d'eau et de retrait. Ensuite, nous avons effectué l'identification des constituants par diffractométrie de rayons X (DRX) ainsi qu'une étude par analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermo-pondérale (ATP). Toutes ces études ont été réalisées à l'Unité des Sciences du Sol de l'INRA de Versailles, sauf la détermination des paramètres pétrophysiques sur le forage HE2, effectué directement dans le tunnel de Tournemire.

2.2.2.A Détermination des paramètres pétrophysiques par la méthode au pétrole

L'immersion d'un échantillon dans du kérosène de type kerdane permet d'en connaître son volume apparent et sa masse volumique sèche. Le kérosène présente l'avantage d'être peu volatile à température ambiante, faiblement miscible dans l'eau et peu réactif vis-à-vis des roches et du sol. En outre, il est facilement éliminé lors du séchage à l'étuve.

Préparation et mesure

Des fragments de roche de 1 à 5 cm³ sont pesés et immergés dans une coupelle contenant du kérosène (type kerdane) jusqu'à saturation des pores non remplis par de l'eau. Le temps nécessaire à la saturation, qui est fonction de la taille des pores, est d'environ 6 heures pour ce type de roche (Quétin & Gaillard, 1998a). Le dispositif de mesure est représenté dans la figure 2.5 avec les variantes INRA et IRSN. Une fois cette mesure effectuée, l'échantillon est placé à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante (environ 48 heures) afin de déterminer sa masse sèche, laquelle correspond à la masse de la fraction solide de l'échantillon après avoir perdu toute son eau capillaire.

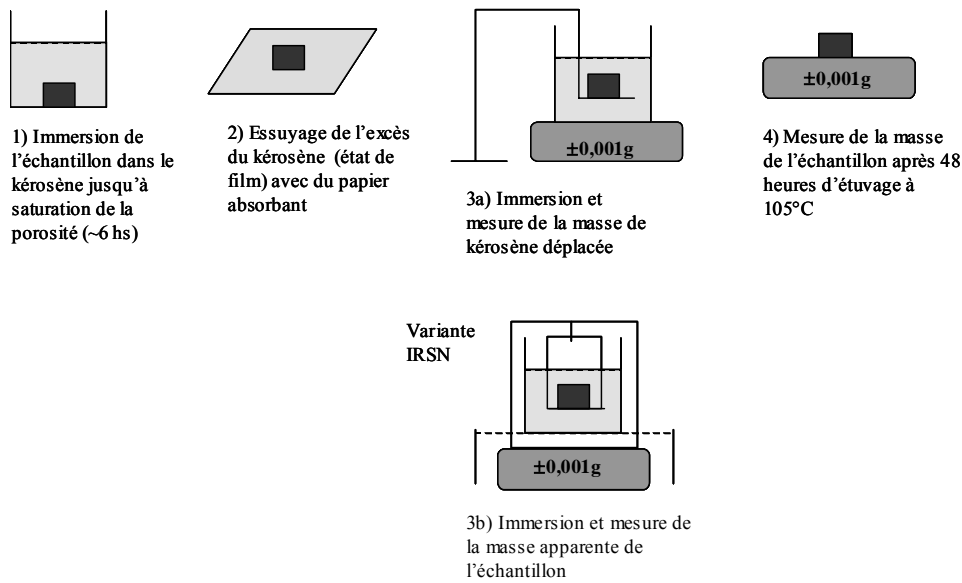


Figure 2.5 : Schéma du dispositif et des étapes de la procédure.

Notons que la masse volumique du kerdane est considérée comme étant constante à l'INRA (0,782g/cm³), tandis qu'à l'IRSN, la variation de ce paramètre avec la température a été déterminée expérimentalement (figure 2.6) puisque de forts écarts de température existent entre le laboratoire de surface et le tunnel (25°C et 12°C, respectivement en moyenne). On constate ainsi une assez forte sensibilité de ce paramètre à la variation de température.

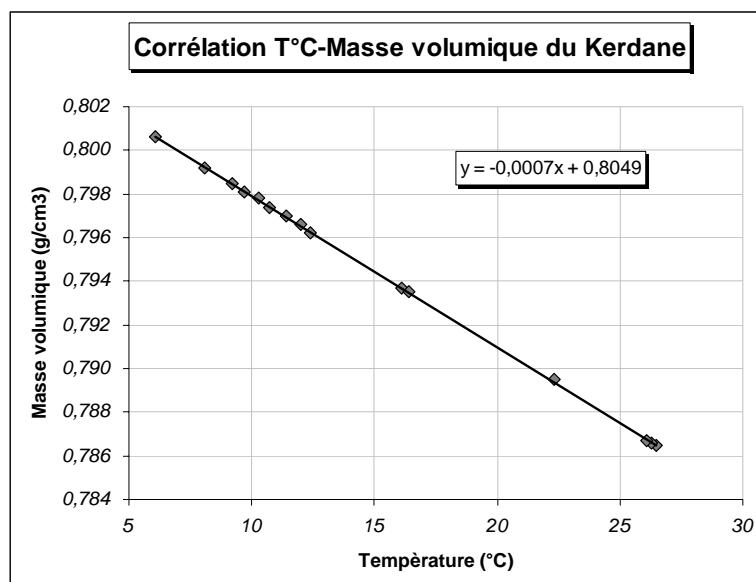


Figure 2.6 : Corrélation entre la masse volumique du kerdane et la température (Lemius et al., 2004).

A partir des mesures décrites, il est possible de calculer les différents paramètres pétrophysiques qui caractérisent une roche ou un sol argileux à un état hydrique donné (Monnier *et al.*, 1973 ; AFNOR 1992 ; Quétin & Gaillard, 1998a) :

➤ Volume apparent (V_{Ap}) : volume d'un corps mesuré par le déplacement de kérosène prenant en compte le volume de la fraction solide et de vides remplis par de l'eau. Il varie en fonction de l'état d'hydratation de l'échantillon

$$V_{Ap} = m_k / \rho_k$$

avec m_k : masse de kérosène déplacé ; ρ_k : masse volumique du kérosène

➤ Masse volumique sèche (ρ_s) :

$$\rho_s = m_s / V_{Ap} = (m_s \times \rho_k) / m_k$$

m_s : masse de l'échantillon sec

➤ Densité apparente (D_a) : densité moyenne d'une roche ou d'un sol déshydraté à l'étuve. A la différence de la densité réelle (densité des particules solides), D_a comprend la fraction solide et les vides :

$$D_a = \rho_s / \rho_w = m_s / (V_{Ap} \times \rho_w)$$

ρ_w : masse volumique de l'eau $\sim 1,0 \text{ g/cm}^3$ car la salinité est faible (20 mmol.L^{-1}).

➤ Teneur en eau pondérale (W) : rapport de la masse d'eau (m_w) contenue dans l'échantillon à la masse de la phase solide sèche (m_s) ou humide (m_h), exprimée en pourcentage.

$$W = (m_w / m_s) \times 100 \quad W = (m_w / m_h) \times 100$$

$m_w = m_h - m_s$; m_h : masse humide au moment du prélèvement des échantillons ou de l'ouverture des emballages.

➤ Volume du solide anhydre (V_s) :

$$V_s = m_s / \rho_g$$

ρ_g : masse volumique des particules solides ou masse volumique de grain

$\rho_g = 2,71 \text{ g/cm}^3$ en moyenne pour les argilites de Tournemire (Cabrera *et al.*, 2001 ; Savoye *et Michelot*, 2003)

- Volume d'eau (V_w) :

$$V_w = (m_h - m_s) / \rho_w$$

- Volume d'air (V_a) :

$$V_a = (m_k / \rho_k) - [(m_w / \rho_w) + (m_s / \rho_g)]$$

- Indice de vides (e) : rapport entre le volume des vides et le volume des particules solides dans un échantillon.

$$e = (V_w + V_a) / V_s$$

- Teneur en eau volumique ou indice d'eau (θ) : rapport du volume d'eau au volume de la phase solide.

$$\theta = V_w / V_s$$

- Indice d'air (a) : caractérise la proportion de vides qui ne contiennent pas de fluides

$$a = e - \theta$$

- Porosité totale (n_t) : rapport du volume de vides au volume total de l'échantillon, exprimé en pourcentage

$$n_t = [e / (1 + e)] \times 100 \quad n_t = [1 - (D_a / D_R)] \times 100$$

$D_R = \rho_g / \rho_w$: densité réelle ou de grains

- Taux de saturation (S_w) : exprime en pourcentage la proportion de vides occupés par de l'eau:

$$S_w = (\theta / e) \times 100$$

2.2.2.B Etude de l'état hydrique du matériau à différentes pressions de succion

Dans les matériaux argileux, l'eau capillaire et l'eau liée à la surface du solide ne peuvent être mobilisées que dans des conditions de contraintes hydriques précises. Ces dernières sont généralement exprimées en terme d'énergie par le potentiel matriciel, lequel est mesuré par analogie avec la succion nécessaire pour extraire l'eau lui correspondant (Bourrié & Pedro, 1979). Cette succion peut s'exprimer en pF (potentiel d'énergie libre) qui est le logarithme décimal de la succion évaluée par la hauteur d'une colonne d'eau en centimètres.

La mesure de la quantité d'eau retenue à différents paliers de succion croissante permet de caractériser, moyennant les courbes de retrait et de rétention d'eau, le comportement du matériau argileux lors de la dessiccation.

En outre, il est possible d'estimer, suivant un modèle de pore cylindrique et la loi de Jurin-Laplace, la taille maximale des pores remplis par de l'eau à chaque valeur de succion (Tessier, 1984 & 1991 ; Bruand, 1986) :

$$r = 2\sigma \times \cos\theta / P$$

r : rayon des pores (m) ; σ : tension superficielle entre l'eau et l'air ($\cong 0,073 \text{ N / m}$ à 20°C) ;
 θ : angle de contact solide/liquide, $\theta = 0$ si on considère l'argilite comme un matériau hydrophile°; P : pression permettant d'évaluer la valeur de la succion ($\text{N / m}^2 = \text{Pa}$).

Mesure par compression (Tessier., 1984 ; AFNOR 1992 ; Quélin & Gaillard, 1998b)

Cette méthode permet d'imposer sur les échantillons des pressions de succion variant de 1 à 16.10^3 hPa. Les déterminations portent sur des fragments de roche de dimension centimétrique (1 à 5 cm) qui sont en continuité hydraulique avec de l'eau à la pression atmosphérique et soumis à une pression pneumatique constante à l'intérieur d'une enceinte fermée (tube en plexiglas et cellule en acier) (figure 2.7). L'application d'une pression P constante permet de fixer le potentiel matriciel de l'eau à $-P$. Ainsi, l'eau porale de l'échantillon s'équilibre avec la pression pneumatique exercée et migre. Une fois l'équilibre atteint (5 à 7 jours), la teneur en eau des échantillons est déterminée en mesurant leur masse humide (m_h) puis leur masse sèche (m_s) après étuvage à 105°C pendant 48 heures. Pour déterminer les différents paramètres pétrophysiques à chaque valeur de potentiel matriciel, il faut, après mesure de la masse humide, suivre la procédure de la méthode au pétrole.

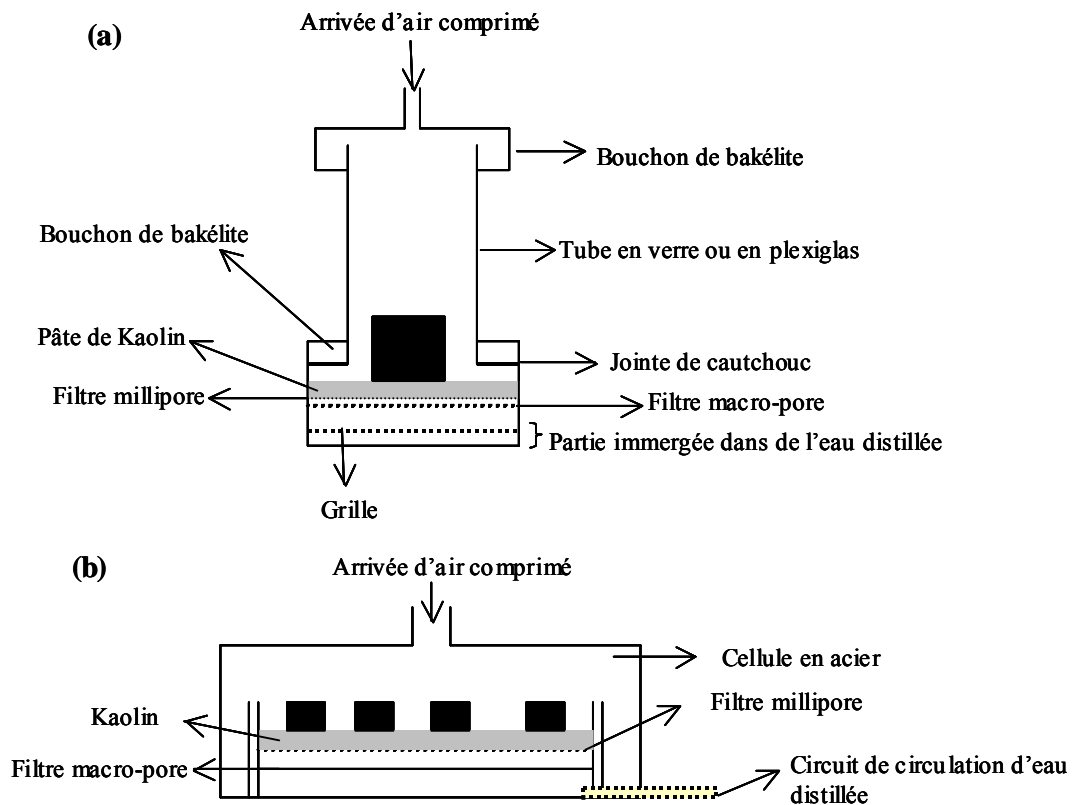


Figure 2.7 : Schéma des deux dispositifs utilisés pour la mesure de la teneur en eau par compression. (a) Tube en plexiglas ; (b) cellule en acier.

Mesure par dessiccation (Tessier, 1975 & 1984)

Cette méthode permet d'imposer des succions qui vont de 28.10^3 à 5012.10^3 hPa. Elle se base sur le principe de l'équilibre entre les potentiels chimiques de l'eau dans l'air et de l'eau à l'intérieur de l'échantillon.

Des fragments de roche ($1-5 \text{ cm}^3$) sont placés en dessiccateur avec une solution saline saturée, fixant l'humidité relative de l'air et le potentiel de l'eau dans l'échantillon. L'équilibre est atteint au bout de 3 à 6 mois et le contrôle se fait par pesée de l'échantillon tous les quinze jours jusqu'à l'obtention d'une valeur de masse constante.

Il faut noter que les potentiels matriciels sont spécifiques des solutions utilisées (table 2.1). Après atteinte de l'équilibre et détermination de la masse humide par pesée, il est également possible de calculer les paramètres pétrophysiques suivant la méthode au pétrole.

Solutions saturées	Pression (hPa)	pF *	Humidité relative à 20°C (%)
CuSO₄. 5H₂O	28200	4,45	98
Na₂SO₃. 7H₂O	69200	4,84	95
ZnSO₄. 7H₂O	151400	5,18	90
(NH₄)₂SO₄	263000	5,42	81
NH₄Cl	331200	5,52	79,5
NaNO₂	562400	5,75	66
KCNS	1072000	6,03	47
CaCl₂. 6H₂O	1585000	6,20	32,5
CH₃COOK	2344000	6,37	20
H₂SO₄ (D=1,6)	3548000	6,55	8,5
H₂SO₄ (D=1,7)	5012000	6,70	3,2

*pF : logarithme décimal de la succion évaluée par la hauteur d'une colonne d'eau en centimètres (Bourrié & Pedro, 1979).

Table 2.1 : Correspondances entre les solution saturées, la pression appliquée et l'humidité relative (modifié de Tessier, 1975).

2.2.2.C Identification des constituants de la fraction argileuse (< 2µm) par DRX

Les échantillons ont été préparés suivant le protocole décrit par Robert & Tessier (1974). Ils ont été broyés à la main dans un broyeur à agate et tamisés pour récupérer la fraction inférieure à 50 µm. La fraction inférieure à 2 µm a été obtenue par sédimentation après la destruction des carbonates en milieu tampon (acétate de sodium 1M + acide acétique 100%) et l'élimination de la matière organique par des traitements répétés à l'eau oxygénée. Une fois séparée, la fraction argileuse a été concentrée par floculation et saturée par une solution de CaCl₂ 1M. Ensuite, les échantillons d'argile ont été lavés à l'eau distillée, mis en suspension et homogénéisés pour préparer les dépôts orientés sur des lames de verre.

Nous avons utilisé, pour l'analyse, un diffractomètre en réflexion Siemens D5000 dans les conditions suivantes : monochromateur de graphite, anticathode de Co (1,78Å), compteur à scintillation, haute tension 40 kV, intensité 30 mA, le pas de 0,020°2θ avec 15s/pas.

L'observation par réflexion de dépôts orientés ne permet que de préciser la distance inter-feuillet des argiles à partir des réflexions basales (001). Comme certains minéraux ont des distances inter-feuillets très proches ou égales, il se produit sur les spectres de diffraction une superposition de pics élémentaires. En conséquence et afin de différencier les minéraux argileux présents dans l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer des test de comportement, tels que le gonflement et le chauffage, basés sur les propriétés des argiles (Annexe 1).

Le test de gonflement à l'éthylène glycol permet de reconnaître les minéraux à espaces inter-feuillets hydratés, comme les smectites. Le test de chauffage permet de différencier certains familles minérales à partir de la variation de l'espace inter-feuillet par déshydratation (ex. : interstratifiés, smectites) et de la disparition ou transformation des certains minéraux (ex. : kaolinite, hydroxydes) (table 2.2). Pour ce test, les lames ont été chauffées à 200°C et 550°C et ensuite passées sous vide au diffractomètre afin d'éviter la réhydratation.

Minéral	Séché à l'air	Saturé à l'éthylène glycol	Chauffage	
			200 - 300 °C	550 °C
Illites	9,5-10,3 Å	9,5-10,3 Å	9,5-10,3 Å	9,5-10,3 Å
Smectites	15-16 Å	16,8-20 Å	~10 Å	~10 Å
Chlorites	14-15 Å	14-15 Å	14-15 Å	14-15 Å
Kaolinites	7-7,2 Å	7-7,2 Å	7-7,2 Å	-
Vermiculites	14-15 Å	14-16,5 Å	~10 Å	~10 Å
Interstratifiés illite/smectite	~9,5-12 Å	~10-16 Å	~10 Å	~10 Å

Table 2.2 : Espace inter-feuillet en Å pour des réflexions basales aux petits angles (2°-15° 2θ/min). Argiles saturées en cations divalentes (Ca²⁺ ou Mg²⁺). D'après Robert (1975) et Brindley & Brown (1980)

2.2.2.D Analyses thermiques

Les analyses thermiques qui ont été menés sont : l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermopondérale (ATG). D'une part, l'ATD permet d'évaluer les températures auxquelles se produisent les changements d'état ou des réactions dans un matériau. L'analyse consiste à mesurer, de forme continue, la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte (ex. : kaolinite calcinée), soumis tous les deux à un régime contrôlé d'échauffement (Mackenzie, 1957 et 1970). D'autre part et pour compléter l'étude, l'ATG permet, par perte de poids, de déterminer les quantités de constituants volatiles dégagés en fonction de la température (Annexe 2).

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un analyseur NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 AP, dans les conditions suivantes : référence de kaolinite calcinée à 1000°C (100 mg), support en Pt, vitesse de calcination de 10°C/minute (de 20°C à 1005°C), sous atmosphère d'air. Les courbes différentielles de la perte de masse en fonction de la température (ATP) sont calculées par dérivation numérique des courbes gravimétriques. On a utilisé environ 100 mg de roche séchée à l'air et broyée à la main dans un broyeur à agate.

2.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

2.3.A Détermination des paramètres pétrophysiques par la méthode au pétrole

Les tableaux suivants synthétisent les résultats obtenus sur HE1 et HE2 :

<i>Echantillon</i>	<i>W (%)</i> <i>Teneur en eau</i> <i>pondérale</i>	ρ_s (g/cm ³) <i>Masse volumique</i> <i>sèche</i>	<i>e</i> <i>Indice de vides</i>	θ <i>Teneur en eau</i> <i>volumique</i>	<i>n_t (%)</i> <i>Porosité totale</i>	<i>Sw (%)</i> <i>Saturation en eau</i>
1A2	3,276	2,464	0,096	0,088	8,759	92,1
1A4	3,169	2,464	0,096	0,086	8,724	89,5
1A6	3,404	2,455	0,100	0,092	9,084	92,0
1B2	3,171	2,458	0,098	0,086	8,946	87,2
1B3	3,276	2,459	0,098	0,088	8,938	90,1
2A2	3,012	2,466	0,095	0,081	8,685	85,5
2A3	2,934	2,467	0,094	0,079	8,629	83,9
2A5	3,153	2,464	0,096	0,085	8,758	88,7
2A10	3,125	2,453	0,101	0,084	9,166	83,6
2B4	3,151	2,469	0,094	0,085	8,554	91,0
3A2	3,861	2,440	0,106	0,104	9,624	97,9
3A4	3,088	2,466	0,095	0,083	8,660	87,9
3A5	2,922	2,467	0,094	0,079	8,618	83,6
3A6	3,572	2,433	0,110	0,096	9,902	87,8
3A9	2,910	2,475	0,091	0,079	8,342	86,3
3A10	3,062	2,472	0,092	0,083	8,433	89,8
3A11	3,078	2,464	0,096	0,083	8,730	86,9
3B3	2,972	2,476	0,090	0,080	8,279	88,9
3B4	2,899	2,477	0,090	0,078	8,252	87,0
4A2	3,291	2,467	0,095	0,089	8,635	94,0
4A3	3,269	2,476	0,090	0,088	8,284	97,7
4A6	3,049	2,472	0,092	0,082	8,434	89,4
4A9	2,777	2,478	0,089	0,075	8,208	83,9
4B3	3,448	2,484	0,087	0,093	8,005	107,0
4B4	3,024	2,458	0,098	0,082	8,949	83,1
5A4	2,992	2,468	0,094	0,081	8,600	85,9
5A6	3,122	2,474	0,092	0,084	8,384	92,1
5A7	2,321	2,471	0,093	0,063	8,483	67,6
5A8	2,969	2,466	0,095	0,080	8,663	84,5
5A9	2,917	2,468	0,094	0,079	8,600	83,7
5A2	3,053	2,461	0,097	0,082	8,860	84,8
5B1	3,021	2,457	0,099	0,082	9,016	82,3
5B2	3,169	2,441	0,106	0,086	9,595	80,6
5B3	3,151	2,482	0,088	0,085	8,084	96,7

Tableau 2.3.A : Paramètres pétrophysiques de la carotte HE1/10-20 à l'état initial.

<i>Echantillon</i>	<i>W (%)</i> <i>Teneur en eau</i> <i>pondérale</i>	ρ_s (g/cm ³) <i>Masse volumique</i> <i>sèche</i>	<i>e</i> <i>Indice de vides</i>	θ <i>Teneur en eau</i> <i>volumique</i>	<i>n_t (%)</i> <i>Porosité totale</i>	<i>Sw (%)</i> <i>Saturation en eau</i>
1A2	3,561	2,455	0,100	0,096	9,092	96,1
1A4	3,794	2,437	0,108	0,102	9,746	94,9
1A5	3,537	2,432	0,110	0,095	9,927	86,7
1A8	3,508	2,440	0,106	0,095	9,617	89,0
1A9	3,652	2,427	0,113	0,099	10,124	87,5
1B2	3,438	2,438	0,107	0,093	9,705	86,4
1B3	3,089	2,429	0,112	0,083	10,037	74,8
1B4	3,571	2,428	0,112	0,096	10,085	86,0
2A2	3,844	2,430	0,111	0,104	9,985	93,6
2A4	3,872	2,436	0,108	0,105	9,766	96,6
2A6	3,621	2,418	0,117	0,098	10,444	83,8
2A10	3,340	2,415	0,118	0,090	10,562	76,4
2B1	3,516	2,430	0,111	0,095	10,014	85,3
2B3	4,011	2,423	0,114	0,108	10,254	94,8
3A1	3,331	2,426	0,113	0,090	10,138	79,7
3A3	4,006	2,413	0,119	0,108	10,624	91,0
3A5	3,374	2,427	0,113	0,091	10,121	80,9
3A7	3,402	2,430	0,111	0,092	9,990	82,8
3A9	3,473	2,421	0,115	0,094	10,329	81,4
3B3	3,463	2,435	0,109	0,093	9,813	85,9
4A1	3,343	2,422	0,115	0,090	10,296	78,6
4A4	3,572	2,423	0,114	0,096	10,248	84,5
4A6	3,528	2,432	0,110	0,095	9,937	86,3
4A8	3,607	2,424	0,114	0,097	10,217	85,6
4A10	3,235	2,424	0,114	0,087	10,205	76,9
4B1	3,207	2,428	0,112	0,087	10,085	77,2
5A2	3,669	2,418	0,117	0,099	10,436	85,0
5A3	3,718	2,420	0,116	0,100	10,380	86,7
5A5	3,370	2,435	0,109	0,091	9,802	83,7
5A7	3,328	2,427	0,112	0,090	10,094	80,0
5A9	3,672	2,424	0,114	0,099	10,224	87,1
5B1x	3,587	2,434	0,109	0,097	9,837	88,8
5B2	3,320	2,429	0,111	0,090	10,019	80,5
5B3	3,375	2,423	0,114	0,091	10,268	79,6
5B4	3,413	2,432	0,110	0,092	9,933	83,6

Tableau 2.3.B : Paramètres pétrophysiques de la carotte HE1/166-176 à l'état initial.

<i>Echantillon</i>	<i>Distance au front de taille (cm)</i>	<i>W (%) Teneur en eau pondérale</i>	<i>ρ_s (g/cm³) Masse volumique sèche</i>	<i>e Indice de vides</i>	<i>θ Teneur en eau volumique</i>	<i>n_t (%) Porosité totale</i>	<i>Sw (%) Saturation en eau</i>
<i>P1A</i>	0 à 3	3,240	2,474	0,095	0,088	8,711	92,009
<i>P1B</i>		3,243	2,474	0,095	0,088	8,695	92,284
<i>P1C</i>		3,183	2,475	0,095	0,086	8,655	91,037
<i>P1D</i>		3,053	2,478	0,094	0,083	8,557	88,409
<i>P2A</i>	3 à 6	3,440	2,470	0,097	0,093	8,871	95,756
<i>P2B</i>		3,201	2,480	0,093	0,087	8,487	93,545
<i>P2C</i>		3,415	2,472	0,096	0,093	8,787	96,064
<i>P2D</i>		3,416	2,470	0,097	0,093	8,874	95,064
<i>P3A</i>	16 à 19	3,549	2,466	0,099	0,096	8,989	97,374
<i>P3C</i>		3,590	2,465	0,099	0,097	9,037	97,922
<i>P3D</i>		3,638	2,465	0,099	0,099	9,031	99,311
<i>P4A</i>	26 à 29	3,496	2,464	0,100	0,095	9,083	94,838
<i>P4B</i>		3,658	2,461	0,101	0,099	9,178	98,107
<i>P4C</i>		3,724	2,455	0,104	0,101	9,392	97,353
<i>P4D</i>		3,544	2,464	0,100	0,096	9,086	96,095
<i>P5A</i>	35 à 38	3,634	2,457	0,103	0,098	9,346	95,522
<i>P5B</i>		3,612	2,455	0,104	0,098	9,426	94,056
<i>P5C</i>		3,464	2,461	0,101	0,094	9,192	92,750
<i>P5D</i>		3,560	2,453	0,105	0,096	9,487	92,038
<i>P6A</i>	48 à 51	3,898	2,440	0,111	0,106	9,975	95,341
<i>P6B</i>		3,907	2,446	0,108	0,106	9,748	98,031
<i>P6C</i>		3,611	2,457	0,103	0,098	9,327	95,133
<i>P6D</i>		3,856	2,450	0,106	0,105	9,602	98,387

Tableau 2.4.A : Paramètres pétrophysiques du forage HE2, du front de taille jusqu'à 51 cm de distance.

<i>Echantillon</i>	<i>Distance au front de taille (cm)</i>	<i>W (%) Teneur en eau pondérale</i>	<i>ρ_s (g/cm³) Masse volumique sèche</i>	<i>e Indice de vides</i>	<i>θ Teneur en eau volumique</i>	<i>n_t (%) Porosité totale</i>	<i>Sw (%) Saturation en eau</i>
<i>P7A</i>	61 à 64	3,909	2,446	0,108	0,106	9,726	98,319
<i>P7B</i>		3,901	2,451	0,106	0,106	9,561	99,999
<i>P7C</i>		3,859	2,452	0,105	0,105	9,523	99,360
<i>P7D</i>		3,866	2,455	0,104	0,105	9,419	100,767
<i>P8A</i>	86 à 89	3,877	2,446	0,105	0,105	9,536	99,679
<i>P8B</i>		3,987	2,451	0,109	0,108	9,853	98,865
<i>P8C</i>		3,819	2,452	0,104	0,104	9,381	99,980
<i>P8D</i>		3,845	2,455	0,106	0,104	9,580	98,337
<i>P9A</i>	95 à 98	4,094	2,434	0,114	0,111	10,200	97,691
<i>P9C</i>		4,008	2,439	0,111	0,109	9,983	97,938
<i>P9D</i>		3,933	2,443	0,109	0,107	9,842	97,645
<i>P10A</i>	120 à 123	3,800	2,454	0,104	0,103	9,430	98,898
<i>P10B</i>		3,857	2,447	0,108	0,105	9,712	97,183
<i>P10C</i>		3,910	2,441	0,110	0,106	9,932	96,091
<i>P10D</i>		3,813	2,447	0,107	0,103	9,687	96,338
<i>P11A</i>	138 à 141	3,724	2,452	0,105	0,101	9,523	95,883
<i>P11B</i>		3,696	2,459	0,102	0,100	9,252	98,245
<i>P11D</i>		3,581	2,460	0,102	0,097	9,224	95,510
<i>P12A</i>	160 à 163	3,873	2,450	0,106	0,105	9,580	99,080
<i>P12D</i>		3,763	2,453	0,105	0,102	9,496	97,197
<i>P13A</i>	177 à 180	3,830	2,449	0,106	0,104	9,614	97,582
<i>P13B</i>		3,730	2,452	0,105	0,101	9,509	96,203
<i>P13C</i>		3,904	2,447	0,107	0,106	9,695	98,538
<i>P13D</i>		3,839	2,453	0,105	0,104	9,475	99,385
<i>P14A</i>	197 à 200	3,846	2,449	0,107	0,104	9,629	97,818
<i>P14B</i>		3,940	2,446	0,108	0,107	9,750	98,827
<i>P14C</i>		3,802	2,448	0,107	0,103	9,650	96,460
<i>P14D</i>		3,782	2,447	0,107	0,102	9,703	95,366

Tableau 2.4.B : Paramètres pétrophysiques du forage HE2, 51 cm à 200 cm de distance du front de taille.

On observe dans la figure 2.8, pour les deux forages, que les teneurs en eau pondérale ($W_{105^{\circ}\text{C}}$) sont faibles et augmentent légèrement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la paroi de la galerie. Les valeurs moyennes passent, ainsi, de $3,1\% \pm 0,2\%$ à $3,5\% \pm 0,2\%$ pour HE1 et de $3,2\% \pm 0,3\%$ à $3,9\% \pm 0,3\%$ pour HE2. Cette variation de la teneur en eau est accompagnée d'un changement de la porosité totale (n_t) qui passe de $8,7\% \pm 0,5\%$ au niveau de la paroi à $10,3\% \pm 0,5\%$ presque deux mètres plus loin. On peut supposer que le matériau se déforme plus à proximité de la paroi sous l'effet de contraintes mécaniques et/ou hydriques plus fortes.

Dans le forage HE2 les valeurs les plus élevées de teneur en eau ($\sim 4,1\% \pm 0,3\%$) sont mesurées dans la zone de fracture remplie de calcite, laquelle correspond, aussi, à la zone de porosité plus importante ($\sim 10,2\% \pm 0,5\%$).

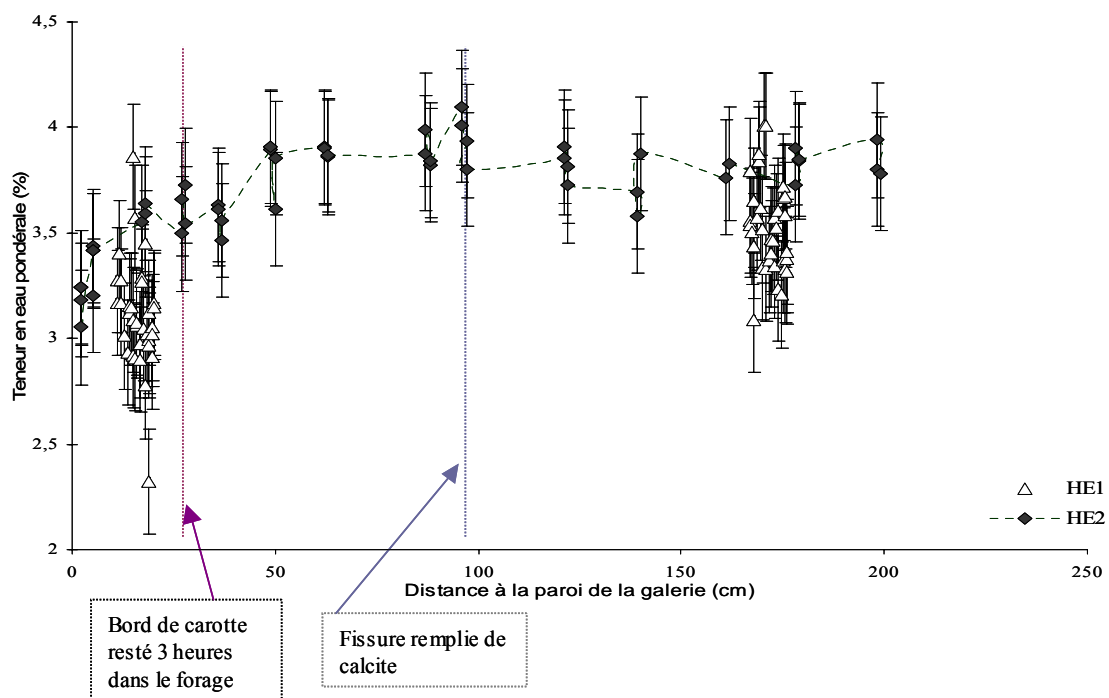


Figure 2.8 : Variation de la teneur en eau pondérale (% masse humide) en fonction de la distance à la paroi de la galerie.

Les taux de saturation mesurés sur les échantillons provenant du forage HE1, ont été représentés sur l’histogramme de la figure 2.9. On constate pour les deux carottes que la plupart des échantillons a des valeurs comprises entre 80% et 90%, présentant de ce fait un certain degré de désaturation.

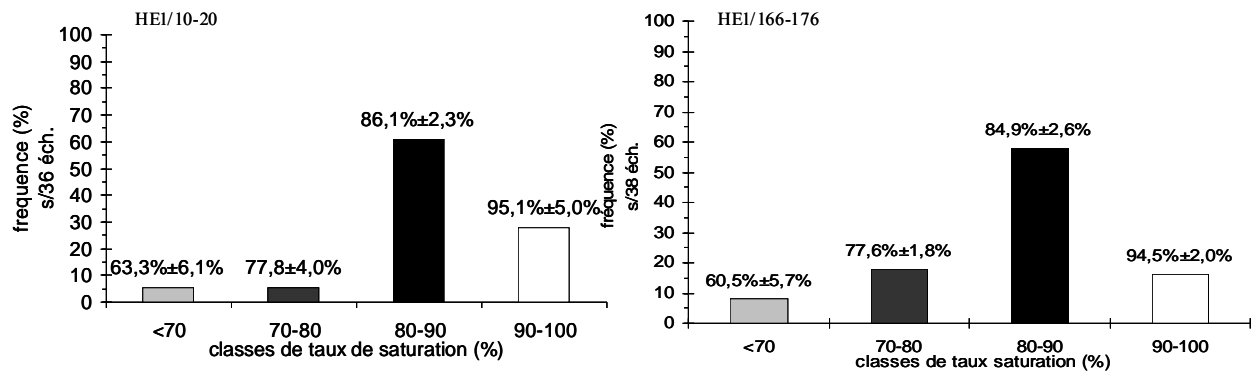


Figure 2.9 : Distribution des degrés de saturation des deux carottes HE1.

Les échantillons provenant des carottes HE2, analysés *in situ* dès la sortie du forage, présentent des taux de saturation variant de 90% à 100% \pm 1,2% (figure 2.10). Les taux de saturation les plus faibles ont été observés soit à moins de 5 cm de la paroi de la galerie, soit au niveau des têtes de carottes, qui subissent, lors de la foration, un effet plus marqué d’échauffement et donc d’évaporation. En excluant ces points particuliers, on peut dire que la matrice argileuse est saturée à partir de 5 cm dans le massif.

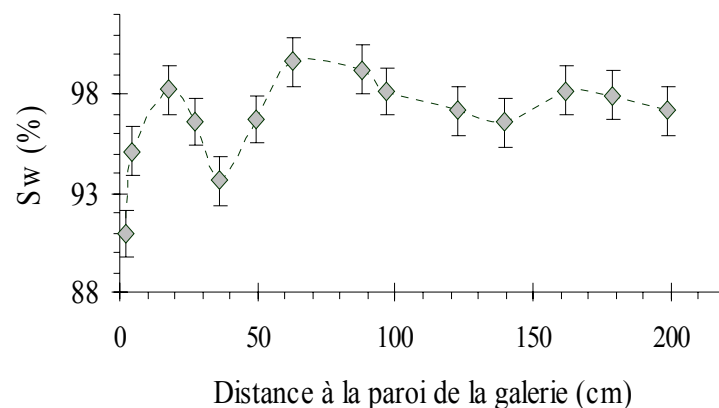


Figure 2.10 : Variation du taux de saturation (S_w) des échantillons HE2 en fonction de la distance au front de taille

Les écarts de saturation entre la campagne de mesure au laboratoire et celle *in situ* peuvent s'expliquer principalement par des pertes d'eau par évaporation lors des manipulations au laboratoire, notamment lors de la découpe à la scie à fil des échantillons HE1 en cube. Sur d'autres fragments d'échantillons, cassés au marteau, des degrés de saturation proches de 100% ont été mesurés (Matray *et al.*, 2005a et b). Néanmoins, il apparaît également que dans le protocole opératoire de l'INRA, la non-prise en compte de la variation de la masse volumique du kerdane avec la température peut aussi induire des artéfacts. Ainsi, les valeurs de désaturation mesurées dans cette étude sont proches de celles acquises, elles aussi à l'INRA, par Charpentier (2001) sur des échantillons localisés entre 0,45 m et 9 m de la paroi du tunnel. Cette similitude peut être inhérente à ce point du protocole de mesure. En tout état de cause, la première campagne de mesure sur HE1 doit être considérée avec prudence, et montre que de telles mesures nécessitent de prendre quelques précautions opératoires à chaque étape (casser au marteau pour diminuer le temps de contact avec l'air et mesurer la température du kerdane).

2.3.B Etude de l'état hydrique du matériau à différentes pressions de succion

La courbe de rétention d'eau représente l'évolution de la teneur en eau (pondérale ou volumique) en fonction des pressions de succion imposées. Elle permet ainsi d'estimer la valeur de la succion correspondant aux teneurs en eau à l'état initial. La figure 2.11 illustre les courbes obtenues pour les carottes HE1/10-20 et HE1/166-176 qui, à première vue, montrent un comportement semblable : les valeurs moyennes de la teneur en eau pondérale décroissent avec l'incrément de la succion, ce qui serait en rapport avec la nature des forces de rétention, essentiellement capillaires. On constate aussi que cette diminution de la teneur en eau est accompagnée par une diminution de la porosité totale (tableaux 2.5.A et 2.5.B), probablement associée à un réarrangement des particules lors du drainage.

On observe, aussi, que les valeurs de ces deux paramètres (teneur en eau et porosité totale) augmentent lorsque l'on passe de la carotte la plus proche à celle la plus éloignée de la paroi. Néanmoins, ils convergent à mesure qu'on augmente la pression de succion jusqu'aux conditions initiales.

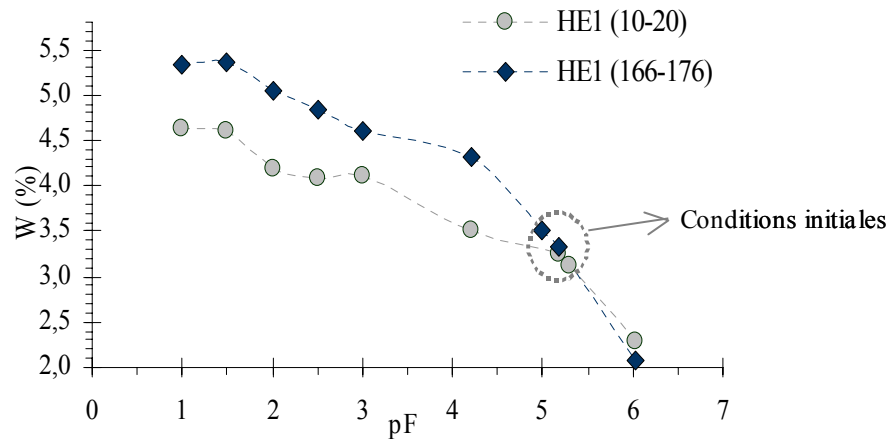


Figure 2.11 : Variation de la teneur en eau (W : % masse sèche) en fonction de la pression de succion exprimée en pF. Courbes de rétention d'eau des carottes HE1/10-20 et HE1/166-176.

En outre, à partir de cette courbe, on a pu estimer la succion des échantillons à l'état initial, c'est à dire, après ouverture des emballages (trois mois après la foration) et découpage en cube, ainsi que la taille maximale des pores remplis par de l'eau à ce moment précis. A l'état initial, la succion de la carotte HE1/10-20 était de 20,42 MPa (pF 5,31), correspondant à une teneur en eau pondérale de 3,1% en moyenne. Dans les mêmes conditions, la carotte HE1/166-176 présentait une succion deux fois plus faible, 10 MPa (pF 5), et une valeur moyenne de teneur en eau légèrement supérieure (3,5%). La taille maximale des pores remplis par de l'eau a été estimée suivant la loi de Jurin-Laplace (voir paragraphe 2.2.2.B). Elle est de 7,5 nm pour HE1/10-20 et de 14,6 nm pour HE1/166-176.

Toutes ces variations observées sur les carottes provenant de HE1, pourraient être dues à une variation dans l'arrangement des particules argileuses ou à une différence dans la nature des constituants (minéralogie et granulométrie).

P (hPa) Pression de suction	Pf	Echantillon	W (%) Teneur en eau pondérale	Da Densité apparente	e Indice de vides	θ Teneur en eau volumiQUE	η_t (%) Porosité totale	S_w (%) Saturation en eau
10	1	4A11	4,55	2,39	0,131	0,123	11,58	93,9
		2A8	4,89	2,38	0,134	0,132	11,85	98,5
		4A8	4,36	2,38	0,132	0,118	11,65	89,4
		1A8	4,74	2,37	0,139	0,128	12,18	92,1
31,7	1,5	1A7	4,81	2,37	0,138	0,130	12,12	94,2
		5A12	4,76	2,39	0,130	0,129	11,49	99,2
		1A3	4,50	2,38	0,136	0,122	11,99	89,7
		2A1	4,38	2,40	0,126	0,118	11,16	93,7
100	2	2B3	3,95	2,42	0,114	0,107	10,22	93,9
		5A1	4,34	2,39	0,129	0,117	11,44	90,7
		5B4	4,25	2,39	0,131	0,115	11,55	87,8
		3A8	4,19	2,41	0,119	0,113	10,64	95,0
316,3	2,5	3A7	4,20	2,39	0,128	0,113	11,33	88,3
		1A5	4,09	2,40	0,126	0,111	11,20	88,1
		2A11	4,08	2,41	0,120	0,110	10,70	91,7
		5A10	3,95	2,42	0,117	0,107	10,49	91,5
1000	3	4A11	3,98	2,41	0,121	0,107	10,82	88,4
		3B2	4,40	2,39	0,127	0,119	11,31	93,7
		2A6	4,04	2,41	0,121	0,109	10,77	90,1
		1A9	4,03	2,40	0,124	0,109	11,02	87,9
15849	4,2	2B1	3,53	2,43	0,110	0,095	9,93	86,4
		4A10	3,43	2,44	0,105	0,093	9,53	88,6
		1B1	3,49	2,43	0,109	0,094	9,80	86,2
		3A1	3,58	2,42	0,118	0,097	10,57	82,2
151400	5,18	42	3,16	2,41	0,122	0,085	10,90	69,7
		25	3,21	2,40	0,124	0,087	11,04	69,9
		24	3,29	2,40	0,123	0,089	10,98	72,0
		41	3,36	2,40	0,124	0,091	11,02	73,4
1072000	6,03	73	2,38	2,40	0,123	0,064	10,99	52,1
		26	2,35	2,42	0,114	0,064	10,25	55,7
		6	2,14	2,42	0,118	0,058	10,55	49,0

Table 2.5.A : Carotte HE1/10-20 ; variation des paramètres pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées.

P (hPa) Pression de suction	Pf	Echantillon	W (%) Teneur en eau pondérale	Da Densité apparente	e Indice de vides	θ Teneur en eau volumiQUE	n _t (%) Porosité totale	S _w (%) Saturation en eau
10	1	5A10	5,44	2,32	0,165	0,147	14,19	89,1
		2A1	5,14	2,34	0,156	0,139	13,48	89,1
		4A3	5,45	2,33	0,161	0,147	13,85	91,3
31,7	1,5	1A1	5,36	2,33	0,159	0,145	13,71	91,2
		2A8	5,54	2,32	0,165	0,150	14,18	90,9
		3A2	5,23	2,34	0,154	0,141	13,37	91,6
		5A6	5,34	2,36	0,144	0,144	12,61	100,0
100	2	2A7	5,03	2,35	0,149	0,136	12,99	91,3
		3A4	4,97	2,36	0,146	0,134	12,76	91,8
		4A9	5,21	2,36	0,145	0,141	12,63	97,2
		5A1	4,94	2,36	0,143	0,133	12,52	93,0
316,3	2,5	4B4	4,86	2,36	0,144	0,131	12,61	91,0
		4A7	4,73	2,35	0,149	0,128	12,97	85,9
		3A6	4,70	2,38	0,137	0,127	12,05	92,7
		2A5	4,68	2,36	0,144	0,126	12,55	87,5
		1A11	5,20	2,34	0,152	0,141	13,20	92,8
1000	3	4A2	4,61	2,39	0,132	0,125	11,63	94,7
		3B1	4,47	2,39	0,131	0,121	11,61	92,4
		1A10	4,74	2,37	0,140	0,128	12,25	91,4
		5A8	4,63	2,38	0,133	0,124	11,75	93,2
15849	4,2	3A8	4,32	2,38	0,137	0,117	12,05	85,4
		3A10	4,32	2,41	0,121	0,117	10,82	96,7
		4B4	4,26	2,41	0,122	0,115	10,87	94,3
		4B3	4,24	2,41	0,121	0,115	10,76	95,0
		1A3	4,39	2,38	0,137	0,118	12,04	86,1
151400	5,18	3A10	3,35	2,39	0,130	0,090	11,49	69,2
		4B3	3,39	2,39	0,128	0,092	11,35	71,9
		3B1	3,19	2,40	0,125	0,086	11,11	68,8
		1A10	3,38	2,39	0,130	0,091	11,47	70,0
1072000	6,03	4A3	1,93	2,42	0,116	0,052	10,36	44,8
		3A11	2,36	2,41	0,118	0,064	10,59	54,2
		5A4	1,97	2,42	0,116	0,053	10,37	45,7

Table 2.5.B : Carotte HE1/166-176 ; variation des paramètres pétrophysiques en fonction des pressions de succions imposées.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse de cette expérience, nous avons reporté les données dans un diagramme de type courbe de retrait qui représente l'évolution du volume des vides dans un échantillon en fonction du volume d'eau extrait à différentes pressions de suction. La figure 2.12 montre la courbe de retrait théorique d'une argile saturée en eau et soumise à une variation croissante de la suction (Tessier, 1984 ; Bruand, 1986 ; Braudeau, 1988). La figure 2.13 représente les courbes de retrait obtenues lors de la dessiccation des échantillons provenant des carottes HE1/10-20 et HE1/166-176.

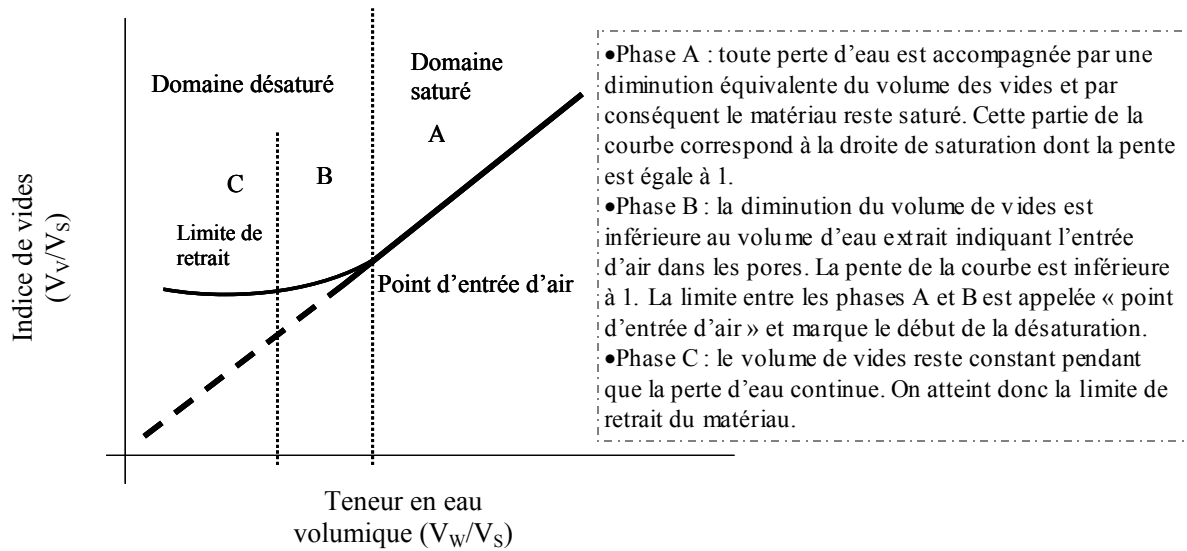


Figure 2.12 : Représentation schématique d'une courbe de retrait obtenue à partir d'une argile en dessiccation (modifié de Tessier, 1991)

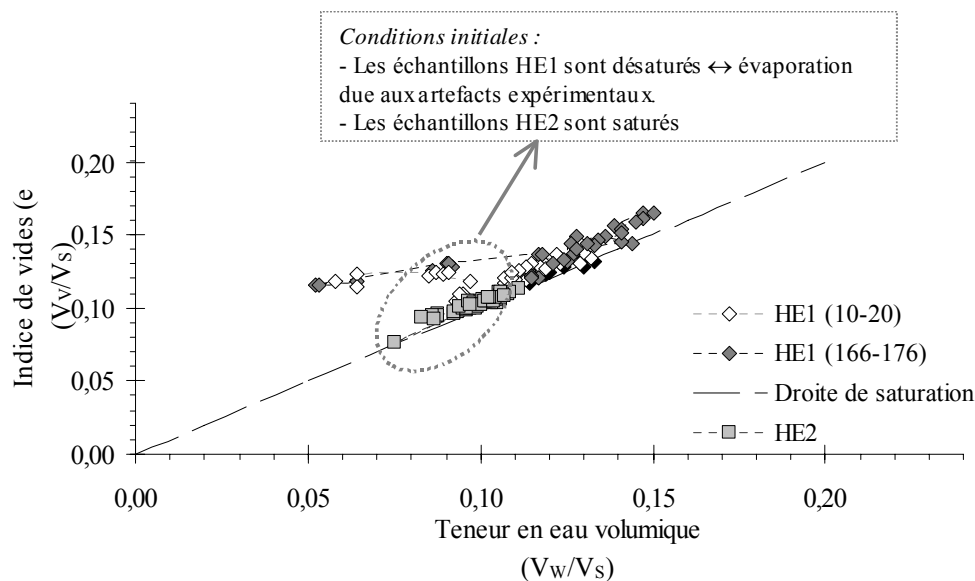


Figure 2.13 : Courbes de retrait obtenues lors de la dessiccation des échantillons provenant des carottes HE1/10-20 et HE1/166-176. Représentation des mesures in situ effectuées sur HE2.

Les courbes de retrait obtenues pour les deux carottes provenant du forage HE1, se ressemblent et montrent que, lors de la dessiccation, la roche se déforme suivant deux régimes différents. D'abord, pour les succions allant de 10 à 1000 hPa (pF 1 à 3) les courbes sont assez proches de la droite de saturation (figure 2.13). La roche se comporte comme un matériau idéalement déformable dans lequel toute perte d'eau s'accompagne d'une

diminution équivalente du volume de vides, même si les échantillons sont désaturés au départ. Ensuite, lorsque la pression de succion augmente et se rapproche de 15000 hPa (pF 4,2), le comportement du matériau change : la diminution du volume de pores est inférieure à la perte d'eau indiquant que de l'air rentre dans les pores de la roche.

D'autre part, les pressions de succion des échantillons à l'état initial (20,42 MPa (pF5,31) pour HE1/10-20 et 10 MPa (pF5) pour HE1/166-176) estimées à partir de la courbe de rétention d'eau, permettent de localiser les deux carottes dans le domaine de désaturation. En revanche, les mesures effectuées *in situ* sur HE2 permettent de localiser tous les échantillons dans le domaine de saturation.

2.3.C Identification des constituants de la fraction argileuse (<2 μ m) par DRX

La figure 2.14 montre deux exemples de spectres de diffraction des rayons X obtenus à partir des dépôts orientés séchés à l'air, saturés à l'éthylène glycol (test de gonflement) et chauffés à 200°C et 550°C. Les échantillons analysés proviennent des carottes HE1/10-20, HE1/166-176, HE2/19-27 et HE2/190-197. Nous avons identifié dans l'ensemble des échantillons les espèces minérales suivantes (figure 2.14) :

- Illite : les réflexions sont nettes entre 9,9 Å et 10,3 Å. Il n'y a pas de variation de distances basales avec les tests de comportement.
- Kaolinite : les pics des réflexions basales (001) se trouvent entre 7 Å et 7,16 Å, ils sont très nets et disparaissent après chauffage à 550°C.
- Interstratifiés illite/smectite (illite >70%) : les pics des réflexions, placés entre 11,6 Å et 12 Å, sont larges et après le test de gonflement ils passent aux alentours de 15 Å à 16 Å. Puis, par chauffage à 200°C, ils se ferment environ à 10 Å.
- Chlorite : les réflexions sont très nettes aux alentours de 14 Å et elles ne disparaissent pas après les tests de comportement.

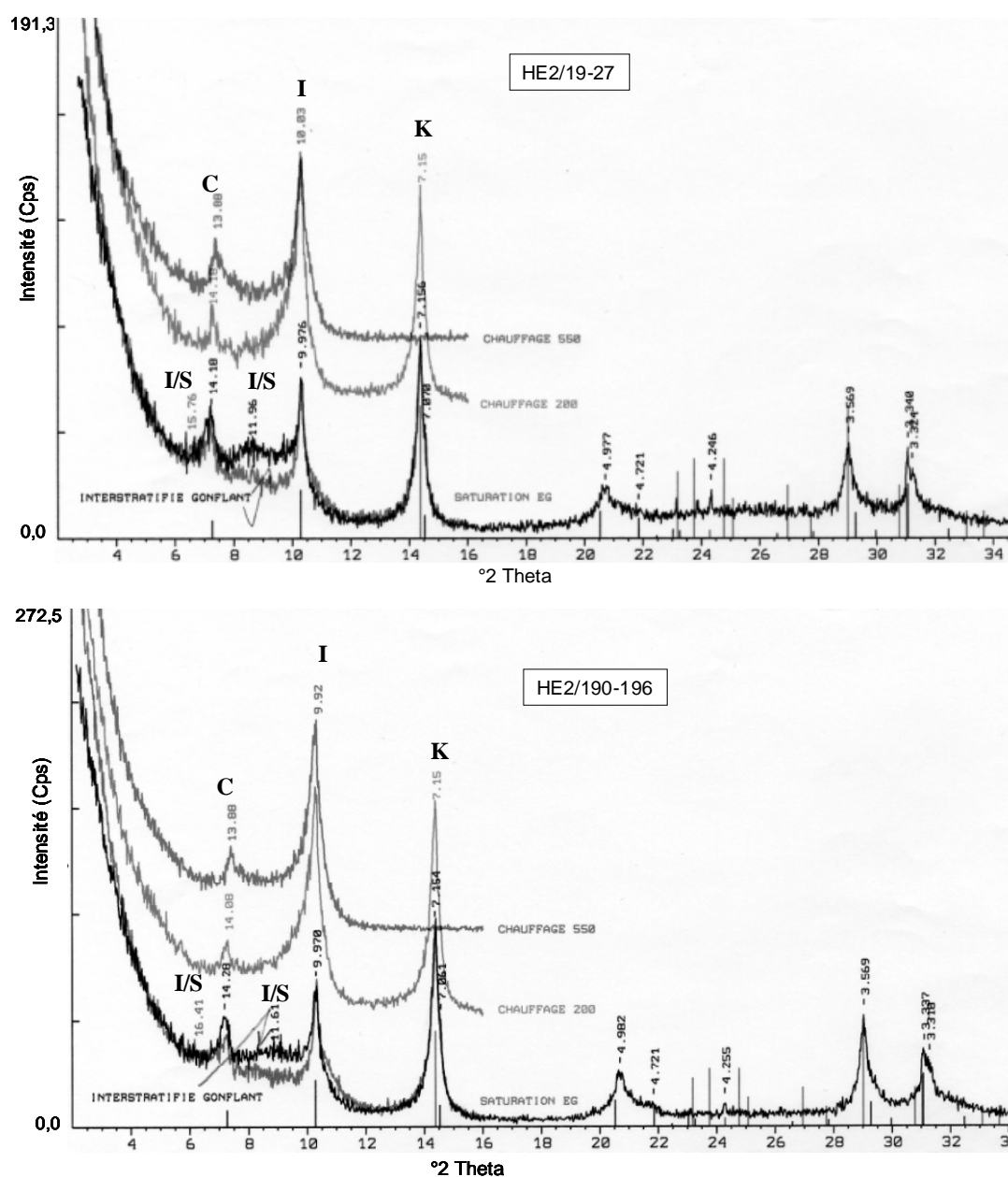


Figure 2.14 : Exemples de diffractogrammes de rayons X obtenus sur la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$ (échantillons : HE2/19-27 et HE2/190-196). I : illite ; K : kaolinite ; I/S : interstratifié illite/smectite ; C : chlorite.

Enfin, pour affiner les résultats, les spectres ont été décomposés, entre 4 et $16^\circ 2\theta$, avec le logiciel DECOMPXR (Lanson, 1993 ; cf. Annexe 2). Les spectres décomposés (exemple en figure 2.15) montrent que bien que tous les échantillons contiennent les mêmes espèces minérales, les proportions d'interstratifiés par rapport à l'illite varient en fonction de la distance à la paroi de la galerie : pour les carottes HE1/10-20 et HE2/19-27 l'illite est plus abondante que l'interstratifié illite/smectite, rapport qui s'inverse sur les échantillons

HE1/166-176 et HE2/190-196. La kaolinite et la chlorite sont toujours en même proportion, la chlorite étant le minéral le moins abondant (table 2.3).

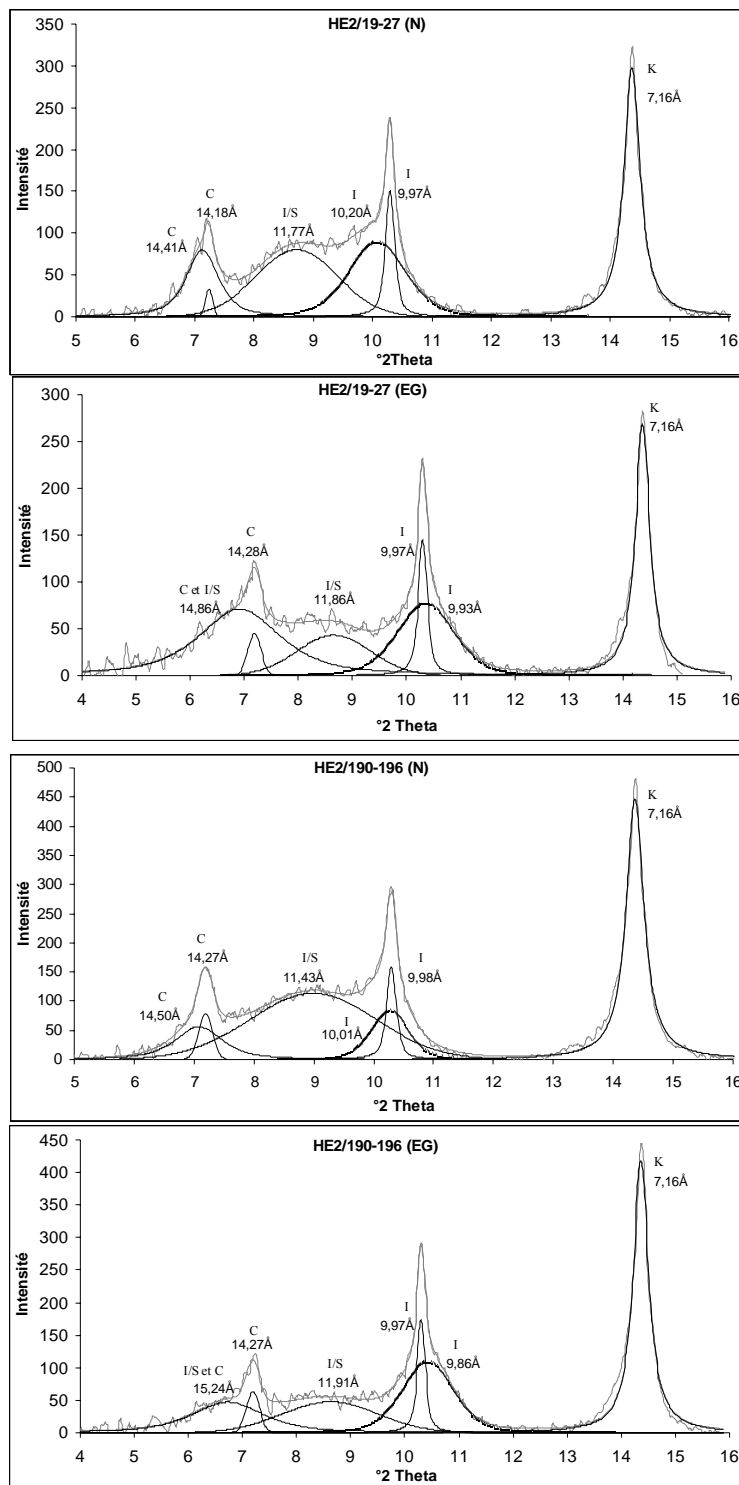


Figure 2.15 : Exemple de diffractogrammes de rayons X décomposés avec DECOMPXR (Lanson, 1993) obtenus sur la fraction inférieure à 2 μm . Dépôts orientés séchés à l'air (N) et saturés à l'éthylène glycol (EG). I : illite ; K : kaolinite ; I/S : interstratifié illite/smectite ; C : chlorite.

Carotte	Illite	Interstratifié illite/smectite	Kaolinite	Chlorite
HE1/10-20	34%	25%	29%	12%
HE1/166-176	22%	37%	25%	15%
HE2/19-27	30%	27%	29%	14%
HE2/190-196	16%	40%	32%	12%

Table 2.6 : Variation relative de la surface des pics de réflexion des spectres de diffraction obtenus à partir de DECOMPXR.

Ce résultat, bien que devant être confirmé par une analyse plus fine, notamment au niveau des incertitudes, est assez cohérent avec la pétrophysique. En effet, les échantillons les plus riches en minéraux gonflants (I/S) sont aussi ceux qui présentent les plus grand gonflement (*cf.* figure 2.11). De même, la diminution de la porosité et de la teneur en eau lorsque on s'approche de la paroi de la galerie correspond à la diminution d'interstratifiés dans lesquels l'eau interfoliaire est plus abondante que dans l'illite.

2.3.D Analyses thermiques.

Les courbes thermodifférentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) de tous les échantillons analysés montrent les mêmes caractéristiques. Deux exemples sont représentés dans la figure 2.16.

On observe une première perte de poids importante entre 60°C et 150°C associée à un pic endothermique à des températures variant de 90°C à 100°C selon l'échantillon. Ce pic est communément attribué, dans les matériaux argileux, à la perte d'eau libre et adsorbée (Mackenzie, 1957 et 1970 ; Robert, 1977 ; Paterson & Swaffield, 1987 ; *cf.* Annexe 2). Compte tenu de la composition minéralogique des échantillons, on peut attribuer cette première perte de poids (~ 1,80 %) au départ de l'eau moléculaire (libre et adsorbée à la surface des particules et entre les feuillets des argiles).

La seconde perte de poids importante a lieu entre 400°C et 700°C, la réaction est principalement endothermique et elle est associée à la déshydroxylation des minéraux argileux (Mackenzie, 1970 ; Robert, 1977). Entre 150°C et 400°C on observe une série de pics exothermiques liés à des faibles pertes de poids et qui correspondent à la décomposition des composés organiques.

La dernière perte de poids importante, à partir de 750°C, est attribuée à la décomposition des carbonates (perte de CO₂ et déshydratation) et aux changements de structure cristalline des phyllites.

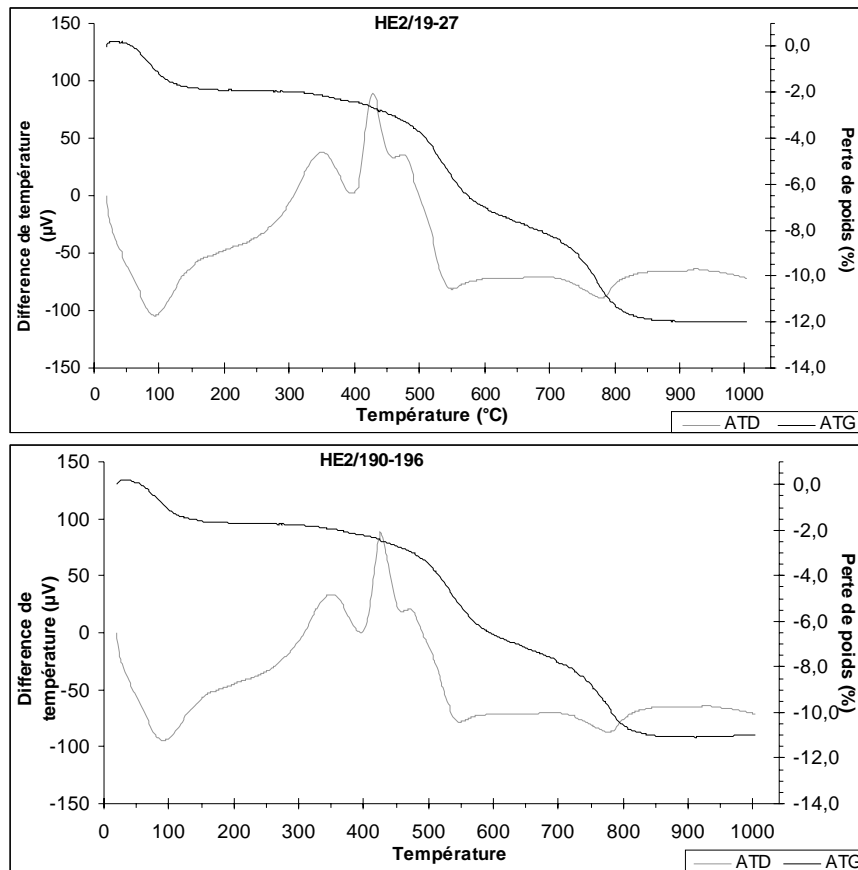


Figure 2.16 : Courbes thermodifférentielle (ATD) et thermopondérale (ATG) des carottes HE2/19-27 et HE2/190-196.

2.4 CONCLUSION

Les résultats obtenus, dans cette première partie du travail, ont permis d'améliorer certains protocoles opératoires, notamment ceux liés à la détermination des paramètres pétrophysiques. Ainsi, il apparaît que la découpe des échantillons à la scie à fil avant mesure induit une perte d'eau par évaporation non négligeable, expliquant, au moins partiellement, la désaturation des échantillons issus de la première campagne (forage HE1). La non-prise en compte, à l'INRA, de l'effet de la température sur la valeur de masse volumique du kerdane

pourrait également expliquer les écarts entre ce laboratoire et celui de l'IRSN, dans lequel une correction de température est intégrée au calcul.

Lorsque cet effet de température est pris en compte et les échantillons sont fragmentés au marteau, la saturation mesurée à partir de 5 cm de profondeur est très proche de 100 %. Des tendances communes aux deux forages (HE1 et HE2) ont été mises en évidence tant du point de vue pétrophysique que minéralogique, même si sur ce dernier point, des analyses complémentaires s'avèrent nécessaires pour confirmation. Ainsi, on observe une augmentation conjointe de la teneur en eau et de la porosité totale (à degré de saturation égal) avec la profondeur de l'échantillon. En outre, l'application de différentes pressions de succion sur les échantillons d'argilite montre que le gonflement libre est plus important sur les échantillons collectés plus en profondeur. Enfin, l'analyse des proportions de minéraux argileux par DRX montre que la proportion de minéraux interstratifiés est plus importante en profondeur, et ce, au détriment des minéraux illitiques. Il apparaît que tous ces résultats sont assez cohérents entre eux : on observe des teneurs en eau et des taux de gonflement plus importants sur les échantillons plus riches en interstratifiés et inversement pour ceux plus riches en illite. Néanmoins, il convient de rester prudent sur l'analyse DRX qui peut être entachée d'une incertitude importante.

Chapitre 3

COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU PORALE : INTER-COMPARAISON METHODOLOGIQUE

Afin de comprendre les processus impliqués dans les différentes techniques d'obtention de teneurs en isotopes stables de l'eau porale, nous avons effectué une inter-comparaison méthodologique sur plusieurs échantillons des argilites de Tournemire, situés au même niveau stratigraphique. Pour cela, nous avons mis en place deux techniques d'extraction d'eau par distillation sous vide et deux techniques d'équilibration (par diffusion en phase liquide et par échange diffusif en phase vapeur). Cette approche, reliée à l'étude des propriétés pétrophysique de la roche, doit nous permettre d'évaluer la représentativité des données obtenues par chaque méthode.

3.1 MATERIEL UTILISE

Les échantillons analysés proviennent de quatre forages réalisés dans la galerie Est au niveau du Toarcien supérieur. Ils ont été carottés à sec et les carottes ont été conditionnées sous vide dans des sacs aluminisés. Les échantillons ont été conservés à 4°C. La figure 3.1 illustre la localisation des forages et la table 3.1 donne leurs caractéristiques principales.

<i>Caractéristiques</i>	<i>Forages</i>			
	<i>DF1</i>	<i>DF2</i>	<i>MD3</i>	<i>GEM270</i>
<i>Profondeur</i>	4 m	4 m	3,58 m	6,1 m
<i>Diamètre</i>	4,6 cm	4,6 cm	5,6 cm	10,1 cm
<i>Hauteur par rapport au sol</i>	0	0	1,84 m	1,84 m
<i>Distance par rapport à l'axe du tunnel</i>	11,40 m	17,40 m	23 m	21,5 m
<i>Distance par rapport à l'entrée du tunnel</i>	690 m	690 m	690 m	690 m
<i>Orientation</i>	Vertical descendant	Vertical descendant	Horizontal	Horizontal
<i>Pendage</i>	90 °	90 °	0°	0°
<i>Date de réalisation</i>	6/02/2002	6/02/2002	12/10/2004	7 au 8/10/2004

Table 3.1 : Caractéristiques des quatre forages d'où proviennent les échantillons analysés.

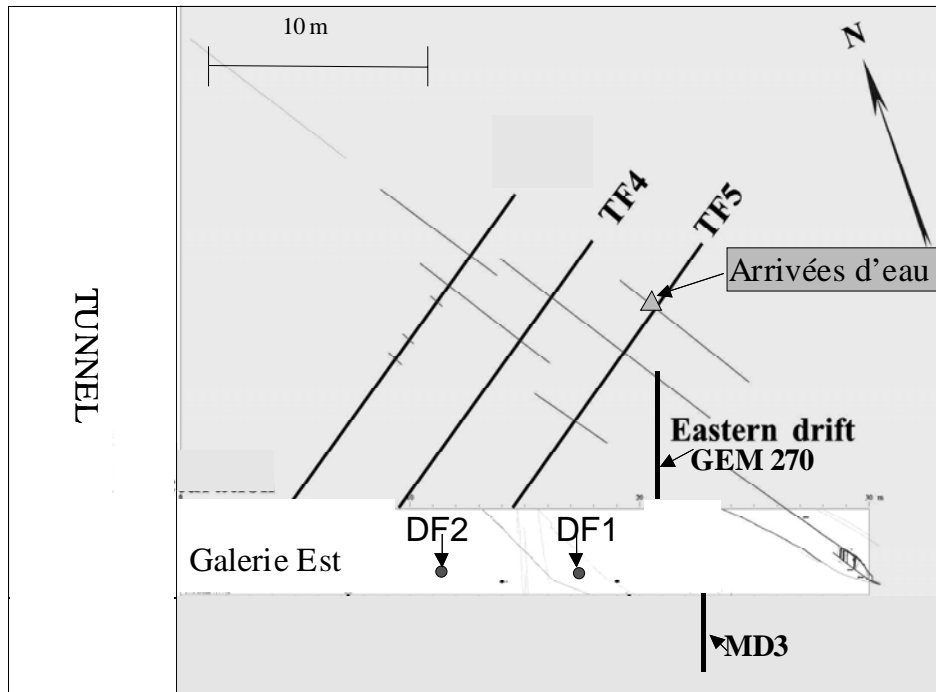


Figure 3.1 : Localisation des forages DF1, DF2, MD3 et GEM270.

La roche est constituée de 20% à 50% des minéraux d'argile, 10% à 40 % de calcite, 10% à 20% de quartz, pyrite et sidérite (Savoie *et al.*, 2001 ; Savoie *et al.*, 2002b ; Charpentier *et al.*, 2003 ; Savoie *et al.*, 2006). La fraction inférieure à 2 μ m est composée d'illite, d'interstratifiés illite/smectite (illite > 70%), de kaolinite, et de chlorite. Une analyse minéralogique a été effectuée sur des carottes provenant du forage GEM270, les résultats sont présentés dans le paragraphe 4.2.1.

3.2 METHODES

3.2.1 MESURES PETROPHYSIQUES

Les mesures pétrophysiques ont été effectuées sur des fragments de roche de volume compris entre 1 et 5 cm³ préparés au marteau pour limiter l'évaporation. Le degré de saturation des échantillons (S_w) ainsi que leur porosité totale (n_T) ont été déterminés suivant la méthode au pétrole décrite dans le chapitre 2. La teneur en eau pondérale (W) a été mesurée après étuvage à 105°C et 150°C pendant au moins 48 heures et jusqu'à stabilisation des masses. Les calculs utilisés pour la détermination des paramètres pétrophysiques ont été présentés dans le chapitre 2.

3.2.2 COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU PORALE

3.2.2.A Techniques d'extraction d'eau par distillation sous vide

Les deux techniques utilisées sont fondées sur le principe de vaporisation de l'eau porale. L'échantillon broyé est chauffé à température constante et sous vide statique pendant 20 heures. Puis la vapeur d'eau extraite est récupérée par condensation dans un piège cryogénique d'azote liquide (-180°C). Les deux protocoles utilisés sont comparés dans la table 3.2 et en Annexe 3, la méthode de distillation sous vide à 150°C est présentée plus en détail. La figure 3.2 montre un schéma de la ligne d'extraction utilisée pour la distillation sous vide à 150°C.

		Distillation sous vide à 50°C (Moreau-Le Golvan, 1997 ; Patriarche, 2001)	Distillation sous vide à 150°C (Altinier, 2004 ; Altinier <i>et al.</i> , 2005 et 2006) (cf. Annexe 3)
<i>Echantillon</i>	<i>Masse</i>	150 à 200 g	80 à 100 g
	<i>Granulométrie</i>	Toutes tailles de grains confondues Broyage par concasseur à mâchoire	$\phi < 1$ cm Broyage au marteau
	<i>Conditionnement</i>	Ampoules en verre Congélation au carboglace (-80°C) avant extraction	Cellule hermétique en acier
<i>Vide statique</i>		$\sim -10^{-1}$ mBar	$\sim -10^{-6}$ mBar
<i>Température d'extraction</i>		50°C	150°C
<i>Temps d'extraction</i>		20 heures	
<i>Laboratoire</i>		UMR IDES Paris-Sud	

Table 3.2: Comparaison entre les deux protocoles utilisés pour l'extraction d'eau par distillation sous vide.

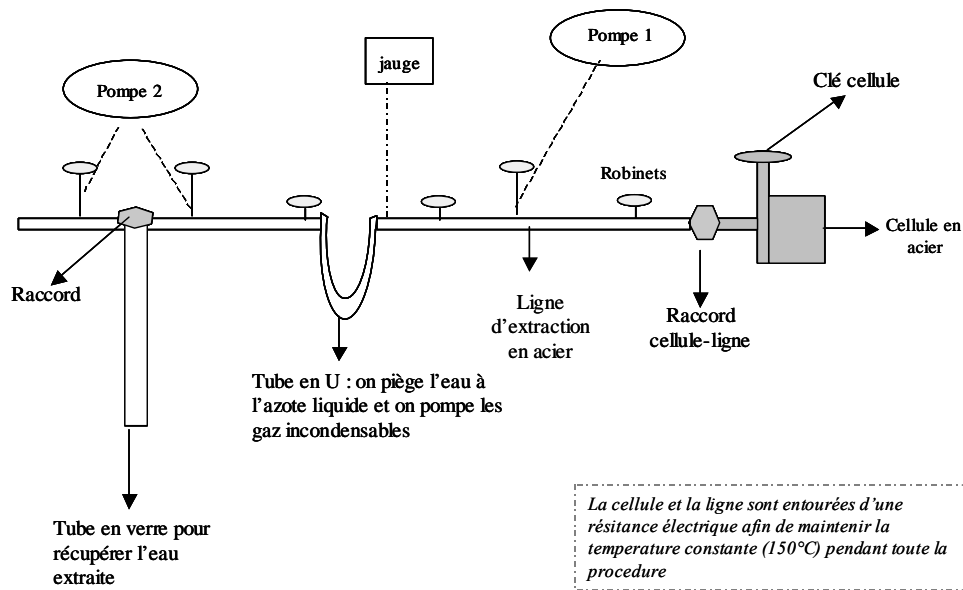


Figure 3.2 : Schéma de la ligne d'extraction par distillation sous vide à 150°C (cf. Annexe 3).

3.2.2.B Techniques d'équilibration

Echange diffusif en phase vapeur

Principe

Cette technique se base 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 (Rübel *et al.*, 2002).

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 de test plus pauvre en isotopes lourds. Ensuite, ces paramètres sont calculés à l'aide des deux équations de bilan de masse correspondant aux deux expériences d'échange :

$$m_R \times WC^I \times C_{PW}^I|_{t=0} + m_{TW} \times C_{TW}^I|_{t=0} = (m_R \times WC^I + m_{TW}) \times C_{TW}^I|_{t=\infty} \quad (1)$$

où les indices *TW* et *PW* correspondent respectivement à eau de test et eau porale ; m_{TW} : masse d'eau de test ; m_R : masse de roche ; WC^I : teneur en eau (% en masse humide) accessible au traceur indiqué par l'exposant *I* (2H , ^{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 ($t=\infty$). Rübél *et al.* (2002) considèrent que la masse de roche et les masses d'eau ne varient pas au long des expériences. Ce point sera à vérifier au cours des analyses.

Pour chacune des expériences d'échange, on obtient deux équations indépendantes du type (1), l'une pour $\delta^2\text{H}$ et l'autre pour $\delta^{18}\text{O}$. Finalement, on obtient quatre équations qui permettent de calculer les quatre paramètres inconnus : la teneur en eau accessible à chaque traceur (WC^I , avec $I = ^2\text{H}$ ou ^{18}O) et la composition initiale en deutérium et oxygène-18 de l'eau matricielle ($C_{PW}^I|_{t=0}$) ; 1 et 2 indiquent respectivement la première et la seconde expérience :

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

$$C_{PW}^I|_{t=0}^1 = C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 + \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^1)}{C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2} \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2) \quad (3)$$

Pour la première expérience on a utilisé une eau de test de composition $\delta^2\text{H} = -48,65 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW et $\delta^{18}\text{O} = -6,71 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW. Lors de la deuxième expérience, l'eau de test utilisée est appauvrie en isotopes lourds : $\delta^2\text{H} = -100,30 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW et $\delta^{18}\text{O} = -39,10 \text{ ‰}$ vs. V-SMOW. Le temps d'équilibration pour l'argilite de Tournemire, déterminé à partir d'un essai de cinétique, est de 15 jours environ (figure 3.3).

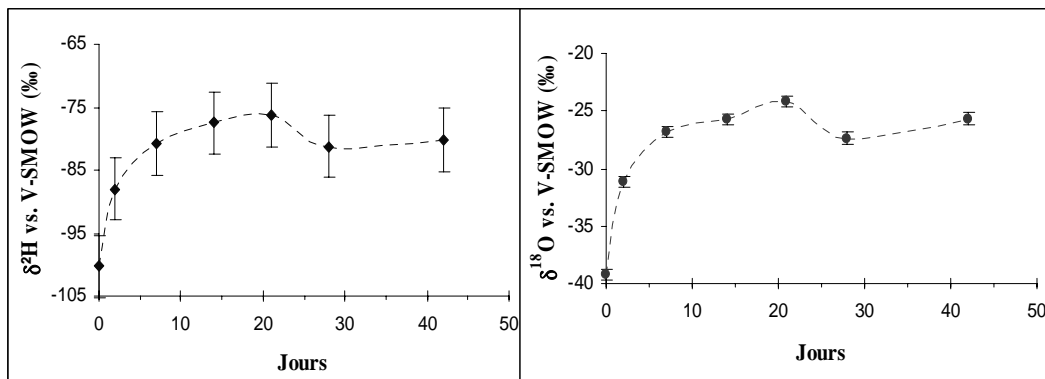


Figure 3.3 : Echange diffusif en phase vapeur : $\delta^2\text{H}$ (à gauche) et $\delta^{18}\text{O}$ (à droite) en fonction du temps.

Procédure

L'échantillon est constitué de 60 à 80 grammes de fragments de roche, broyés 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 de test (figure 3.4) et on laisse équilibrer le système pendant au moins 15 jours.

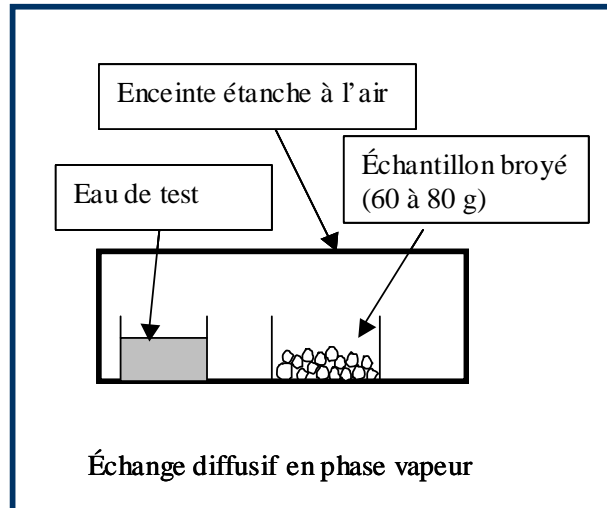


Figure 3.4 : Schéma de principe de la méthode d'échange diffusif en phase vapeur.

L'eau de test est mélangée à 20 g.L^{-1} d'une solution non saturée en NaCl ($\sim 0,34 \text{ mmol.L}^{-1}$) qui sert à imposer une hygrométrie constante ($\sim 95\%$, mesuré au laboratoire à 25°C) 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. Cette solution est non-saturée car plus la différence de force ionique entre l'eau de pore et cette solution saline est grande plus le fractionnement isotopique est grand. Aussi, sur la base des travaux de Rübel *et al.*, (2002), nous avons choisi cette concentration de $0,34 \text{ mmol.L}^{-1}$. La masse de l'ensemble est mesurée avant, pendant et après les expériences d'équilibration pour contrôler qu'il n'y a pas eu sur le système 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. En outre, une caractérisation pétrophysique est effectuée avant l'essai sur des échantillons voisins et, après la deuxième expérience, sur les échantillons utilisés pour les expériences afin d'estimer les variations possibles des propriétés pétrophysiques de la roche.

Diffusion radiale

Principe

Cette méthode se base 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 de l'échantillon de roche (van der Kamp *et al.*, 1996 ; Savoye *et al.*, 2005b et 2006).

La composition isotopique de l'eau matricielle et la teneur en eau de l'échantillon sont déterminées, comme Rübel *et al.* (2002) l'ont décrit pour la méthode d'échange diffusif en phase vapeur, à partir des bilans de masse de deux expériences d'équilibration successives. Néanmoins, en diffusion radiale, 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.*, 2005b et 2006). On considère donc trois équations de bilan de masse :

$$C_{PW}^I|_{t=0} \times m_R|_{t=0} \times WC^I|_{t=0} + C_{TW}^I|_{t=0} \times m_{TW}|_{t=0} = C_{TW}^I|_{t=\infty} \times (m_R|_{t=\infty} \times WC^I|_{t=\infty} + m_{TW}|_{t=\infty}) \quad (4)$$

$$m_R|_{t=0} \times WC^I|_{t=0} + m_{TW}|_{t=0} = m_R|_{t=\infty} \times WC^I|_{t=\infty} + m_{TW}|_{t=\infty} \quad (5)$$

$$m_R|_{t=0} + m_{TW}|_{t=0} = m_R|_{t=\infty} + m_{TW}|_{t=\infty} \quad (6)$$

où les indices *TW* et *PW* correspondent respectivement à eau de test et eau matricielle (porale) ; m_{TW} : masse d'eau de 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 , ^{18}O). Le terme à gauche de l'équation correspond à l'état initial, avant équilibration ($t=0$) et le terme à droite correspond à l'état final, après équilibration ($t=\infty$).

A partir des deux expériences d'équilibration on obtient quatre équations qui permettent de calculer la masse de roche finale ($m_R|_{t=\infty}$), les teneurs en eau accessibles aux traceurs *I* avant et après équilibration ($WC^I|_{t=0}$ et $WC^I|_{t=\infty}$) et les concentrations initiales en traceurs *I* (2H ou ^{18}O) de l'eau matricielle ($C_{PW}^I|_{t=0}$) ; 1 et 2 indiquent respectivement la première et la seconde expérience :

$$m_R|_{t=\infty} = m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0}^1 \quad (7)$$

$$WC^I|_{t=\infty} = \frac{m_{TW}|_{t=0}^2}{(m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0}^1)} \times \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} \quad (8)$$

$$WC^I \Big|_{t=0} = \frac{m_{TW} \Big|_{t=0}^2}{m_R \Big|_{t=0}} \times \frac{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2)} + \frac{m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - m_{TW} \Big|_{t=0}^1}{m_R \Big|_{t=0}} \quad (9)$$

$$C_{PW}^I \Big|_{t=0} = \frac{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 \times m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^1 \times m_{TW} \Big|_{t=0}^1 + m_{TW} \Big|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2))}{(C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2) \times (m_{TW} \Big|_{t=\infty}^1 - m_{TW} \Big|_{t=0}^1) - m_{TW} \Big|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I \Big|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I \Big|_{t=0}^2)} \quad (10)$$

Pour la première expérience on a utilisé une eau de test de composition $\delta^2\text{H} = -48,85$ ‰ vs. V-SMOW et $\delta^{18}\text{O} = -6,89$ ‰ vs. V-SMOW. Lors de la deuxième expérience, l'eau de test utilisée est appauvrie en isotopes lourds : $\delta^2\text{H} = -138,90$ ‰ vs. V-SMOW et $\delta^{18}\text{O} = -63,35$ ‰ vs. V-SMOW. Savoye *et al.* (2006) ont effectué des expériences de cinétique sur les échantillons de l'argilite de Tournemire et ont obtenu un temps d'équilibration d'environ 30 jours.

Procédure

L'échantillon est constitué d'une carotte cylindrique d'argilite (~ 200 g) de 34 mm de diamètre et 11,5 cm de longueur, enrobée dans de la résine époxy afin d'éviter des pertes d'eau par évaporation. Sur la face de la carotte qui sera forée, on colle à l'Araldite® une connexion en acier et on fore un réservoir ($\phi \sim 8$ mm) dans l'axe de la carotte. Puis, le réservoir est rempli d'environ 7 mL d'eau de test et fermé par un septum, qui évite le contact entre l'eau et l'air, prévenant ainsi les problèmes liés à l'évaporation, comme le fractionnement isotopique (figure 3.5). Les prélèvements d'eau s'effectuent avec une seringue. Pour chaque expérience on ajoute à l'eau de test, une solution de NaHCO_3 avec une concentration de 5 mmol.L^{-1} afin de limiter la dissolution de calcite présente dans la roche (Savoye & Michelot, 2003 ; Savoye *et al.*, 2006).

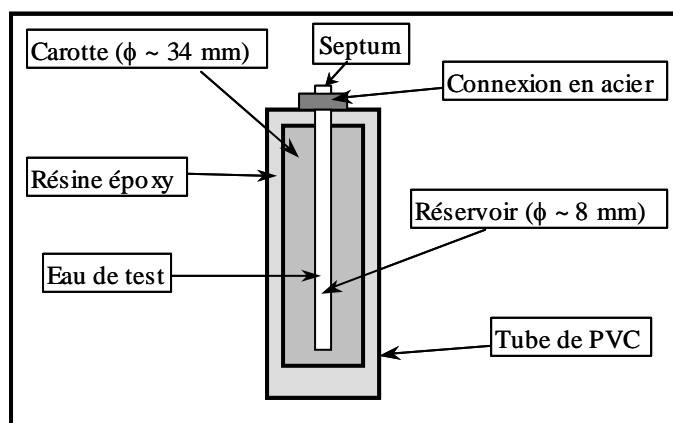


Figure 3.5 : Schéma de principe de la technique de diffusion radiale (Savoie et al., 2006).

3.2.2.C Mesure des teneurs en deutérium et oxygène-18

L'analyse des isotopes stables de l'eau a été réalisée par spectrométrie de masse (IRMS) au laboratoire IDES (CNRS -Université Paris-Sud). L'incertitude analytique est de $\pm 2,0$ ‰ pour $\delta^2\text{H}$ et de $\pm 0,2$ ‰ pour $\delta^{18}\text{O}$.

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

- Pour le deutérium :
$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = \left\{ \left(\frac{{}^2\text{H}}{\text{H}} \right)_{\text{échantillon}} / \left(\frac{{}^2\text{H}}{\text{H}} \right)_{\text{V-SMOW}} - 1 \right\} \times 1000 ; \text{ avec } \left(\frac{{}^2\text{H}}{\text{H}} \right)_{\text{V-SMOW}} = 155,60 \pm 0,12 \cdot 10^{-6} \text{ (Tse et al., 1980)}$$
- Pour l'oxygène-18 :
$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left\{ \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{\text{O}} \right)_{\text{échantillon}} / \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{\text{O}} \right)_{\text{V-SMOW}} - 1 \right\} \times 1000 ; \text{ avec } \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{\text{O}} \right)_{\text{V-SMOW}} = 2005,20 \pm 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ (Baertschi, 1976)}$$

3.3 RESULTATS

3.3.1 MESURES PETROPHYSIQUES

Les paramètres pétrophysiques mesurés sur les échantillons provenant des forages DF1, DF2, MD3 et GEM270 sont présentés dans la table 3.3. La valeur moyenne des degrés de saturation est de $99\% \pm 3\%$, indiquant qu'il y a eu très peu de pertes d'eau pendant les opérations de foration et les manipulations au laboratoire. Les teneurs en eau pondérale sont faibles et assez homogènes pour la plupart des échantillons : les valeurs moyennes sont de $3,38\% \pm 0,23\%$ après étuvage à 105°C et de $3,87\% \pm 0,26\%$ après étuvage à 150°C . La différence des teneurs en eau mesurées à ces deux températures varie selon les échantillons d'environ 7% pour DF1 et DF2 et de 2% pour GEM270.

On constate donc que la référence en teneur en eau couramment utilisée à partir de l'étuvage à 105°C , n'est pas suffisante pour déterminer l'état anhydre d'un matériel argileux (état pour lequel les argiles ont perdu la totalité de leur eau interfoliaire). Tessier (1984) a montré, sur des argiles minéralogiquement homogènes, que pour extraire toute l'eau adsorbée, sans toucher les hydroxyles du réseau cristallin, il est nécessaire d'effectuer un étuvage à 150°C pendant au moins 24 heures. En outre, l'analyse thermique effectuée sur des échantillons d'argilite placées au même niveau stratigraphique, montre une perte de poids non négligeable entre 100 et 150°C qui est attribuée au départ d'eau moléculaire (*cf.* paragraphe 2.3.4).

La porosité totale est faible et peu variable d'un échantillon à l'autre, avec une valeur moyenne de $8,74\% \pm 0,25\%$. Les échantillons DF1/290 et DF2/308, situés dans un niveau stratigraphique riche en macro-fossiles, montrent les teneurs en eau et les porosités les plus faibles avec des valeurs moyennes (étuvage à 150°C) de $3,15\% \pm 0,15\%$ et $7,65 \pm 0,35$ respectivement.

La figure 3.6 synthétise les teneurs en eau évaluées selon différentes techniques sur des échantillons localisés au même niveau stratigraphique et à moins de 15 m les uns des autres. Les échantillons des forages DF1 et DF2, utilisés pour l'expérience de diffusion radiale, sont présentés séparément car ils se situent dans un niveau fossilifère, associé à une diminution importante de la teneur en eau.

Echantillon		Teneur en eau par étuvage à 105°C (% masse humide)	Teneur en eau par étuvage à 150°C (% masse humide)	Porosité totale (%)	Saturation (%)
Erreur analytique (%)		± 0,01	± 0,01	± 0,16	± 2
DF1/95	A	3,48	n.d.	9,02	99
	B	3,59	n.d.	8,87	103
	C	3,43	n.d.	9,13	96
	D	3,56	n.d.	8,87	103
	E	3,60	n.d.	8,99	102
	F	3,36	3,99	n.d.	n.d.
	G	3,25	4,31	n.d.	n.d.
	H	3,48	4,07	n.d.	n.d.
	I	3,59	3,93	n.d.	n.d.
	J	3,43	n.d.	n.d.	n.d.
DF1/290	A	3,03	3,29	7,96	98
	B	2,93	3,18	7,57	100
DF1/305		3,25	3,53	8,57	97
DF2/308	A	2,94	3,19	7,86	96
	B	2,70	2,93	7,19	97
DF2/325		3,10	3,37	8,54	92
DF2/174	A	3,36	n.d.	8,48	102
	B	3,35	n.d.	8,25	101
	C	3,56	3,69	n.d.	n.d.
	D	3,60	3,64	n.d.	n.d.
MD3/123-130	A	3,49	n.d.	8,68	103
	B	3,52	n.d.	8,82	102
	C	3,53	n.d.	8,71	103
GEM270/277	A	3,72	3,80	n.d.	n.d.
	B	3,94	4,02	n.d.	n.d.
	C	3,82	3,88	n.d.	n.d.
GEM270/450		4,03	4,10	n.d.	n.d.
GEM270/518		3,95	4,02	n.d.	n.d.

Table 3.3 : Paramètres pétrophysiques des échantillons. n.d. : non déterminé.

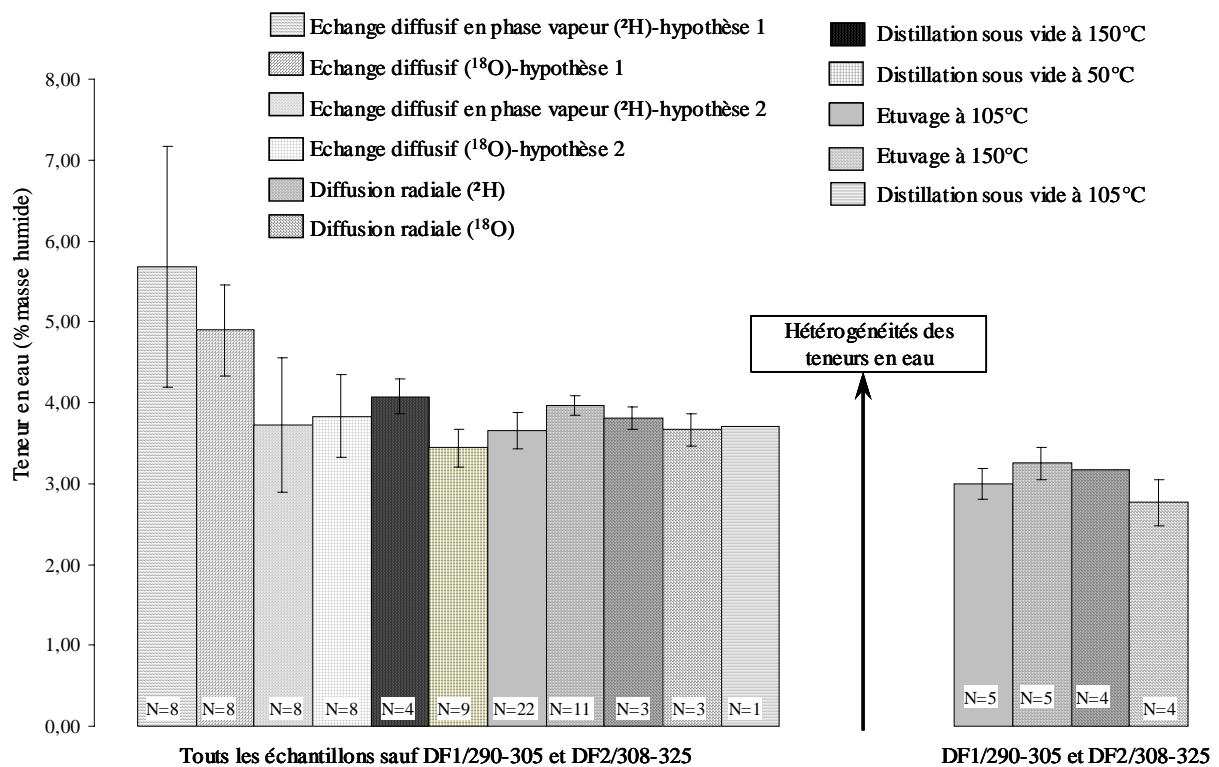


Figure 3.6 : Comparaison des teneurs en eau obtenues par différentes méthodes. Echange diffusif en phase vapeur : hypothèse 1 indique l'expérience sans considérer l'absorption d'eau par la roche ; hypothèse 2 prend en compte l'absorption d'eau.

Les teneurs en eau les plus faibles sont celles calculées par distillation sous vide à 50°C. Les valeurs sont assez similaires à celles mesurées par étuvage à 105°C, mais elles sont au moins 13% plus faibles que celles déterminées par étuvage et par distillation à 150°C. D'autre part, les valeurs calculées par distillation sous vide à 150°C et 105°C sont proches de celles obtenues par étuvage aux mêmes températures. Concernant les méthodes d'équilibration, les teneurs en eau calculées à partir de la diffusion radiale (par le deutérium et l'oxygène-18) sont assez proches de celles déterminées par étuvage à 105°C et 150°C. En revanche, la méthode par échange diffusif en phase vapeur, telle qu'elle a été décrite par Rübel *et al.* (2002) (hypothèse 1 dans la Figure 3.6), donne des valeurs beaucoup plus fortes (~20% à 30%) que celles calculées par les autres techniques. Waber *et al.* (2005) observent cette même tendance quand ils appliquent cette méthode à des échantillons du site de Bure. Rübel & Bath (2003) expliquent cet écart en considérant que l'échange diffusif en phase vapeur est la seule méthode qui permette d'accéder à tous les types d'eau porale (eau interfoliaire des argiles 2:1 incluse). Cependant, ces auteurs ne prennent pas en compte la

capacité qu'ont certains matériaux argileux d'absorber de l'eau et ce, malgré l'hygrométrie imposée par le sel de fond.

Ainsi, nous avons pu constater, moyennant des mesures de teneurs en eau avant et après les deux essais d'équilibration, que les échantillons d'argilite absorbent de l'eau durant l'expérience. Ceci est montré tant par une augmentation des teneurs en eau des fragments de roche que par une diminution non négligeable de la masse d'eau de test initiale après équilibration (cf. Annexe 3). On doit, donc, réécrire l'équation pour le calcul de la teneur en eau porale de la manière suivante :

$$WC_{PW}^I = (m_{TW}|_{t=\infty} + WC_{PW}^I|_{t=0} \times m_R|_{t=\infty} / 100 - m_{TW}|_{t=0}) / m_R|_{t=0} \times 100 \quad (11)$$

où les indices *TW* et *PW* correspondent respectivement à eau de test et eau porale ; m_{TW} : masse d'eau de test ; m_R : masse de roche ; WC^I : teneur en eau (% en masse humide) accessible au traceur (^2H , ^{18}O) indiqué par l'exposant *I*. L'exposant 1 indique la première expérience d'équilibration et les sub-indices $t=0$ et $t=\infty$ correspondent, respectivement, à l'état initial (avant équilibration) et à l'état final (après équilibration). L'application de ce calcul qui prend en compte le gonflement de la roche conduit à des valeurs de teneurs en eau (hypothèse 2 dans la Figure 3.6) cohérentes avec celles obtenues lors des expériences de diffusion radiale.

3.3.2 COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU PORALE

La figure 3.7 montre les résultats des mesures de concentration en isotopes stables de l'eau porale, obtenus par les différentes techniques, sur un diagramme $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$. Nous avons également reporté les données isotopiques obtenues par Michelot *et al.* (2000) et France-Lanord & Guilmette (2000) sur des échantillons provenant du forage horizontal IM, situé à moins de 15 m de nos échantillons et celles de Patriarche (2001) obtenues sur le forage TF4 ainsi que celles déterminées sur les fluides de fracture échantillonnés à proximité (cf. figure 2.4). Ces fluides, dont les temps de résidence varient de 15000 à 30000 ans d'après leurs teneurs en carbone-14, ont probablement atteint par diffusion l'équilibre avec l'eau porale de la roche (Beaucaire *et al.*, soumis). Ils constituent donc un bon paramètre de comparaison. La table 3.4 compare les compositions isotopiques de l'eau porale et les teneurs en eau déterminées suivant les quatre techniques.

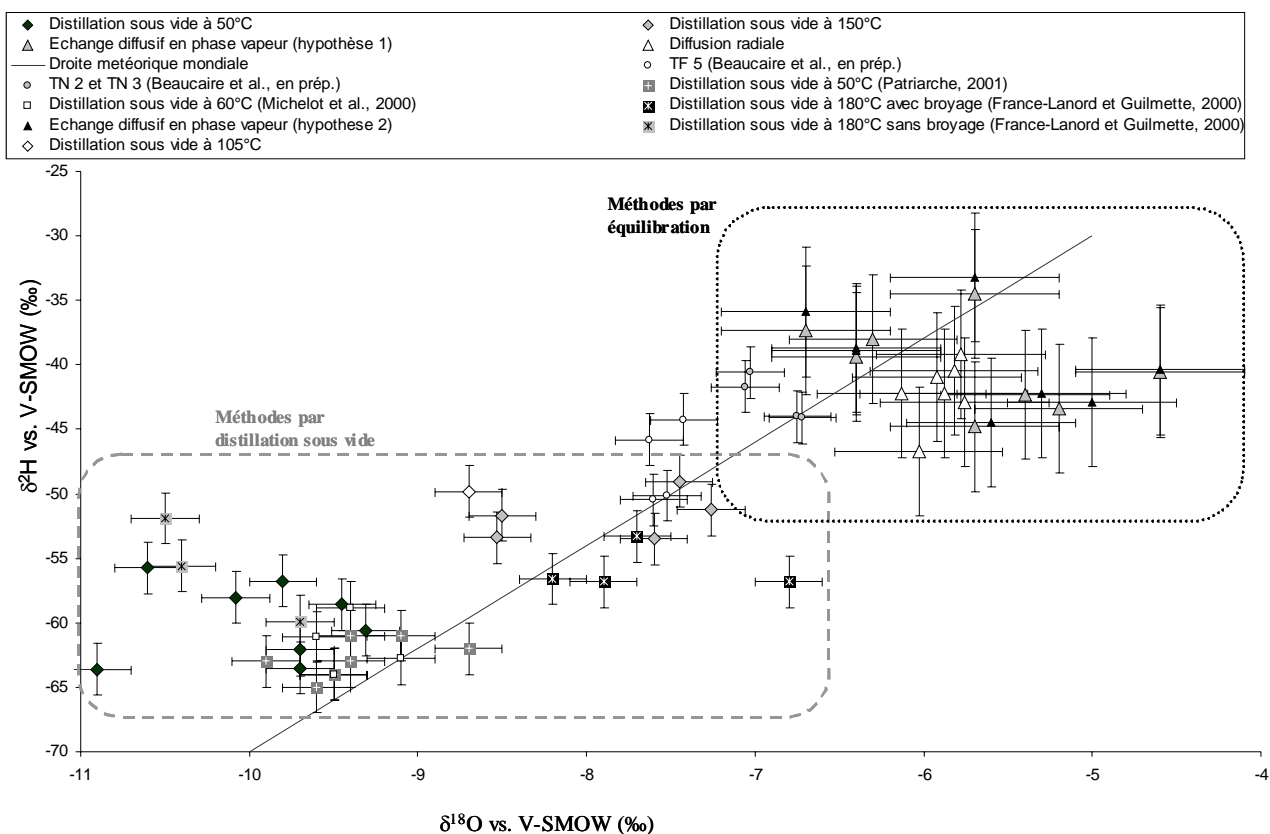


Figure 3.7 : Comparaison des teneurs en isotopes stables de l'eau porale obtenues par différentes méthodes sur le même niveau stratigraphique.

A première vue, deux domaines bien distincts peuvent être caractérisés en fonction de l'approche utilisée, l'un défini par les méthodes de distillation sous vide et l'autre par les techniques d'équilibration. Les méthodes de distillation donnent des concentrations en isotopes lourds plus faibles et une dispersion plus importante des teneurs en oxygène-18 que les techniques d'équilibration, dont les résultats sont, globalement, plus proches des signatures des eaux de fractures.

Dans le domaine des méthodes de distillation, la variation des teneurs en deutérium semble être influencée par la température d'extraction : plus la température est élevée (105°C, 150°C et 180°C), plus l'eau extraite est riche en deutérium. Ceci serait associé à un phénomène de distillation incomplète lors des essais à base température (50°C et 60°C). La dispersion des teneurs en oxygène-18 pourrait s'expliquer par l'effet de granulométrie décrit par Moreau-Le Golvan (1997) : plus la granulométrie est fine, plus l'eau extraite est riche en ^{18}O . En particulier, pour les échantillons analysés dans ce travail, on constate que les points les plus proches de la droite météorique mondiale correspondent aux échantillons broyés au

marteau avec utilisation de la fraction inférieure à 1 cm et analysés par distillation sous vide à 150°C. Les plus basses teneurs en oxygène-18 correspondent aux échantillons broyés au concasseur à mâchoire avec utilisation de toutes les tailles de grains et analysés par distillation sous vide à 50°C. France-Lanord et Guilmette (2000) ont constaté le même effet de granulométrie sur des échantillons broyés et non broyés et analysés par distillation sous vide à 180°C.

Méthode	Echantillon	δ^2H vs. V-SMOW (%)		$\delta^{18}O$ vs. V-SMOW (%)		Teneur en eau (% masse humide)			
		*Hypothèse 1	+Hypothèse 2	*Hypothèse 1	+Hypothèse 2	² H	¹⁸ O	² H	¹⁸ O
Distillation sous vide à 50°C	DF1/55/A	-58,0		-10,1		3,22			
	DF1/55/B	-58,6		-9,5		3,13			
	DF1/75/A	-60,6		-9,3		3,31			
	DF1/75/B	-56,8		-9,8		3,31			
	GEM270/277	-55,8		-10,6		3,41			
	GEM270/450	-57,9		-8,1		3,45			
	GEM270/490	-62,1		-9,7		3,89			
	GEM270/518	-63,6		-10,9		3,61			
	GEM270/550	-63,5		-9,7		3,62			
Distillation sous vide à 105°C	GEM270/277		-49,8		-8,7	3,70			
Distillation sous vide à 150°C	GEM270/277		-49,0		-7,5	3,90			
	GEM270/490		-51,7		-8,5	4,00			
	GEM270/518		-51,2		-7,3	4,39			
	GEM270/550		-53,5		-7,6	4,02			
Echange diffusif en phase vapeur		*Hypothèse 1	+Hypothèse 2	*Hypothèse 1	+Hypothèse 2	*Hypothèse 1 ² H	*Hypothèse 1 ¹⁸ O	+Hypothèse 2 ² H	+Hypothèse 2 ¹⁸ O
	DF1/95/A	-44,8	-44,5	-5,7	-5,6	5,30	5,13	4,1	4,2
	DF1/95/B	-37,3	-35,9	-6,7	-6,7	3,82	4,55	2,8	4,0
	DF2/174/A	-43,4	-42,9	-5,2	-5,0	4,51	4,04	3,53	3,28
	DF2/174/B	-40,6	-40,4	-4,6	-4,6	6,21	5,06	3,09	3,18
	GEM/270/277	-42,3	-42,2	-5,4	-5,3	7,36	5,49	5,49	4,59
	GEM270/400	-39,4	-38,9	-6,4	-6,4	5,64	5,05	3,91	4,27
	GEM270/490	-34,5	-33,2	-5,7	-5,7	4,48	4,27	3,23	3,65
GEM270/518	-38,0	-38,7	-6,3	-6,4	8,12	5,59	3,68	3,47	
Diffusion radiale	DF1/290		-42,2		-5,9	² H	¹⁸ O		
						2,90	2,75		
	DF1/305		-46,7		-6,0	3,70	2,40		
	DF2/308		-42,2		-6,1	3,00	2,80		
	DF2/325		-39,2		-5,8	3,10	3,10		
	MD3/131		-42,9		-5,8	3,83	3,83		
	MD3/146		-40,9		-5,9	3,65	3,44		
MD3/186		-40,4		-5,8	3,93	3,72			

Table 3.4 : Composition isotopique de l'eau porale et teneurs en eau pondérale (%masse humide) suivant les différents méthodes. *Hypothèse 1 indique l'expérience sans considérer l'absorption d'eau par la roche ; +Hypothèse 2 prend en compte l'absorption d'eau.

Les données obtenues par distillation sous vide à 50°C ($\delta^2\text{H}$: -55,8‰ à -63,6‰ vs V-SMOW ; $\delta^{18}\text{O}$: -8,1‰ à -10,9 ‰ vs V-SMOW) sont cohérents avec celles obtenues, par la même méthode, par Michelot *et al.* (2000) et Patriarche (2001) sur des échantillons situés à proximité (forages IM et TF4). Les eaux extraites par distillation sous vide à 50°C présentent un appauvrissement systématique en isotopes lourds par rapport à celles obtenues par les autres techniques et aux fluides des fractures. En revanche, les teneurs isotopiques obtenues par distillation sous vide à 105°C et 150°C ($\delta^2\text{H}$: -49,0‰ à -53,5‰ vs V-SMOW ; $\delta^{18}\text{O}$: -7,3‰ à -8,5‰ vs V-SMOW) sont assez proches de celles des eaux de fracture les plus proches, collectées dans le forage TF5.

Cette différence entre les valeurs obtenues par distillation à 50°C et à températures plus élevées (105°C et 150°C), ainsi que la différence entre les teneurs en eau calculées, suggèrent qu'un processus de distillation incomplète est à l'origine de l'appauvrissement en isotopes lourds lors de l'extraction à basse température (50°C et 60°C).

Les données acquises par diffusion radiale ($\delta^2\text{H}$: -39,2‰ à -46,7‰ vs V-SMOW ; $\delta^{18}\text{O}$: -5,9‰ à -6,1‰ vs V-SMOW) sont en bon accord, surtout en ce qui concerne les teneurs en deutérium, avec les signatures isotopiques des eaux de fracture collectées dans les forages TN2 et TN3, situés à 100 et 200 m de distance (*cf.* figure 2.4). Le même accord s'observe pour les données obtenues par échange diffusif en phase vapeur, sauf qu'elles sont plus dispersées, avec des valeurs qui varient de -33,2‰ à -44,8‰ vs V-SMOW pour le deutérium et de -4,6‰ à -6,7‰ vs V-SMOW pour l'oxygène-18. On constate que l'influence du gonflement des argiles est négligeable sur la concentration en isotopes lourds.

3.4 DISCUSSION ET CONCLUSIONS

On se pose fréquemment la question sur la possibilité de déterminer, de manière directe, la teneur totale en eau porale des roches argileuses. Dans ce type de roches, l'eau porale est majoritairement constituée par de l'eau adsorbée à la surface de particules et de l'eau adsorbée entre les feuillets des argiles 2:1 (Horseman *et al.*, 1996). Cette eau est difficile à mobiliser, principalement sous sa forme interfoliaire.

Dans l'argilite de Tournemire, la fraction d'eau interfoliaire est très faible par rapport à la totalité de l'eau porale, qui est pour la plupart adsorbée à la surface des minéraux. Ceci a été démontré par les surfaces spécifiques mesurées à l'azote et à l'eau (Savoie et Michelot, 2003 ; ce travail : *cf.* paragraphe 4.2.3) et par la minéralogie de la fraction inférieure à 2 μm ,

composée d'illite, d'interstratifiés illite/smectite (illite > 70%), kaolinite, chlorite (Savoie *et al.*, 2001 ; Charpentier *et al.*, 2003 ; ce travail : *cf.* paragraphes 2.3.3 et 4.2.1). On peut, donc, considérer que l'étuvage à 150°C est suffisant pour sortir la totalité de l'eau matricielle de cette roche. On s'appuie aussi sur les analyse thermiques effectués sur les carottes HE1 et HE2 (*cf.* paragraphe 2.3D) et sur la bibliographie (Mackenzie, 1957 et 1970 ; Paterson & Swaffield, 1987 ; Robert, 1975 et 1977 ; Tessier, 1984).

On peut donc considérer, au moins dans le cas des argilites de Tournemire, la teneur en eau porale obtenue par étuvage à 150°C comme une référence. Cette référence permet d'évaluer dans quelle mesure chaque méthode d'analyse isotopique donne accès à la totalité de l'eau porale. Les résultats obtenus montrent une très bonne correspondance entre les teneurs en eau déterminées par étuvage à 150°C et celles obtenues par distillation sous vide à la même température, par diffusion radiale et par échange diffusif en phase vapeur avec prise en compte du gonflement de la roche (figure 3.8).

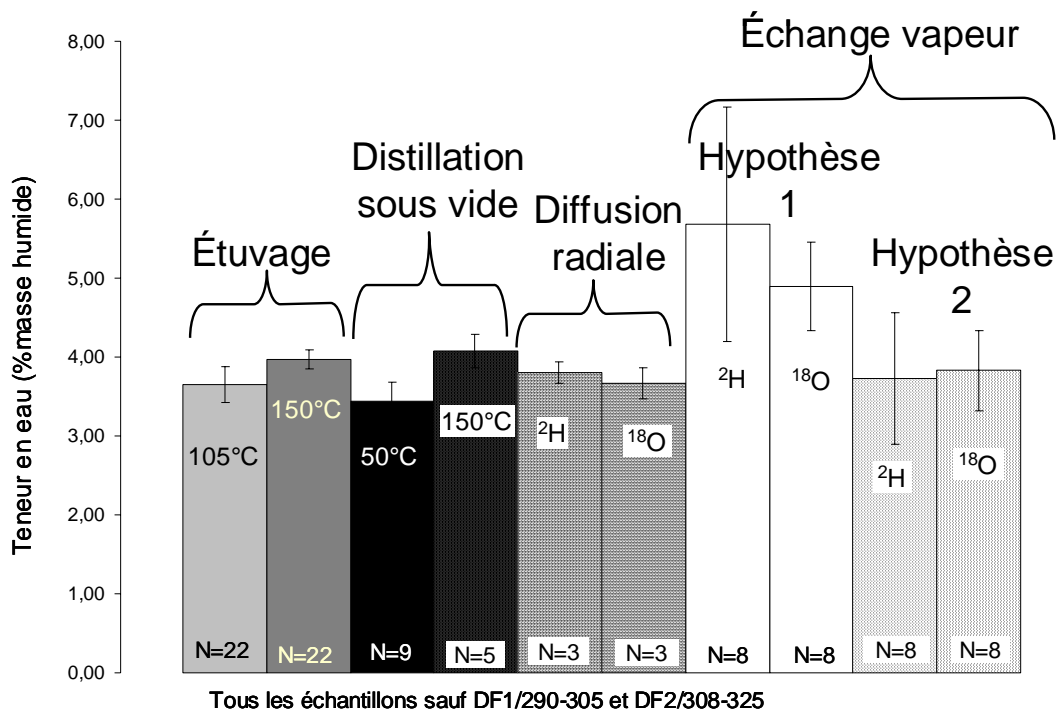


Figure 3.8 : Comparaison des teneurs en eau (%masse humide) évaluées par différentes méthodes.

Concernant la distillation sous vide à 50°C les teneurs en eau mesurées sont très faibles par rapport à l'étuvage à 150°C et 105°C, indiquant qu'une partie de l'eau porale n'a pas été extraite. Ce phénomène serait directement lié à l'appauvrissement en isotopes lourds de l'eau extraite. Afin d'évaluer cette hypothèse, on a essayé de modéliser le phénomène par un processus de type Rayleigh, en assumant un fractionnement à l'équilibre à 50°C. La différence de teneur isotopique, $\Delta\delta$ (exprimée en pour mille), entre l'eau porale initiale et la fraction d'eau extraite par distillation sous vide dans un processus de type Rayleigh est décrite de la forme suivante (voir par exemple Araguás-Araguás *et al.* 1995) :

$$\Delta\delta = [(f^{1/\alpha} - f) / (f - 1)] \times 10^3$$

où f est la fraction d'eau qui reste dans l'échantillon après extraction et α le facteur apparent de fractionnement isotopique vapeur-liquide. Si on assume que α est égal au facteur de fractionnement vapeur-liquide à l'équilibre à 50°C pour le deutérium et l'oxygène-18 (soit respectivement 1,0271 et 1,0050 d'après Majoube, 1971) et que f peut être estimé par rapport à la teneur en eau moyenne obtenue par étuvage à 150°C ($f \sim 13\%$) ; les différences ainsi calculées sont $\Delta^2\text{H} = -18,8\text{‰}$ et $\Delta^{18}\text{O} = -3,5\text{‰}$. Cette correction a été appliquée aux données obtenues par distillation sous vide à 50°C et même si le domaine correspondant est large, il est assez cohérent avec les signatures isotopiques obtenues par les méthodes d'équilibration (figure 3.9).

L'écart entre les teneurs isotopiques obtenues par distillation sous vide à 150°C et par les méthodes d'équilibration est difficilement explicable car les teneurs en eau mesurées par toutes ces méthodes sont proches de celles obtenues après étuvage à 150°C. On suppose, donc, que l'on accède à chaque fois à la totalité de l'eau porale.

D'une part, on observe que les données acquises par la distillation sous vide à 150°C sont dans la gamme des signatures isotopiques des eaux de fractures du forage TF5, situé à moins de 15 m des échantillons analysés. D'autre part, on constate que les points obtenus par les méthodes d'équilibration sont dans la gamme des eaux libres provenant de forages TN2 et TN3, plus éloignés des échantillons (de 100 à 200 m). L'enrichissement apparent en isotopes lourds induit par l'utilisation de ces méthodes reste difficile à expliquer. Pearson *et al.* (2003) considèrent, pour le cas du Mont Terri, que l'enrichissement est dû à ce que les méthodes d'équilibration sont les seules à donner accès à l'eau plus fortement adsorbée, laquelle serait enrichie en isotopes lourds. Mais, on a vu dans les paragraphes précédents que cela est difficilement envisageable, si l'on considère comme le montrent les études thermiques réalisés par plusieurs auteurs (Mackenzie, 1957 et 1970 ; Paterson & Swaffield, 1987 ;

Robert, 1975 et 1977 ; Tessier, 1984) que toute l'eau porale (libre et adsorbée) est extractible à 150°C.

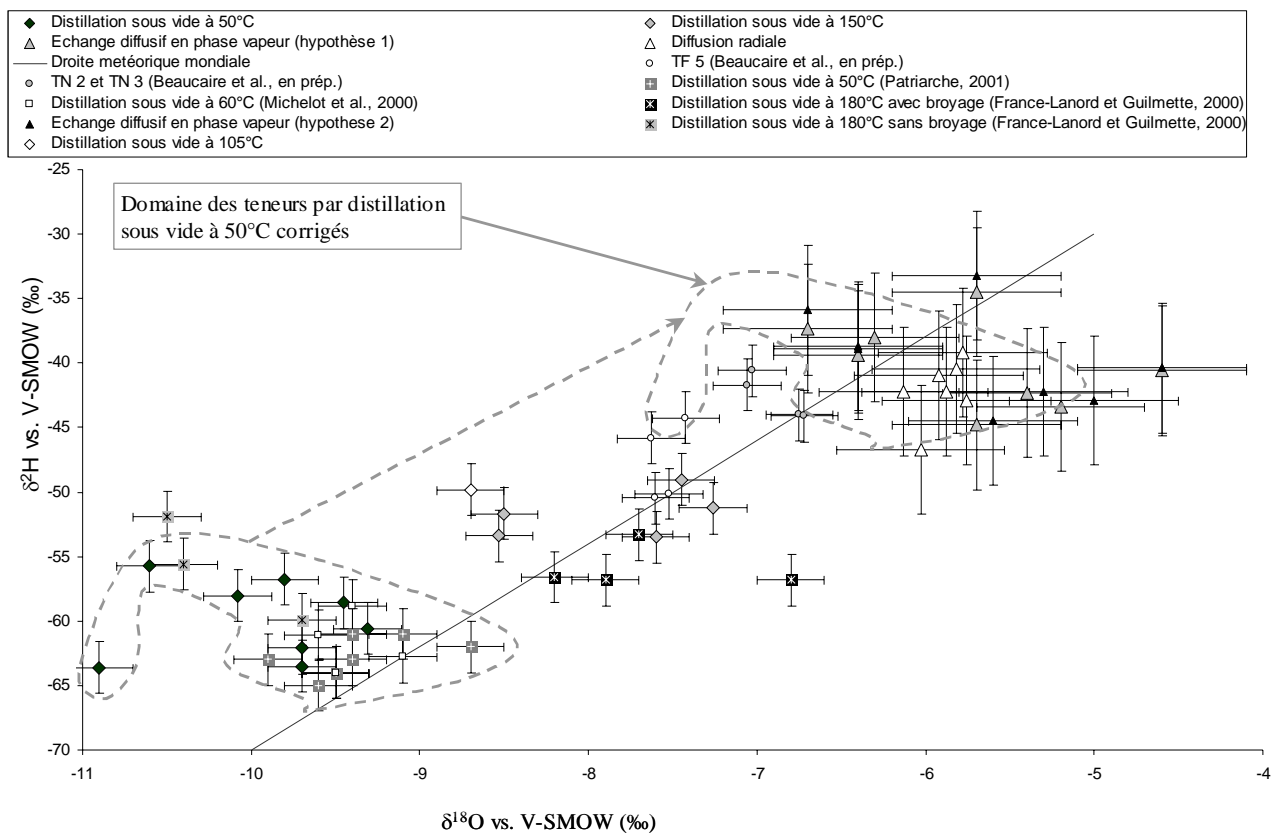


Figure 3.9 : Représentation du domaine des teneurs en isotopes stables de l'eau matricielle par distillation sous vide à 50°C corrigés par un processus de type Rayleigh. Comparaison avec les données obtenues par les différentes méthodes sur le même niveau stratigraphique.

Chapitre 4

ETUDE D'UN PROFIL PERPENDICULAIRE A UNE FRACTURE

Les échantillons analysés proviennent de 12 carottes (86 mm de diamètre et de 18 à 32 cm de longueur) prélevées au cours du creusement du forage horizontal GEM270 situé dans le Toarcien supérieur (*cf.* Chapitre 3 : table 3.1 et figure 3.2).

Le forage GEM270, de 610 cm de profondeur et 101 mm de diamètre, recoupe une fracture à une distance de 487 cm de la paroi de la galerie. Il s'agit d'une fissure perpendiculaire au forage, de quelques millimètres de largeur, remplie par de la calcite et légèrement humide.

Dès la sortie du forage, les carottes ont été conditionnées sous vide léger dans des sacs aluminisés et transportées au laboratoire de l'IRSN où elles ont été découpées en plusieurs morceaux par sciage à sec. Plusieurs de ces sub-carottes ainsi obtenues ont servi à l'application de différentes méthodes de détermination des teneurs isotopiques de l'eau porale et à la caractérisation de la roche : minéralogie par DRX, chimie totale, teneur en eau, et analyse BET-N₂. La table 4.1 synthétise la position des carottes et des sub-carottes par rapport à la paroi de la galerie et à la fracture, ainsi que les analyses effectuées sur chacune d'elles. Dans la suite du chapitre, les échantillons seront repérés par rapport à la fracture pour une plus grande lisibilité.

Carottes		Sub-carottes			
		Teneur en eau	DSV* à 50°C, Minéralogie et Chimie	Echange diffusif en phase vapeur	DSV* à 150°C et BET-N ₂
<i>Distance à la paroi de la galerie (cm)</i>	<i>Distance à la fracture (cm)</i>	<i>Distance à la fracture(cm)</i>			
173 à 200	-314 à -311	-314 à -311	n.d.	-314 à -311	n.d.
225 à 250	-262 à -237	-260 à -257 -247 à -244	-257 à -253	-253 à -250	-250 à -247
277 à 305	-210 à -182	-211 à -209 -196,5 à - 194,5	-281 à -284,5 -209 à -202,5	-202,5 à - 200,5	-200,5 à -196,5
358 à 377	-129 à -110	-127 à -124 -114 à -110	-124 à -120	-120 à -117	-117 à -114
377 à 400	-110 à -87	-108 à -106 -96,5 à -94,5	-106 à -101,5	-101,5 à -99,5	-99,5 à -96,5 -94,5 à -87
400 à 425	-87 à -62	-85 à -82 -72 à -69	-82 à -78	-78 à -75	-75 à -69
425 à 450	-62 à -37	-59 à -56 -46 à -43	-56 à -52	-52 à -49	-49 à -46
450 à 468	-37 à -19	-35 à -32 -22 à -19	-32 à -28	-28 à -25	-25 à -22
468 à 490	-19 à 3	-6 à -3	-10 à -6	-6 à -3	-13 à -10
490 à 518	3 à 31	8 à 11 18 à 21	11 à 15	15 à 18	18 à 21
518 à 550	31 à 63	34 à 37 51 à 54	37 à 41	41 à 44	48 à 51
550 à 573	63 à 86	67 à 70 80 à 83	70 à 74	74 à 77	77 à 80

Table 4.1 : Position des carottes et de sub-carottes du forage GEM 270 par rapport à la fracture et à la tête du forage.

**DSV : distillation sous vide*

n.d. : non déterminé

4.1 COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU PORALE

L'acquisition des données de concentration en isotopes stables de l'eau porale a été effectuée à l'aide des techniques décrites dans le chapitre 3, hormis la technique de diffusion radiale : distillations sous vide à 50°C et 150°C (plus un seul échantillon à 105°C) et échange diffusif en phase vapeur. La méthode de diffusion radiale n'a pas été retenue car elle conduit à des résultats assez proches de ceux donnés par la diffusion en phase vapeur et elle est plus lourde à mettre en œuvre.

L'approche analytique par ces différentes techniques peut ainsi servir à vérifier si l'enrichissement en isotopes lourds de l'eau porale observé précédemment, par Moreau-Le Golvan (1997) et Patriarche (2001), à proximité des fractures est associé à un phénomène particulier de transfert liée à la présence de la fracture ou associé à un artefact méthodologique.

4.1.1 SIGNATURE ISOTOPIQUE DE L'EAU PORALE

Les résultats sont reportés dans la table 4.2 et en Annexe 4 toutes les mesures effectuées sont présentées. La figure 4.1 montre les résultats de concentration en isotopes stables de l'eau porale, sur un diagramme $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$, obtenus par les différentes techniques. On a également reporté les données isotopiques obtenues sur le forage TF4 par Patriarche (2001) ainsi que celles déterminées sur les fluides de fracture prélevés à proximité, qui constitueraient un bon paramètre de comparaison comme on l'a vu précédemment (Beucaire *et al.*, soumis) (*cf.* chapitre 3). Les incertitudes analytiques sur les données en deutérium et oxygène-18, déterminées par les deux méthodes de distillation, sont respectivement de $\pm 2\%$ et $\pm 0,2\%$. Celles correspondant à l'échange diffusif en phase vapeur sont de $\pm 5\%$ pour le deutérium et de $\pm 0,5\%$ pour l'oxygène-18.

En général, les points représentatifs des données se situent près de la Droite Météorique Mondiale, indiquant une signature isotopique dominante d'origine météorique. Ensuite, et comme on l'a fait sur des échantillons provenant de forages voisins (*cf.* paragraphe 3.4.2), on peut caractériser deux domaines différents de teneurs en isotopes lourds : l'un défini par les méthodes de distillation sous vide et l'autre par la technique d'échange diffusif. Cette dernière conduit à des concentrations plus élevées en isotopes lourds

et à une dispersion plus faible des teneurs en oxygène-18 et plus forte en deutérium que les méthodes par distillation.

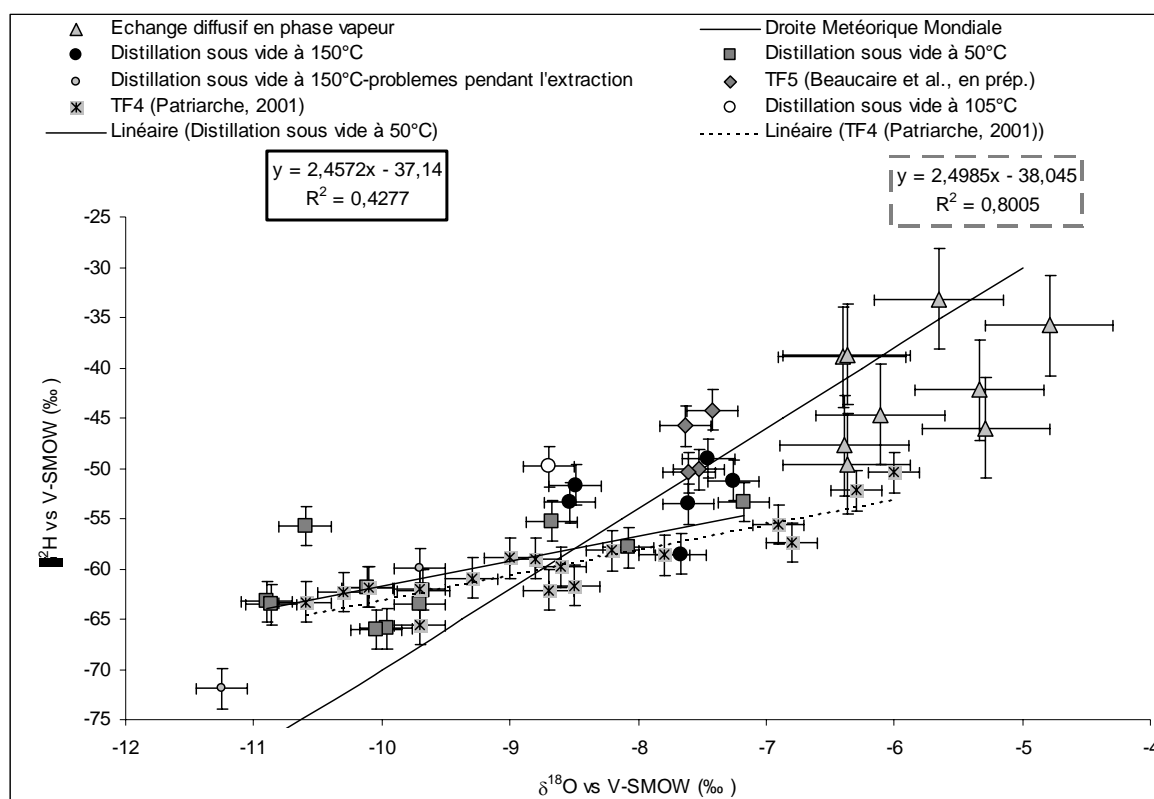


Figure 4.1 : Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau porale des échantillons du forage GEM270. On a aussi reporté les données obtenues sur les échantillons TF4 (Patriarche, 2001) et les eaux libres du forage TF5 (Beaucaire et al., soumis)

Dans le domaine des méthodes de distillation, la variation des teneurs en isotopes lourds est influencée par la température d'extraction : l'eau extraite à 150°C et 105°C est généralement plus riche en deutérium et en oxygène-18 que celle extraite à 50°C, ce qui serait en accord avec l'hypothèse de distillation incomplète lors des extractions à base température (cf. paragraphes 3.4.2 et 3.5).

En particulier pour ce qui concerne la distillation à 50°C, on constate une dispersion importante des données. Les points se repartissent autour d'une droite de régression de pente 2,46, cohérente avec les résultats obtenus par Moreau-Le Golvan (1997) et Patriarche (2001) (cf figure 4.1). Ils ont observé ce même type d'anomalies isotopiques sur les eaux porales à proximité de fractures, avec des points s'alignant sur une droite de pente d'environ 2,50, et ils ont proposé deux hypothèses pour les expliquer : i) influence d'un processus d'évaporation ponctuel à proximité des fractures, ii) influence d'un phénomène d'ultrafiltration.

Ces auteurs n'ont pu corroborer aucune de ces deux hypothèses. La première est difficile à justifier dans un milieu saturé où les fractures contiennent de l'eau. En outre, d'après Clark et Fritz (1997), la pente d'une droite d'évaporation peut varier de 6,8 (HR ~ 95%) à 3,9 (HR ~ 0%, conditions proches de celles de la distillation sous vide), ce qui correspond à des valeurs assez éloignées des pentes des droites déterminées dans les argilites de Tournemire. Concernant la deuxième hypothèse, Patriarche (2001) a montré que l'état actuel de connaissances ne permet pas de déterminer clairement le mécanisme qui pourrait être à l'origine d'un processus d'ultrafiltration.

Méthode utilisé	Echantillon : distance à la fracture (cm)	$\delta^2\text{H}$ vs. V-SMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ vs. V-SMOW (‰)
Distillation sous vide à 50°C	-257 à -253	-65,9	-10,0
	-124 à -120	-63,2	-10,9
	-106 à -101,5	-66,0	-10,0
	-82 à -78	-61,8	-10,1
	-56 à -52	-55,3	-8,7
	-32 à -28	-57,9	-8,1
	-10 à -6	-53,4	-7,2
	11 à 15	-62,1	-9,7
	37 à 41	-63,6	-10,9
	70 à 74	-63,5	-9,7
Distillation sous vide à 105°C	-205 à -196,5	-49,8	-8,7
Distillation sous vide à 150°C	*-250 à -247	-71,9	-11,2
	-205 à -196,5	-49,0	-7,5
	*-99,5 à -96,5	-60,0	-9,7
	-75 à -69	-58,5	-7,7
	-25 à -22	-53,4	-8,5
	18 à 21	-51,7	-8,5
	48 à 51	-51,2	-7,3
	77 à 80	-53,5	-7,6
Echange diffusif en phase vapeur	-314 à -311	-35,8	-4,8
	-253 à -250	-44,6	-6,1
	-202,5 à -200,5	-42,2	-5,3
	-120 à -117	-49,6	-6,4
	-101,5 à -99,5	-46,0	-5,3
	-78 à -75	-38,9	-6,4
	-52 à -49	-47,7	-6,4
	15 à 18	-33,2	-5,7
	74 à 77	-38,7	-6,4

Table 4.2 : Synthèse des données isotopiques de l'eau porale, obtenues suivant différentes méthodes. Profil GEM270. *Problèmes pendant l'extraction.

4.1.2. VARIATION DES TENEURS ISOTOPIQUES LE LONG DU PROFIL

On a reporté dans la figure 4.2 les variations le long du profil des concentrations en isotopes lourds de l'eau porale, déterminées par les différentes techniques.

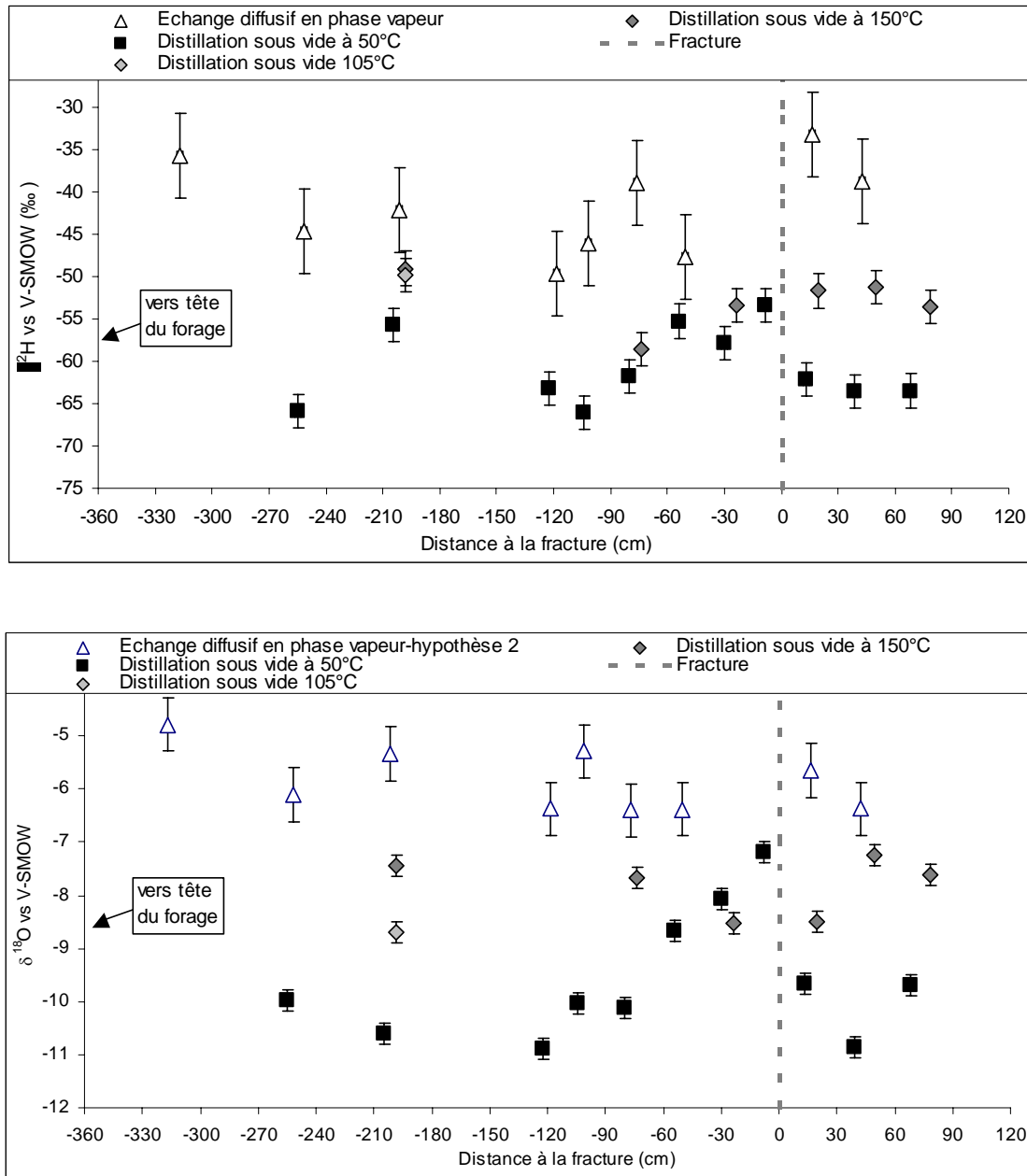


Figure 4.2 : Variations des teneurs en deutérium et oxygène-18 de l'eau porale des échantillons GEM270 en fonction de la distance à la fracture.

On constate, d'abord, pour les données acquises par échange diffusif, que la variation des teneurs en deutérium (de -33‰ à -49‰ ± 5‰) est relativement importante le long du profil. En revanche, les concentrations en oxygène-18 sont moins dispersées avec une variation de -4,8‰ à -6,4‰ ± 0,5‰. Toutefois, les variations des concentrations en isotopes lourds ainsi déterminées ne semblent pas être influencées par la présence de la fracture.

Concernant la distillation sous vide à 150°C, la caractérisation complète du profil n'a pas pu être effectuée, suite à des problèmes de pompage sur la ligne d'extraction qui n'ont pas permis d'extraire toute l'eau porale des échantillons les plus éloignés de la fracture (cotes en cm : -250 à -247, -117 à -114 et -99,5 à -96,5) ; seul l'échantillon placé à une distance de -200,5 à -196,5 a pu être utilisé à la fois pour une extraction à 150°C et à 105°C . Pour les points situés à proximité de la fracture (moins de 100 cm), on constate que les teneurs isotopiques sont assez stables, variant de -51‰ à -58‰ ± 2‰ en deutérium et de -7,3‰ à -8,5‰ ± 0,2‰ en oxygène-18. La fracture ne semble pas, *a priori*, influencer les résultats obtenus par cette méthode.

Le profil obtenu par distillation sous vide à 50°C montre une augmentation des valeurs de concentration en oxygène-18 à mesure que l'on se rapproche de la fracture, soit à partir de 100 cm, tandis qu'au-delà, les valeurs diminuent. Le deutérium montre une même tendance plus ténue avec des variations plus marquées tout le long du profil. Les teneurs en deutérium varient de -66‰ à -53‰ ± 2‰ et celles en oxygène-18 de -10,9‰ à -7,2‰ ± 0,2‰.

Le croisement de plusieurs méthodes isotopiques pour la caractérisation de l'eau porale le long de ce profil recoupé par une fracture permet, donc, de montrer que l'origine d'anomalies autour des fractures serait liée à l'utilisation de la méthode de distillation sous vide à 50°C. L'extraction de l'eau interstitielle à de plus fortes températures semble, en effet, estomper ces anomalies tandis que l'utilisation d'une approche par équilibration en phase vapeur, ne montre aucune influence de la fracture sur les résultats isotopiques.

Il reste néanmoins à déterminer l'origine d'un tel comportement. Aussi, nous allons mettre en regard ces résultats isotopiques avec les variations d'autres paramètres, afin d'essayer d'expliquer, du moins partiellement, cet artéfact. Ces paramètres, qui concernent la caractérisation de la roche, sont la minéralogie, la chimie totale de la roche, les teneurs en eau, la surface spécifique et la distribution de la taille de pores.

4.2 CARACTERISATION DE LA ROCHE

4.2.1 MINERALOGIE

Les analyses minéralogiques ont été effectuées par diffractométrie des rayons X au Département d'Histoire de la Terre du Muséum National d'Histoire Naturelle (Blanc-Valleron et Bartier, 2005) (voir annexe 4 pour plus de détails)

Minéralogie sur la roche totale

Les résultats des analyses minéralogiques réalisées sur poudre désorientée sont regroupés dans la table 4.3. Les spectres de diffraction sont présentés en Annexe 4. Les caractéristiques minéralogiques, en fonction de la distance à la fracture, sont représentées sur la figure 4.3.

Echantillon : distance à la fracture (cm)	% calcite	% dolomite	% sidérite	% pyrite	% quartz	% feldspath- K	% plagioclase	% argiles + MO
-257 à -253	11,9	0,7	0,4	2,6	31,9	5,7	2,1	43,2
-124 à -120	12,7	0,8	0,5	2,6	30,6	4,8	1,0	45,4
-82 à -78	12,6	1,0	0,4	2,1	27,1	4,8	2,2	48,9
-56 à -52	12,9	0,8	0,3	2,5	31,4	6,6	2,2	42,3
-32 à -28	13,9	0,7	0,3	2,5	34,8	6,2	1,8	39,3
-6 à -3	11,9	0,7	0,4	2,5	25,5	4,9	1,4	51,7
11 à 15	11,7	0,8	0,4	2,1	24,5	4,3	1,2	54,3
37 à 41	11,3	1,1	0,5	2,3	27,4	6,5	1,4	48,7
70 à 74	12,2	0,9	0,4	2,7	27,8	6,5	1,4	47,3

Table 4.3 : Analyse minéralogique semi-quantitative sur roche totale.

***MO : matière organique (~1%).**

L'analyse de la figure 4.3 montre que la composition minéralogique est relativement homogène tout le long du profil. On observe, néanmoins, une légère augmentation des minéraux argileux à moins de 25 cm de la fracture, augmentation qui s'inscrit cependant dans les barres d'erreur. Il est donc difficile de corréliser ces faibles variations de la minéralogie de la roche totale aux artéfacts de la distillation sous vide à 50°C observés près de la fracture.

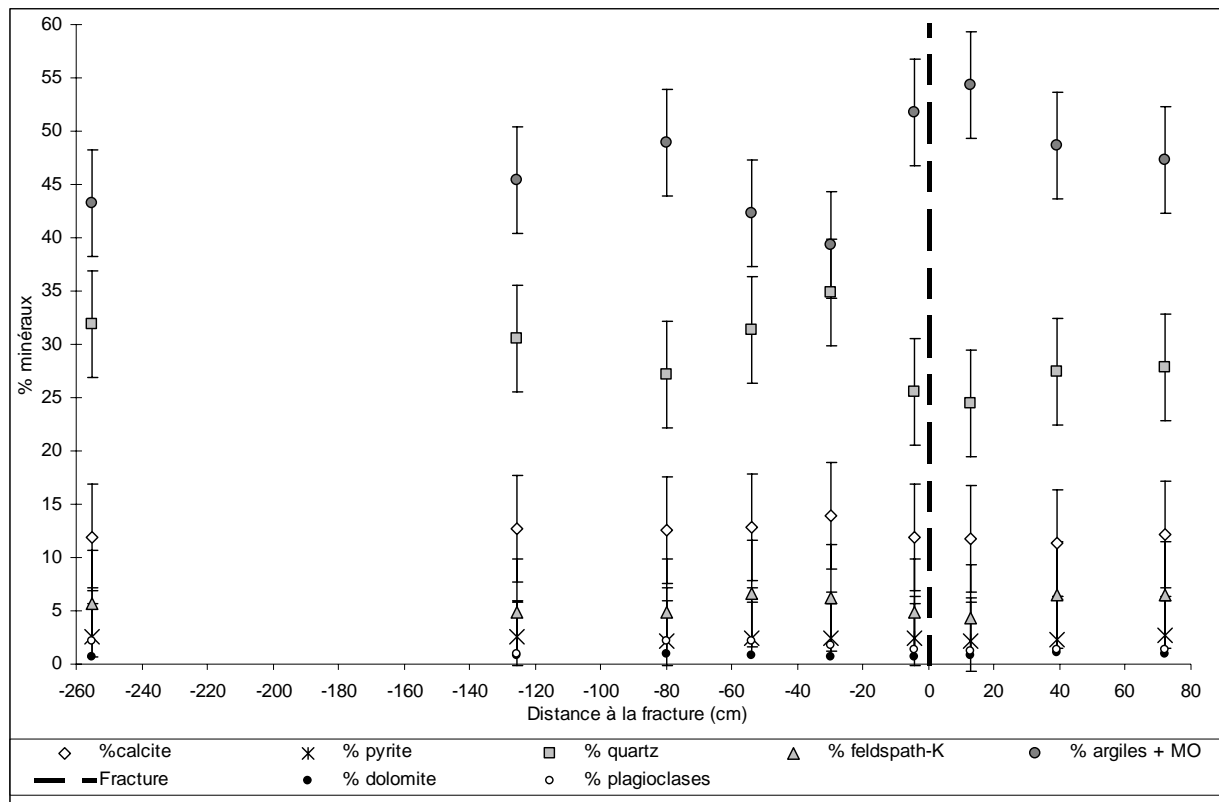


Figure 4.3 : Variation de la minéralogie de la roche totale en fonction de la distance à la fracture dans le forage GEM270.

Minéralogie de la fraction argileuse (< 2 μ m)

L'analyse diffractométrique de la fraction argileuse (< 2 μ m) a été effectuée sur des échantillons de pâtes orientées à l'état naturel, saturées à l'éthylène glycol (test de gonflement) et chauffées à 500°C (test de chauffage) (cf. Chapitre 2). L'abondance relative de chaque espèce minérale a été établie par estimation semi-quantitative selon la méthode de Holtzapel (1985). Cette estimation, dont la marge d'erreur est de $\pm 5\%$, se base sur la hauteur des pics par rapport au bruit de fond stabilisé de l'essai glycolé. Les procédures d'obtention de la fraction argileuse et la méthode de Holtzapel sont synthétisées en Annexe 4.

Deux exemples de spectres de diffraction obtenus sont également présentés en Annexe 4. Le tableau 4.4 synthétise les résultats des analyses effectuées et la figure 4.5 illustre les caractéristiques minéralogiques en fonction de la distance à la fracture. On constate, dans tous les échantillons analysés, que l'illite est le minéral prédominant (38 à 41%), que les interstratifiés illite/smectite et la kaolinite sont abondants (23 à 30%) et que la chlorite se présente en faible proportion (7 à 9%).

<i>Echantillon : distance à la fracture (cm)</i>	<i>% interstratifié illite/smectite</i>	<i>% illite</i>	<i>% chlorite</i>	<i>% kaolinite</i>
-257 à -253	24	41	8	27
-124 à -120	27	39	8	26
-82 à -78	30	38	9	23
-56 à -52	23	41	8	28
-32 à -28	28	38	9	25
-6 à -3	20	39	7	34
11 à 15	30	38	8	24
37 à 41	22	39	8	30
70 à 74	28	38	8	26

Tableau 4.4 : Analyse minéralogique semi-quantitative de la fraction argileuse

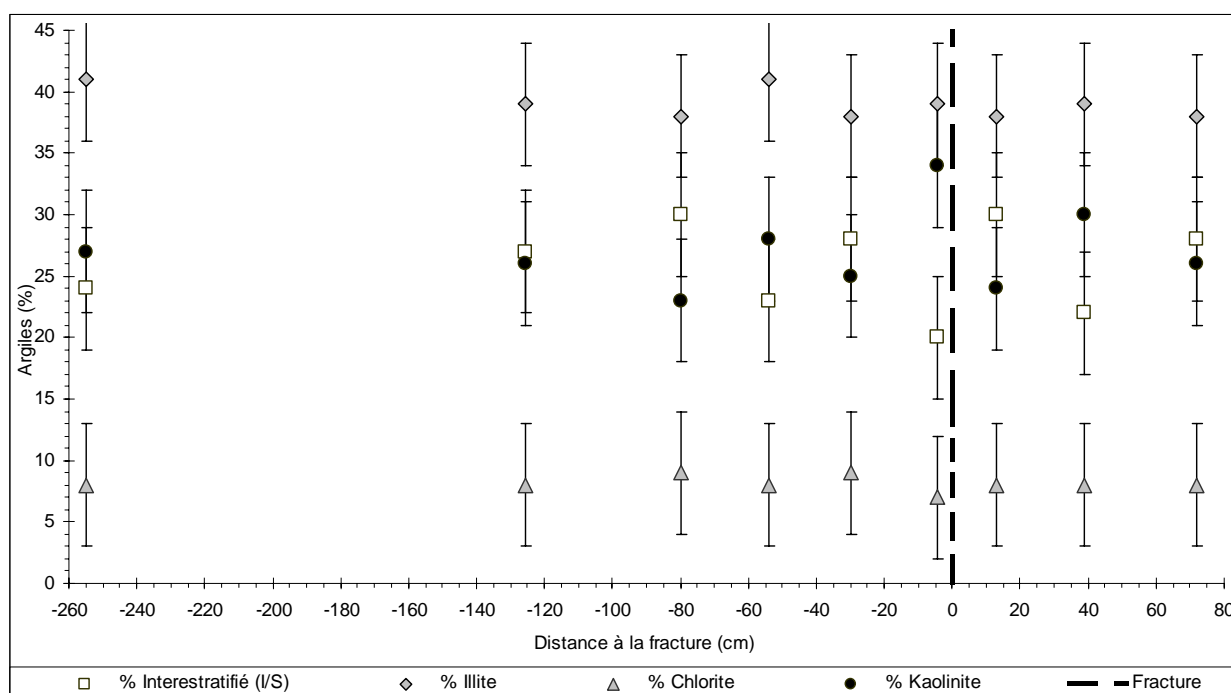


Figure 4.4 : Variation de la minéralogie de la fraction argileuse en fonction de la distance à la fracture (forage GEM270).

La figure 4.4 montre que l'illite et la chlorite se distribuent tout au long du profil de manière assez stable. Les proportions d'interstratifiés illite/smectite et de kaolinite varient très peu et de manière opposée. Les variations les plus marquées se situent autour de la fracture, à

moins de 15 cm de distance. Néanmoins, ceci est difficilement exploitable, compte-tenu des incertitudes sur les mesures.

4.2.2 ANALYSE CHIMIQUE SUR ROCHE TOTALE (ELEMENTS MAJEURS)

Les déterminations des teneurs en oxydes des éléments majeurs ont été effectuées par spectrométrie d'émission de plasma, ICP-AES (Annexe 4). Les résultats obtenus sont donnés dans la table 4.5. Les échantillons analysés présentent très peu ou aucune différence de composition. Ils sont composés en moyenne de 49% de SiO₂, 17% de Al₂O₃, 5,5% de Fe₂O₃, 7 à 8% de CaO, 3% de K₂O, 2% de MgO et moins de 1% de Na₂O, TiO₂ et P₂O₅. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Peyaud (2002) le long de la fracture du forage voisin TF5. Seul l'échantillon situé au droit de la fracture montrait une augmentation nette des carbonates.

Echantillon	Distance à la fracture (cm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Perte au Feu %
GEM270/225	-257 à -253	48,66	17,68	5,77	0,05	1,91	7,09	0,27	3,34	0,89	0,19	14,47
GEM270/358	-124 à -120	49,52	17,15	5,39	0,05	1,86	7,82	0,27	3,26	0,88	0,25	14,01
GEM270/400	-82 à -78	49,02	17,04	5,38	0,05	1,84	7,69	0,27	3,26	0,88	0,24	14,06
GEM270/425	-56 à -52	49,26	16,67	5,33	0,05	1,84	7,74	0,26	3,32	0,90	0,25	14,34
GEM270/450	-32 à -28	49,19	16,90	5,41	0,05	1,86	7,78	0,25	3,34	0,90	0,26	14,60
GEM270/468	-6 à -3	49,34	16,94	5,38	0,05	1,84	7,43	0,24	3,36	0,91	0,23	14,31
GEM270/490	11 à 15	49,16	17,09	5,35	0,04	1,84	7,31	0,24	3,39	0,91	0,22	14,25
GEM270/518	37 à 41	48,77	17,08	5,36	0,05	1,86	7,40	0,25	3,39	0,91	0,26	14,57
GEM270/550	70 à 74	48,57	16,59	5,37	0,05	1,81	8,06	0,25	3,32	0,89	0,23	14,77

Table 4.5 : Composition chimique des échantillons provenant du forage GEM270

4.2.2 TENEUR EN EAU

Dans un premier temps, une analyse pétrophysique des échantillons a permis de dresser un profil des teneurs en eau extraite à 105°C et 150°C le long de la fracture (figure 4.5). En parallèle, des mesures de la porosité totale par immersion kerdane ont montré que tous les échantillons étaient saturés (Annexe 4).

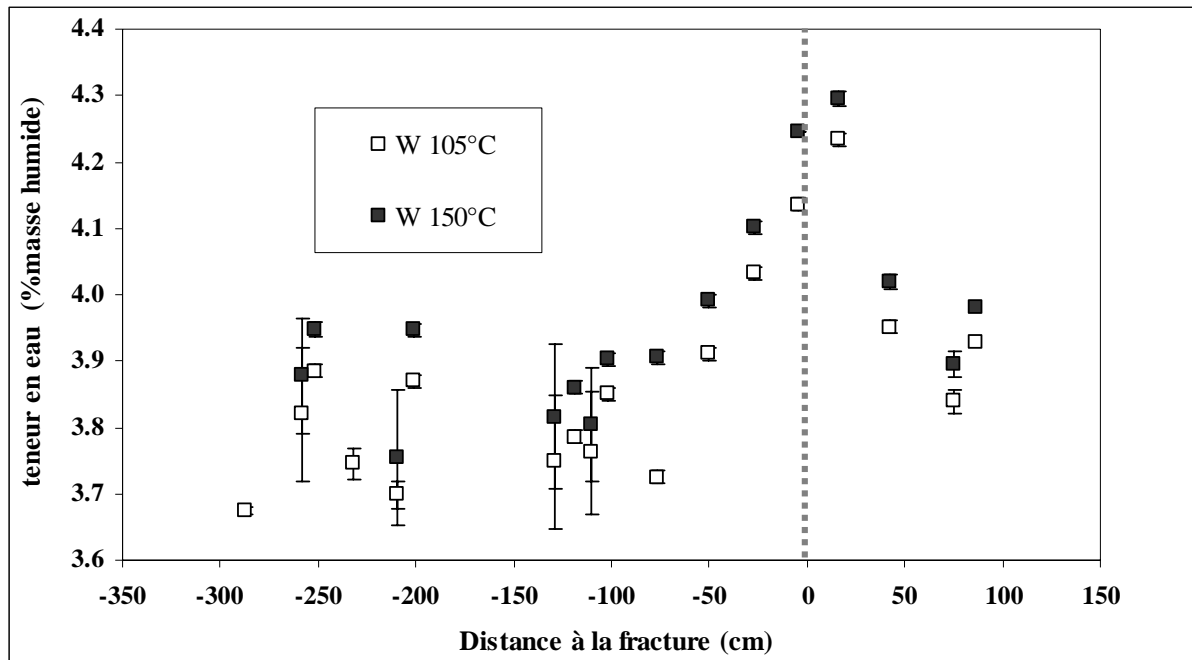


Figure 4.5 : Evolution des teneurs en eau extraites par étuvage à 105°C et 150°C en fonction de la distance à la fracture. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-type calculés sur 4 échantillons. L'absence de barre d'erreur correspond aux mesures sur un seul échantillon.

L'influence de la fracture est nettement observable au niveau des teneurs en eau, et ce, jusqu'à 50 ou 70 cm de celle-ci. On passe ainsi de 3,9 % à 150°C en moyenne hors fracture à des valeurs qui peuvent atteindre 4,3%. Charpentier (2001) a observé cette même augmentation des teneurs en eau au droit d'une fracture d'origine tectonique (cf figure 1.5 chapitre 1). Son pas d'échantillonnage étant plus lâche, elle n'a pu montrer à partir de quelle distance à la fracture les teneurs commencent à augmenter.

On a reporté dans la figure 4.6, les teneurs isotopiques obtenues par distillation sous vide à 50°C en fonction de la teneur en eau obtenue par étuvage à 150°C sur les échantillons proches de ceux utilisés pour la distillation. Les résultats sont synthétisés en Annexe 4.

On n'observe qu'une légère tendance à l'enrichissement en isotopes lourds avec l'augmentation des teneurs en eau. Ceci peut traduire un fractionnement par distillation incomplète moins important dans ces échantillons qui seraient plus poreux, et dont l'eau porale pourrait être plus facilement mobilisable. Néanmoins, deux échantillons sortent de cette tendance, placés à 14,75 cm et 207,25 cm de la fracture. Pour ce dernier seul le deutérium est alors hors tendance.

Afin de tester cette hypothèse d'une eau de pore plus facilement accessible, nous avons procédé à l'analyse de la distribution de taille des pores à l'aide de la méthode BET-N₂.

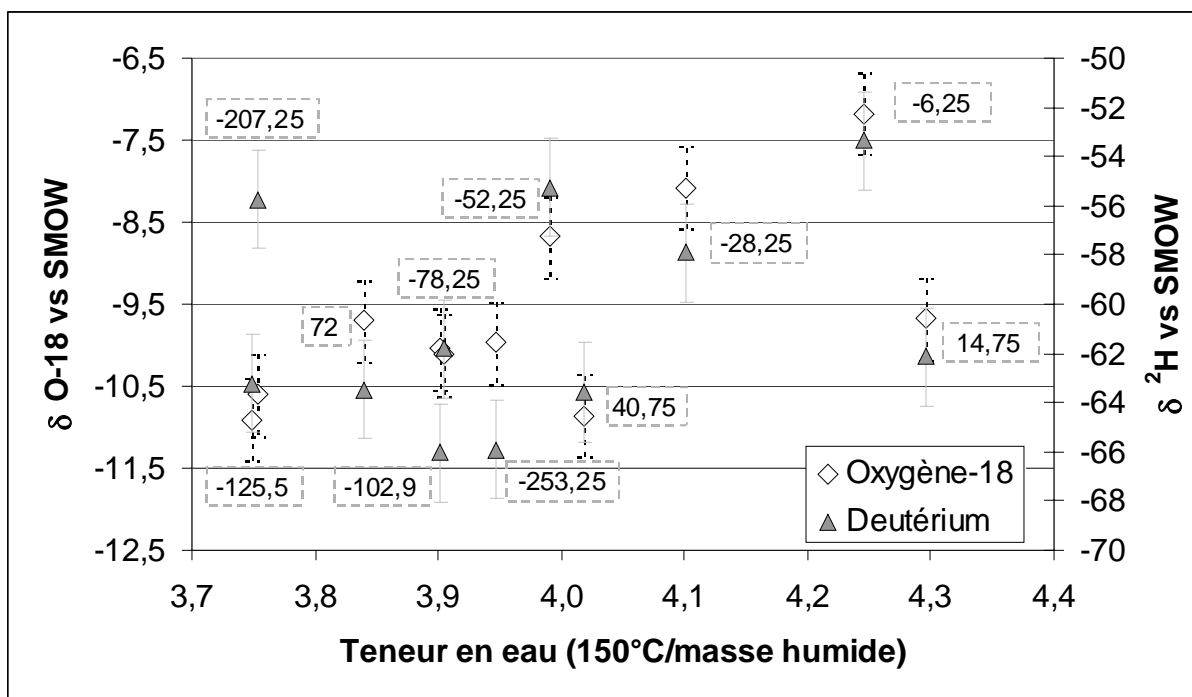


Figure 4.6 : Teneurs isotopiques obtenues par distillation sous vide à 50°C en fonction des teneurs en eau mesurées à 150°C par étuvage. 14,75 distance moyenne à la fracture en cm.

4.2.3 CARACTERISATION DES PORES ET MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DESORPTION D'AZOTE

La détermination de la surface spécifique et la caractérisation des pores, volume et diamètre, ont été effectuées à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz Coulter SA3100 au Laboratoire d'Etudes des Transferts dans les Sols et le Sous-sol de l'IRSN. Avant de procéder aux mesures, l'eau des échantillons est éliminée par dégazage sous vide à 105°C pendant 900 minutes.

Isothermes d'adsorption/désorption d'azote

L'isotherme d'adsorption est obtenue par l'introduction en incréments successifs de quantités connues d'azote (mesurées par sa pression) à sa température d'ébullition (-195,8 °C). A chaque introduction de gaz et lorsque le système atteint l'équilibre, on détermine la quantité de vapeur adsorbée par différence entre la quantité de gaz introduite et celle qui reste libre dans l'enceinte. L'isotherme de désorption est obtenue suivant la même procédure en diminuant progressivement les pressions.

Quelques exemples d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur les échantillons du profil GEM270 sont représentés dans la figure 4.7. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenues sur tous les échantillons GEM270 sont comparables et montrent que la texture de la roche, caractérisée par les surfaces spécifiques et la porosité, est assez homogène le long du profil, les variations les plus importantes s'observent à proximité de la fracture (à moins de 25 cm).

Toutes les isothermes d'adsorption sont du type IV, selon la classification de Brunnauer *et al.* (1940) (Annexe 4) et elles sont caractéristiques de solides où les mésopores (2 nm à 50 nm) prédominent fortement.

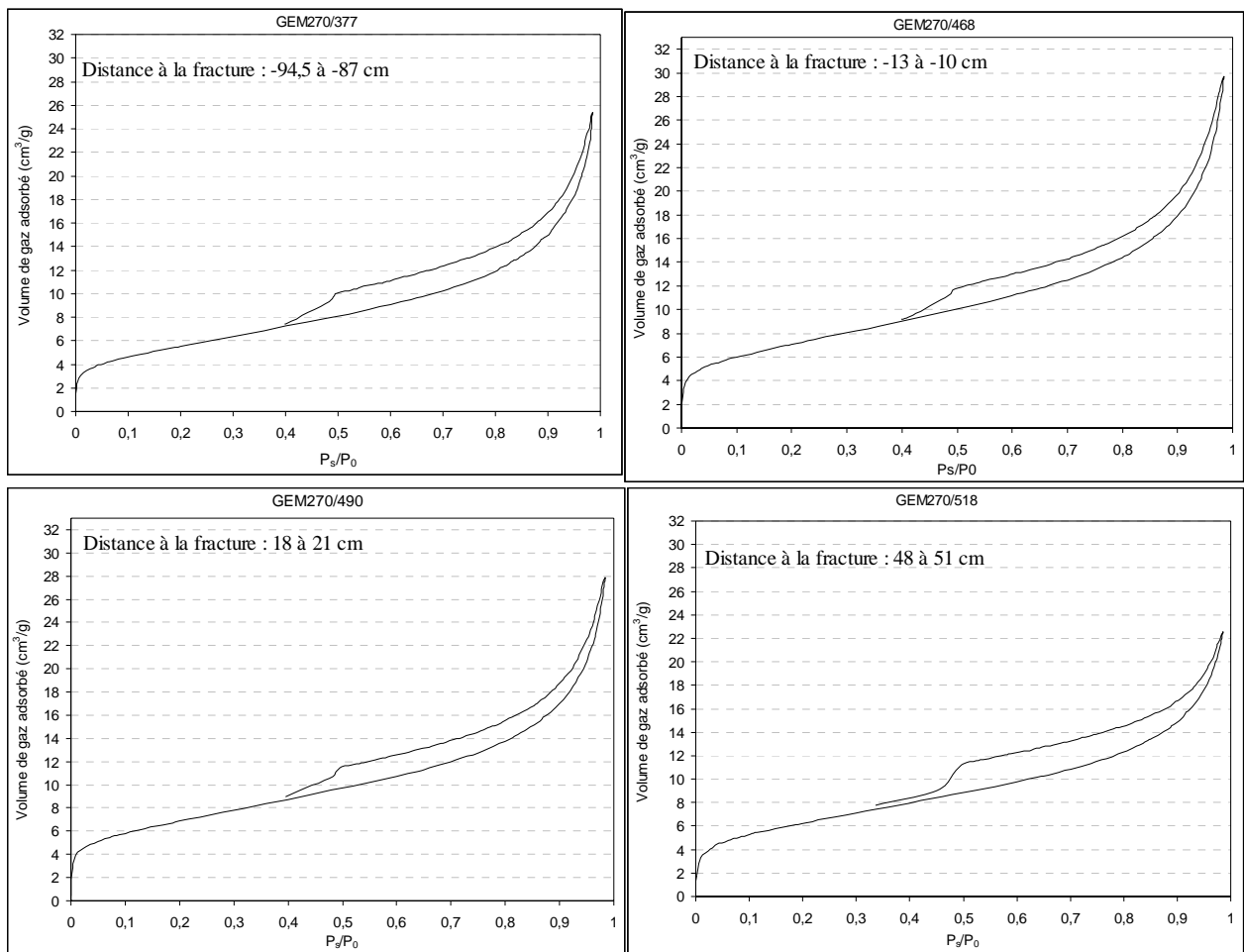


Figure 4.7 : Exemple d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Echantillons GEM270/377, GEM270/468, GEM270/490 et GEM270/518.

Mesure de la surface spécifique et caractérisation des pores

La surface spécifique d'un solide représente l'aire totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par l'adsorption physique d'un gaz à basse température et sa valeur dépendra du gaz utilisé. La surface spécifique totale est constituée d'une surface externe, déterminée par l'aire de la surface du solide avec sa rugosité, et d'une surface interne égale à l'aire développée par les parois des pores (Rouquerol *et al.*, 1994).

La surface spécifique totale a été déterminée par la méthode BET (Brunauer *et al.*, 1940) et les surfaces externe et interne, ainsi que le volume apparent de micropores ont été estimés selon la méthode *t-plot* (Lippens *et al.*, 1964 ; De Boer *et al.*, 1965). Le volume total de pores a été calculé par la mesure du volume total d'azote adsorbé à une pression relative la plus élevée possible ($P/P_0 \rightarrow 1$) (Gregg *et al.*, 1982 ; Rouquerol *et al.*, 1994). Les

déterminations ont été effectuées à une pression relative égale à 0,98. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.6.

Echantillon	Cote par rapport à la fracture (cm)	S_{St} ($m^2.g^{-1}$)	S_E ($m^2.g^{-1}$)	S_I ($m^2.g^{-1}$)	V_P ($ml.g^{-1}$)	$V_{\mu P}$ ($ml.g^{-1}$)	Teneur en eau (masse eau/masse humide)
GEM270/225	-250 à -247	23,0	22,9	0,16	0,0412	0,0000	0,0411
GEM270/358	-117 à -114	21,3	20,3	1,02	0,0350	0,0002	0,04020
GEM270/377	-94,5 à -87	23,6	23,4	0,20	0,0361	0,0000	0,0406
GEM270/400	-75 à -69	19,7	19,7	0,00	0,0269	0,0000	0,0406
GEM270/425	-49 à -46	22,0	20,8	1,20	0,0312	0,0003	0,0416
GEM270/450	-25 à -22	24,2	22,8	1,45	0,0369	0,0004	0,0428
GEM270/468	-13 à -10	25,5	24,0	1,53	0,0441	0,0005	0,0443
GEM270/490	18 à 21	24,7	23,1	1,64	0,0418	0,0005	0,0449
GEM270/518	48 à 51	22,6	21,3	1,32	0,0335	0,0003	0,0419

Tableau 4.6 : Données obtenues par adsorption/désorption d'azote de la surface spécifique totale (S_{St}) suivant l'équation BET et des surfaces externe (S_E) et interne (S_I) selon le model t-plot. Valeurs du volume total de pores (V_P) déterminé par adsorption d'azote à $P/P_0=0,814$ et du volume apparent de micropores ($V_{\mu P}$) estimé par la méthode t-plot.

Les surfaces spécifiques totales, obtenues selon le modèle BET, varient de $19,7 m^2.g^{-1}$ à $25,5 m^2.g^{-1}$. Les valeurs les plus élevées correspondent aux échantillons situés à moins de 25 cm de la fracture et semblent être associées à une augmentation du volume total de pores. Cette tendance peut être elle-même attribuée à la légère augmentation des proportions en minéraux argileux évoquée au paragraphe 4.2.1 à proximité de la fracture. Il faut cependant rester prudent compte-tenu des incertitudes des méthodes.

Dans tous les échantillons, la surface totale correspond presque entièrement à la surface externe. Le volume total de pores varie de la même manière. Les valeurs calculées de volume de micropores sont très faibles et parfois nulles. On observe, néanmoins, une légère augmentation à proximité de la fracture, qui pourrait elle-aussi être attribuable à la légère augmentation en minéraux argileux à ce niveau (table 4.5).

Distribution de la taille de pores

En fonction de leur taille, les pores se classifient en : i) macropores : diamètres supérieurs à 50 nm ; ii) mésopores : diamètres compris entre 50 nm et 2 nm ; iii) micropores : diamètres inférieurs à 2 nm (Haber, 1991 ; Rouquerol *et al.*, 1994). D'après les résultats obtenus par l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote et les mesures des surfaces spécifiques totales, externes et internes, la porosité des argilites de Tournemire est principalement constituée de mésopores.

La détermination de la distribution de la taille de pores a été faite suivant la méthode BJH (Barret *et al.*, 1951) qui utilise les isothermes de désorption. On observe sur tous les échantillons la même distribution de taille de pores centrée principalement sur les plus petits diamètres, environ 4 nm (figure 4.8).

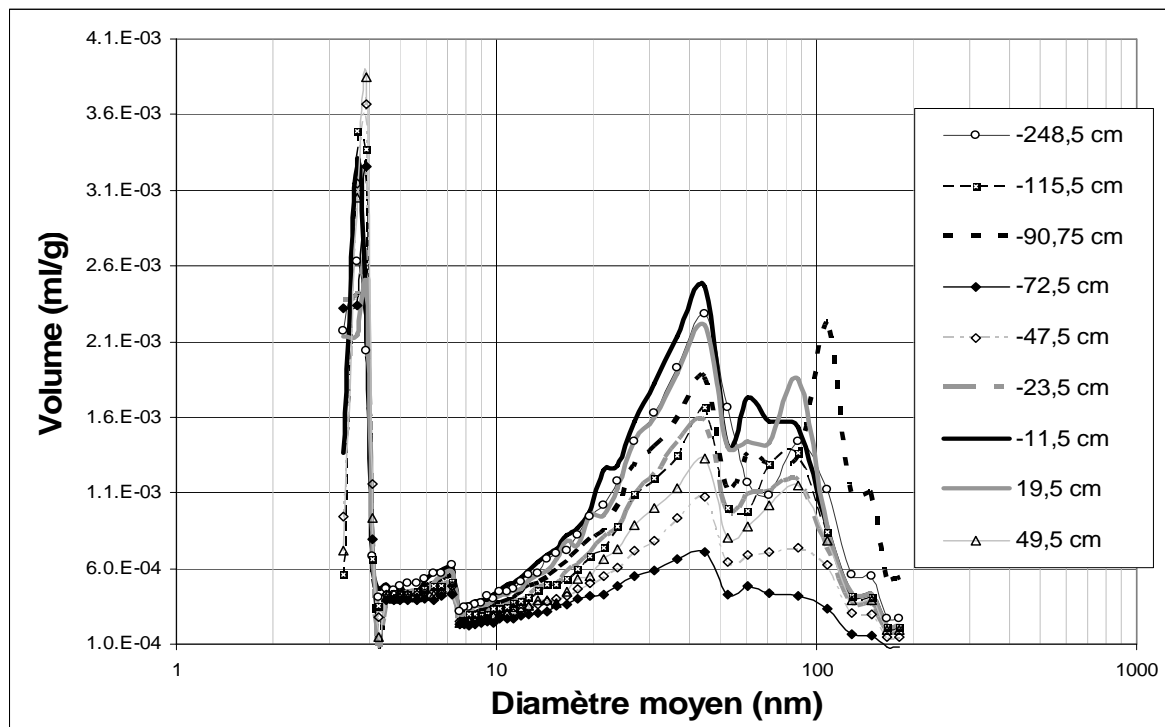


Figure 4.8 : Distribution du diamètre moyen des pores selon la méthode BJH.

Néanmoins, en enlevant de cette figure, les échantillons situés à plus de 80 cm de la fracture, on observe plus clairement que la proportion de pores de taille supérieure à 10 nm (figure 4.9.) augmente en se rapprochant de la fracture.

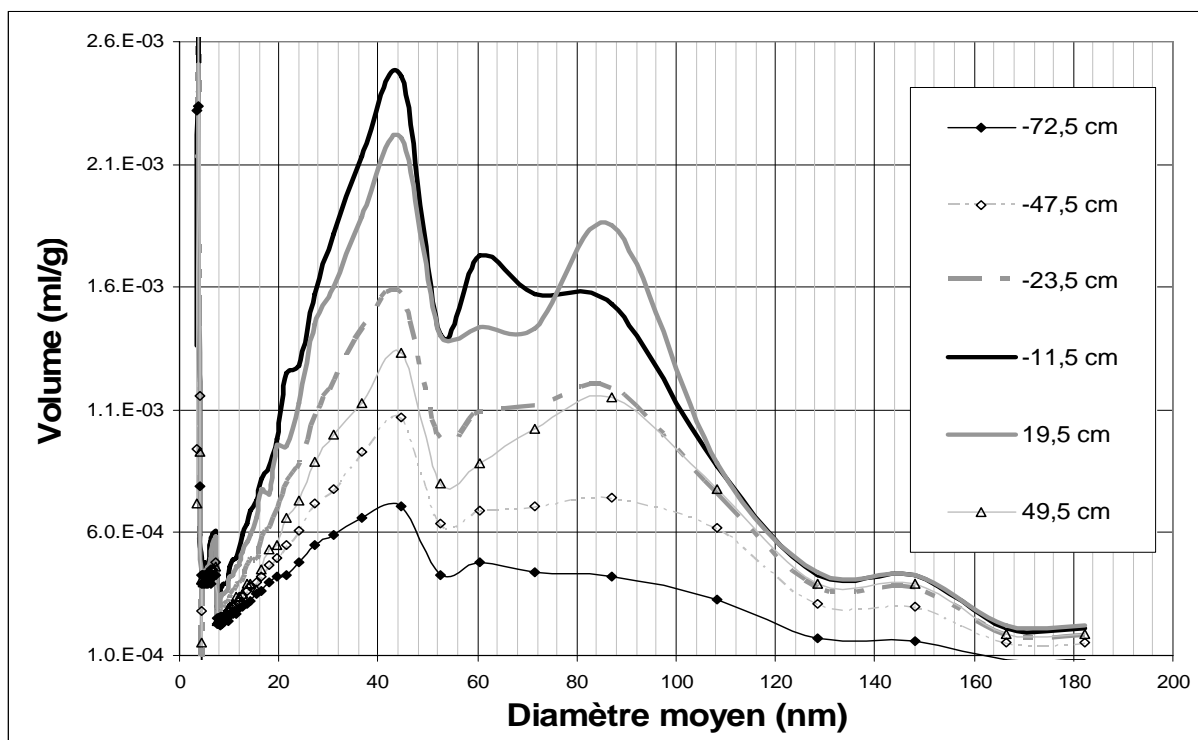


Figure 4.9 : Distribution du diamètre moyen des pores des échantillons situés à moins de 80 cm de la fracture.

Cette distribution de tailles de pores peut partiellement expliquer l'augmentation de la teneur en eau à proximité de la fracture. Néanmoins, on observe que les échantillons situés entre 30 cm et 80 cm de celle-ci montrent une diminution de la proportion de gros mésopores ainsi que de petits macropores, par rapport aux échantillons situés à plus de 80 cm de la fracture (figure 4.8.).

Ceci s'observe également, en reportant le volume de pores estimé par les isothermes azote en fonction de la teneur en eau (150°C/masse sèche). En plus de la mise en évidence de deux familles, qui se différencient par leur distance à la fracture (+ de 80 cm et - de 80 cm) (figure 4.10.), on constate dans le cas des échantillons GEM -72 et dans une moindre mesure pour les GEM -47,5, GEM 49,5 et GEM -23,5, que les volumes estimés par isothermes azote n'expliquent pas toute la teneur en eau extraite à 150°C, suggérant la contribution soit d'une microporosité (minéraux argileux) soit, au contraire, d'une macroporosité de fissure. A l'exception de ces points, les volumes de mésopores-petits macropores estimés par isothermes azote semblent pouvoir expliquer la quasi-totalité des teneurs en eau extraite à 150°C.

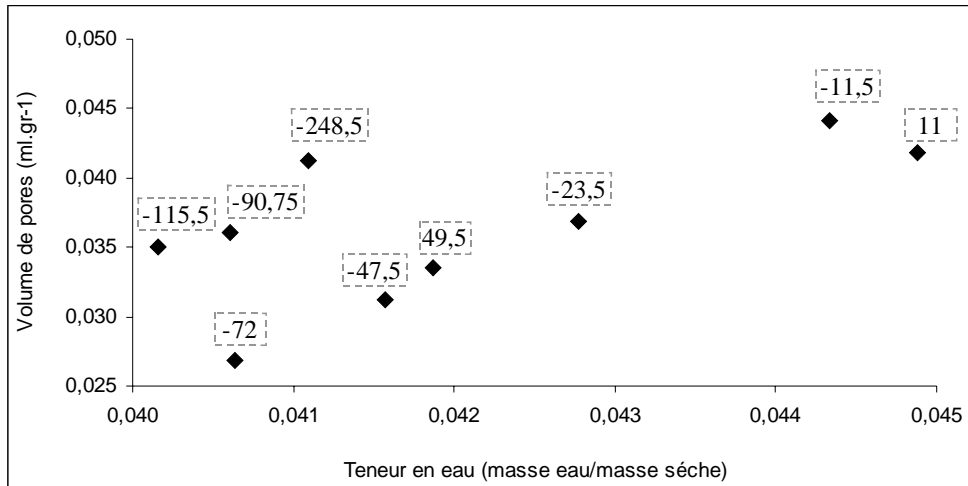


Figure 4.10 : Volume de pores mesuré par N_2 -BET en fonction de la teneur en eau pondérale (%masse sèche) déterminée par étuvage à 150°C .

11 : cote moyenne en cm par rapport à la fracture

4.3 DISCUSSION ET CONCLUSION

Les données en isotopes stables de l'eau porale, obtenues par différentes méthodes sur le profil GEM270, montrent que les anomalies de composition isotopique de l'eau porale observées, dans les travaux précédents, à proximité des fractures (à moins de 100 cm) seraient dues à des artefacts propres à la méthode de distillation sous vide à 50°C et non à des processus associés à la présence des fractures. L'extraction de l'eau interstitielle à des températures plus élevées (150°C et 105°) semble corriger ces artefacts. De plus, les mesures effectuées par échange diffusif en phase vapeur présentent une certaine dispersion tout au long du profil sans que toutefois cette dispersion ne soit sous l'influence directe de la fracture.

Afin d'essayer d'expliquer l'origine de ces anomalies isotopiques, liées à l'extraction de l'eau porale à 50°C , l'étude de la variation de plusieurs paramètres a été réalisée, avec les résultats suivants :

- La composition minéralogique de la roche est assez stable le long du profil (cf. figure 4.3); même la composition de la fraction argileuse varie très peu (cf. figure 4.4).
- La roche ne présente presque aucune variation dans sa composition chimique.

- La teneur en eau commence à augmenter à partir de 70 à 50 cm de la fracture pour atteindre les valeurs les plus élevées (environ 4,3%) à moins de 20 cm de celle-ci (cf. figure 4.5.).
- La comparaison entre les teneurs en eau mesurées par étuvage à 150°C et les teneurs isotopiques déterminées par distillation sous vide à 50°C, montre une légère tendance à l'enrichissement en isotopes lourds avec l'augmentation des teneurs en eau (cf. figure 4.6), laquelle serait directement liée à la porosité.
- L'étude de la distribution de taille des pores montre que la taille moyenne prédominante pour tous les échantillons est d'environ 4 nm, mais, à moins de 20 cm de la fracture, on observe une augmentation de la proportion des plus grands mésopores (environ 20 à 60 nm) ainsi que du volume total de pores (cf. tableau 4.5 et figures 4.8, 4.9 et 4.10).

Il apparaît donc que seul le paramètre « teneur en eau », en augmentant à proximité de la fracture, probablement en liaison avec une plus grande proportion de pores de taille située entre 10 et 180 nm, est susceptible d'expliquer les anomalies isotopiques observées sur les résultats de distillation sous vide à 50°C. Il est ainsi possible d'imaginer que cette proportion de plus grands pores à proximité de la fracture permet une extraction de l'eau plus aisée, qui limite les effets de distillation incomplète. Néanmoins, dans le détail, cette explication ne s'applique pas de façon simple à tous les points. En effet, l'eau porale extraite par distillation sous vide à 50°C de l'échantillon GEM 13 ne montre pas d'enrichissement en isotopes lourds. Dans les résultats de Patriarche (2001), il faut noter que, si tous les échantillons présentant un enrichissement en isotopes lourds étaient situés à moins de 1 m d'une fracture, la réciproque n'était pas vraie : il existait dans les zones situées à moins de 1 m des fractures des échantillons qui ne présentaient pas d'enrichissement. L'échantillon GEM 13 de notre profil correspond également à ce cas de figure. Compte tenu de cette variabilité et du nombre limité d'échantillons que nous avons analysés, il semble difficile de conclure fermement sur les aspects quantitatifs. Il n'en demeure pas moins que, qualitativement, cette étude d'un profil perpendiculaire à une fracture suggère fortement que les perturbations des profils de diffusion observés par Patriarche (2001) à proximité des fractures pourraient résulter d'artefacts induits par la technique de distillation sous vide à basse température plutôt que de processus naturels.

Chapitre 5

CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif de ce travail a été d'évaluer la représentativité des données en isotopes stables de l'eau porale extraite de l'argilite de Tournemire, par le croisement de plusieurs méthodes d'acquisition. Parallèlement, il a été nécessaire de caractériser la roche du point de vue pétrophysique et minéralogique, afin de déterminer quels étaient les principaux paramètres inhérents au matériau (teneur en eau, taille des pores, quantités de minéraux argileux, etc.) susceptibles d'influencer les résultats obtenus par chaque méthode.

Caractérisation de la roche

Concernant la détermination des paramètres pétrophysiques, des améliorations de détails ont été apportées au niveau des protocoles opératoires pour limiter les artéfacts : i) il est apparu que la découpe des échantillons à la scie à fil avant mesure induit une perte d'eau par évaporation assez importante, qui expliquerait partiellement la désaturation des échantillons issus du forage HE1. Aussi, les échantillons suivants ont été fragmentés au marteau, pour réduire au minimum le temps de contact avec l'air ; ii) la non prise en compte de la variation de la masse volumique du kerdane avec la température semble aussi induire des artéfacts qui donnent des valeurs de saturation moyennes inférieures à 90%. Ainsi, lorsque la température est prise en compte, des degrés de saturation de la roche proches de 100% sont obtenus.

Pour ce qui concerne les résultats, les échantillons de carottes HE2, analysés *in situ*, présentent des degrés de saturation variant de 90 à 100 % \pm 1,2 %. Les valeurs les plus faibles ont été mesurées à moins de 5 cm de la paroi de la galerie et au niveau des têtes de carottes qui subissent un effet d'évaporation liée à l'échauffement lors de la foration. La matrice argileuse serait donc saturée à partir d'une distance de 5 cm de la paroi de la galerie.

On a aussi observé que la porosité totale et la teneur en eau diminuent au fur et à mesure que l'on s'approche de la paroi de la galerie, et ce, sans effet de dé-saturation. L'étude de la courbe de retrait a montré que, dans les conditions de contraintes du massif, la roche se comporte comme un matériau idéalement déformable où toute perte d'eau est accompagnée d'une diminution équivalente du volume des pores. On peut, donc, supposer que les diminutions de la porosité et de la teneur en eau à proximité de la paroi, indiquent une déformation plus importante du matériau sous l'effet de contraintes mécaniques et/ou hydriques plus fortes.

Finalement, l'analyse minéralogique de la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) a montré que la proportion des minéraux interstratifiés (illite/smectite) est plus importante lorsque l'on s'éloigne de la paroi de la galerie, et ce, au détriment des illites. Ceci serait cohérent avec

l'étude pétrophysique, car on a observé des teneurs en eau et des taux de gonflement plus importants sur les échantillons les plus riches en minéraux interstratifiés. Ce dernier résultat reste cependant à confirmer.

Composition isotopique de l'eau porale : inter-comparaison méthodologique

Sur une base bibliographique et expérimentale, il apparaît que l'étuvage à 150°C permet d'extraire la totalité de l'eau porale présente dans les argilites de Tournemire. Par conséquent, la teneur en eau obtenue par étuvage à 150°C a été utilisée comme référence pour évaluer dans quelle mesure chaque technique d'analyse isotopique permet d'accéder à une proportion plus ou moins importante de l'eau porale. Les résultats obtenus montrent une très bonne concordance entre cette référence et les teneurs en eau déterminées par distillation sous vide à 150°C et les méthodes d'équilibration, si l'on prend soin, dans ce dernier cas, de corriger l'effet d'absorption d'eau par la roche.

En revanche, la distillation sous vide à 50°C, ne permet d'extraire que moins de 90 % de l'eau extractible à 150°C (à l'étuve ou sous vide) indiquant qu'une partie non négligeable de l'eau porale ne peut pas être extraite. Les études précédentes prenaient comme référence l'étuvage à 105°C, ce qui minimisait de fait l'écart. Le faible rendement d'extraction pourrait directement expliquer l'appauvrissement en isotopes lourds de l'eau mesuré en utilisant cette méthode. Ce phénomène de fractionnement peut être corrigé à l'aide d'un modèle de type Rayleigh en intégrant la fraction d'eau qui reste dans l'échantillon après extraction, estimée par rapport à la teneur en eau moyenne calculée par étuvage à 150°C. Ce fractionnement isotopique persiste dans une moindre mesure quand les extractions sont réalisées à 105°C et semble devenir négligeable quand la température d'extraction atteint 150°C, si l'on prend comme référence la signature isotopique des eaux libres collectées dans les fractures à proximité des échantillons de carottes.

Par rapport à ces mêmes références, on a constaté que les teneurs en isotopes lourds de l'eau porale calculées à partir des résultats fournis par les techniques d'équilibration sont plus élevées, en particulier en ce qui concerne l'oxygène-18. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées pour expliquer cette différence :

- Les références considérées (eaux de fracture) n'intègrent pas toute la variabilité spatiale des eaux porales présentes dans le massif. Cependant, cette hypothèse se concilie mal avec le fait que les teneurs en isotopes lourds des eaux porales déduites des expériences d'équilibrations sont systématiquement plus élevées que celles des eaux de fractures.

- Il existe un échange isotopique entre les eaux porales et certains constituants de la roche, autres que l'eau porale. Cet échange se produirait lors des expériences d'équilibration et pourrait impliquer des phases solides (argiles, oxydes, matière organique...), quoique les cinétiques attendues pour de tels échanges étant très faibles, leurs effets devraient être négligeables. Il pourrait également impliquer l'eau fortement adsorbée sur la phase solide, dont la composition isotopique demeure inconnue.
- Les eaux de fracture ne constituent pas des références totalement fiables car elles ne sont pas parfaitement équilibrées par la diffusion naturelle avec les eaux porales. Dans cette hypothèse, les eaux porales, mélanges d'eau météorique et d'un reste d'eau connée, se trouveraient logiquement enrichies en isotopes lourds par rapport aux eaux de fractures, dans lesquelles la composante eau météorique serait mieux représentée. Une simulation numérique conduisant à estimer la vitesse d'équilibration entre eau porale et eaux de fracture pourrait permettre de tester cette dernière hypothèse.

Etude d'un profil le long d'une fracture

L'étude de ce profil a été effectuée en utilisant différentes techniques, afin de vérifier si l'enrichissement en isotopes lourds observé par Moreau-Le Golvan (1997) et Patriarche (2001) à proximité des fractures (à moins de 100 cm) est associé à un phénomène particulier de transfert lié à la présence de la fracture ou à un artefact méthodologique inhérent à la distillation sous vide à basse température (< 100 °C).

Les résultats obtenus par les différentes techniques, sur le profil GEM270, montrent que les anomalies isotopiques à proximité des fractures sont très probablement dues à des artefacts générés par la méthode de distillation sous vide à 50°C et non à des processus associés à la présence de la fracture. L'extraction de l'eau interstitielle à une température plus élevée (150°C) réduit considérablement ces artefacts. De même, les mesures effectuées par échange diffusif en phase vapeur, même si elles présentent une certaine dispersion tout au long du profil, ne mettent pas en évidence d'influence directe de la fracture.

Une recherche de l'origine de ces artefacts causés par la distillation sous vide à 50°C a été réalisée par l'étude de la variation, le long du profil, de paramètres tels que la composition minéralogique, la chimie de la roche, la teneur en eau et la distribution de la taille de pores par BET-N₂.

D'après cette étude, seul le paramètre « teneur en eau », qui augmente à proximité de la fracture, probablement en liaison avec une plus grande proportion de pores de taille située entre 10 et 180 nm, pourrait expliquer les anomalies isotopiques observées par la distillation à 50°C. On peut considérer que cette proportion de plus grands pores à proximité de la fracture rend l'eau porale plus facilement mobilisable, ce qui permet son extraction par distillation sous vide à base température en limitant les effets de distillation incomplète. Un complément d'étude pourrait être entrepris sur un plus grand nombre de fractures, afin de vérifier la validité "statistique" de cette hypothèse.

Impact sur les études précédentes.

Cette étude a montré que la distillation sous vide à 50°C utilisée jusqu'à maintenant pour la caractérisation de l'eau porale des argilites de Tournemire conduit systématiquement à des valeurs isotopiques biaisées, avec des appauvrissements moyens en isotopes lourds, si l'on se base sur un modèle de type Rayleigh, de -18,8‰ pour le deutérium et de -3,5‰ pour l'oxygène-18. Il est possible de considérer que les profils en isotopes stables obtenus par Moreau-Le Golvan (1997) et Patriarche (2001) ne sont que simplement décalés vers des valeurs plus négatives, et donc encore exploitables en relatif, dans la mesure où le protocole de préparation et de distillation était exactement le même pour tous les échantillons (figure 5.1). Dans ces profils, les valeurs obtenues sur les échantillons situés à proximité des fractures, où les caractéristiques pétrophysiques semblent varier de façon suffisante pour influencer les résultats obtenus par distillation sous vide, semblent en revanche "irrécupérables".

Dans l'exercice de modélisation des profils en traceurs naturels de différents sites argileux, exercice initié par le Clay Club et l'OCDE et intitulé CLAYTRAC, il a été convenu pour Tournemire, de décaler les "anciens" profils en deutérium d'un facteur + 18 ‰. Il est à noter que ce décalage de toutes les données permet d'éliminer l'écart entre les teneurs isotopiques mesurées dans les eaux des aquifères qui encadrent la formation d'argilites et celles mesurées dans les eaux porales, ce qui conforte également cette approche (figure 5.1).

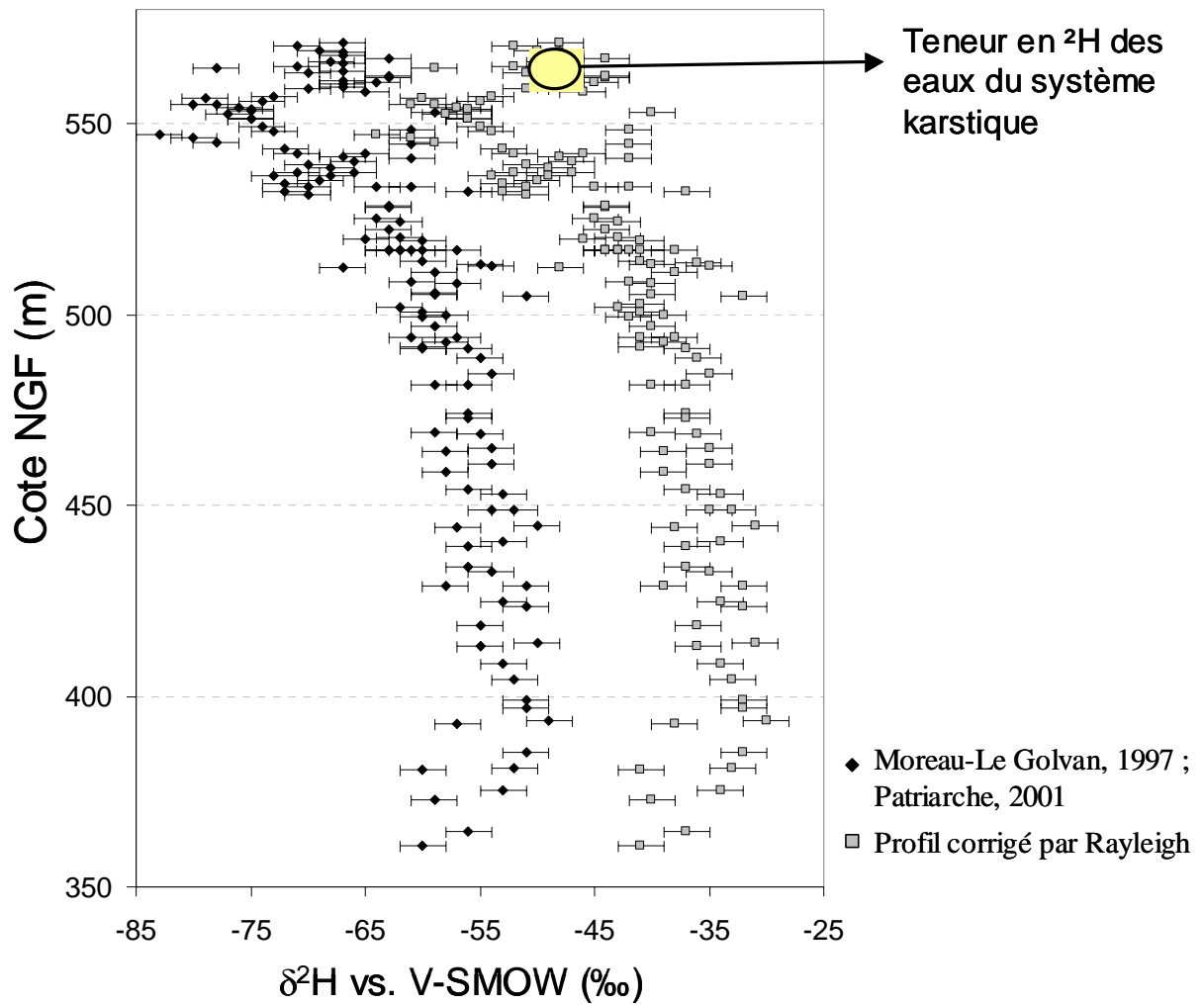


Figure 5.1 : Profil vertical en deutérium de l'eau porale des argilites de Tourneville, obtenu par distillation sous vide à basse température (50°C et 60°C), et le même profil corrigé par un modèle de type Rayleigh.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR ; 1992. Méthode de détermination du volume apparent et du contenu en eau des mottes. Norme X31-505 in Recueil des normes françaises, Qualité des sols : 373-381.
- Altinier, M.V. ; 2004. Etude des traceurs naturels pour la caractérisation des transferts dans les argilites de Tournemire : possibilité et limite de ces outils. Rapport d'avancement ; Note technique IRSN/DEI/SARG n° 04-36 : 12p.
- Altinier, M.V. ; Massault, M. ; Savoye, S. ; Beaucaire, C. ; Michelot, J.L. ; Waber, H.N. ; Tessier, D. ; 2005. Determination of the isotopic composition of pore water from the argillaceous formations of Tournemire (France): an inter-comparison study. Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France) : 437-438.
- Altinier, M.V. ; Massault, M. ; Savoye, S. ; Beaucaire, C. ; Michelot, J.L. ; Waber, H.N. ; Tessier, D. ; 2006. The isotopic composition of argillaceous-rock pore water: an inter-comparison study on Tournemire argillite (France). A paraître dans Journal Physics and Chemistry of the Earth.
- Araguás-Araguás, L. ; Rozanski, K. ; Gonfiantini K. ; Louvat D. ; 1995. Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. Journal of Hydrology, 168, Issues 1-4 : 159-171.
- Baertschi, P. ; 1976. Absolute ^{18}O content of Standard Mean Ocean Water. Earth Planetary Sciences Letters, 31 : 341-344.
- Barrett, E. P. ; Joyner, L. G. ; Halenda, P. P. ; 1951. The determination of pore volume and area distributions of porous substances ; I : Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical Society, vol. 73 : 373-380.
- Beaucaire, C. ; Michelot, J.-L. ; Savoye, S. ; Cabrera, J. . Groundwater characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Tournemire argillaceous formations (Aveyron, France). Soumis à Applied Geochemistry.
- Blanc-Valleron, M. M. ; Bartier, D. ; 2005. Caractérisation par diffraction des rayons X. Lot 10. Rapport I30/11011759, Museum National d'Histoire Naturel, Paris.
- Bonin, B. ; Santucci, P. ; Toulhoat, P. ; 2003. Entreposage et stockage profond des déchets radioactifs. Université Paris XI : 161p.
- Bourrié,G ; Pedro, G. ; 1979. La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. Science du Sol (4) : 313-322.
- Boutier, J. ; 2002. Une nouvelle technique d'extraction de l'eau porale des roches argileuses : mise en œuvre et premiers tests. Rapport de stage au LHGI, Université Paris XI : 32p.
- Braudeau, E. ; 1988. Méthode de caractérisation pédo-hydrrique des sols basée sur l'analyse de la courbe de retrait. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol.XXIV, n°3 : 179-189.
- Brindley, G. W. & Brown, G. ; 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society., Monograph n°5, London.
- Bruand, A. ; 1986. Contribution à l'étude de la dynamique de l'espace porale. Utilisation des courbes de retrait et des courbes de rétention d'eau. Science du Sol, vol. 24, n°4 : 351-362.
- Brunauer, L. S. ; Demming, W. S. ; Demming, E. J. ; Teller, E. J. ; 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, 62 : 1723-1732.

- Cabrera, J. ; 2003. Impact du creusement de galeries dans le milieu argileux. Station expérimentale de Tournemire (2002-2005). Note Technique DEI/SARG, 03-19.
- Cabrera, J. ; 2005. Forages rayonnants pour caractériser la zone endommagée autour des ouvrages de la Station expérimentale de Tournemire. Note Technique IRSN/DEI/SARG, 05/067
- Cabrera, J. ; Beaucaire, C. ; Bruno, G. ; De Windt, L. ; Genty, A. ; Ramanbasoa, N. ; Rejeb, A. ; Savoye, S. ; Volant, P. ; 2001. Le projet Tournemire comme support de l'expertise sur le stockage profond en milieu argileux : synthèse des programmes de recherche. Rapport IRSN/SERGD 01-19.
- Caillère, S. ; Hénin, S. ; Rautureau, M. ; 1982. Minéralogie des argiles. Tomes 1 et 2. Masson Ed., Paris.
- Cave, M.R. ; Reeder, S. ; Entwisle, D.C. ; Blackwell, P.A. ; Trick, J.K. ; Wragg, J. ; Burden, S.R. ; 1997. Chemical characterization of squeezed pore-waters and aqueous leachates in shales from the Tournemire Tunnel, France. BGS Technical Report WI/97/6C.
- Charpentier, D. ; 2001. Rôle de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux sur les propriétés minéralogiques et physico-chimiques de la formation argileuse de Tournemire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences Henri Poincaré, Nancy 1.
- 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. Engineering Geology, 70 : 55-69.
- Clark, I. D. ; Fritz, P. ; 1997. Environmental isotopes in hydrogeology (1st ed.). Lewis publishers : 311 p.
- Daupley, X. 1997. Etude du potentiel de l'eau interstitielle d'une roche argileuse et de relations entre ses propriétés hydriques et mécaniques. Thèse de Doctorat de l'ENSMP.
- De Boer, J. H. ; Linsen, B. G. ; Osinga, T. J. ; 1965. Studies on pores systems in catalysts VI : The universal *t* curve. Journal of Catalysis, vol. 4 : 643-648.
- De Windt, L. ; Cabrera, J. ; Boisson, J-Y. ; 1999. Etude géochimique des propriétés de confinement de la formation argileuse de Tournemire. Rapport technique DPRE/SERGD/99/17, IPSN.
- Dufey, J. ; 2001. Interactions solutés-surfaces solides. Les sols réacteurs physico-chimiques, module M4, DEA National de Science du Sol, université Henri Poincaré.
- Dullien, F. A. L. ; 1992. Porous media. Fluid transport and pore structure. 2nd. ed., Academic Press, San Diego : 574 p.
- Eslinger, E. & Pevear, D. ; 1988. Clay minerals for petroleum geologist and engineers. SEPM short course notes n°22. Soc. Economic paleontologist and mineralogist, tulsa, USA.
- Fernandez, A.M. ; Baeyens, B. ; Bradbury, M. ; Rivas, P. ; 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacter bentonite used in an engineered barrier. Physics and Chemistry of the Earth, water Geochemistry and Hydrogeology, vol. 29 : 105-118.
- France-Lanord, C. ; Guilmette, C. ; 2000. Caractérisation des eaux interstitielles dans les échantillons de référence d'argilites des sites souterrains du Mont Terri et de Tournemire. Test d'analyse isotopique H et O par déshydratation sous vide. Rapport Final Action FORPRO 99-I.

- Gaboriau, H. ; Seron, A. ; Saada, A. ; Villiéras, F. ; Griffault, L., 2001. Characterization and distribution of porewater in low permeable clayey formations: contribution of physical methods. In Cidu (ed.), Water Rock Interaction 10, 1327-1330.
- Girard, J-P. ; Fléhoc, C. ; Gaucher, E. ; Buschaert, S. ; 2005a. Stable isotope composition of porewater in Callovo-Oxfordian Argillites (Bure): insight from CO₂ and H₂O-vapor released by cores. Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France) : 239-240.
- Girard, J-P. ; Fléhoc, C. ; Gaucher, E. ; 2005b. Stable isotope composition of CO₂ outgassed from cores of argillites: a simple method to constrain $\delta^{18}\text{O}$ of pore water and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved carbon in mudrocks. Applied Geochemistry, 20 : 713-725.
- Gregg, S. J., and Sing, K. S. W. ; 1982. Adsorption, surface area and porosity (2nd ed.). Academic Press, New York.
- Grim, R. E. ; 1968. Clay mineralogy. International Series in the Earth and Planetary Sciences, Mc Graw Hill Ed., New York : 596p.
- Guggenheim, S. & Martin, R. T.; 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. Clay Minerals, 30 : 257-259.
- Haber, J. ; 1991. Manual on catalyst characterization. Pure & Applied Chemistry, vol. 63, n° 9: 1227-1246.
- Hall, P. L. ; 1987. Clays: their significance, properties, origins and uses. In A Handbook of determinative methods in clay mineralogy. Pub.by Chapman & Hall, New York : 1-25
- Hendry, M. J. ; Kelln, C. J. ; Wassenaar, L. I. ; Shaw, J. ; 2004. Characterizing the hydrogeology of a complex clay-rich aquitard system using detailed vertical profiles of the stable isotopes of water. Journal of Hydrogeology, 293 (2004) : 47-56.
- 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 Resources Research, vol. 35, N°6 : 1751-1760.
- Hobbs, M.Y. ; Waber, H.N. ; 2002. Pore water chemistry (PC) experiment: Evaluation of the diffusive exchange method for the determination of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in Opalinus Clay pore water from Mont Terri. Mont Terri Project. Technical Note 2002-24.
- Holtzapffel, T. ; 1985. Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. Société Géologique du Nord, publication n°12 : 136 p.
- Horita, J. ; Wesolowski, D. J. ; Cole, D. R. ; 1993. The activity composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions I : Vapour-liquid water equilibration of single salt solution from 50 to 100°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 57 : 2797-2817.
- Horseman, S. T. ; Higgs, 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.
- Lanson, B. ; 1990. Mise en évidence des mécanismes de transformation des interstratifiés illite/smectite au cours de la diagenèse. Ph. D. Thesis, Université Paris VI, France.
- Lanson, B. ; 1992. Application de la décomposition de diffractogrammes des de rayons-X à l'identification des minéraux argileux. Comptes-rendus du Colloque rayons-X, Paris 1992, Siemens, ed. vol.2
- Lanson, B. ; 1993. DECOMPXR, X-ray diffraction pattern. ERM, Poitiers, France : 48 p.

- Lanson, B. & Champion, D. ; 1991. The I/S reaction in the late state diagenesis. *Amer. J. Sci.*, 291 : 473-506.
- Lanson, B. & Besson, G. ; 1992. Characterisation of the end os smectite-to-illite transformation : decomposition of X-ray patterns. *Clays and Clay Minerals*, vol. 40, N° 1 : 40-52.
- Lanson, B. & Velde, B. ; 1992. Decomposition of X-ray diffraction patterns: a convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution. *Clays and Clay Minerals*, vol. 40, N° 6 : 629-643.
- Lemius, S. ; Matray, J.M.; Savoye, S. ; 2004. Mesure du volume apparent d'un échantillon par la méthode d'imprégnation dans le pétrole. Note technique IRSN DEI/SARG 05-04.
- Lippens, B. C. ; Linsen, B. G. ; de Boer, J. H. ; 1964. Studies on pores systems in catalysts I : The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis*, vol. 3 : 32-37.
- Mackenzie, R. C. ; 1957. The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society, Clay Minerals Group, London : 456 p.
- Mackenzie, R. C. ; 1970. Differential thermal analysis. Vol. 1 : Fundamental aspects. Academic Press, New York : 775 p.
- Mäder, U. ; Waber, N. ; Gimmi, Th. ; Vinsot, A. ; Wersin, P. ; 2005. Determination of pore water composition and species-specific transport parameters by a new method using laboratory core infiltration: examples from Opalinus clay (Mont Terri) and Callovo-Oxfordian clay (Bure). *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France) : 235-236.*
- Majoube, M. ; 1971. Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie et de Physique*, 68 : 1423-1436.
- Martin, CC. ; Lanyon, G.W. ; Bossart, P. ; Blümling, P. ; 2004. Excavation disturbed zone (EDZ) in clay shale: Mont Terri. Mont Terri Project Technical Report 2001-01.
- Matray, J.M. ; 2005. Interprétation qualitative ou semi-quantitative des compositions chimique et isotopique des eaux des forages FRF, SPH et FSP. Note Technique IRSN/DEI/SARG 05-053.
- Matray, J.-M. ; Savoye, S. ; Lemius, S. ; Kech, M. ; 2005. Extension of the desaturated zone around structures excavated in the Tournemire argillite by means of petrophysical measurements coupled to gas tests. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France) : 559-560.*
- Matray, J.-M. ; Savoye, S. ; Cabrera, J. Desaturation and structures relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite and their impact on the hydraulic head profiles. *Soumis à Engineering Geology.*
- Mazurek, M. ; 1999. Mineralogy of the Opalinus Clay. In Thury, M. & Bossart, P. (Ed.): *Mont Terri Rock laboratory. Rep. Swiss nat. Hydrol. and Geol. Surv.*, 23.
- Meunier, A. ; 2003. *Argiles. Contemporary Publishing International, Paris : 433p.*
- Meunier, A. ; Almeida Martins, L. ; 2000. Identification des minéraux argileux. *Rapport Final Action FORPRO 99-I.*

- Michelot, J.-L. ; Filly, A. ; Patriarche, D. ; 2000. Extraction des eaux porales des carottes du Mont-Terri et de Tournemire, mesure de leurs teneurs en isotopes stables. Rapport Final Action FORPRO 99-I .
- 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. Annales Agronomiques, vol. 24 : 533-545.
- Moreau-Le Golvan, Y. ; 1997. Traçage isotopique naturel des transferts hydriques dans un milieu argileux de très faible porosité : les argilites de Tournemire (France). Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud.
- Moreau-Le Golvan, Y. ; Michelot, J.-L. ; Boisson, J.-Y. ; 1997. Stable isotope contents of porewater in a claystone formation (Tournemire, France) : assessment of the extraction technique and preliminary results. Applied Geochemistry, 12 : 739-745.
- Paterson, E., & Swaffield, R. ; 1987. Thermal analysis. In A Handbook of detremintative methods in clay mineralogy (ed. Wilson, M. J.). Chapman & Hall : 299 p.
- Patriarche, D. ; 2001. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Thèse Doc. Sci., 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 low and mass transport modeling. Water Resour. Res., 40, W01517, doi : 10.1029/2003 WR0022700
- 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. Reports of the FOWG, Geology Series, n°5 : 319 p.
- Pédro, G. ; 1979. Les minéraux argileux. In Duchaufour, F. & Souchier, B. Pédologie, tome II : 47-63
- Peyaud, J.B. 2002. Diagenèse et transferts en milieu argileux fracturé : l'argilite de Tournemire (Aveyron, France). Thèse Doc., Université Paris-Sud
- Quétin, Ph ; Gaillard, H. ; 1998a. Mesure de la densité apparente par la méthode au pétrole. Fiche de protocole, INRA Orléans, Unité Science du Sol - SECPF : 2p.
- Quétin, Ph ; Gaillard, H. ; 1998b. Mesure des propriétés de rétention en eau sur des mottes. Fiche de protocole, INRA Orléans, Unité Science du Sol - SECPF : 2p.
- Ricard, P., 1993. Etude isotopique des fluides interstitiels et des minéraux de fractures dans les argilites Toarciennes de Tournemire (Aveyron). Ph. D. Thesis, Université Paris XI, Orsay.
- Robert, M. ; 1975. Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. Annales Agronomiques, vol. 26, n° 4 : 363-399.
- Robert, M. ; 1977. Quelques exemples d'utilisation de l'analyse thermique en minéralogie. Conférence présentée au stage sur « Les méthodes d'analyse thermique et leur application à l'étude des matériaux ». Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Vitry-sur-Seine (France), 7 au 11 mars 1977.

- Robert, M. ; Tessier, D. ; 1974. Méthodes de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques. Annales Agronomiques, vol. 25, n° 6 : 859-882.
- Rouire, J. ; Rousset, C. ; 1980. Causses, Cévennes, Aubrac – Guides géologiques régionaux. Masson.
- Rouquérol, J. ; Avnir, D. ; Fairbridge, C. W. ; Everett, D. H. ; Hayne, J. H. ; Pernicone, N. ; Ramsay, J. D. F. ; Sing, K. S. W. ; Unger, K. K. ; 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. Pure & Applied Chemistry, vol. 66, n° 8 : 1739-1758.
- 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. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 66, n° 8 : 1311-1321.
- Rübel, A. ; Bath, A. ; 2003. Pore water extraction by vacuum distillation and diffusive equilibration for oxygen and hydrogen stable isotopic analyses. In Mont-Terri project – geochemistry of water in the Opalinus Clay formation at the Mont-Terri laboratory. Reports of the FOWG, Geology Series, n°5 : 238-244.
- Sacchi, E. ; Michelot, J-L. ; Pitsch, H. ; 2000. Pore water extraction from argillaceous rocks for geochemical characterization. Methods and Interpretation. Nuclear Energy Agency Report, OECD, Paris.
- Sacchi, E. ; Michelot, J-L. ; Pitsch, H. ; Lalioux, Ph. ; Aranyossy, J. F. ; 2001. Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods, processes and current understanding. Hydrogeology Journal, 9 : 17-33.
- Sauzeat, E. ; Villiéras, F. ; François, M. ; Pelletier, M. ; 2000. Distribution et caractérisation de l'eau interstitielle dans les argilites : essais méthodologiques sur l'exemple de Tournemire et Mont Terri. Rapport Final Action FORPRO 99-I.
- Savoie, S. ; de Windt, L. ; Beaucaire, C. ; Bruno, G. ; Guitard, N. ; 2001. Are artificial tracers conservative in argillaceous media ? The Tournemire claystone case. In Cidu (ed.), Water Rock Interaction 10 : 1383-1386.
- Savoie, S. 2002a. Caractéristique chimique et hydrodynamique des eaux de Tournemire : Bilan et perspectives. Conseil Scientifique de Tournemire.
- Savoie, S. ; Michelot, J-L. ; Piedevache, M. ; 2002b. Determination of isotopic composition of interstitial water in indurated shales : the *in situ* radial diffusion method. International Meeting Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Reims, France : 385-386.
- Savoie, S., Michelot, J.L. ; 2003. Programme DF : comparaison des techniques de détermination des teneurs en isotopes stables et anions mobiles des eaux interstitielles de Tournemire. Rapport Technique IRSN DEI/SARG/ 03-05.
- Savoie, S. ; 2005a. Revue critique sur l'utilisation des traceurs naturels dans les formations argileuses. Note Technique IRSN/DEI/SARG/2005-066.
- Savoie, S. ; Michelot, J-L. ; Witterbroodt, C. ; Altinier, M. V. ; 2005b. Determination of natural tracer contents ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Cl) in pore water of Tournemire Toarcian argillite by using the radial diffusion method. Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France) : 173-174.

- Savoie, S. ; Michelot, J-L. ; Witterbroodt, C. ; Altinier, M. V. ; 2006. Contribution of the exchange diffusive method to the characterization of pore-water in the consolidated argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 86, 87-104.
- Sing, K. S. W. ; Everett, D. H. ; Haul, R. A. W. ; Moscou, L. ; Pierotti, R. A. ; Rouquérol, J. ; Siemieniewska , T. ; 1985. reportin physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, vol. 57, n° 4 : 603-619.
- Sposito, G. ; 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York : 234p.
- Sposito, G. ; 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York : 277 p.
- Stumm, W. ; 1987. *Aquatic surface chemistry*. John Wiley, New York.
- Tessier, D. ; 1975. *Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles*. Thèse Ing. CNAM, Paris.
- Tessier, D. ; 1984. *Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la re humectation*. Thèse de Docteur ès Science, Université Paris VII, INRA Versailles Pub.
- Tessier, D. 1991. *Organisation des matériaux argileux en relation avec leur comportement hydrique*. In Decarreau A., *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*. Soc. Fr. de Minéralogie et de Cristallographie : 387-445.
- Tse, R. S. ; Wong, S. C. ; Yuen, C. P.; 1980. Determination of deuterium/hydrogen ratios in natural waters by Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.*, 52 : 2445-2447.
- Van der Kamp, G. ; van Stempvoort, D. R. ; Wassenaar, L. I. ; 1996. Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry and effective porosities for groundwater in aquitards. *Water Resour. Res.*, 32 : 1815-1822.
- Van Loon, L.R. ; Soler, J.M. ; Müller, W. ; Bradbury, M.H. ; 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rock: A case study with Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology*, 38 : 5721-5728.
- Van Olphen, 1977. *An introduction to clay colloid chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists*. 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York : 318p.
- Velde, B. ; 1995. *Composition and mineralogy of clays*. In *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. Springer-Verlag Ed., Germany : 8-42
- 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.
- White, 1999. *Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource*. Blackwell.
- Wilson, M.J. (Ed.) ; 1987. *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie : 308p.

ANNEXE 1

A.1.1 Les argiles

Définition

Le terme argile fait couramment allusion à tout matériel naturel constitué par un ensemble de minéraux de granulométrie très fine qui se caractérise par sa plasticité à l'état humide et par sa forte cohésion après séchage (Guggenheim & Martin, 1995). D'autre part, les argiles sont définies en fonction de deux critères, l'un concernant la taille de grains et l'autre la minéralogie. Du point de vue de la granulométrie, les argiles comprennent la fraction de particules inférieure à 2 μm ou 4 μm selon le cas. Cette fraction est constituée par un assemblage de particules colloïdales très hétérogènes incluant divers minéraux, parmi lesquels les aluminosilicates hydratés sont prédominants. En plus faible proportion on trouve des cristaux finement divisés de quartz, feldspaths, carbonates, oxydes, hydroxydes et de la matière organique (Hall, 1987 ; Caillère *et al.*, 1982 ; Guggenheim & Martin, 1995 ; Velde, 1995). Du point de vue minéralogique, les argiles sont des aluminosilicates hydratés appartenant, pour la plupart, à la famille des phyllosilicates.

Structure et classification des minéraux d'argile

Nous ne ferons dans ce paragraphe qu'une brève synthèse sur la structure et classification des minéraux argileux, pour plus de détails nous renvoyons aux ouvrages spécialisés : Grim (1968) ; Pédro (1979) ; Brindley & Brown (1980) ; Caillère *et al.* (1982) ; Hall (1987) ; Wilson (1987) ; Velde (1995) ; White (1999) ; Meunier (2003).

La structure cristalline des minéraux d'argile est agencée en différents niveaux d'organisation : i) les *plans* constitués par l'assemblage planaire d'ions O^{2-} et/ou OH^- ; ii) les *couches* qui correspondent à l'empilement de plans anioniques ; iii) les *feuillets* formés par la superposition articulée de couches ; iv) le *espace interfoliaire* qui peut être vide ou contenir des cations secs ou hydratés, des molécules organiques et des groupes hydroxylés ; v) l'*unité structurale* qui correspond à l'assemblage d'un feuillet et d'un espace interfoliaire ; vi) le *cristal* qui est l'unité formé par un nombre variable de feuillets empilés.

Les minéraux argileux sont, donc, formés par un empilement de feuillets dont le nombre détermine l'épaisseur du cristal. Chaque feuillet est constitué par un ensemble de couches qui résultent de la superposition d'une série de plans anioniques élémentaires. Ces derniers sont composés soit par un assemblage de type compacte des ions (O^{2-} et/ou OH^-), soit par un assemblage de type hexagonal d'ions O^{2-} . Suivant le type de plans superposés les couches sont octaédriques ou tétraédriques.

La couche octaédrique est formée par la superposition de deux plans compacts qui constitue une succession planaire d'octaèdres. Chaque octaèdre défini par six anions, O^{2-} et OH^- , présente une cavité central où se logent les cations : Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} (figure A.1.1). Si la cavité est occupée par un cation divalente, chaque anion est lié à trois cations constituant ainsi une couche dite dioctaédrique, dans laquelle toutes les cavités sont remplies. Si la cavité centrale est occupée par un cation trivalent, chaque anion est lié à deux cations et la couche formée est dioctaédrique, dans ce cas seul deux cavités sur trois sont remplies.

La couche tétraédrique est formée par l'empilement d'un plan anionique compact et un plan anionique hexagonal qui constitue une succession bidimensionnelle de tétraèdres. Chaque tétraèdre est formé par quatre anions O^{2-} qui entourent un cation Si^{4+} logé dans la cavité central. Les tétraèdres s'agencent par le partage des O^{2-} basaux constituent, ainsi, un réseau bidimensionnel qui délimite une série de cavités hexagonales. Les O^{2-} non partagés (apicaux) pointent tous dans la même direction et les bases de tous les tétraèdres sont dans le même plan (figure A.1.1).

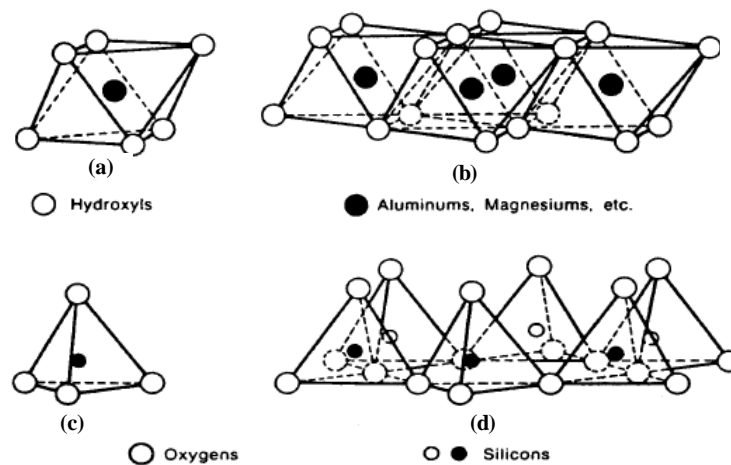


Figure A.1.1 : Représentation schématique de : (a) Cation en coordination octaédrique ; (b) Couche octaédrique ; (c) cation en coordination tétraédrique ; (d) Couche tétraédrique (d'après Grim, 1968).

En fonction du type et du nombre de couches associées par l'intermédiaire des liaisons ioniques, on distingue trois types de feuillets avec des épaisseurs caractéristiques : i) *Feuillets 1/1* : une couche octaédrique est liée à une couche tétraédrique, l'épaisseur de l'ensemble est de 7\AA (ex. kaolinite) ; ii) *Feuillets 2/1* : une couche octaédrique est encadrée par deux couches tétraédriques avec un épaisseur total de 10\AA (ex. illite, smectites) ; iii) *Feuillets 2/1/1* : une

couche octaédrique d'hydroxydes s'ajoute au trois couches du type précédent (feuillelet 2/1), l'épaisseur de l'ensemble est de 14Å (ex. chlorites).

Les minéraux d'argile présentent très fréquemment, au sein de leur structure, un certain nombre de substitutions cationiques qui sont déterminantes pour les propriétés physico-chimique des matériaux argileux. Les substitutions isomorphiques ont lieu dans des sites équivalents de la structure cristalline et concernent des cations de nature différente avec des rayons ioniques similaires. Les distorsions géométriques de la structure sont très faibles et la balance de charges électriques du cristal est conservée. Dans les couches octaédriques les substitutions se font soit entre deux cations de même charge (ex. entre Fe^{2+} et Mg^{2+} ou Al^{3+} et Fe^{3+}) soit entre cations de charge différente (ex. entre Fe^{2+} et Fe^{3+}). Dans la couche tétraédrique fréquemment l' Al^{3+} se substitue à Si^{4+} . Les substitutions entre cations de charge différente génèrent un excès de charge négative qui doit être compensé afin de maintenir l'électroneutralité du cristal. La compensation de charges peut se faire : i) au sein du feuillet qui de ce fait reste neutre ; ii) si le feuillet reste chargé, la compensation se fait dans l'espace interfoliaire par l'intermédiaire des cations (secs ou hydratés) ou de groupes hydroxydes (figure A.1.2).

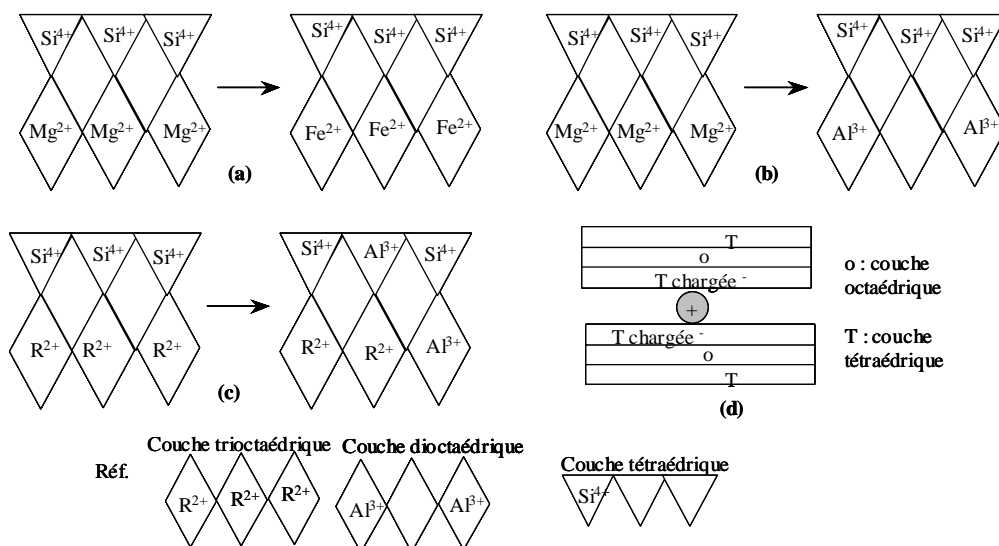


Figure A.1.2 : Représentation schématique des substitutions isomorphiques (Velde, 1995) : (a) en couche octaédrique par de cations de même charge ; (b) en couche octaédrique par de cations de charge différente ; (c) en couches tétraédrique et octaédrique par de cations de charge différente ; (d) en couche tétraédrique et compensation de charge dans l'espace interfoliaire.

Les minéraux argileux peuvent être classifiés à partir de deux critères principaux : les types de feuillet et les substitutions cationiques à l'intérieur des couches (table A.1.1).

F	E	Groupe	x (mol _e /kg)	Compensation de charges	Couche Octaédrique	Substitutions isomorphiques	Exemples	Formule chimique générale
1/1	7Å	Kaolinites	~ 0	-	dioctaédrique	Oc : Al ³⁺ par Fe ³⁺	kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (eau interfoliaire)	Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈
		Serpentinite			trioctaédrique	Oc : Mg ²⁺ par Fe ²⁺ , Ni ²⁺ Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺ , Fe ³⁺	chrysotile, antigorite	Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
2/1	10Å	Illites	1 à 1,3	Cations secs (K ⁺) dans l'espace interfoliaire	dioctaédrique	Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺ Oc : Al ³⁺ par Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Mg ²⁺	illite	K ₂ (Si ₆ Al ₂)(Al ₃ Fe _{0.25} Mg _{0.75})O ₂₀ (OH) ₄
		Micas	1 à 2			Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺	glaucosite-céladonite	K ₂ (Si ₇ Al)(Al,Fe) ₂ (Fe,Mg) ₂ O ₂₀ (OH) ₄
						Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺	muscovite	K ₂ (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄
		trioctaédrique				biotite	K ₂ (Si ₆ Al ₂)(Mg,Fe) ₆ O ₂₀ (OH) ₄	
	10Å à 15Å	Vermiculite	0,6 à 1,2	Cations hydratés et échangeables (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺) dans l'espace interfoliaire	trioctaédrique	Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺	vermiculite	M _x (Si _{8-x} Al _x)(Mg,Fe) ₆ O ₂₀ (OH) ₄
		Smectites	0,2 à 0,6			Oc : Mg ²⁺ par Li ⁺ OH ⁻ par F ⁻ Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺	hectorite saponite	M _x Si ₈ (Mg _{6-x} ,Li _x)O ₂₀ (OH,F) ₄ .nH ₂ O M _x (Si _{8-x} Al _x)Mg ₆ O ₂₀ (OH) ₄ .nH ₂ O
	9Å			Talc	~ 0	-	trioctaédrique	Oc : Al ³⁺ par Mg ²⁺ , Fe ²⁺ Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺ Oc : Al ³⁺ par Fe ³⁺ , Fe ²⁺
		Pyrophyllite	trioctaédrique	Oc : Mg ²⁺ par Fe ²⁺			talc	Si ₈ (Mg,Fe) ₆ O ₂₀ (OH) ₄
2/1/1	14Å	Chlorites	variable	Couche octaédrique d'hydroxydes	trioctaédrique	Te : Si ⁴⁺ par Al ³⁺	clinocllore chamosite	(Si _{8-x} Al _x)(Mg _{12-y} Al _y)O ₂₀ (OH) ₁₆ (Si _{8-x} Al _x)(Fe _{12-y} Al _y)O ₂₀ (OH) ₁₆
					dioctaédrique		sudoite	(Si _{8-x} Al _x)(Al _{10-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₈
Minéraux interstratifiés : superposition, selon un empilement vertical, de au moins deux types différents d'unités structurales				Réguliers : périodicité dans la répétition des unités structurales		Illite/Smectite ; Chlorite/Smectite ; Illite/Vermiculite ; Kaolinite/Smectite		
				Irréguliers : empilement anarchique des unités structurales		Illite/Smectite ; Mica/Smectite ; Mica/Chlorite ; Kaolinite/Smectite		

Table A.1.1 : Classification simplifiée des minéraux argileux (phyllosilicates). F : type de feuillet ; E : épaisseur total (feuillet + espace interfoliaire) ; x : charge du feuillet exprimée comme la quantité de moles d'électrons en excès par kilogramme de minéral (Sposito, 1989) ; M : cation échangeable (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) ; Te : couche tétraédrique ; Oc : couche octaédrique.

A.1.2 Propriétés physico-chimiques des argiles

Surface spécifique

Les surfaces des minéraux dépendent de la taille et forme des cristaux et constituent l'endroit d'échange avec l'eau et les solutés du milieu, influençant directement les autres propriétés du système.

En ce qui concerne les minéraux d'argile, les formes lamellaires des particules et leur petite taille (quelques μm) favorisent le développement d'une très grande surface spécifique, laquelle est définie par la surface totale des particules en m^2 par gramme de solide sec (Horseman *et al.*, 1996). La surface totale comprend la surface externe des cristaux et la surface interne ou intra-cristalline, correspondant à la surface développée par les feuillets. La table A.1.2 montre les valeurs caractéristiques des surfaces des principaux groupes d'argile, dont les smectites ont les surfaces totales maximales suivies par les vermiculites, puis les illites et finalement les chlorites et kaolinites.

Groupe d'argile	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)
Smectites	700-840	50-120	750-960
Vermiculites	830-790	40-80	~ 870
Illites	~ 5	25-100	30-105
Chlorites	0	~ 15	~ 15
Kaolinites	0	10-20	10-20

Table A.1.2 : Valeurs approximatives de surface spécifique de quelques minéraux argileux (d'après Grim, 1968 ; Brindley, 1981).

Charge de surface

Les minéraux d'argile se caractérisent par présenter une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charges de surface : i) une charge structural ou permanente, de signe négatif, qui résulte des substitutions isomorphiques au sein de la structure minérale (ex. Al^{3+} se substitue au Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} se substitue au Al^{3+} dans la couche octaédrique). Elle est, donc, indépendante de l'environnement physico-chimique ; ii) une charge variable, de signe négatif ou positif, résultant des réactions chimiques qui se produisent entre les groupes fonctionnels de surface des minéraux (ex. groupe silanol et aluminol) et les ions dissous dans l'eau porale. Elle est, donc, dépendante du pH du milieu et de la chimie de l'eau porale (Eslinger & Pevear, 1988 ; Horseman *et al.* 1996).

A faibles pH, la solution en contact avec les particules contient un excès de protons (H^+) qui s'associent aux groupes fonctionnels de surface des minéraux, développant ainsi une charge positive de surface. A fortes pH, la solution présente un excès d'hydroxydes (OH^-) qui se lient aux groupes fonctionnels, favorisant le développement d'une charge négative de surface. Le point de charge nulle correspond à la valeur de pH à laquelle la charge nette des particules disparaît. Pour plus de détails nous renvoyons, entre autres, à van Olphen (1977), Sposito (1984 et 1989), Stumm (1987).

Echange ionique

Les minéraux argileux, en contact avec une solution, présentent la propriété d'adsorber certains ions afin de neutraliser la charge de surface. Ces ions sont retenus en état d'échange, ils sont, donc, facilement échangeables contre d'autres ions venant de la solution. Cela concerne les ions non soumis à une adsorption spécifique (inner-sphere^{*}) c'est à dire qu'ils gardent une certaine mobilité dans la surface. Cette mobilité suppose une hydratation au moins partielle des ions (outer-sphere et diffuse-ion^{*}) (Dufey, 2001).

Normalement la charge de surface est, sauf dans des conditions d'extrême acidité du milieu, négative ce qui favorise l'adsorption de cations. La capacité d'échange cationique (CEC) est définie par la quantité de moles de cations qui peut être adsorbée à la surface des minéraux par unité de masse d'argile sèche (milliéquivalents /100 g de solide sec). En fonction de la charge, la taille et l'état d'hydratation, les cations dissous dans la solution présentent des affinités différentes avec les surfaces chargées des argiles. En général, les cations poli et bivalentes sont adsorbés de préférence aux cations monovalents. A valence égale les ions les moins hydratés sont adsorbés préférentiellement aux ions les plus hydratés ex. $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ et $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$) (Grim, 1962 ; Hall, 1987 ; Velde, 1995).

* Selon les niveaux d'intensité ou de spécificité de l'association entre molécule ou ion et surface solide, on peut distinguer trois groupes d'états d'adsorption : i) *inner-sphere complex* : complexation entre l'espèce adsorbée et les groupes fonctionnels de surface, par liaison covalente, sans intercalation d'eau (adsorption spécifique) ; ii) *outer-sphere complex* : adsorption d'un ion gardant son enveloppe d'hydratation tout en étant accolé à la surface par liaison électrostatique ; iii) *diffuse-ion* : ion hydraté séparé de la surface par plusieurs couches d'eau (couche diffuse) résultant d'un équilibre entre attraction électrostatique et agitation thermique. (Dufey, 2001).

Adsorption d'eau

L'adsorption d'eau par les minéraux d'argile est associée, d'une part, à l'hydratation des surfaces des particules par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les O^{2-} ou OH^- exposés en surface, et d'autre part à l'hydratation des cations échangeables.

On distingue deux cas extrêmes : i) dans la kaolinite, l'eau ne peut être adsorbée que par les surfaces externes et aux bords des cristaux. Cette eau est facilement mobilisable à faible température ; ii) dans le groupe de smectites, l'eau est adsorbée non seulement à la surface et aux bords de cristaux, mais entre les feuillets. Dans ce dernier cas, l'eau reste difficile à mobiliser et il faut des températures supérieures à $100^{\circ}C$ pour pouvoir l'éliminer (Hall, 1987 ; Horseman *et al.*, 1996).

Les molécules d'eau incorporées entre les feuillets produisent une expansion des espaces interfoliaires qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur des particules (ex. de 10 à 15 Å pour les smectites). Cette incorporation d'eau est réversible dans les conditions atmosphériques est elle est directement associée à la pression de vapeur et à la température.

ANNEXE 2

A.2.1 Carotte HE1 /10-20 : Mesures pétrophysiques à l'état naturel

Echantillon	m_h (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g/cm ³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
1A2	7,184	2,208	6,956	3,276	3,172	2,464	2,824	2,576	0,228	0,019	0,096	0,088	0,008	8,759	92,14
1A4	5,244	1,613	5,083	3,169	3,072	2,464	2,063	1,883	0,161	0,019	0,096	0,086	0,010	8,724	89,52
1A6	5,304	1,634	5,129	3,404	3,292	2,455	2,090	1,900	0,175	0,015	0,100	0,092	0,008	9,084	91,99
1B2	6,477	1,997	6,278	3,171	3,074	2,458	2,554	2,325	0,199	0,029	0,098	0,086	0,013	8,946	87,16
1B3	5,217	1,607	5,051	3,276	3,172	2,459	2,054	1,871	0,165	0,018	0,098	0,088	0,010	8,938	90,13
2A2	3,868	1,191	3,755	3,012	2,924	2,466	1,523	1,391	0,113	0,019	0,095	0,081	0,014	8,685	85,51
2A3	3,456	1,064	3,357	2,934	2,850	2,467	1,361	1,243	0,098	0,019	0,094	0,079	0,015	8,629	83,88
2A5	3,068	0,944	2,975	3,153	3,057	2,464	1,207	1,102	0,094	0,012	0,096	0,085	0,011	8,758	88,70
2A10	3,428	1,060	3,324	3,125	3,031	2,453	1,355	1,231	0,104	0,020	0,101	0,084	0,017	9,166	83,63
2B4	6,222	1,911	6,032	3,151	3,055	2,469	2,443	2,234	0,190	0,019	0,094	0,085	0,008	8,554	90,96
3A2	3,857	1,190	3,714	3,861	3,718	2,440	1,522	1,375	0,143	0,003	0,106	0,104	0,002	9,624	97,91
3A4	4,146	1,275	4,022	3,088	2,995	2,466	1,631	1,490	0,124	0,017	0,095	0,083	0,011	8,660	87,93
3A5	3,463	1,066	3,364	2,922	2,839	2,467	1,364	1,246	0,098	0,019	0,094	0,079	0,015	8,618	83,65
3A6	4,042	1,255	3,903	3,572	3,449	2,433	1,604	1,445	0,139	0,019	0,110	0,096	0,013	9,902	87,76
3A9	3,734	1,147	3,629	2,910	2,828	2,475	1,466	1,344	0,106	0,017	0,091	0,079	0,012	8,342	86,33
3A10	3,373	1,035	3,273	3,062	2,971	2,472	1,324	1,212	0,100	0,011	0,092	0,083	0,009	8,433	89,76
3A11	3,543	1,091	3,437	3,078	2,986	2,464	1,395	1,273	0,106	0,016	0,096	0,083	0,013	8,730	86,88
3B3	4,318	1,324	4,193	2,972	2,886	2,476	1,693	1,553	0,125	0,016	0,090	0,080	0,010	8,279	88,89
3B4	3,738	1,147	3,633	2,899	2,817	2,477	1,466	1,345	0,105	0,016	0,090	0,078	0,012	8,252	87,03
4A2	4,554	1,398	4,409	3,291	3,186	2,467	1,787	1,633	0,145	0,009	0,095	0,089	0,006	8,635	94,02
4A3	3,826	1,170	3,705	3,269	3,165	2,476	1,496	1,372	0,121	0,003	0,090	0,088	0,002	8,284	97,71
4A6	3,850	1,182	3,736	3,049	2,959	2,472	1,511	1,384	0,114	0,014	0,092	0,082	0,010	8,434	89,37
4A9	3,571	1,096	3,475	2,777	2,702	2,478	1,402	1,287	0,097	0,019	0,089	0,075	0,014	8,208	83,86
4B3	5,127	1,560	4,956	3,448	3,333	2,484	1,995	1,836	0,171	-0,011	0,087	0,093	-0,006	8,005	107,00
4B4	5,479	1,692	5,318	3,024	2,935	2,458	2,163	1,970	0,161	0,033	0,098	0,082	0,017	8,949	83,06
5A4	4,424	1,361	4,295	2,992	2,905	2,468	1,740	1,591	0,128	0,021	0,094	0,081	0,013	8,600	85,86
5A6	7,352	2,254	7,130	3,122	3,028	2,474	2,882	2,641	0,223	0,019	0,092	0,084	0,007	8,384	92,12
5A7	3,923	1,214	3,834	2,321	2,268	2,471	1,552	1,420	0,089	0,043	0,093	0,063	0,030	8,483	67,61
5A8	4,085	1,258	3,968	2,969	2,884	2,466	1,609	1,469	0,118	0,022	0,095	0,080	0,015	8,663	84,52
5A9	3,874	1,193	3,764	2,917	2,834	2,468	1,525	1,394	0,110	0,021	0,094	0,079	0,015	8,600	83,71
5A2	3,919	1,209	3,803	3,053	2,962	2,461	1,545	1,408	0,116	0,021	0,097	0,082	0,015	8,860	84,80
5B1	4,461	1,378	4,330	3,021	2,932	2,457	1,763	1,604	0,131	0,028	0,099	0,082	0,018	9,016	82,31
5B2	4,674	1,452	4,531	3,169	3,072	2,441	1,856	1,678	0,144	0,035	0,106	0,086	0,021	9,595	80,63
5B3	3,627	1,108	3,516	3,151	3,055	2,482	1,417	1,302	0,111	0,004	0,088	0,085	0,003	8,084	96,74

m_h : masse de l'échantillon humide ; m_k : masse de kérosène déplacée ; m_s : masse de l'échantillon séché à 105°C ; W_s : teneur en eau pondérale (% masse sèche) ; W_h : teneur en eau pondérale (% masse humide) ; ρ_s : masse volumique sèche ; V_{Ap} : volume apparent ; V_s : volume du solide anhydre ; V_w : volume d'eau ; V_a : volume d'air ; e : indice de vides ; θ : teneur en eau volumique (indice d'eau) ; a : indice d'air ; n_t : porosité totale ; S_w : taux de saturation (c.f. paragraphe 2.2.2.A)

A.2.2 Carotte HE1/10-20 : Mesures pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées

Echantillon	P_s (hPa)	Pf	m_i (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g.cm ⁻³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
4A11	10	1	4,5024	1,4107	4,3065	4,549	4,351	2,387	1,804	1,595	0,196	0,013	0,131	0,123	0,008	11,584	93,75
5B5			3,7231	1,2235	3,5616	4,534	4,338	2,276	1,565	1,319	0,162	0,084	0,186	0,122	0,064	15,689	65,79
2A8			3,5845	1,1228	3,4175	4,887	4,659	2,380	1,436	1,266	0,167	0,003	0,134	0,132	0,002	11,845	98,20
4A8			3,9170	1,2305	3,7534	4,359	4,177	2,385	1,574	1,390	0,164	0,020	0,132	0,118	0,014	11,654	89,21
1A8			4,0590	1,2782	3,8755	4,735	4,521	2,371	1,635	1,435	0,183	0,016	0,139	0,128	0,011	12,184	92,14
1A7	31,7	1,5	5,2039	1,6364	4,9650	4,812	4,591	2,373	2,093	1,839	0,239	0,015	0,138	0,130	0,008	12,123	94,17
5A12			3,4800	1,0870	3,3219	4,759	4,543	2,390	1,390	1,230	0,158	0,002	0,130	0,129	0,001	11,488	99,00
1A3			5,8173	1,8319	5,5666	4,504	4,310	2,376	2,343	2,062	0,251	0,030	0,136	0,122	0,015	11,990	89,26
2A1			4,5710	1,4276	4,3791	4,382	4,198	2,399	1,826	1,622	0,192	0,012	0,126	0,118	0,007	11,157	94,21
1B4			3,0272	1,0397	2,8826	5,016	4,777	2,168	1,330	1,068	0,145	0,117	0,245	0,135	0,110	19,699	55,21
2B3	100	2	5,2623	1,6331	5,0621	3,955	3,804	2,424	2,088	1,875	0,200	0,013	0,114	0,107	0,007	10,224	93,77
5A1			4,2433	1,3300	4,0667	4,343	4,162	2,391	1,701	1,506	0,177	0,018	0,129	0,117	0,012	11,441	90,76
5B4			3,4799	1,0930	3,3379	4,254	4,081	2,388	1,398	1,236	0,142	0,019	0,131	0,115	0,016	11,550	87,96
3A8			3,7452	1,1650	3,5946	4,190	4,021	2,413	1,490	1,331	0,151	0,008	0,119	0,113	0,006	10,635	95,05
4B2			3,6706	1,1957	3,5155	4,412	4,225	2,299	1,529	1,302	0,155	0,072	0,174	0,119	0,055	14,845	68,33
4A4	316,3	2,5	2,9423	0,9070	2,8358	3,756	3,620	2,445	1,160	1,050	0,107	0,003	0,104	0,101	0,003	9,445	97,22
3A7			5,7446	1,8009	5,5132	4,197	4,028	2,394	2,303	2,042	0,231	0,030	0,128	0,113	0,015	11,334	88,65
1A5			5,4845	1,7185	5,2688	4,094	3,933	2,398	2,198	1,951	0,216	0,030	0,126	0,111	0,016	11,202	87,62
2A11			3,3810	1,0536	3,2484	4,082	3,922	2,411	1,347	1,203	0,133	0,012	0,120	0,110	0,010	10,703	91,95
5A10			2,0938	0,6518	2,0143	3,947	3,797	2,417	0,834	0,746	0,079	0,008	0,117	0,107	0,011	10,494	90,89
4A11	1000	3	4,1478	1,2955	3,9892	3,976	3,824	2,408	1,657	1,477	0,159	0,021	0,121	0,107	0,014	10,815	88,52
3B2			3,5329	1,1050	3,3839	4,403	4,217	2,395	1,413	1,253	0,149	0,011	0,127	0,119	0,009	11,305	93,27
4A11			4,1478	1,2955	3,9892	3,976	3,824	2,408	1,657	1,477	0,159	0,021	0,121	0,107	0,014	10,815	88,52
5A11			4,1593	1,2770	3,9946	4,123	3,960	2,446	1,633	1,479	0,165	-0,011	0,104	0,111	-0,008	9,401	107,29
2A6			3,1965	0,9972	3,0723	4,043	3,885	2,409	1,275	1,138	0,124	0,013	0,121	0,109	0,012	10,767	90,46
1A9			4,5556	1,4255	4,3792	4,028	3,872	2,402	1,823	1,622	0,176	0,025	0,124	0,109	0,015	11,024	87,78
2B1	15849	4,2	1,7018	0,5286	1,6438	3,528	3,408	2,432	0,676	0,609	0,058	0,009	0,110	0,095	0,015	9,933	86,38
2B1			1,6415	0,5229	1,5841	3,624	3,497	2,369	0,669	0,587	0,057	0,025	0,140	0,098	0,042	12,258	70,03
4A10			4,0129	1,2421	3,8798	3,431	3,317	2,443	1,588	1,437	0,133	0,018	0,105	0,093	0,013	9,532	87,91
1B1			6,5518	2,0328	6,3310	3,488	3,370	2,435	2,599	2,345	0,221	0,034	0,109	0,094	0,014	9,797	86,70
3A1			3,2370	1,0121	3,1250	3,584	3,460	2,415	1,294	1,157	0,112	0,025	0,118	0,097	0,021	10,573	81,85
5A5			4,5751	1,4031	4,4163	3,596	3,471	2,461	1,794	1,636	0,159	0,000	0,097	0,097	0,000	8,838	100,14

A.2.2 Carotte HE1/10-20 : Mesures pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées

Echantillon	P_s (hPa)	Pf	m_i (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g.cm ⁻³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
42	151400	5,18	1,3100	0,4128	1,2699	3,158	3,061	2,406	0,528	0,470	0,040	0,017	0,122	0,085	0,037	10,901	69,69
45			1,1857	0,3703	1,1428	3,754	3,618	2,413	0,474	0,423	0,043	0,007	0,119	0,101	0,017	10,616	85,34
25			0,4470	0,1410	0,4331	3,209	3,110	2,402	0,180	0,160	0,014	0,006	0,124	0,087	0,037	11,036	69,85
24			0,8102	0,2552	0,7844	3,289	3,184	2,404	0,326	0,291	0,026	0,010	0,123	0,089	0,035	10,977	72,02
41			0,8787	0,2767	0,8501	3,364	3,255	2,403	0,354	0,315	0,029	0,010	0,124	0,091	0,033	11,018	73,36
74	1072000	6,03	0,7778	0,2445	0,7633	1,900	1,864	2,441	0,313	0,283	0,015	0,015	0,106	0,051	0,055	9,581	48,40
73			0,6878	0,2186	0,6718	2,382	2,326	2,403	0,280	0,249	0,016	0,015	0,123	0,064	0,059	10,991	52,08
26			0,4263	0,1344	0,4165	2,353	2,299	2,423	0,172	0,154	0,010	0,008	0,114	0,064	0,051	10,245	55,66
54			0,7308	0,2291	0,7173	1,882	1,847	2,448	0,293	0,266	0,014	0,014	0,103	0,051	0,052	9,318	49,45
6			0,5489	0,1740	0,5374	2,140	2,095	2,415	0,223	0,199	0,011	0,012	0,118	0,058	0,060	10,548	49,00

m_i : masse de l'échantillon initiale (à une P_s déterminée) ; P_s : pression de succion ; Pf : log P_s (hauteur d'une colonne d'eau en cm) ; m_k : masse de kérosène déplacée ; m_s : masse de l'échantillon séché à 105°C ; W_s : teneur en eau pondérale (% masse sèche) ; W_h : teneur en eau pondérale (% masse humide) ; ρ_s : masse volumique sèche ; V_{Ap} : volume apparent ; V_s : volume du solide anhydre ; V_w : volume d'eau ; V_a : volume d'air ; e : indice de vides ; θ : teneur en eau volumique (indice d'eau) ; a : indice d'air ; n_t : porosité totale ; S_w : taux de saturation (c.f. paragraphe 2.2.2.A)

A.2.3 Carotte HE1/166-176 : Mesures pétrophysiques à l'état naturel

Echantillon	m_h (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g.cm ⁻³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
1A2	3,314	1,020	3,200	3,561	3,440	2,455	1,304	1,185	0,114	0,005	0,100	0,096	0,004	9,092	96,13
1A4	2,555	0,790	2,462	3,794	3,640	2,437	1,010	0,912	0,093	0,005	0,108	0,102	0,006	9,746	94,87
1A5	3,072	0,954	2,968	3,537	3,385	2,432	1,220	1,099	0,105	0,016	0,110	0,095	0,015	9,927	86,65
1A8	3,047	0,943	2,944	3,508	3,380	2,440	1,206	1,090	0,103	0,013	0,106	0,095	0,012	9,617	89,01
1A9	3,209	0,998	3,096	3,652	3,521	2,427	1,276	1,147	0,113	0,016	0,113	0,099	0,014	10,124	87,55
1B2	3,329	1,032	3,218	3,438	3,334	2,438	1,320	1,192	0,111	0,017	0,107	0,093	0,015	9,705	86,37
1B3	2,761	0,862	2,678	3,089	3,006	2,429	1,102	0,992	0,083	0,028	0,112	0,083	0,028	10,037	74,76
1B4	3,751	1,167	3,622	3,571	3,439	2,428	1,492	1,341	0,129	0,021	0,112	0,096	0,016	10,085	85,96
2A2	2,362	0,732	2,275	3,844	3,683	2,430	0,936	0,843	0,087	0,006	0,111	0,104	0,007	9,985	93,57
2A4	2,359	0,729	2,272	3,872	3,688	2,436	0,932	0,841	0,088	0,003	0,108	0,105	0,004	9,766	96,60
2A6	3,469	1,083	3,348	3,621	3,488	2,418	1,385	1,240	0,121	0,023	0,117	0,098	0,019	10,444	83,84
2A10	4,381	1,373	4,239	3,340	3,241	2,415	1,755	1,570	0,142	0,044	0,118	0,090	0,028	10,562	76,37
2B1	2,171	0,675	2,098	3,516	3,363	2,430	0,863	0,777	0,074	0,013	0,111	0,095	0,016	10,014	85,31
2B3	2,176	0,675	2,092	4,011	3,860	2,423	0,863	0,775	0,084	0,005	0,114	0,108	0,006	10,254	94,79
3A1	3,547	1,107	3,433	3,331	3,214	2,426	1,415	1,272	0,114	0,029	0,113	0,090	0,023	10,138	79,71
3A3	3,439	1,071	3,306	4,006	3,867	2,413	1,370	1,225	0,132	0,013	0,119	0,108	0,011	10,624	90,99
3A5	2,968	0,925	2,871	3,374	3,268	2,427	1,183	1,063	0,097	0,023	0,113	0,091	0,022	10,121	80,89
3A7	3,169	0,986	3,065	3,402	3,282	2,430	1,261	1,135	0,104	0,022	0,111	0,092	0,019	9,990	82,77
3A9	3,132	0,978	3,027	3,473	3,352	2,421	1,250	1,121	0,105	0,024	0,115	0,094	0,021	10,32	81,40
3B3	2,682	0,832	2,592	3,463	3,356	2,435	1,064	0,960	0,090	0,015	0,109	0,093	0,015	9,813	85,93
4A1	3,497	1,093	3,384	3,343	3,231	2,422	1,397	1,253	0,113	0,031	0,115	0,090	0,025	10,296	78,64
4A4	3,065	0,955	2,959	3,572	3,458	2,423	1,221	1,096	0,106	0,019	0,114	0,096	0,018	10,248	84,46
4A6	3,281	1,019	3,170	3,528	3,383	2,432	1,303	1,174	0,112	0,018	0,110	0,095	0,015	9,937	86,34
4A8	4,214	1,312	4,067	3,607	3,488	2,424	1,678	1,506	0,147	0,025	0,114	0,097	0,016	10,217	85,58
4A10	3,779	1,181	3,661	3,235	3,123	2,424	1,510	1,356	0,118	0,036	0,114	0,087	0,026	10,205	76,86
4B1	2,395	0,747	2,320	3,207	3,132	2,428	0,956	0,859	0,074	0,022	0,112	0,087	0,026	10,085	77,21
5A2	4,700	1,466	4,533	3,669	3,553	2,418	1,875	1,679	0,166	0,029	0,117	0,099	0,017	10,436	85,01
5A3	4,417	1,376	4,259	3,718	3,577	2,420	1,760	1,577	0,158	0,024	0,116	0,100	0,015	10,380	86,67
5A5	2,612	0,811	2,527	3,370	3,254	2,435	1,038	0,936	0,085	0,017	0,109	0,091	0,018	9,802	83,73
5A7	3,569	1,113	3,454	3,328	3,222	2,427	1,423	1,279	0,115	0,029	0,112	0,090	0,022	10,094	80,03
5A9	3,830	1,192	3,695	3,672	3,525	2,424	1,524	1,368	0,136	0,020	0,114	0,099	0,015	10,224	87,05
5B1x	1,418	0,440	1,369	3,587	3,456	2,434	0,562	0,507	0,049	0,006	0,109	0,097	0,012	9,837	88,77
5B2	1,660	0,517	1,607	3,320	3,193	2,429	0,661	0,595	0,053	0,013	0,111	0,090	0,022	10,019	80,49
5B3	3,045	0,951	2,9451	3,375	3,281	2,423	1,216	1,091	0,099	0,025	0,114	0,091	0,023	10,268	79,63
5B4	2,647	0,823	2,5593	3,413	3,313	2,432	1,052	0,948	0,087	0,017	0,110	0,092	0,018	9,933	83,56

m_h : masse de l'échantillon humide ; m_k : masse de kérosène déplacée ; m_s : masse de l'échantillon séché à 105°C ; W_s : teneur en eau pondérale (% masse sèche) ; W_h : teneur en eau pondérale (% masse humide) ; ρ_s : masse volumique sèche ; V_{Ap} : volume apparent ; V_s : volume du solide anhydre ; V_w : volume d'eau ; V_a : volume d'air ; e : indice de vides ; θ : teneur en eau volumique (indice d'eau) ; a : indice d'air ; n_t : porosité totale ; S_w : taux de saturation (c.f. paragraphe 2.2.2.A)

A.2.4 Carotte HE1/166-176 : Mesures pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées

Echantillon	P_s (hPa)	Pf	m_i (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g.cm ⁻³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
5A10	10	1	4,1077	1,3153	3,8956	5,445	5,163	2,316	1,682	1,443	0,212	0,027	0,166	0,147	0,019	14,219	88,69
2A1			2,7421	0,8725	2,6082	5,134	4,883	2,338	1,116	0,966	0,134	0,016	0,155	0,139	0,016	13,420	89,43
1A6			2,0894	0,6816	1,9879	5,106	4,858	2,281	0,872	0,736	0,102	0,034	0,184	0,138	0,046	15,529	74,99
3A11			1,9462	0,5891	1,8481	5,308	5,041	2,453	0,753	0,684	0,098	-0,029	0,101	0,143	-0,043	9,139	142,50
4A3			2,5908	0,8257	2,4564	5,471	5,188	2,326	1,056	0,910	0,134	0,012	0,161	0,148	0,013	13,837	91,99
1A1	31,7	1,5	2,4357	0,7756	2,3115	5,373	5,099	2,331	0,992	0,856	0,124	0,012	0,159	0,145	0,013	13,682	91,52
1B5			1,0007	0,3581	0,9294	7,672	7,125	2,030	0,458	0,344	0,071	0,042	0,330	0,207	0,123	24,831	62,71
2A8			3,0492	0,9750	2,8888	5,552	5,260	2,317	1,247	1,070	0,160	0,016	0,165	0,150	0,015	14,186	90,68
3A2			3,1979	1,0157	3,0394	5,215	4,956	2,340	1,299	1,126	0,159	0,015	0,154	0,141	0,013	13,331	91,54
5A6			1,6556	0,5209	1,5713	5,365	5,092	2,359	0,666	0,582	0,084	0,000	0,145	0,145	0,000	12,633	100,18
2A7	100	2	2,9225	0,9258	2,7828	5,020	4,780	2,351	1,184	1,031	0,140	0,014	0,149	0,136	0,013	12,942	91,18
3A4			1,8372	0,5813	1,7502	4,971	4,735	2,354	0,743	0,648	0,087	0,008	0,147	0,134	0,013	12,797	91,46
4A9			1,3333	0,4198	1,2671	5,225	4,965	2,360	0,537	0,469	0,066	0,001	0,144	0,141	0,003	12,580	98,03
5A1			1,6999	0,5364	1,6195	4,964	4,730	2,361	0,686	0,600	0,080	0,006	0,144	0,134	0,010	12,555	93,36
5B1y			0,5312	0,1654	0,5010	6,028	5,685	2,369	0,212	0,186	0,030	-0,004	0,140	0,163	-0,023	12,271	116,36
4B4	316,3	2,5	1,1005	0,3477	1,0494	4,869	4,643	2,360	0,445	0,389	0,051	0,005	0,144	0,131	0,013	12,586	91,31
4A7			3,3198	1,0553	3,1696	4,739	4,524	2,349	1,349	1,174	0,150	0,025	0,150	0,128	0,022	13,010	85,55
3A6			1,4694	0,4622	1,4036	4,688	4,478	2,375	0,591	0,520	0,066	0,005	0,137	0,127	0,010	12,046	92,42
2A5			1,1403	0,3605	1,0895	4,663	4,455	2,363	0,461	0,404	0,051	0,007	0,142	0,126	0,017	12,468	88,38
1A11			1,9611	0,6222	1,8640	5,209	4,951	2,343	0,796	0,690	0,097	0,008	0,153	0,141	0,012	13,232	92,23
4A2	1000	3	1,4964	0,4685	1,4304	4,614	4,411	2,388	0,599	0,530	0,066	0,003	0,131	0,125	0,006	11,572	95,20
3B1			0,4912	0,1535	0,4700	4,511	4,316	2,394	0,196	0,174	0,021	0,001	0,128	0,122	0,006	11,319	95,42
1B1			2,4067	0,7804	2,2919	5,009	4,770	2,297	0,998	0,849	0,115	0,034	0,176	0,135	0,040	14,941	76,99
1A10			1,2828	0,4035	1,2247	4,744	4,529	2,374	0,516	0,454	0,058	0,004	0,138	0,128	0,009	12,092	93,12
5A8			2,0335	0,6383	1,9439	4,609	4,406	2,382	0,816	0,720	0,090	0,007	0,134	0,124	0,009	11,795	93,06
3A8	15849	4,2	3,1178	0,9842	2,9883	4,334	4,154	2,374	1,259	1,107	0,130	0,022	0,137	0,117	0,020	12,061	85,32
3A10			0,8925	0,2783	0,8554	4,337	4,157	2,404	0,356	0,317	0,037	0,002	0,123	0,117	0,006	10,978	94,96
4B4			1,2000	0,3735	1,1507	4,281	4,108	2,409	0,478	0,426	0,049	0,002	0,121	0,116	0,005	10,769	95,77
4B3			0,9091	0,2829	0,8722	4,231	4,059	2,411	0,362	0,323	0,037	0,002	0,120	0,114	0,006	10,705	95,28
1A3			1,4519	0,4580	1,3907	4,401	4,215	2,375	0,586	0,515	0,061	0,009	0,137	0,119	0,018	12,055	86,68

A.2.4 Carotte HE1/166-176 : Mesures pétrophysiques en fonction des pressions de succion imposées

Echantillon	P_s (hPa)	Pf	m_i (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g.cm ⁻³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
3A10	151400	5,18	1,6126	0,5106	1,5604	3,345	3,237	2,390	0,653	0,578	0,052	0,023	0,130	0,090	0,039	11,489	69,59
4B3			1,5295	0,4833	1,4793	3,393	3,282	2,394	0,618	0,548	0,050	0,020	0,128	0,092	0,036	11,349	71,57
5A1			2,1136	0,6800	2,0454	3,334	3,227	2,352	0,870	0,758	0,068	0,044	0,148	0,090	0,058	12,881	60,89
3B1			0,9092	0,2871	0,8811	3,189	3,091	2,400	0,367	0,326	0,028	0,013	0,125	0,086	0,039	11,114	68,87
1A10			1,4763	0,4672	1,4281	3,375	3,265	2,390	0,597	0,529	0,048	0,020	0,130	0,091	0,038	11,468	70,35
4A3	1072000	6,03	2,0314	0,6439	1,9929	1,932	1,895	2,420	0,823	0,738	0,039	0,047	0,116	0,052	0,063	10,358	45,14
3A11			1,2036	0,3809	1,1758	2,364	2,310	2,414	0,487	0,435	0,028	0,024	0,118	0,064	0,055	10,594	53,87
2A5			1,4974	0,4691	1,4690	1,933	1,897	2,449	0,600	0,544	0,028	0,027	0,103	0,052	0,050	9,302	50,90
5A4			1,9669	0,6233	1,9290	1,965	1,927	2,420	0,797	0,714	0,038	0,045	0,116	0,053	0,063	10,365	45,88
3B4			1,3873	0,4523	1,3599	2,015	1,975	2,351	0,578	0,504	0,027	0,047	0,148	0,054	0,094	12,919	36,67

m_i : masse de l'échantillon initiale (à une P_s déterminée) ; P_s : pression de succion ; Pf : log P_s (hauteur d'une colonne d'eau en cm) ; m_k : masse de kérosène déplacée ; m_s : masse de l'échantillon séché à 105°C ; W_s : teneur en eau pondérale (% masse sèche) ; W_h : teneur en eau pondérale (% masse humide) ; ρ_s : masse volumique sèche ; V_{Ap} : volume apparent ; V_s : volume du solide anhydre ; V_w : volume d'eau ; V_a : volume d'air ; e : indice de vides ; θ : teneur en eau volumique (indice d'eau) ; a : indice d'air ; n_t : porosité totale ; S_w : taux de saturation (c.f. paragraphe 2.2.2.A)

A.2.5 Mesures pétrophysiques des échantillons provenant du forage HE2

Echantillon		Distance à la galerie (cm)	m _h (g)	m _k (g)	m _s (g)	W _s (%)	W _h (%)	ρ _s (g.cm ⁻³)	V _{Ap} (cm ³)	V _s (cm ³)	V _w (cm ³)	V _a (cm ³)	e	θ	a	n _t (%)	S _w (%)
HE2/0-3	P1A	0 à 3	20,967	6,395	20,309	3,240	3,138	2,474	8,209	7,494	0,658	0,057	0,095	0,088	0,008	8,711	92,01
	P1B		18,020	5,495	17,454	3,243	3,141	2,474	7,054	6,441	0,566	0,047	0,095	0,088	0,007	8,695	92,28
	P1C		18,801	5,734	18,221	3,183	3,085	2,475	7,361	6,724	0,580	0,057	0,095	0,083	0,008	8,655	91,04
	P1D		27,039	8,248	26,238	3,053	2,962	2,478	10,588	9,682	0,801	0,105	0,094	0,086	0,011	8,557	88,41
HE2/3-6	P2A	3 à 6	32,117	9,794	31,049	3,440	3,325	2,470	12,573	11,457	1,068	0,047	0,097	0,093	0,004	8,871	95,76
	P2B		17,988	5,475	17,430	3,201	3,102	2,480	7,028	6,432	0,558	0,039	0,093	0,087	0,006	8,487	93,55
	P2C		23,863	7,272	23,075	3,415	3,302	2,472	9,335	8,515	0,788	0,032	0,096	0,093	0,004	8,787	96,06
	P2D		9,809	2,992	9,485	3,416	3,303	2,470	3,841	3,500	0,324	0,017	0,097	0,093	0,005	8,874	95,06
HE2/16-19	P3A	16 à 19	20,015	6,105	19,329	3,549	3,427	2,466	7,837	7,132	0,686	0,018	0,099	0,096	0,003	8,989	97,37
	P3C		15,669	4,780	15,126	3,590	3,465	2,465	6,136	5,582	0,543	0,012	0,099	0,097	0,002	9,037	97,92
	P3D		7,350	2,241	7,092	3,638	3,510	2,465	2,877	2,617	0,258	0,002	0,099	0,099	0,001	9,031	99,31
HE2/26-29	P4A	26 à 29	29,870	9,125	28,861	3,496	3,378	2,464	11,714	10,650	1,009	0,055	0,100	0,095	0,005	9,083	94,84
	P4B		28,618	8,738	27,608	3,658	3,529	2,461	11,217	10,187	1,010	0,019	0,101	0,099	0,002	9,178	98,11
	P4C		12,813	3,919	12,353	3,724	3,590	2,455	5,031	4,558	0,460	0,013	0,104	0,101	0,003	9,392	97,35
	P4D		22,439	6,852	21,671	3,544	3,423	2,464	8,796	7,997	0,768	0,031	0,100	0,096	0,004	9,086	96,10
HE2/35-38	P5A	35 à 38	19,564	5,986	18,878	3,634	3,506	2,457	7,684	6,966	0,686	0,032	0,103	0,098	0,005	9,346	95,52
	P5B		13,196	4,042	12,736	3,612	3,486	2,455	5,189	4,700	0,460	0,029	0,104	0,098	0,006	9,426	94,06
	P5C		10,871	3,326	10,507	3,464	3,348	2,461	4,270	3,877	0,364	0,028	0,101	0,094	0,007	9,192	92,75
	P5D		12,975	3,979	12,529	3,560	3,437	2,453	5,108	4,623	0,446	0,039	0,105	0,096	0,008	9,487	92,04
HE2/48-51	P6A	48 à 51	8,369	2,572	8,055	3,898	3,752	2,440	3,302	2,972	0,314	0,015	0,111	0,106	0,005	9,975	95,34
	P6B		8,244	2,527	7,934	3,907	3,760	2,446	3,244	2,928	0,310	0,006	0,108	0,106	0,002	9,748	98,03
	P6C		15,753	4,820	15,204	3,611	3,485	2,457	6,187	5,610	0,549	0,028	0,103	0,098	0,005	9,327	95,13
	P6D		7,218	2,210	6,950	3,856	3,713	2,450	2,837	2,565	0,268	0,004	0,106	0,105	0,002	9,602	98,39
HE2/61-64	P7A	61 à 64	12,149	3,723	11,692	3,909	3,762	2,446	4,779	4,314	0,457	0,008	0,108	0,106	0,002	9,726	98,32
	P7B		15,315	4,685	14,740	3,901	3,754	2,451	6,014	5,439	0,575	0,000	0,106	0,106	0,000	9,561	100,00
	P7C		10,281	3,145	9,899	3,859	3,716	2,452	4,037	3,653	0,382	0,002	0,105	0,105	0,001	9,523	99,36
	P7D		11,390	3,480	10,966	3,866	3,723	2,455	4,467	4,046	0,424	-0,003	0,104	0,105	-0,001	9,419	100,77
HE2/86-89	P8A	6 à 89	24,005	7,343	23,109	3,877	3,733	2,452	9,426	8,527	0,896	0,003	0,105	0,105	0,000	9,536	99,68
	P8B		9,180	2,815	8,828	3,987	3,834	2,443	3,614	3,258	0,352	0,004	0,109	0,108	0,001	9,853	98,87
	P8C		18,675	5,706	17,988	3,819	3,679	2,456	7,325	6,638	0,687	0,000	0,104	0,104	0,000	9,381	99,98
	P8D		15,261	4,672	14,696	3,845	3,702	2,450	5,997	5,423	0,565	0,010	0,106	0,104	0,002	9,580	98,34
HE2/95-98	P9A	95 à 98	14,110	4,339	13,555	4,094	3,933	2,434	5,570	5,002	0,555	0,013	0,114	0,111	0,003	10,200	97,69
	P9B		19,740	5,940	19,207	2,775	2,700	2,519	7,625	7,087	0,533	0,005	0,076	0,075	0,001	7,052	99,13
	P9C		13,546	4,159	13,024	4,008	3,854	2,439	5,339	4,806	0,522	0,011	0,111	0,109	0,002	9,983	97,94
	P9D		12,974	3,980	12,483	3,933	3,784	2,443	5,109	4,606	0,491	0,012	0,109	0,107	0,003	9,842	97,65

A.2.5 Mesures pétrophysiques des échantillons provenant du forage HE2

Echantillon		Distance à la galerie (cm)	m_h (g)	m_k (g)	m_s (g)	W_s (%)	W_h (%)	ρ_s (g,cm ⁻³)	V_{Ap} (cm ³)	V_s (cm ³)	V_w (cm ³)	V_a (cm ³)	e	θ	a	n_t (%)	S_w (%)
HE2/120-123	P10A	120 à 123	10,217	3,124	9,843	3,800	3,661	2,454	4,010	3,632	0,374	0,004	0,104	0,103	0,001	9,430	98,898
	P10B		9,558	2,930	9,203	3,857	3,714	2,447	3,761	3,396	0,355	0,010	0,108	0,105	0,003	9,712	97,183
	P10C		9,673	2,971	9,309	3,910	3,763	2,441	3,814	3,435	0,364	0,015	0,110	0,106	0,004	9,932	96,091
	P10D		6,670	2,045	6,425	3,813	3,673	2,447	2,625	2,371	0,245	0,009	0,107	0,103	0,004	9,687	96,338
HE2/138-141	P11A	138 à 141	11,838	3,626	11,413	3,724	3,590	2,452	4,655	4,211	0,425	0,018	0,105	0,101	0,004	9,523	95,88
	P11B		7,238	2,211	6,980	3,696	3,565	2,459	2,838	2,576	0,258	0,005	0,102	0,100	0,002	9,252	98,25
	P11D		21,085	6,446	20,356	3,581	3,457	2,460	8,275	7,511	0,729	0,034	0,102	0,097	0,005	9,224	95,51
HE2/160-163	P12A	160 à 163	25,342	7,756	24,397	3,873	3,729	2,450	9,956	9,003	0,945	0,009	0,106	0,105	0,001	9,580	99,08
	P12D		11,663	3,570	11,240	3,763	3,627	2,453	4,583	4,148	0,423	0,012	0,105	0,102	0,003	9,496	97,20
HE2/177-180	P13A	177 à 180	14,721	4,509	14,178	3,830	3,689	2,449	5,788	5,232	0,543	0,013	0,106	0,104	0,003	9,614	97,58
	P13B		10,456	3,202	10,080	3,730	3,596	2,452	4,110	3,720	0,376	0,015	0,105	0,101	0,004	9,509	96,20
	P13C		13,814	4,232	13,295	3,904	3,757	2,447	5,433	4,906	0,519	0,008	0,107	0,106	0,002	9,695	98,54
	P13D		16,285	4,980	15,683	3,839	3,697	2,453	6,393	5,787	0,602	0,004	0,105	0,104	0,001	9,475	99,39
HE2/197-200	P14A	197 à 200	7,695	2,357	7,410	3,846	3,704	2,449	3,026	2,734	0,285	0,006	0,107	0,104	0,002	9,629	97,818
	P14B		20,262	6,209	19,494	3,940	3,790	2,446	7,970	7,193	0,768	0,009	0,108	0,107	0,001	9,750	98,827
	P14C		16,437	5,038	15,835	3,802	3,662	2,448	6,467	5,843	0,602	0,022	0,107	0,103	0,004	9,650	96,460
	P14D		7,547	2,315	7,272	3,782	3,644	2,447	2,972	2,683	0,275	0,013	0,107	0,102	0,005	9,703	95,366

m_h : masse de l'échantillon humide ; m_k : masse de kérosène déplacée ; m_s : masse de l'échantillon séché à 105°C ; W_s : teneur en eau pondérale (% masse sèche) ; W_h : teneur en eau pondérale (% masse humide) ; ρ_s : masse volumique sèche ; V_{Ap} : volume apparent ; V_s : volume du solide anhydre ; V_w : volume d'eau ; V_a : volume d'air ; e : indice de vides ; θ : teneur en eau volumique (indice d'eau) ; a : indice d'air ; n_t : porosité totale ; S_w : taux de saturation (c.f. paragraphe 2.2.2.A)

A.2.6 Décomposition de spectres de diffraction (DECOMPXR)

En générale, la fraction argileuse des matériaux naturels est constituée par un mélange de diverses espèces minérales. De ce fait, les diagrammes de diffraction de rayons X sont assez complexes et montrent une superposition de pics qui rend difficile l'individualisation des minéraux d'argile, même après avoir effectué les test de comportement (gonflement et chauffage). Cependant, grâce à l'utilisation d'un logiciel de décomposition de spectres, DECOMPXR, développé par Lanson (1990 et 1992), il est possible d'aboutir à l'identification et discrimination de chaque phase minéralogique présente dans un échantillon.

Le logiciel DECOMPXR est un modèle mathématique basé sur deux fonctions symétriques, Lorentzienne et Gaussienne qui permettent de trouver le maximum de précision en utilisant tout simplement trois paramètres d'ajustement : i) intensité de pics, ii) position ($^{\circ}2\theta$) de pics, iii) largeur de pics à mi-hauteur (Lanson & Besson, 1992). La décomposition de spectres par cette méthode s'effectue suivant une série d'étapes : 1) Lissage de spectres de diffraction bruts afin de minimiser l'effet d'erreurs de calcul ; 2) Soustraction du bruit de fond des spectres lissés pour éliminer la contribution du facteur de polarisation de Lorentz ; 3) Détermination de la forme de chaque pic élémentaire par la méthode de moindres carrés ou la méthode du simplexe non linéaire (Lanson & Besson, 1992 ; Lanson & Velde, 1992). Les algorithmes de calcul sont détaillés dans Lanson (1990), les limitations et la performance de ce logiciel sont détaillés dans Lanson (1990), Lanson et Champion (1991) et Lanson & Besson (1992).

Nous avons décomposé les spectres, obtenus à partir des dépôts orientés séchés à l'air et saturés à l'éthylène glycol, entre $4^{\circ}2\theta$ et $16^{\circ}2\theta$ en opérant avec 6 pics afin de bien définir les phases illitiques, les interstratifiés et la chlorite. Dans tous les échantillons séchés à l'air on distingue les pics suivants (Lanson & Besson, 1992 ; Lanson & Velde, 1992) : un pic situé entre 9,97 Å et 10,01 Å attribué à une illite authigène bien cristallisée ; un pic situé entre 10,12 Å et 10,36 Å correspondant à une illite moins bien cristallisée ; un pic entre 10,5 Å et 12 Å attribué à un interstratifié ordonné illite-smectite riche en illite (> 70 %) ; deux pics correspondants à la chlorite situés entre 14 Å et 14,6 Å et le pic de kaolinite placé aux alentours de 7,16 Å.

Avec l'analyse de décomposition de spectres on peut identifier chaque espèce minérale mais il n'est pas possible de faire une détermination quantitative, car l'intensité de pics de diffraction ne dépend pas uniquement de la quantité de minéral présente. Elle dépend aussi d'autres facteurs tels que la taille et orientation des particules, le degré de cristallinité, la constitution chimique et la présence d'éléments amorphes (Robert, 1975). Cependant, comme

c'est le cas dans notre étude, il a été possible de faire une estimation semi-quantitative des minéraux et d'étudier leurs variations relatives des teneurs en comparant les surfaces respectives des pics de réflexion.

A.2.7 Phénomènes étudiés par analyse thermique différentiel et thermopondérale associés aux effets observés, sur l'échantillon, lors du cycle d'échauffement (modifié de Mackenzie, 1970).

Phénomène	Variation de poids		Effet thermique	
	Perte	Gain	Endothermique	Exothermique
Adsorption et absorption		X		X
Désorption	X		X	
Déshydratation	X		X	
Déshydroxylation	X		X	
Transition cristalline			X	X
Fusion			X	
Vaporisation	X		X	
Sublimation	X		X	
Décomposition (avant fusion)	X		X	X
Oxydation		X		X
Combustion	X		X	
Réaction en phase solide			X	X
Réaction solide-gaz		X	X	X
Recristallisation				X

ANNEXE 3

A.3.1 Distillation sous vide à différents paliers de température

Cette méthode d'extraction d'eau a été, récemment, développée dans le Laboratoire UMR IDES de l'Université Paris XI (Buitier, 2002 ; Altinier, 2004) et elle a servi de base pour la mise en œuvre de la distillation sous vide à 150°C. Pour le moment, elle ne permet de mesurer que les teneurs en deutérium ; la mesure des teneurs en oxygène-18 nécessite d'un développement spécifique, à effectuer prochainement. Les échantillons analysés dans le cadre de ce travail proviennent des carottes HE1 et HE2 (cf. chapitre 2).

La distillation sous vide à différents paliers de température permet d'accéder à l'eau porale en utilisant des très petites quantités de roche (100-300 mg) et ce, en l'absence totale de contact avec l'atmosphère tout au long de la procédure, depuis le conditionnement des échantillons sous argon jusqu'au passage au spectromètre de masse. Cette procédure d'extraction donnerait accès aux différents types d'eau dans la roche : a) l'eau interstitielle constituée, par de l'eau libre, l'eau adsorbée à la surface de minéraux et l'eau adsorbée entre les feuillets des smectites (Horseman et al., 1996) ; b) l'eau structurale des minéraux hydratés.

Les échantillons de roche (100-300mg) sont obtenus du cœur de la carotte par fragmentation au marteau. Chaque fragment de roche est rapidement pesé et placé dans un tube en verre. Cet ensemble est raccordé à une ligne de préparation où l'on fait couler un léger filet d'argon. Celui ci plus lourd que l'air va le remplacer dans le tube et dans les pores de la roche. Puis, après quelques minutes, le tube est scellé et introduit, au même temps qu'une bille métallique, dans une cellule en acier qui est raccordée à la ligne d'extraction, elle aussi en acier (figure A.3.1).

On effectue à l'intérieur de la cellule un vide de l'ordre de 10^{-6} mBar. Ensuite, la cellule est hermétiquement fermée est placée dans un broyeur afin de broyer très finement le tube scellé et le fragment de roche. La cellule est, enfin, reconnectée à la ligne et toutes les deux sont entourées d'une résistante électrique afin de maintenir la température constante à chaque palier. L'extraction de l'eau porale se fait par une succession de paliers de températures croissantes (environ 15 minutes à chaque palier) et à un niveaux de vide constante, de l'ordre de 10^{-6} mBar. La vapeur d'eau, ainsi, extraite est récupérée par condensation dans un piège cryogénique d'azote liquide (-180°C). On récupère, à chaque palier de température, environ 5µl de vapeur, après avoir éliminé les gaz incondensables (incluant l'argon) par piégeage de la vapeur à l'azote liquide et ensuite à la carboglace.

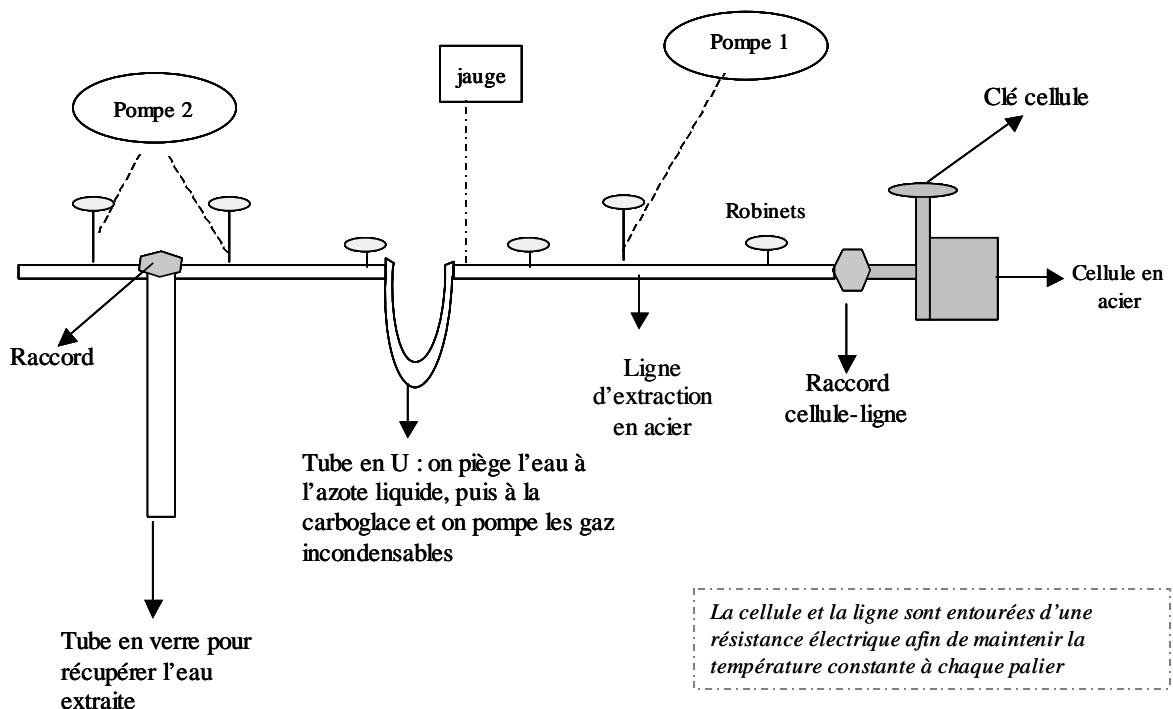


Figure A.3.1 : schéma de la ligne d'extraction par distillation sous vide à différents paliers de température et par distillation sous vide à 150°C.

La figure A.3.2 montre un exemple des courbes obtenues à partir des analyses effectuées sur des échantillons provenant de la carotte HE1. Les courbes représentent la quantité d'eau extraite, exprimée en gramme d'eau par gramme de roche sèche, en fonction de la température. La teneur en eau estimée à chaque palier de température augmente à mesure que l'on s'éloigne de la paroi de la galerie (carotte HE1/166-176), en accord aux résultats obtenus lors des mesures pétrophysiques (cf. chapitre 2).

Les pertes d'eau estimées à chaque palier de température s'accordent assez bien avec les courbes thermogravimétriques obtenues sur les échantillons HE1 et HE2 (cf. paragraphe 2.3.4). La première perte d'eau importante se produit entre 20°C et 150°C. Cette eau correspondrait à de l'eau libre et une grande partie de l'eau adsorbée à la surface du solide. Les teneurs en deutérium varient, selon les échantillons, de -35‰ à -21‰ ± 2‰ vs. V-SMOW (entre 50°C et 100°C) et de -29‰ à -9‰ ± 2‰ vs. V-SMOW (entre 100°C et 150°C). On s'est demandé si la différence de valeurs, observée entre ces deux paliers de température, était due aux différents types d'eau extraite, qui auraient des compositions isotopiques

différentes, ou à un fractionnement isotopique lors de l'extraction, hypothèse considérée pour le développement de la distillation sous vide à 150°C (cf. paragraphe A.3.2). Postérieurement, on a pu constater que l'hypothèse du fractionnement répondait mieux à la question (cf. paragraphes 3.3.2 et 3.4).

Ensuite, entre 150°C et 400°C la quantité de vapeur extraite est très faible et très riche en deutérium ($\delta^2\text{H}$: +54‰ à +700‰ \pm 2‰ vs. V-SMOW). Il s'agirait des composants organiques en décomposition et de la fraction d'eau très fortement adsorbée, laquelle dépend des propriétés et de la nature des constituants du matériau (minéralogie et granulométrie). Finalement entre 400° et 650°C on effectue une extraction importante de vapeur avec une énorme variabilité des teneurs en deutérium : de +65‰ à +1700 \pm 2‰ vs. V-SMOW (entre 400°C et 500°C) et de -3‰ à +740‰ \pm 2‰ vs. V-SMOW (entre 500°C et 650°C).

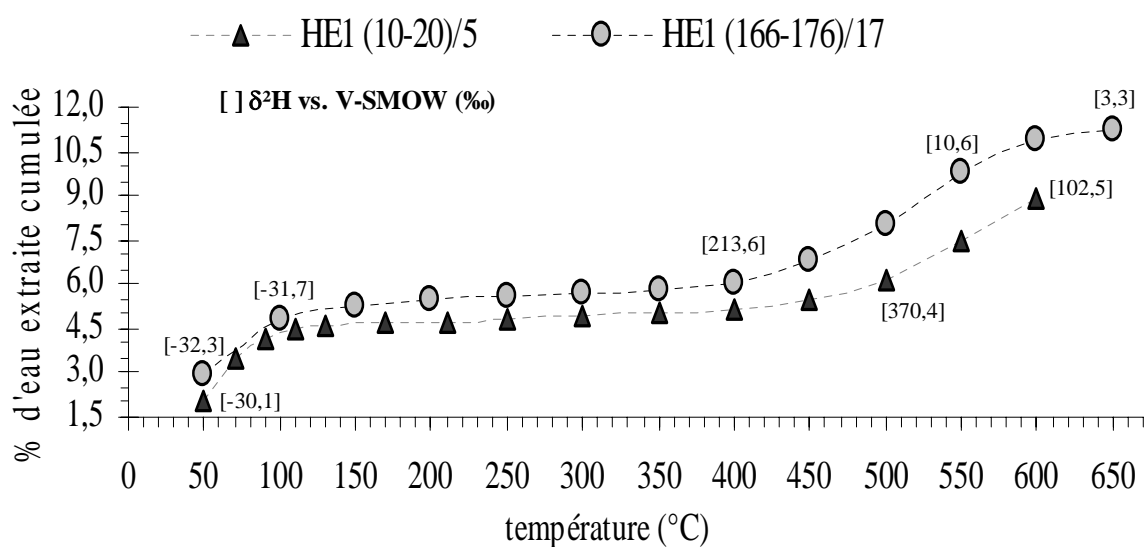


Figure A.3.2 : Exemple de la variation de la quantité d'eau extraite (gramme d'eau par gramme de roche sèche) en fonction de la température. Courbes obtenues sur deux échantillons provenant du forage HE1.

A.3.2 Distillation sous vide à 150°C

D'après les résultats obtenus par distillation sous vide à différents paliers de température ainsi que des études pétrophysiques, minéralogiques et par analyses thermiques, on a décidé d'adapter la méthode précédemment décrite afin de pouvoir mesurer aussi les teneurs en oxygène-18. Sur la base des teneurs en eau obtenus par étuvage à 105°C et 150°C, on a considéré que l'extraction à 150°C devrait permettre d'accéder à la totalité de l'eau porale (cf. paragraphe 3.3.1).

La ligne et la cellule utilisées pour l'extraction sont illustrées dans la figure A.3.1. La procédure a été adaptée afin d'extraire au moins 2 ml d'eau. L'échantillon de roche (80 à 100 g), broyée au marteau, est placée dans la cellule en acier laquelle est très rapidement fermée et connectée à la ligne. L'ensemble est entouré d'une résistance électrique afin de maintenir la température constante à 150°C. Après 20 heures de chauffage, on commence l'extraction de l'eau porale sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mBar. La vapeur extraite est d'abord piégée à l'azote liquide dans le tube en « U », où l'on procède à l'élimination des gaz incondensables, et ensuite récupérée dans un tube en verre par condensation dans un piège cryogénique (azote liquide) (figure A.3.1).

A.3.3 Mesures effectués par distillation sous vide à 50°C

DSV 50°C	Echantillon								
	DF1/55		DF1/75		GEM270/				
	A	B	A	B	277	450	490	518	550
m_{Ei} (g)	118,8	198,1	178,2	181,2	231,7	197,3	236,4	185,8	201,5
m _{t1} (g)	90,1	101,5	108,5	112,2	100,3	99,9	100,4	97,3	109,1
m _{A1} (g)	120,8	119,4	121,7	123,6	115,4	123,9	119,6	119,9	115,3
m _{A2} (g)	232,6	317,5	299,9	304,8	347,1	321,2	356,0	305,7	316,8
m _{A3} (g)	229,0	311,3	294,0	298,8	339,2	314,4	346,8	299,0	309,5
m_{Ef} (g)	108,2	191,1	172,3	175,2	223,8	190,5	227,2	179,1	194,2
m _{t2} (g)	93,8	107,7	114,3	118,3	108,2	106,9	109,6	104,1	116,5
m_{eau} (g)	3,7	6,2	5,8	6,1	7,9	7,0	9,2	6,8	7,4
m _{A120°C} (g)	228,8	310,8	293,7	298,4	338,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
m_{E120°C} (g)	108,0	191,4	172,0	174,8	223,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
m _{A105°C} (g)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	346,3	298,4	309,1
m_{E105°C} (g)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	226,7	178,5	193,8
m _{A150°C} (g)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	346,0	n.d.	308,9
m_{E150°C} (g)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	226,4	n.d.	193,6
W₁ (%masse humide)	3,22	3,13	3,31	3,31	3,41	3,45	3,89	3,61	3,62
W_{120°C} (%masse humide)	3,40	3,38	3,48	3,53	3,71	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
W_{105°C} (%masse humide)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,10	3,93	3,82
W_{150°C} (%masse humide)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,23	n.d.	3,92
R _{120°C} (%)	94,74	92,54	95,16	93,75	91,86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
R _{105°C} (%)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	94,85	91,78	94,81
R _{150°C} (%)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	94,85	n.d.	94,81
δ²H vs V-SMOW (‰)	-58,0	-58,6	-60,6	-9,3	-55,8	-57,9	-62,1	-63,6	-63,5
δ¹⁸O vs V-SMOW (‰)	-10,1	-9,5	-56,8	-9,8	-10,6	-8,1	-9,7	-10,9	-9,7

m_{Ei} : masse de l'échantillon initiale (avant extraction) ; m_{Ef} : masse de l'échantillon après extraction ; m_{E120°C} : masse de l'échantillon après étuvage à 105, 120 ou 150°C ; m_{t1} : masse du tube servant à récupérer l'eau extraite ; m_{t2} : m_{t1} + masse d'eau extraite ; m_{A1} : masse de l'ampoule servant à contenir l'échantillon ; m_{A2} : m_{A1} + m_{Ei} ; m_{A3} : m_{A1} + m_{Ef} ; m_{A120°C} : m_{A1} + m_{E120°C} ; m_{eau} : masse d'eau extraite ; W₁ : teneur en eau pondérale après extraction ; W_{120°C} : teneur en eau pondérale après étuvage à 120, 105 ou 150°C ; R_{120°C} : rendement de l'extraction : (W₁/W_{120°C}) x 100 ; n.d. : non déterminé

A.3.4 Mesures effectués par distillation sous vide à 105°C sur l'échantillon GEM270/277

Distillation sous vide à 105°C (GEM270/277)	
Temps d'extraction	19 heures
Masse de la cellule vide	1606,4 g
Masse d'échantillon avant extraction (m _{Ei})	88,1 g
Masse de la cellule avec l'échantillon avant extraction	1694,5 g
Masse de la cellule avec l'échantillon après extraction	1691,2 g
Masse d'échantillon après extraction (m _{Ef})	84,8 g
Masse du tube servant à récupérer l'eau extraite	18,3577 g
Masse d'eau extraite sans considérer l'eau qui reste dans le tube	2,9788 g
Masse d'eau extraite qui reste dans le tube	0,0801 g
Masse d'eau extraite totale	3,0589 g
Teneur en eau : 100 x (m _{Ei} - m _{Ef}) / m _{Ei}	3,75 %
δ ² H vs V-SMOW	-49,8 ‰
δ ¹⁸ O vs V-SMOW	-8,7 ‰

A.3.5 Mesures effectués par distillation sous vide à 150°C

DSV 150°C	Echantillon			
	GEM270/277	GEM270/490	GEM270/518	GEM270/550
Temps d'extraction (heures)	20	20	20	20
m _c (g)	1606,1	1608,0	1608,1	1608,0
m_{Ei} (g)	95,6	80,0	82,0	87,1
m _c + m _{Ei} (g)	1701,6	1687,9	1690,1	1695,1
m _c + m _{Ef} (g)	1697,9	1684,8	1686,5	1691,6
m_{Ef} (g)	91,8	76,8	78,4	83,6
m _{t1} (g)	18,3577	18,3593	18,3593	18,3593
m _{t2} (g)	18,4419	18,4147	18,4392	18,4188
m_{eau T} (g)	3,6072	2,4449	2,2279	3,1106
m_{eau R} (g)	3,5230	2,3895	2,1480	3,0511
m _{eau t2} (g)	0,0842	0,0554	0,0799	0,0595
m _F (g)	25,4550	26,0059	25,8233	26,0833
m _F + m _{eau R} (g)	28,9725	28,3939	28,4743	29,1330
W (% masse humide)	3,87	4,00	4,39	4,02
δ ² H vs V-SMOW (‰)	-49,0	-51,7	-51,2	-53,5
δ ¹⁸ O vs V-SMOW (‰)	-7,5	-8,5	-7,3	-7,6

m_c :

masse de la cellule en acier ; m_{Ei} : masse d'échantillon initiale, avant extraction ; m_{Ef} : masse d'échantillon finale, après extraction ; m_{eau T} : masse totale d'eau extraite ; m_{eau R} : masse d'eau récupérée pour effectuer les analyses isotopiques ; m_{eau t2} : masse d'eau restant dans le tube en verre ; m_{t1} : masse du tube en verre servant à récupérer la totalité de l'eau extraite ; m_{t2} : m_{t1} + m_{eau t2} ; m_F : masse du flacon contenant l'eau récupérée ; W : teneur en eau pondérale

A.3.6 Mesures effectués par échange diffusif en phase vapeur

Echantillon	DF1/95 A	DF1/95 B	DF2/174 A	DF2/174 B	GEM270/ 277	GEM270/ 400	GEM270/ 490	GEM270/ 518
Masse porte échantillon (g)	10,5008	10,6089	9,6497	11,5546	11,5495	12,3216	11,5686	12,3679
Masse container (g)	431,47	432,26	432,27	430,82	432,36	433,08	430,86	430,52
Masse coupelle eau de test 1 (g)	3,0270	3,2414	3,0192	3,0178	3,3976	3,4816	2,9880	6,4189
Masse eau de test 1 initiale (g)	4,0550	4,0458	4,0356	4,0328	4,0410	4,0398	4,0465	4,0463
Masse de roche initiale (g)¹	69,98	63,57	71,72	68,68	82,75	81,44	67,50	82,75
Masse totale initiale (g)	519,03	513,69	520,69	518,10	533,98	534,25	516,90	518,28
Masse totale après test 1 (g)	518,92	512,60	520,61	518,05	534,25	534,85	517,19	518,73
Masse flacon ambré test 1 (g)	21,8053	25,3011	21,9723	21,9691	43,8682	44,1635	44,5511	25,4313
Masse eau de test 1 récupérée (g)	3,55	3,69	3,60	3,65	3,65	3,60	3,70	3,70
Masse de roche après test 1 (g)	70,48	63,93	72,16	69,06	83,14	81,88	67,85	83,10
Masse coupelle eau de test 2 (g)	22,06	3,30	2,95	2,95	3,00	3,30	3,45	3,20
Masse eau de test 2 initiale (g)	4,10	4,05	4,05	4,65	4,15	4,15	4,05	5,05
Masse totale après test 2 (g)	522,88	513,02	520,88	518,96	534,34	535,09	517,89	516,84
Masse flacon ambré test 2 (g)	22,06	25,57	21,79	25,40	43,82	44,28	44,73	44,66
Masse eau de test 2 récupérée (g)	3,8656	3,8971	3,9611	4,5027	3,7686	3,84	3,84	4,83
Masse de roche après test 2 (g)	70,72	64,08	72,24	69,21	83,52	82,19	68,06	83,31

Echantillon		DF1/95 A	DF1/95 B	DF2/174 A	DF2/174 B	GEM270/ 277	GEM270/ 400	GEM270/ 490	GEM270/ 518
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 initiale		-48,65	-48,65	-48,65	-48,65	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 initiale		-6,71	-6,71	-6,71	-6,71	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 initiale		-100,30	-100,30	-100,30	-100,30	-95,45	-95,45	-95,45	-95,45
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 initiale		-39,19	-39,19	-39,19	-39,19	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 récupérée		-46,92	-44,72	-46,42	-45,82	-45,00	-44,09	-42,91	-44,09
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 récupérée		-6,23	-6,70	-6,09	-5,97	-6,04	-6,56	-6,30	-6,56
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 récupérée		-76,22	-80,99	-77,52	-81,22	-68,06	-71,51	-75,27	-74,83
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 récupérée		-24,17	-25,66	-25,69	-27,38	-20,79	-21,54	-23,64	-24,35
*Hypothèse 1	Masse eau porale- ^2H (g)	3,71	2,43	3,24	4,26	6,09	4,59	3,03	6,72
	Masse eau porale- ^{18}O (g)	3,59	2,90	2,90	3,47	4,54	4,11	2,88	4,62
	Teneur en eau ^2H (% masse humide)	5,30	3,82	4,51	6,21	7,36	5,64	4,48	8,12
	Teneur en eau ^{18}O (% masse humide)	5,13	4,55	4,04	5,06	5,49	5,05	4,27	5,59
	$\delta^2\text{H}$ vs V- SMOW (‰)-eau porale	-44,81	-37,33	-43,37	-40,56	-42,34	-39,43	-34,49	-38,02
	$\delta^{18}\text{O}$ vs V- SMOW (‰)-eau porale	-5,67	-6,70	-5,19	-4,64	-5,38	-6,42	-5,73	-6,35

	Echantillon	DF1/95 A	DF1/95 B	DF2/174 A	DF2/174 B	GEM270/ 277	GEM270/ 400	GEM270/ 490	GEM270/ 518
**Hypothèse 2	Teneur en eau ² H après test 1 (% masse humide)	4,78	3,37	4,11	3,63	5,93	4,43	3,72	4,08
	Teneur en eau ¹⁸ O après test 1 (% masse humide)	4,87	4,52	3,87	3,71	5,04	4,78	4,14	3,87
	Teneur en eau ² H après test 2 (% masse humide)	5,10	3,60	4,23	3,83	6,36	4,78	4,02	4,33
	Teneur en eau ¹⁸ O après test 2 (% masse humide)	5,18	4,75	3,98	3,92	5,47	5,14	4,44	4,12
	Teneur en eau ²H initiale (% masse humide)	4,09	2,83	3,53	3,09	5,49	3,91	3,23	3,68
	Teneur en eau ¹⁸O initiale (% masse humide)	4,18	3,99	3,28	3,18	4,59	4,27	3,65	3,47
	δ²H vs V- SMOW (‰)-eau porale	-44,46	-35,88	-42,86	-40,44	-42,18	-38,92	-33,16	-38,67
	δ¹⁸O vs V- SMOW (‰)-eau porale	-5,58	-6,70	-5,03	-4,62	-5,34	-6,40	-5,65	-6,37

Effet de salinité pour ²H = 0,716810922 ‰

Effet de salinité pour ¹⁸O : -0,0048 ‰

*Hypothèse 1 : indique l'expérience sans considérer l'absorption d'eau par la roche

**Hypothèse 2 prend en compte absorption d'eau

ANNEXE 4

A.4.1 Mesures effectués par distillation sous vide à 50°C (profil GEM270)

Distance à la fracture (cm)	GEM270											
	-257 à -253	-281 à -284,5	-209 à -202,5	-124 à -120	-106 à -101,5	-82 à -78	-56 à -52	-32 à -28	-10 à -6	11 à 15	37 à 41	70 à 74
m_{Ei} (g)	218,8	212,2	231,7	176,2	198,4	184,5	174,2	197,3	182,6	236,4	185,8	201,5
m _{t1} (g)	107,4	109,3	100,3	104,5	103,4	107,7	99,9	99,9	113,1	100,4	97,3	109,1
m _{A1} (g)	115,2	117,0	115,4	122,7	117,0	123,9	120,8	123,9	113,8	119,6	119,9	115,3
m _{A2} (g)	334,0	329,2	347,1	298,9	315,4	308,4	295,0	321,2	296,4	356,0	305,7	316,8
m _{A3} (g)	326,3	322,3	339,2	292,7	308,6	301,9	288,8	314,4	290,8	346,8	299,0	309,5
m_{Ef} (g)	211,1	205,3	223,8	170,0	191,6	178,0	168,0	190,5	177,0	227,2	179,1	194,2
m _{t2} (g)	115,1	116,2	108,2	110,8	110,3	113,9	106,3	106,9	113,1	109,6	104,1	116,5
m_{eau} (g)	7,7	6,9	7,9	6,3	6,9	6,2	6,4	7,0	5,4	9,2	6,8	7,4
m _{A105°C} (g)	325,8	n.d.	n.d.	292,2	307,9	n.d.	288,4	n.d.	289,9	346,3	298,4	309,1
m_{E105°C} (g)	210,6	n.d.	n.d.	169,5	190,9	n.d.	167,6	n.d.	176,1	226,7	178,5	193,8
m _{A150°C} (g)	325,6	n.d.	n.d.	n.d.	307,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	346,0	n.d.	308,9
m_{E150°C} (g)	210,4	n.d.	n.d.	n.d.	190,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	226,4	n.d.	193,6
W₁ (%masse humide)	3,52	3,25	3,41	3,52	3,43	3,52	3,56	3,45	3,07	3,89	3,61	3,62
W_{105°C} (%masse humide)	3,75	n.d.	n.d.	3,80	3,78	n.d.	3,79	n.d.	3,56	4,10	3,93	3,82
W_{150°C} (%masse humide)	3,84	n.d.	n.d.	n.d.	3,88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,23	n.d.	3,92
R _{105°C} (%)	93,90	n.d.	n.d.	92,54	90,67	n.d.	93,94	n.d.	86,15	94,85	91,78	94,81
R _{150°C} (%)	91,67	n.d.	n.d.	n.d.	88,31	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	94,85	n.d.	94,81
δ²H vs V-SMOW (‰)	-65,9	n.d.	-55,8	-63,2	-66,0	-61,8	-55,3	-57,9	-53,4	-62,1	-63,6	-63,5
δ¹⁸O vs V-SMOW (‰)	-10,0	n.d.	-10,6	-10,9	-10,0	-10,1	-8,7	-8,1	-7,2	-9,7	-10,9	-9,7

m_{Ei} : masse de l'échantillon initiale (avant extraction) ; m_{Ef} : masse de l'échantillon après extraction ; m_{E105°C} : masse de l'échantillon après étuvage à 105 ou 150°C ; m_{t1} : masse du tube servant à récupérer l'eau extraite ; m_{t2} : m_{t1} + masse d'eau extraite ; m_{A1} : masse de l'ampoule servant à contenir l'échantillon ; m_{A2} : m_{A1} + m_{Ei} ; m_{A3} : m_{A1} + m_{Ef} ; m_{A105°C} : m_{A1} + m_{E105°C} ; m_{eau} : masse d'eau extraite ; W₁ : teneur en eau pondérale après extraction ; W_{105°C} : teneur en eau pondérale après étuvage à 105 ou 150°C ; R_{105°C} : rendement de l'extraction : (W₁/ W_{105°C}) x 100 ; n.d. : non déterminé

A.4.2 Mesures effectués par distillation sous vide à 105°C sur l'échantillon GEM270/277 (c.f. annexe 3, § A.3.2)

A.4.3 Mesures effectués par distillation sous vide à 150°C (profil GEM270)

Distance à la fracture (cm)	GEM270										
	-250 à -247	-200,5 à -196,5	-117 à -114	-99,5 à -96,5	-75 à -69	-49 à -46	-25 à -22	-13 à -10	18 à 21	48 à 51	77 à 80
Temps d'extraction (heures)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
m _c (g)	1608,9	1606,1	1608,0	1606,6	1605,8	1607,9	1608,0	1608,1	1608,0	1608,1	1608,0
m _{Ei} (g)	103,3	95,6	84,1	86,6	95,8	85,2	85,3	78,5	80,0	82,0	87,1
m _c + m _{Ei} (g)	1712,1	1701,6	1692,1	1692,7	1701,6	1693,1	1693,3	1686,6	1687,9	1690,1	1695,1
m _c + m _{Ef} (g)	1709,7	1697,9	1690,2	1690,4	1698,1	1689,6	1689,7	1683,7	1684,8	1686,5	1691,6
m _{Ef} (g)	100,8	91,8	82,2	84,4	92,3	81,7	81,7	75,6	76,8	78,4	83,6
m _{t1} (g)	18,3578	18,3577	21,2626	18,3593	18,3593	21,2626	21,2626	n.d.	18,3593	18,3593	18,3593
m _{t2} (g)	18,4202	18,4419	21,2840	18,4191	18,4079	21,2876	21,3154	n.d.	18,4147	18,4392	18,4188
m _{eau T} (g)	2,1202	3,6072	1,4274	2,1197	3,2178	3,2699	3,2232	n.d.	2,4449	2,2279	3,1106
m _{eau R} (g)	2,0578	3,5230	1,4060	2,0599	3,1692	3,2449	3,1704	2,2220	2,3895	2,1480	3,0511
m _{eau t2} (g)	0,0624	0,0842	0,0214	0,0598	0,0486	0,0250	0,0528	n.d.	0,0554	0,0799	0,0595
m _F (g)	25,9122	25,4550	25,2070	25,8797	25,9303	25,3480	26,2934	26,1788	26,0059	25,8233	26,0833
m _F + m _{eau R} (g)	27,9692	28,9725	26,613	n.d.	29,0987	28,5929	29,4638	28,4000	28,3939	28,4743	29,1330
W (% masse humide)	2,42	3,87	2,26	2,54	3,65	4,11	4,22	3,69	4,00	4,39	4,02
δ ² H vs V-SMOW (‰)	-71,9	-49,0	n.d.	-60,0	-58,5	n.d.	-53,4	n.d.	-51,7	-51,2	-53,5
δ ¹⁸ O vs V-SMOW (‰)	-11,2	-7,5	n.d.	-9,7	-7,7	n.d.	-8,5	n.d.	-8,5	-7,3	-7,6

m_c : masse de la cellule en acier ; m_{Ei} : masse d'échantillon initiale, avant extraction ; m_{Ef} : masse d'échantillon finale (après extraction) ; m_{eau T} : masse totale d'eau extraite ; m_{eau R} : masse d'eau récupérée pour effectuer les analyses isotopiques ; m_{eau t2} : masse d'eau restant dans le tube en verre ; m_{t1} : masse du tube en verre servant à récupérer la totalité de l'eau extraite ; m_{t2} : m_{t1} + m_{eau t2} ; m_F : masse du flacon contenant l'eau récupérée ; W : teneur en eau pondérale ; n.d. : no déterminé

A.4.4 Mesures effectués par échange diffusif en phase vapeur (profil GEM270)

Distance à la fracture (cm)	GEM270									
	-314 à -311	-253 à -250	-202,5 à -200,5	-120 à -117	-101,5 à -99,5	-78 à -75	-52 à -59	-28 à -25	15 à 18	41 à 44
Masse porte échantillon (g)	11,58	10,50	11,55	12,38	9,65	12,32	11,56	12,29	11,57	12,37
Masse container (g)	458,66	432,26	432,36	431,44	431,24	433,08	431,47	434,28	430,86	430,52
Masse coupelle eau de test 1 (g) ¹	6,52	2,86	3,40	3,24	3,44	3,48	3,15	3,30	2,99	6,42
Masse eau de test 1 initiale (g)	4,04	4,05	4,04	4,05	4,05	4,04	4,04	4,05	4,05	4,05
Masse de roche initiale (g)	60,35	70,29	82,75	73,17	72,47	81,44	67,26	65,18	67,50	82,75
Masse totale initiale (g)	541,15	519,88	533,98	524,19	520,81	534,25	517,39	519,06	516,90	518,28
Masse totale après test 1 (g)	551,00	520,55	534,25	524,71	521,09	534,85	517,62	519,33	517,19	518,73
Masse flacon ambré test 1 (g)	21,59	44,02	43,87	44,39	44,25	44,16	44,25	44,08	44,55	25,43
Masse eau de test 1 récupérée (g)	3,60	3,65	3,65	3,50	3,65	3,60	3,60	3,65	3,70	3,70
Masse de roche après test 1 (g)	60,79	70,69	83,14	73,72	72,87	81,88	67,70	65,58	67,85	83,10
Masse coupelle eau de test 2 (g)	2,90	3,15	3,00	2,90	2,85	3,30	3,15	6,50	3,45	3,20
Masse eau de test 2 initiale (g)	4,00	4,10	4,15	4,35	4,10	4,15	4,15	4,60	4,05	5,05
Masse totale après test 2 (g)	547,65	520,92	534,34	525,01	520,89	535,09	518,07	523,31	517,89	516,84
Masse flacon ambré test 2 (g)	25,77	44,42	43,82	44,48	44,13	44,28	44,29	44,44	44,73	44,66
Masse eau de test 2 récupérée (g)	3,74	3,82	3,77	4,11	3,82	3,84	3,99	4,30	3,84	4,83
Masse de roche après test 2 (g)	61,04	70,97	83,52	73,96	73,15	82,19	67,87	65,88	68,06	83,31

Distance à la fracture (cm)	GEM270/										
	-314 à -311	-253 à -250	-202,5 à -200,5	-120 à -117	-101,5 à -99,5	-78 à -75	-52 à -59	-28 à -25	15 à 18	41 à 44	
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 initiale	-48,65	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16	-48,16	
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 initiale	-6,71	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69	-6,69	
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 initiale	-94,90	-95,5	-95,5	-95,5	-95,5	-95,5	-95,5	-95,5	-95,5	-95,5	
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 initiale	-37,08	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67	-35,67	
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 récupérée	-44,42	-46,77	-45,00	-48,78	-47,18	-44,09	-47,98	n.d.	-42,91	-44,09	
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 1 récupérée	-5,96	-6,44	-6,04	-6,56	-6,08	-6,56	-6,57	n.d.	-6,30	-6,56	
$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 récupérée	-75,92	-74,76	-68,06	-74,12	-72,33	-71,51	-74,12	-75,28	-75,27	-74,83	
$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau test 2 récupérée	-23,68	-22,39	-20,79	-22,58	-22,08	-21,54	-22,98	-23,64	-23,64	-24,35	
*Hypothèse 1	Masse eau porale- ^2H (g)	2,68	3,34	6,09	4,44	4,08	4,59	3,72	4,94	3,03	6,72
	Masse eau porale- ^{18}O (g)	3,11	3,55	4,54	4,01	3,70	4,11	3,39	4,03	2,88	4,62
	Teneur en eau ^2H (% masse humide)	4,45	4,75	7,36	6,06	5,63	5,64	5,53	7,58	4,48	8,12
	Teneur en eau ^{18}O (% masse humide)	5,15	5,05	5,49	5,49	5,10	5,05	5,04	6,18	4,27	5,59
	$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰) eau porale	-37,39	-44,89	-42,34	-49,51	-46,11	-39,43	-47,75	n.d.	-34,49	-38,02
	$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰) eau porale	-4,97	-6,14	-5,38	-6,39	-5,37	-6,42	-6,41	n.d.	-5,73	-6,35
**Hypothèse 2	Teneur en eau ^2H après test 1 (% masse humide)	3,97	4,29	5,93	4,97	5,17	4,43	5,00	n.d.	3,72	4,08
	Teneur en eau ^{18}O après test 1 (% masse humide)	4,98	4,83	5,04	4,82	4,78	4,78	4,74	n.d.	4,14	3,87
	Teneur en eau ^2H après test 2 (% masse humide)	4,37	4,67	6,36	5,28	5,54	4,78	5,23	n.d.	4,02	4,33
	Teneur en eau ^{18}O après test 2 (% masse humide)	5,37	5,21	5,47	5,13	5,15	5,14	4,97	n.d.	4,44	4,12
	Teneur en eau ^2H initiale (% masse humide)	3,27	3,75	5,49	4,26	4,65	3,91	4,38	n.d.	3,23	3,68
	Teneur en eau ^{18}O initiale (% masse humide)	4,29	4,30	4,59	4,11	4,26	4,27	4,12	n.d.	3,65	3,47
	$\delta^2\text{H}$ vs V- SMOW (‰)-eau porale	-35,76	-44,63	-42,18	-49,58	-46,00	-38,92	-47,73	n.d.	-33,16	-38,67
	$\delta^{18}\text{O}$ vs V- SMOW (‰)-eau porale	-4,79	-6,11	-5,34	-6,37	-5,28	-6,40	-6,39	n.d.	-5,65	-6,37

Effet de salinité pour ^2H = 0,716810922 ‰ ; Effet de salinité pour ^{18}O : -0,0048 ‰

*Hypothèse 1 : indique l'expérience sans considérer l'absorption d'eau par la roche ;

**Hypothèse 2 prend en compte absorption d'eau

A.4.5 Analyses minéralogiques des échantillons provenant du forage GEM270

Les analyses minéralogiques ont été effectuées par diffractométrie des rayons X au Département d'Histoire de la Terre du Muséum National d'Histoire Naturelle (Blanc-Valleron et Bartier, 2005). L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D500 (40 kV, intensité 30 mA) muni d'une anticathode de cuivre. L'intervalle angulaire a été balayé entre 2° et 64° 2θ à une vitesse de 0,02°/seconde pour la roche totale et entre 2° et 40° 2θ à une vitesse de 0,02°/6 secondes pour la fraction argileuse (< 2µm).

A.4.5.a) Analyse minéralogique sur roche totale

Les échantillons (> 1 g) ont été analysés sur poudre désorientée. Les carbonates ont été, par ailleurs, analysés quantitativement à l'aide d'un Manocalcimètre Mélières (MCM) sur 100 mg de poudre. Les proportions des autres minéraux ont été estimées, de forme semi-quantitative, par DRX grâce au logiciel EVA (DIFFRAC^{plus} de la Socabim) et à la base de données PDF2 de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

La figure suivante illustre un exemple représentatif des spectres obtenus :

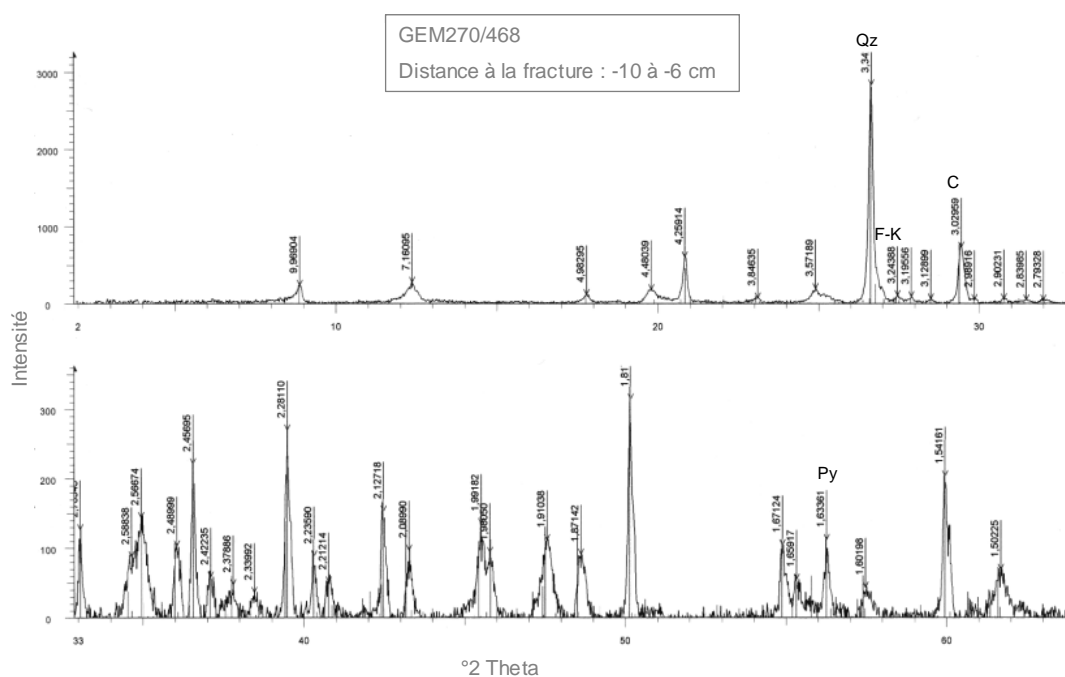


Figure A.4.1 : Exemple de spectre de diffraction sur poudre désorientée de roche totale. Echantillon GEM270/468 situé entre -10 et -6 cm de la fracture. Qz : quartz ; C : calcite ; F-K : feldspath potassique ; Py : pyrite.

A.4.5.b) Analyse minéralogique sur la fraction argileuse (< 2 μm)

Les échantillons ont été préparés suivant la technique décrite par Holtzappel (1985). Ils ont été réduits en poudre dans un mortier en agate et mis à déliter dans de l'eau distillée. Puis, la décarbonatation a été effectuée par de l'acide chlorhydrique dilué à N/5. L'excès d'acide a été éliminé par rinçages successifs à l'eau distillée jusqu'à défloculation du matériel. Les suspensions, préalablement homogénéisées, ont été mises à décanter afin de prélever la fraction inférieure à 2 μm suivant la loi de Stokes.

La fraction ainsi obtenue a été centrifugée (3500 tours/minute pendant 40 minutes) pour obtenir une pâte qui a été étalée sur une lame de verre afin d'orienter les minéraux argileux selon le plan (001). L'analyse diffractométrique s'est basée sur la comparaison de trois diffractogrammes : i) un essai à l'état naturel ; ii) un essai sur une pâte saturée à l'éthylène glycol ; iii) un essai sur pâte chauffée à 500°C pendant 2 heures.

L'abondance relative des minéraux a été établie par estimation semi-quantitative suivant la méthode de Holtzappel (1985) : la hauteur des réflexions d(001) de chaque espèce minérale est mesurée sur l'essai glycolé, chaque une d'entre elles est affectée à un coefficient spécifique qui tient compte de l'état de cristallisation du minéral et de certains paramètres liés à la technique utilisée. La valeur totale est ramenée à 100% et le pourcentage de chaque minérale est calculé avec une incertitude de 5%. Les coefficients utilisés sont : 1 pour l'illite, 2-2,5 pour les interstratifiés illite/smectite, 0,5-0,7 pour la kaolinite et 1-1,5 pour la kaolinite.

Les spectres de diffraction de l'ensemble des échantillons (figure A.4.2), montrent les réflexions suivantes :

- i) Un pic de réflexion voisin de 14,2 Å correspondant à la chlorite. Parfois, un très léger gonflement ainsi qu'un léger collapsus apparaissent respectivement après le test de gonflement et de chauffage. Ceci suggère que la chlorite serait dans ce cas un interstratifié chlorite/smectite très riche en chlorite (à plus de 90%).
- ii) Une réflexion aux alentours de 10 Å qui ne varie pas avec les tests de comportement, correspondant à l'illite.
- iii) Un pic de réflexion voisin de 7,16 Å, très net et qui disparaît après chauffage à 500°C, correspondant à la kaolinite.
- iv) Un large domaine de diffraction présent sur le diagramme naturel vers 10,5-12,0 Å qui est attribué aux interstratifiés illite/smectite. Après le test de gonflement, cette réflexion se dédouble en un pic compris entre 9,6 et

9,9 Å et un autre vers 10,5-12,0 Å. Ces réflexions correspondent à un interstratifié illite/smectite ordonné très riche en illite (70 à 90%).

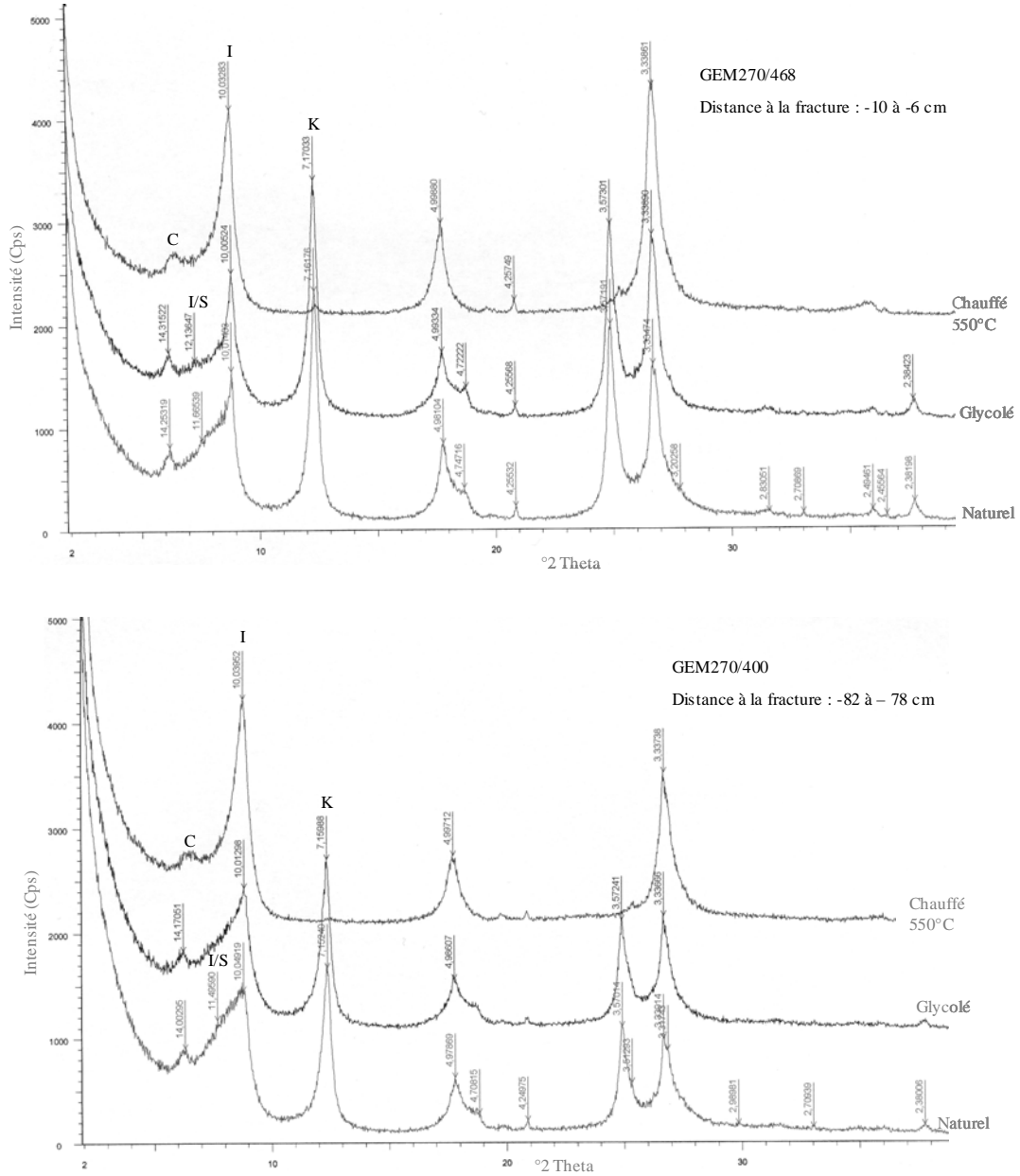


Figure A.4.2 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur la fraction inférieure à 2 µm des échantillons GEM270/468 et GEM270/400. I : illite, I/S : interstratifié illite/smectite, C : chlorite, K : kaolinite.

A.4.6 Mesures pétrophysiques (forage GEM270)

Distance à la fracture (cm)	m _h (g)	T _k (°C)	m _{Eki} (g)	m _{Ekf} (g)	m _{s,105°C} (g)	m _{s,150°C} (g)	105°C		150°C		ρ _s (g/cm ³) 105°C	V _{Ap} (cm ³) 105°C	V _s (cm ³) 105°C	V _w (cm ³) 105°C	V _a (cm ³) 105°C	e 105°C	θ 105°C	n _t (%) 105°C	S _w (%) 105°C
							W _s (%)	W _h (%)	W _s (%)	W _h (%)									
-470	48,309	22,55	48,332	33,449	46,657	n.d.	3,540	3,420	n.d.	n.d.	2,472	18,88	17,257	1,652	1,620	0,190	0,096	8,58	102,0
	41,641		41,666	28,837	40,229	n.d.	3,510	3,391	n.d.	n.d.	2,472	16,27	14,880	1,412	1,391	0,188	0,095	8,55	101,5
-457	39,211		39,226	27,147	37,844	n.d.	3,611	3,486	n.d.	n.d.	2,470	15,32	13,998	1,366	1,324	0,192	0,098	8,64	103,2
	49,909		49,938	34,544	48,155	n.d.	3,642	3,514	n.d.	n.d.	2,466	19,52	17,812	1,754	1,713	0,195	0,098	8,77	102,4
-432	28,550		28,562	19,772	27,549	n.d.	3,632	3,506	n.d.	n.d.	2,471	11,15	10,190	1,000	0,958	0,192	0,098	8,60	104,4
	43,539		43,573	30,150	42,009	n.d.	3,641	3,514	n.d.	n.d.	2,468	17,02	15,538	1,529	1,486	0,194	0,098	8,73	102,9
-400	24,504		24,5244	16,9671	23,633	n.d.	3,687	3,555	n.d.	n.d.	2,465	9,59	8,741	0,871	0,844	0,196	0,100	8,81	103,2
	39,5419		39,5841	27,3808	38,156	n.d.	3,632	3,505	n.d.	n.d.	2,465	15,48	14,113	1,386	1,365	0,195	0,098	8,82	101,5
-377	34,995		35,019	24,223	33,732	n.d.	3,744	3,609	n.d.	n.d.	2,463	13,69	12,477	1,263	1,217	0,199	0,101	8,89	103,8
	23,462		23,473	16,248	22,632	n.d.	3,665	3,538	n.d.	n.d.	2,470	9,16	8,371	0,829	0,793	0,194	0,099	8,66	104,5
-354	44,313		44,337	30,685	42,729	n.d.	3,708	3,575	n.d.	n.d.	2,468	17,32	15,804	1,584	1,511	0,196	0,100	8,73	104,8
	25,433		25,448	17,594	24,493	n.d.	3,837	3,696	n.d.	n.d.	2,459	9,96	9,060	0,940	0,902	0,203	0,104	9,05	104,2
-287	37,928		37,945	26,239	36,533	n.d.	3,819	3,678	n.d.	n.d.	2,461	14,85	13,513	1,395	1,334	0,202	0,103	8,99	104,6
	38,895		38,916	26,908	37,467	n.d.	3,811	3,671	n.d.	n.d.	2,460	15,23	13,858	1,428	1,371	0,202	0,103	9,00	104,1
-232	40,363		40,382	27,929	38,845	n.d.	3,909	3,761	n.d.	n.d.	2,459	15,80	14,368	1,518	1,427	0,205	0,106	9,04	106,4
	26,762		26,779	18,510	25,765	n.d.	3,872	3,725	n.d.	n.d.	2,457	10,49	9,530	0,998	0,958	0,2052	0,105	9,14	104,1
-314 à -311	41,102		41,131	28,438	39,615	n.d.	3,755	3,619	n.d.	n.d.	2,468	16,049	14,618	1,488	-0,056	0,098	0,102	8,92	103,92
	9,542		9,567	6,596	9,201	n.d.	3,700	3,568	n.d.	n.d.	2,450	3,755	3,395	0,340	0,020	0,106	0,100	9,59	94,6
	22,260		22,277	15,393	21,435	n.d.	3,851	3,708	n.d.	n.d.	2,463	8,704	7,910	0,825	-0,031	0,100	0,104	9,13	103,9
-127 à -124	41,678		41,705	28,835	40,185	n.d.	3,715	3,582	n.d.	n.d.	2,469	16,273	14,828	1,493	-0,048	0,097	0,101	8,88	103,4
	39,771		39,808	27,504	38,285	n.d.	3,736	3,881	n.d.	n.d.	2,461	15,557	14,127	1,486	-0,056	0,101	0,105	9,19	103,9
	24,816		24,830	17,144	23,873	n.d.	3,801	3,952	n.d.	n.d.	2,457	9,717	8,809	0,943	-0,036	0,103	0,107	9,34	103,9
	27,569	27,574	19,048	26,479	n.d.	3,953	4,116	n.d.	n.d.	2,456	10,781	9,771	1,090	-0,080	0,103	0,112	9,37	107,9	
19,231	19,208	13,265	18,454	n.d.	4,043	4,214	n.d.	n.d.	2,456	7,515	6,809	0,778	-0,072	0,104	0,114	9,39	110,2		

Distance à la fracture (cm)	m _h (g)	T _k (°C)	m _{Eki} (g)	m _{EKf} (g)	m _{s105°C} (g)	m _{s150°C} (g)	105°C		150°C		ρ _s (g/cm ³) 105°C	V _{Ap} (cm ³) 105°C	V _s (cm ³) 105°C	V _w (cm ³) 105°C	V _a (cm ³) 105°C	e 105°C	θ 105°C	n _t (%) 105°C	S _w (%) 105°C	
							W _s (%)	W _h (%)	W _s (%)	W _h (%)										
-25 à -22	22,955	22,20	22,972	15,841	22,108	22,081	3,830	3,689	3,959	3,808	2,445	9,04	8,156	0,847	0,885	0,212	0,104	9,79	95,6	
-25 à -22	36,247		36,274	25,027	34,957	34,912	3,693	3,561	3,825	3,684	2,451	14,26	12,896	1,291	1,365	0,206	0,100	9,57	94,5	
-6 à -3	36,261		36,282	24,977	34,759	34,722	4,322	4,143	4,433	4,245	2,425	14,33	12,823	1,502	1,511	0,235	0,117	10,54	99,4	
-6 à -3	38,989		39,007	26,867	37,379	37,333	4,307	4,129	4,433	4,245	2,428	15,39	13,789	1,610	1,603	0,233	0,117	10,41	100,4	
18 à 21	19,694		19,708	13,589	19,013	18,992	3,577	3,454	3,691	3,560	2,451	7,76	7,014	0,680	0,744	0,203	0,097	9,60	91,4	
18 à 21	17,088		17,096	11,782	16,492	16,475	3,612	3,486	3,718	3,584	2,447	6,74	6,084	0,596	0,655	0,206	0,098	9,71	91,0	
-253 à -250	23,922	n.d.	n.d.	n.d.	22,993	22,978	4,042	3,885	4,110	3,947	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
-202,5 à -200,5	22,591		n.d.	n.d.	21,751	21,732	3,866	3,722	3,954	3,804	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	9,815		n.d.	n.d.	9,428	9,420	4,104	3,942	4,188	4,020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	29,114		n.d.	n.d.	28,001	27,985	3,974	3,822	4,034	3,878	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	10,505		n.d.	n.d.	10,098	10,090	4,025	3,870	4,109	3,947	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-120 à -117	23,639		n.d.	n.d.	22,744	22,727	3,934	3,785	4,016	3,861	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-101,5 à -99,5	24,694		n.d.	n.d.	23,744	23,731	4,004	3,850	4,061	3,902	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-78 à -75	25,523		n.d.	n.d.	24,572	24,526	3,869	3,724	4,064	3,905	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-52 à -49	25,899		n.d.	n.d.	24,886	24,865	4,070	3,911	4,157	3,991	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-28 à -25	50,909		n.d.	n.d.	48,856	48,821	4,202	4,032	4,277	4,102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
15 à 18	34,633		n.d.	n.d.	33,167	33,146	4,421	4,234	4,488	4,295	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
41 à 44	23,385		n.d.	n.d.	22,461	22,445	4,113	3,951	4,187	4,019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

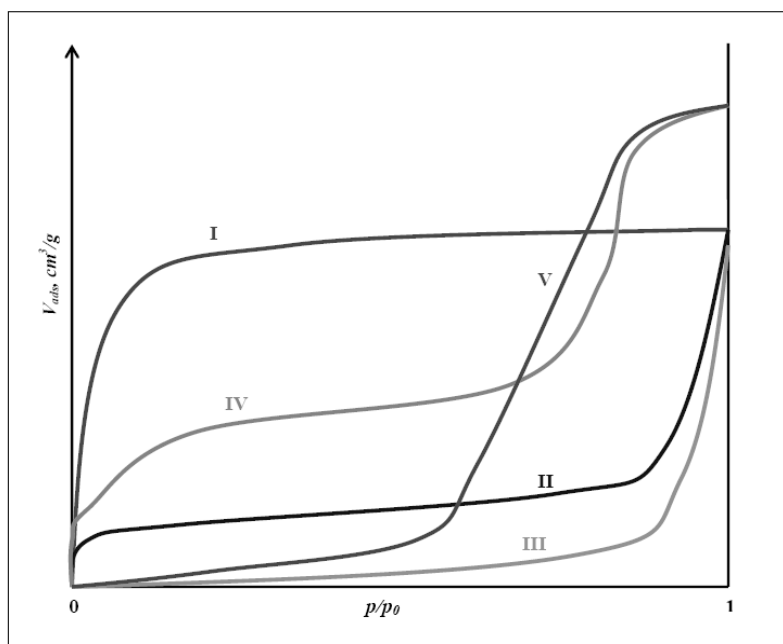
m_h : masse de l'échantillon humide ; T_k : température du kérosène ; m_{Eki} : masse de l'échantillon humide saturé dans du kérosène ; m_{EKf} : masse de l'échantillon après immersion dans du kérosène ; m_s : masse de l'échantillon séché à 105°C et 150°C ; W_s : teneur en eau pondérale (% masse sèche) ; W_h : teneur en eau pondérale (% masse humide) ; ρ_s : masse volumique sèche ; V_{Ap} : volume apparent ; V_s : volume du solide anhydre ; V_w : volume d'eau ; V_a : volume d'air ; e : indice de vides ; θ : teneur en eau volumique (indice d'eau) ; n_t : porosité totale ; S_w : taux de saturation (c.f. paragraphe 2.2.2.A)

A.4.7 Analyse chimique sur roche totale par spectrométrie ICP-AES

Les teneurs en oxydes des éléments majeurs ont été déterminées par spectrométrie d'émission de plasma (ICP-AES) au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du Centre de Recherches Pétrographiques et Géologiques (CRPG) de Nancy. Les échantillons (~200 mg) ont été préparés par fusion avec LiBO_2 et dissolution par HNO_3 . La perte au feu a été déterminée après chauffage à 1000°C et elle correspond à l'élimination de l'eau et des volatiles.

A.4.8 Classification des Isothermes d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption de gaz ($V_{\text{ads}} = f(p/p_0)$) sont obtenues à partir de la mesure du volume de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative (P/P_0 , P : pression d'équilibre et P_0 : pression de vapeur saturante de gaz) à température déterminée. Le phénomène d'adsorption qui nous intéresse est la physisorption, lequel est réversible et résulte de l'attraction des molécules de gaz, en dessous de sa température critique, par des forces de Van der Waals à la surface du solide (Dullien, 1992). Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq types selon Brunnauer et al. (1940) (figure A.4.3).



Les isothermes de type I correspondent à des solides microporeux (ϕ pores < 2 nm) présentant de surfaces externes relativement petites. La limite d'adsorption est régie par le volume accessible des micropores.
Les isothermes de type II et III caractérisent les solides non poreux ou macro-poreux (> 50 nm).
Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides mésoporeux (ϕ pores : 2 à 50 nm) et elles sont associées à des phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores

Figure A.4.3 : Classification d'isothermes d'adsorption selon Brunnauer et al. (1940) (Sing et al, 1985 ; Dullien, 1992). V_{ads} : volume de gaz adsorbé ; p/p_0 : pression relative.

ANNEXE 5

Articles réalisés dans le cadre de la thèse

1. Article accepté dans Journal Physics and Chemistry of the Earth
2. Article publié dans Journal of Contaminant Hydrology

1 **The isotopic composition of argillaceous rock pore-water: an inter-**
2 **comparison study on the Tournemire argillite (France)**

3 **M. V. Altinier^{1,2}, S. Savoye^{1,*}, J.-L. Michelot², C. Beaucaire^{1,&}, M. Massault², D. Tessier³,**

4 **H.N. Waber⁴**

5 ¹ IRSN, DEI/SARG/Laboratoire d'Etude des Transferts dans les Sols et le sous-sol, B.P. 17, 92262
6 Fontenay aux Roses, France.

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

8 ³ INRA, Unité de Science du Sol, 78026 Versailles, France

9 ⁴ Rock-Water Interaction (RWI), Inst. of Geological Sciences, CH-3012 Bern, Switzerland

10 & Present address: CEA/DEN/DPC/SECR/L3MR, 91191 Gif-sur-Yvette, France

11 * Corresponding author: Email address: sebastien.savoye@irsn.fr
12
13

14 **Abstract**

15 The determination of stable isotope contents of pore-water in consolidated argillaceous
16 rocks remains a critical issue. In view to understand the processes involved in techniques
17 developed for acquiring stable isotopes contents of pore-water, a comparative study between
18 different methods was achieved with core samples of Tournemire argillite. This concerned
19 two water extraction techniques based on vacuum distillation and two pore-water
20 equilibration techniques (radial diffusion in liquid phase and diffusive exchange in vapour
21 phase).

22 The water-content values obtained from vacuum distillation at 50°C are always the
23 lowest, on an average 8% lower than the values obtained by heating at 105°C and 17% lower
24 than the values obtained by heating at 150°C. The amounts of pore-water estimated from
25 vacuum distillation at 105°C and 150 °C and radial diffusion method are in good agreement
26 with those determined by heating. On the contrary, the vapour exchange method led to the
27 highest values of water content.

28 Concerning stable isotope data, a good agreement was found between those obtained
29 by equilibration techniques and those of fracture water, especially for ²H. Vacuum distillation
30 at high temperature (particularly at 150°C) also provided results consistent with fracture fluid
31 data. On the other hand, distillation at 50°C gave rise to a systematic depletion in heavy
32 isotopes (about -20 ‰ for ²H and -2.7 ‰ for ¹⁸O) that can be modelled by an incomplete
33 distillation process of Rayleigh type.

34

35

36 Keywords: stable isotopes, distillation, diffusion

37

38 **Introduction**

39 In the framework of its research program about the deep disposal of radioactive waste
40 in argillaceous formations, the French Institute for Radioprotection and Nuclear Safety
41 (IRSN) conducts studies at the Tournemire experimental facility (Aveyron, France). A key
42 issue for assessing the safety of a storage site is the estimation of migration times of radio-
43 nuclides through the rock, from the disposal system to the biosphere. This approach requires a
44 good understanding of fluid flow through these media, which display very low permeability
45 and water content (e.g. less than 10^{-14} m.s⁻¹ and 2-5 % by wet weight, respectively, in the
46 Tournemire argillite) (Boisson et al., 2001).

47 One of the very few methods that can give information about fluid transport in such
48 media is based on the study of natural-tracer distribution in pore-water. Natural-tracer profiles
49 in argillaceous rock formations can be considered as the results of large-scale and long-term
50 natural experiments, which provide complementary information to that obtained from
51 experiments performed in laboratories or in underground facilities, where typical spatial
52 scales are in the order of some centimetres to some metres and temporal scales rarely exceed
53 one year. The understanding of tracer profiles is essential for the upscaling of these laboratory
54 experiments.

55 In the particular case of the Tournemire argillite, Moreau-Le Golvan (1997),
56 Patriarche (2001) and Patriarche et al. (2004a) obtained several profiles of stable isotope and
57 chloride concentrations in pore-water at the scale of the whole formation. These data were
58 interpreted according to a conceptual model of diffusive transfer over the past 53 Ma
59 (Patriarche et al., 2004b). However, these studies also showed that some uncertainties
60 remained concerning the acquisition of stable isotope data. In a critical review on this subject,
61 Sacchi et al. (2000, 2001) emphasized the difficulty to extract representative pore-water

62 samples from argillaceous rocks, in relation to the presence of different water types (free,
63 intra-particle and inter-lamellar water) and to the reduced porosity. The particular
64 characteristics of these rocks would be responsible for the chemical and isotopic fractionation
65 observed during the extraction procedures.

66 For instance, Moreau-Le Golvan et al. (1997), using vacuum distillation at 50°C of
67 argillite samples from Tournemire, evidenced an influence of the grain size of crushed
68 samples and of their contact time with the atmosphere on the isotopic composition of
69 extracted pore-water. On the one hand, the grain size affected the ^{18}O content of extracted
70 water, which increased as the grain size decreased. On the other hand, as the contact time
71 between the crushed sample and the atmosphere increased, the extracted water was enriched
72 in heavy isotopes due to an evaporation effect.

73 Rübél et al. (2002) developed a new technique - the water vapour exchange method -
74 in order to prevent problems associated to pore-water extraction. They compared, on Opalinus
75 clay samples, stable isotope values obtained by this new method and by vacuum distillation.
76 They concluded that the distillation method induced a depletion in heavy isotopes, related to a
77 possible incomplete distillation process.

78 The radial diffusion method (van der Kamp et al., 1996; Savoye et al, 2005) is another
79 technique that does not involve any extraction process. It is based on liquid diffusive mixing,
80 process identical to that occurring at the field scale, and permits to determine in the same time
81 both stable isotope contents and chloride concentrations of pore-water. Recently, Savoye et al.
82 (2005) improved this method with samples from Tournemire by taking into account, in the
83 mass balance equations, the effect of swelling and micro-cracks created during drilling.

84 In view to overcome problems linked to analytical artefacts, several other methods
85 were recently developed and/or tested: isotopic exchange with CO_2 with known isotopic
86 composition (Giannesini et al., 2005), dilution of pore-water by a solution saturated with

87 ultra-pure CaCO₃ (Giannesini et al., 2005), displacement of the original pore-water contained
88 in a core sample by advection of traced water (Mäder et al., 2005), and isotopic analysis of
89 CO₂ released from pore-water in argillite cores under controlled conditions (Girard et al.,
90 2005).

91 The aim of the present work is to contribute to the understanding of the processes that
92 are involved in different techniques to determine the stable isotopes contents of pore-water,
93 and to evaluate the representativity of such data. We used two water extraction techniques
94 based on vacuum distillation and two pore-water equilibration techniques, by diffusion in the
95 liquid phase and by diffusive exchange in the vapour phase.

96

97 **Materials and methods**

98 *Materials*

99 The Tournemire experimental facility is located in a former railway tunnel near the
100 village of Tournemire in the South of Aveyron (France). The tunnel crosses a 250-m-thick
101 argillaceous formation of Toarcian and Domerian ages, surrounded by two carbonate aquifers.
102 This unit belongs to the Mesozoic marine sedimentary basin on the south limit of the French
103 Central Massif.

104 The core samples came from two neighbouring vertical boreholes (DF1 & DF2) and
105 two sub-horizontal boreholes (MD3 & GEM 270). All of these boreholes are located in the
106 upper Toarcian level (figure 1) and were air-drilled to avoid fluid contamination. Samples
107 were sealed in al-coat plastic sheets just after drilling at the sampling site. The argillite
108 samples are composed of about 40% of clay minerals (illite, illite/smectite mixed layers and
109 kaolinite), quartz (~ 20%), calcite (~ 20%), pyrite and siderite (Savoie et al., 2001).

110 *Petrophysical measurements*

111 Petrophysical measurements were performed on 70g-to-100g samples and they are as
112 follows:

- 113 (i) Water content measurements were carried out by weighing before and after
114 heating at 105°C for 48 h and at 150°C for 48 h;
- 115 (ii) Determination of bulk densities was carried out by measuring the pressure
116 exerted by the sample immersed in kerosene according to Archimedes’
117 principle (Monnier et al., 1973; Quélin et Gaillard, 1998, Charpentier et al.,
118 2003);
- 119 (iii) Grain density was determined in a Micrometrics Accupyc 1330 helium
120 pycnometer ($\rho_{gr}=2.711\pm 0.003 \text{ g.cm}^{-3}$). The sample, previously ground, was
121 dehydrated by heating at 105°C.

122 The volumetric moisture content θ can be calculated from the water content by using (Pearson
123 et al., 2003):

$$124 \quad \theta = \frac{\text{Water_Content}_{105^\circ\text{C}} \times \rho_r}{(1 - \text{Water_Content}_{105^\circ\text{C}}) \times \rho_w + \text{Water_Content}_{105^\circ\text{C}} \times \rho_r} \quad (1)$$

125 The total porosity is deduced from the following equation (Pearson et al., 2003):

$$126 \quad n_{tot} = 1 - \frac{\rho_{bulk,dry}}{\rho_r} \quad (2)$$

127 Saturation is derived from the volumetric moisture content over total porosity ratio.

128 *Experimental methods for isotopic characterisations*

129 Owing to the very low water content and the very low permeability, neither *in situ*
130 sampling from boreholes (except when they crossed a fracture zone), nor core squeezing were
131 able to provide pore-water. Two types of approaches were chosen, based either on extraction
132 process (vacuum distillation) or on a mixing process between pore-water and a known test
133 water (equilibration).

134 *Vacuum distillation techniques*

135 The first technique was previously adapted and used by Ricard (1993), Moreau-Le
136 Golvan (1997) and Patriarche (2001). The crushed sample (~ 200g with grain size less than 1
137 cm) was placed in a vacuum extraction line and pore-water was removed by heating at 50°C
138 in a thermostatic bath, under primary static vacuum (10^{-3} mbar) for 20 hours.

139 The second technique is a modified vacuum distillation developed in order to limit
140 evaporation process during preparation and to work at variable temperature. It is inspired by a
141 technique used for the extraction of fluid inclusions and similar by its principle to that used by
142 France-Lanord and Guilmette (2000). The rock sample (~ 80g) was placed in an airtight
143 stainless steel cell and crushed (ball grinder). Then, the cell with the crushed sample is
144 connected to the modified extraction line. This line is made of stainless steel, except the glass
145 tube in which the extracted water is recovered. Pore-water was extracted by vaporisation
146 either at 105°C or at 150°C, under secondary static vacuum (10^{-6} mbar) for 20 hours.

147 In the two cases, the released water vapour is trapped with liquid nitrogen and the
148 water content of the rock, expressed as a percentage of sample wet weight, is determined from
149 the rock mass difference (weighting of airtight cells before and after extraction).

150 *Pore-water equilibration techniques*

151 The principle of the vapour exchange method is based on isotopic equilibration by
152 diffusion through vapour phase between pore-water and test water with known isotopic
153 composition (Rübel et al., 2002). Pieces of rock sample (~ 60g), around 1 cm in size, and a
154 small petri dish filled with a known mass of test water (~ 4mL) were stored together in a
155 vapour-tight container until equilibration (figure 2). To limit the effect of condensation on
156 container walls and the swelling of the rock sample, the water vapour pressure above the test
157 water was reduced by adding ~ 0.34 mol.L⁻¹ NaCl to the test water. The weight of the whole
158 set-up was monitored before, during and after equilibration experiments to check the
159 gastightness of the container. A full petrophysical characterisation was performed before and

160 after the two successive experiments to estimate the effect of vapour exchange on
 161 petrophysical properties. Before carrying these experiments out, a kinetic study was
 162 performed to determine the time required to reach equilibrium. This time was evaluated to
 163 about 15 days for both ^2H and ^{18}O (figure 3). The salinity difference between test water and
 164 pore-water induces a slight difference in isotope contents between the two reservoirs. Horita
 165 et al. (1993) determined liquid-vapour fractionation factors as a function of salinity for
 166 different types of salt. In our case, the difference in the salinity was equal to $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, as
 167 Tournemire pore-water salinity ranges from 0.02 to 0.03 mol.L^{-1} (Dewindt et al., 1999;
 168 Beaucaire et al., 2005). This induces a systematic effect on the results at room temperature
 169 that is negligible for ^{18}O and equal to -0.70% for ^2H . The original values of $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of
 170 the pore-water, as well as the pore-water content of the sample, can be found from the mass
 171 balance of the exchange experiments:

172

$$173 \quad m_R \times WC^I \times C_{PW|t=0}^I + m_{TW} \times C_{TW|t=0}^I = (m_R \times WC^I + m_{TW}) \times C_{TW|t=\infty}^I \quad (3)$$

174

175 where the indexes TW and PW denote the test water and pore-water; m is the mass of
 176 the water; m_R the mass of rock; WC^E is the water content accessible to the tracer denoted E,
 177 corresponding to the mass of water per mass of saturated rock and C is the concentration of
 178 isotopes. The concentrations on the left side of the equation are before the equilibration
 179 experiment ($t = 0$), whereas the concentration on the right side is after equilibration is
 180 achieved ($t = \infty$). From each equilibration experiment, we receive two independent equations
 181 of the type 3, one for $\delta^2\text{H}$ and one for $\delta^{18}\text{O}$, so we have to make two different exchange
 182 experiments to receive a set of four equations from which we are able to calculate the two
 183 unknown values of pore-water content from $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ (WC^I) and the two values of initial
 184 isotopic composition of pore-water ($C_{PW|t=0}^I$), as follows:

$$WC^I = \frac{m_{TW} \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)}{m_R \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} \quad (4)$$

$$C_{PW}^I|_{t=0}^1 = C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 + \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^1)}{C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2} \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=\infty}^2) \quad (5)$$

187 Where the superscripts 1 and 2 denote first and second experiments.

188 For the first experiment, we used water from the laboratory water supply ($\delta^2\text{H} = -$
 189 48.65‰ V-SMOW and $\delta^{18}\text{O} = -6.71$ ‰ V-SMOW), while for the second experiment, the test
 190 water was depleted in heavy isotopes ($\delta^2\text{H} = -100.3$ ‰ V-SMOW and $\delta^{18}\text{O} = -39.10$ ‰ V-
 191 SMOW).

192 The radial diffusion method is based on equilibration by molecular diffusion between
 193 pore-water and a known artificial solution, called test water (van der Kamp et al., 1996;
 194 Savoye et al., 2005). Test water (~ 7mL) is placed in a central reservoir drilled in a core
 195 sample (~ 250 g) that was encased in an impermeable sealed tube to prevent water loss by
 196 evaporation (figure 2). Initial tracer contents in pore-water were derived from the mass
 197 balances of equilibration experiments, as described above for the vapour exchange method.
 198 Nevertheless, in this case, water uptake by swelling or/and fracturation during drilling
 199 prevents us from fixing both water content and mass of core as constants throughout
 200 equilibration experiments. Thus, three mass balance equations must be considered, the first
 201 one being relative to the mass of tracer, the second one to the mass of fluid, and the last one to
 202 the whole mass (rock plus fluid):

203

$$204 \quad C_{PW}^I|_{t=0} \times m_R|_{t=0} \times WC^I|_{t=0} + C_{TW}^I|_{t=0} \times m_{TW}|_{t=0} = C_{TW}^I|_{t=\infty} \times (m_R|_{t=\infty} \times WC^I|_{t=\infty} + m_{TW}|_{t=\infty}) \quad (6)$$

$$205 \quad m_R|_{t=0} \times W^I|_{t=0} + m_{TW}|_{t=0} = m_R|_{t=\infty} \times W^I|_{t=\infty} + m_{TW}|_{t=\infty} \quad (7)$$

$$206 \quad m_R|_{t=0} + m_{TW}|_{t=0} = m_R|_{t=\infty} + m_{TW}|_{t=\infty} \quad (8)$$

207

208 where the indexes TW and PW denote test water and pore-water; m_{TW} is the mass of
 209 test water, m_R the mass of rock; W^I is the water content accessible to the tracer denoted I,
 210 corresponding to the mass of water per mass of saturated rock; C is the concentration of
 211 tracer; and the superscript I refers to the type of tracers (^2H , ^{18}O). The left sides of the
 212 equations correspond to the initial state, before equilibration ($t=0$), whereas the right sides
 213 correspond to the final state, after equilibration ($t= \infty$).

214 To calculate the isotope content of pore-water, two successive equilibration
 215 experiments have to be performed. In the second experiment we consider that the water
 216 content and the mass of rock sample do not evolve anymore due to swelling or/and
 217 fracturation ($WC^I|_{t=0}^2 = WC^I|_{t=\infty}^2$ and $m_R|_{t=0}^2 = m_R|_{t=\infty}^2$). Thus, a set of four equations is
 218 obtained, from which we were able to calculate the four unknown values of $m_R|_{t=\infty}$, $WC^I|_{t=\infty}$,
 219 $WC^I|_{t=0}$ and $C_{PW}^I|_{t=0}$ (with I respectively ^2H or ^{18}O and 1 and 2 denote respectively first or
 220 second experiment) as follows:

$$221 \quad m_R|_{t=\infty} = m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0}^1 \quad (9)$$

$$222 \quad WC^I|_{t=\infty} = \frac{m_{TW}|_{t=0}^2}{(m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0}^1)} \times \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} \quad (10)$$

$$223 \quad WC^I|_{t=0} = \frac{m_{TW}|_{t=0}^2}{m_R|_{t=0}} \times \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} + \frac{m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_{TW}|_{t=0}^1}{m_R|_{t=0}} \quad (11)$$

$$224 \quad C_{PW}^I|_{t=0} = \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 \times m_{TW}|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^1 \times m_{TW}|_{t=0}^1 + m_{TW}|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2))}{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2) \times (m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_{TW}|_{t=0}^1) - m_{TW}|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} \quad (12)$$

225 For the first experiment, we used water from the laboratory water supply ($\delta^2\text{H} = -48.85\text{‰}$ V-
 226 SMOW and $\delta^{18}\text{O} = -6.89\text{‰}$ V-SMOW), while for the second experiment, the test water was
 227 depleted in heavy isotopes ($\delta^2\text{H} = -138.9\text{‰}$ V-SMOW and $\delta^{18}\text{O} = -63.35\text{‰}$ V-SMOW). For

228 Tournemire samples, the time required for achieving equilibrium is about 30 days, as
229 determined by Savoye et al. (2005).

230 We used a Gauss's law of error propagation (Gauss, 1821) on all the equations as
231 follows:

$$232 \quad \sigma_U^2 = \sigma_{V_1}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \right)^2 + \sigma_{V_2}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V_2} \right)^2 + \dots \quad (13)$$

233 Where U is a function of variables V1, V2,... The equations for error are not presented here,
234 but the values of the uncertainty are reported in figures.

235 The stable isotope ratios were measured by mass spectrometry (IRMS). Results are expressed
236 as ‰ deviation (δ notation) relative to the international standards (V-SMOW for ^{18}O and ^2H).

237 The analytical uncertainties are $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) and $\pm 1.0\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$.

238 **Results**

239 Petrophysical results are reported in table 1. The mean value of the degree of
240 saturation is $99\% \pm 3\%$, suggesting that very little or no water loss occurred since drilling.

241 The values of water content obtained from the different methods are presented in figure 4.

242 Samples from DF1 and DF2 boreholes, used for radial diffusion method, are presented
243 separately, as the stratigraphic level from which these samples originate contains some
244 macro-fossils that slightly reduce the water contents. For the other samples, water contents
245 from heating at 105°C and 150°C are relatively homogeneous. Drying at 150°C , instead of
246 105°C , leads to an increase in water loss corresponding to 9% on an average.

247 Water content value derived from vacuum distillation method at 50°C is always lower
248 than the others, on an average lower by 8% than data from heating at 105°C and by 17% than
249 those from heating at 150°C . On the other hand, the amounts of water extracted by vacuum
250 distillation at both 105°C and 150°C are in a relatively good agreement with those derived
251 from heating at the same temperatures.

252 Concerning values of water content estimated from equilibration techniques, the two
253 values (from deuterium and from ^{18}O) derived from radial diffusion experiments are
254 consistent with each other and also with those from heating at 105°C and 150°C . On the
255 contrary, vapour exchange method leads to values significantly higher than the others.
256 Possible effects of swelling and condensation cannot account for this discrepancy, as
257 petrophysical characterizations of samples before and after experiments did not show any
258 clear increase of water content. Actually, Rübél et al. (2002) and Waber et al. (2005) observed
259 the same discrepancy when they used the vapour exchange method with argillites samples
260 from Mont Terri URL or from Bure URL. Pearson et al. (2003) suggested that vapour
261 exchange may involve interlayer water and strongly sorbed water that would not be removed
262 by drying.

263 Figure 5 shows the stable isotope data obtained from the different techniques in a $\delta^2\text{H}$
264 versus $\delta^{18}\text{O}$ diagram. We also reported, for comparison, the isotopic composition of fluids
265 sampled in fracture cavities (Boisson et al., 2001; Beaucaire et al., 2005). Their residence
266 times, estimated from C-14 method, range from 15 ka to 30 ka, and it is likely that their
267 isotopic composition have reached equilibrium with pore-water by diffusion.

268 Vacuum distillation at 50°C yielded data that are consistent with those obtained from
269 the same method by Patriarche (2001) on samples located at the vicinity, with the exception
270 of the sample GEM 270, for which a problem during crushing (too big grain size) likely
271 induced a depletion in heavy isotopes, mainly in ^{18}O , as already noted by Moreau-Le Golvan
272 et al. (1997). Distillation at 50°C led to a systematic depletion in heavy isotopes in extracted
273 pore-water with regard to other techniques and also to fracture fluids. On the contrary,
274 distillation at 150°C produced water with an isotopic composition very close to those of
275 fracture fluids, the water extracted at 105°C showing intermediary values. This suggests that
276 incomplete distillation could explain the heavy-isotope depletion observed at 50°C .

277 The isotope contents of pore-water obtained from radial diffusion experiments are
278 quite homogeneous; they are in relatively good agreement with the isotopic signatures of
279 fracture fluids, especially for deuterium. This is also the case for the data given by the vapour
280 exchange method, which however leads to more scattered values.

281 **Discussion**

282 The understanding of the behaviour of pore-water during the application of the
283 different methods for determining its isotope content remains a critical issue. An open
284 question is to know whether it is possible to directly determine the total amount of pore-water,
285 including, according to Horseman et al. (1996), free water, loosely-held water in the diffuse
286 layer, strongly sorbed water at the clay mineral surface and strongly adsorbed interlayer water
287 that is within the sheet-structure of clay minerals. For instance, is interlayer water removable
288 by heating at 150°C in such rocks? Determination of the total amount of pore-water is
289 necessary for estimating to what extent a distillation is incomplete or whether the water
290 contents obtained from the exchange methods are representative. In the case of Tournemire
291 argillite, it seems that interlayer water only represents a small fraction of the total water
292 amount, as demonstrated by comparison of N₂ and H₂O isotherms (Savoie and Michelot,
293 2003) and by mineralogy (interstratified illite/smectite with more than 90% of illite, Savoie et
294 al., 2001; Charpentier et al., 2003). Thus, we can consider that heating at 150°C is sufficient
295 for determining the whole pore-water content with a satisfactory precision. This is confirmed
296 by the fact that the water content measured at 150°C is close to that estimated from the radial
297 diffusion method, this exchange method probably involving all the types of water (Pearson et
298 al., 2003). The high water-content values determined from the vapour exchange method has to
299 be taken with great caution, as the data obtained from the experiment with the longest
300 equilibration time are different from the others: the calculated water content is lower and

301 consistent with that obtained by heating at 150°C (Table 2) and, moreover, the calculated ¹⁸O
302 content of pore-water is significantly lower, and thus closer to those of fracture fluids.

303 Concerning the vacuum distillation at 50°C, as it is probable that incomplete
304 distillation induced the observed depletion in heavy isotopes of extracted water, we tried to
305 model this phenomenon by a Rayleigh-type process, assuming equilibrium fractionation at
306 50°C. The difference in isotope content $\Delta\delta$ (expressed in per mil) between the initial pore-
307 water and the fraction of water extracted by vacuum distillation in a Rayleigh-type process is
308 described by (e.g. Araguás-Araguás et al., 1995):

$$309 \quad \Delta\delta = \frac{f^{1/\alpha} - f}{f - 1} \times 10^3 \quad (14)$$

310 where f is the fraction of water remaining in the sample after extraction and α the apparent
311 gas-liquid isotope fractionation factor. Assuming that α is equal to the gas-liquid equilibrium
312 fractionation factor for ²H and ¹⁸O at 50°C (Majoube, 1971) and that f can be estimated with
313 respect to the water content obtained by heating at 150°C (17% on an average, see above), the
314 calculated differences are $\Delta^2\text{H} = -20.2 \text{ ‰}$ and $\Delta^{18}\text{O} = 2.75 \text{ ‰}$. This correction was applied to
315 the data set obtained from vacuum distillation at 50°C and the corresponding field was
316 reported in figure 5. Even if this field is broad, the correction brings the values closer to the
317 data obtained from distillation at 150°C and from equilibration methods, particularly radial
318 diffusion and vapour exchange with the longest equilibration time. The same kind of
319 correction also works for the sample distilled at 105°C.

320 **Conclusion**

321 Determination of stable isotope contents of pore-water is still problematic in
322 consolidated argillaceous rocks, such as the Tournemire argillites. An inter-comparison study
323 was conducted to assess the two main types of approaches generally used for this
324 determination, namely extraction techniques and equilibration experiments. The former

325 consisted here in vacuum distillations at 50°C, 105°C and 150°C and the latter included both
326 water-vapour and water-liquid (radial diffusion) exchange experiments.

327 The isotopic compositions determined from most of the used techniques are passably
328 convergent, even if in the detail some discrepancies are higher than the analytical
329 uncertainties, and reasonably compare with the isotopic composition of fracture fluids. Only
330 vacuum distillation at 50°C, and to a lesser extent at 105°C, led to a systematic strong
331 depletion in heavy isotopes of extracted pore-water. It also corresponds to the lowest
332 measured water content. A simple correction based on a Rayleigh-type model brings the
333 isotope compositions in the field of those obtained by using the other techniques. This
334 suggests that the observed heavy-isotope depletion may mainly be attributed to incomplete
335 extraction of pore-water and that, at 50°C, non-extractable pore-water (more or less bond to
336 solid phase) has an isotopic composition similar to that of extractable pore-water ("free" or
337 weakly bond to solid phase). It is to be noted that the correction of the data obtained by
338 vacuum distillation at low temperature consists in a simple translation and, thus, that the
339 relative differences between the isotopic compositions are conserved. The previous works
340 based on data obtained by vacuum distillation and using these differences for modeling the
341 diffusion process at the formation scale (e.g. Patriarche et al., 2004 b) are probably still valid,
342 because a very reproducible experimental protocol was used (same type of rock, same
343 crushing, same laboratory and same analysts).

344 Concerning the determination of water content, we observed a good agreement
345 between the data given by heating at 105°C and 150°C, vacuum distillation at the same
346 temperatures and radial diffusion. The water contents obtained from vacuum distillation at
347 50°C are, logically, under-estimated due to incomplete distillation, and those derived from the
348 vapour equilibration experiments seem to be over-estimated, perhaps due to kinetic processes,
349 which are not really elucidated for the time being.

350 Finally, if one wants to determine both isotopic compositions and water contents, the
351 radial diffusion method seems to be a good choice. Obviously, its operation is somewhat
352 heavy. However, it also makes possible, in the same experiments, the measurement of
353 chemical tracers (in particular Cl⁻) and even the estimate of the effective diffusion coefficients
354 if the transient part of the curves, before equilibrium, are monitored.

355

356 **References**

357 Araguás-Araguás, L., Rozanski, K., Gonfiantini, R., Louvat, D., 1995. isotope effects
358 accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotopes analyses. *J. Hydrol.*, 168,
359 159-171.

360 Beaucaire, C., Savoye, S., Matray, J.-M., Michelot, J.-L., Dumas, S., 2005. Effect of
361 microbial activity on the chemical composition of groundwater in the argillaceous formation
362 of Tournemire (France). *In Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste*
363 *Confinement. ANDRA. International Meeting, 2005, Tours (France), 415-416.*

364 Boisson, J.Y., Bertrand, L., Heitz, J.F., Moreau-Le Golvan, Y., 2001. In situ and laboratory
365 investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and
366 time, Tournemire tunnel, southern France. *Hydrogeology Journal*, 9, 108-123.

367 Charpentier, D., Tessier, D., Cathelineau, M., 2003. Shale microstructure evolution due to
368 tunnel excavation after 100 years and impact of tectonic paleo-fracturing. Case of
369 Tournemire, France. *Engineering Geology*, 70, 55-69.

370 De Windt L., Cabrera J., Boisson, J.Y., 1999. Radioactive Waste containment in indurated
371 claystones: comparison between the chemical containment properties of matrix and fractures.
372 *In Chemical Containment of Waste in the Geosphere; Metcalfe, R., Rochelle, C.A., Eds.;*
373 *Geological Society: London, Special Publication, 157, 167-181.*

374 Gauss, K.F., 1821. *Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxia.*

375 Giannesini, S., France-Lanord, C., Lancelot, J., Guilmette, C., 2005. New methodologies for
376 O, H and Sr isotopic measurements in pore-water of Callovo-Oxfordian argillites from the
377 ANDRA underground research laboratory. *Clays in Natural & Engineered Barriers for*
378 *Radioactive Waste Confinement. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours*
379 *(France), 167.*

380 Girard, J-P., Fléhoc, C., Gaucher, E., 2005. Stable isotope composition of CO₂ outgassed
381 from cores of argillites: a simple method to constrain $\delta^{18}\text{O}$ of pore-water and $\delta^{13}\text{C}$ of
382 dissolved carbon in mudrocks. *Applied Geochemistry*, 20, 713-725.

383 Horita, J., Wesolowski, D. J., Cole, D. R., 1993. The activity composition relationship of
384 oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions: I. Vapour-liquid water equilibration
385 of single salt solution from 50 to 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2797-2817.

386 Horseman, S.T., Higgo, J.J.W., Alexander, J., Harrington, J.F., 1996. Water, gas and solute
387 movement through argillaceous media. Nuclear Energy Agency Rep. CC-96/1, OECD, Paris.

388 France-Lanord, C., Guilmette, C., 2000. H and O isotopic analysis of interstitial water in low
389 porosity clay rocks. 4th international conference on the analysis of geological and
390 environmental materials (Geoanalysis 2000). 8/30-9/1 2000, Port Mousson (France), 117.

391 Mäder, U., Waber, N., Gimmi, Th, Vinsot, A., Wersin, P., 2005. Determination of pore-water
392 composition and species-specific transport parameters by a new method using laboratory core
393 infiltration: examples from Opalinus clay (Mont Terri) and Callovo-Oxfordian clay (Bure).
394 Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. ANDRA.
395 International Meeting, March 2005, Tours (France), 235-236.

396 Majoube, M., 1971. Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *J.*
397 *Chim. Phys.* 197, 1423–1436.

398 Monnier, G , Stengel, P , Fies, J. C., 1973 Une méthode de mesure de la densité apparente de
399 petits agglomérats terreux. Application à l'analyse de système de porosité du sol. *Ann. Agron.*
400 24, 533-545.

401 Moreau-Le Golvan, Y. 1997. Traçages isotopiques naturels des transferts hydriques dans un
402 milieu argileux de très faible porosité : les argilites de Tournemire (France). Ph. D. Thesis,
403 Université Paris XI, Orsay.

404 Moreau-Le Golvan, Y., Michelot, J.-L., Boisson, J.-Y., 1997. Stable isotope contents of
405 porewater in a claystone formation (Tournemire, France): assessment of the extraction
406 technique and preliminary results. *Applied Geochemistry*, 12, 739-745.

407 Patriarche, D. 2001. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les
408 argilites de Tournemire. Ph. D. Thesis, Ecole des Mines de Paris.

409 Patriarche, D., Michelot, J-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004a. Diffusion as the main process
410 for mass transport in very low water content argillites: 1. Chloride as a natural tracer for mass
411 transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water*
412 *Resources Research* 40 (W01516), doi: 10.1029/2003WR002600.

413 Patriarche, D., Ledoux, E., Michelot, J-L., Simon-Coinçon, R., Savoye, S., 2004b. Diffusion
414 as the main process for mass transport in very low water content argillites: 2. Fluid flow and
415 mass transport modeling. *Water Resources Research* 40 (W01517), doi: 10.1029/2003
416 WR0022700.

417 Pearson, F. J., Arcos, D., Boisson, J-Y., Fernández, A. M., Gäbler, H. E., Gaucher, E.,
418 Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P., Waber, N., 2003. Mont Terri Project-Geochemistry of
419 water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the
420 FOWG, Geology Series.

421 Quélin, Ph , Gaillard, H., 1998. Mesure de la densité apparente par la méthode au pétrole.
422 Fiche de protocole, INRA Orléans, Unité Science du Sol - SECPF.

423 Ricard, P., 1993. Etude isotopique des fluides interstitiels et des minéraux de fractures dans
424 les argilites Toarciennes de Tournemire (Aveyron). Ph. D. Thesis, Université Paris XI, Orsay.

425 Rübél, A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F.-J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in
426 formations of very low permeability: profiles of stable isotope and dissolved gas contents of
427 pore-water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica*
428 *Acta*, 66, 1311-1321.

429 Sacchi, E., Michelot, J. L., Pitsch, H., 2000. Pore-water extraction from argillaceous rocks for
430 geochemical characterization. Methods and Interpretation. Nuclear Energy Agency Report,
431 OECD, Paris.

432 Sacchi, E., Michelot, J.-L., Pitsch, H., Lalieux, Ph., Aranyossy, J. F., 2001. Extraction of
433 water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods,
434 processes and current understanding. *Hydrogeology Journal*, 9, 17-33.

435 Savoye, S., de Windt, L., Beaucaire, C., Bruno, G., Guitard, N., 2001. Are artificial tracers
436 conservative in argillaceous media? The Tournemire claystone case. In Cidu (ed.), *Water*
437 *Rock Interaction* 10, 1383-1386.

438 Savoye, S., Michelot, J.-L., 2003. Programme DF : Comparaison des techniques de
439 détermination des teneurs en isotopes stables et anions mobiles des eaux interstitielles de
440 Tournemire. Rapport Technique DEI/SARG 03-35.

441 Savoye, S., Michelot, J.L., Witterbroodt, C., Altinier, M. V., 2005. Determination of natural
442 tracer contents ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, Cl-) in pore-water of Tournemire Toarcian argillite by using the

443 radial diffusion method. In *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste*
444 *Confinement*. ANDRA. International Meeting, 2005, Tours (France), 173-174.

445 Van der Kamp, G., Van Stempvoort, D.R., Wassenaar, L.I., 1996. The radial diffusion
446 method-1. Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry, and effective
447 porosities for groundwater in aquitards. *Water Resources Research*, 32, 1815-1822.

448 Waber, H.N., Gimmi, T., Mazurek, M. , Vinsot, A. , Gautschi, A., 2005. Chloride and stable
449 water isotopes in pore-water of the Callovo-oxfordian shales and surrounding formations at
450 the Bure site, France. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste*
451 *Confinement*. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France), 169-170.

Figure captions

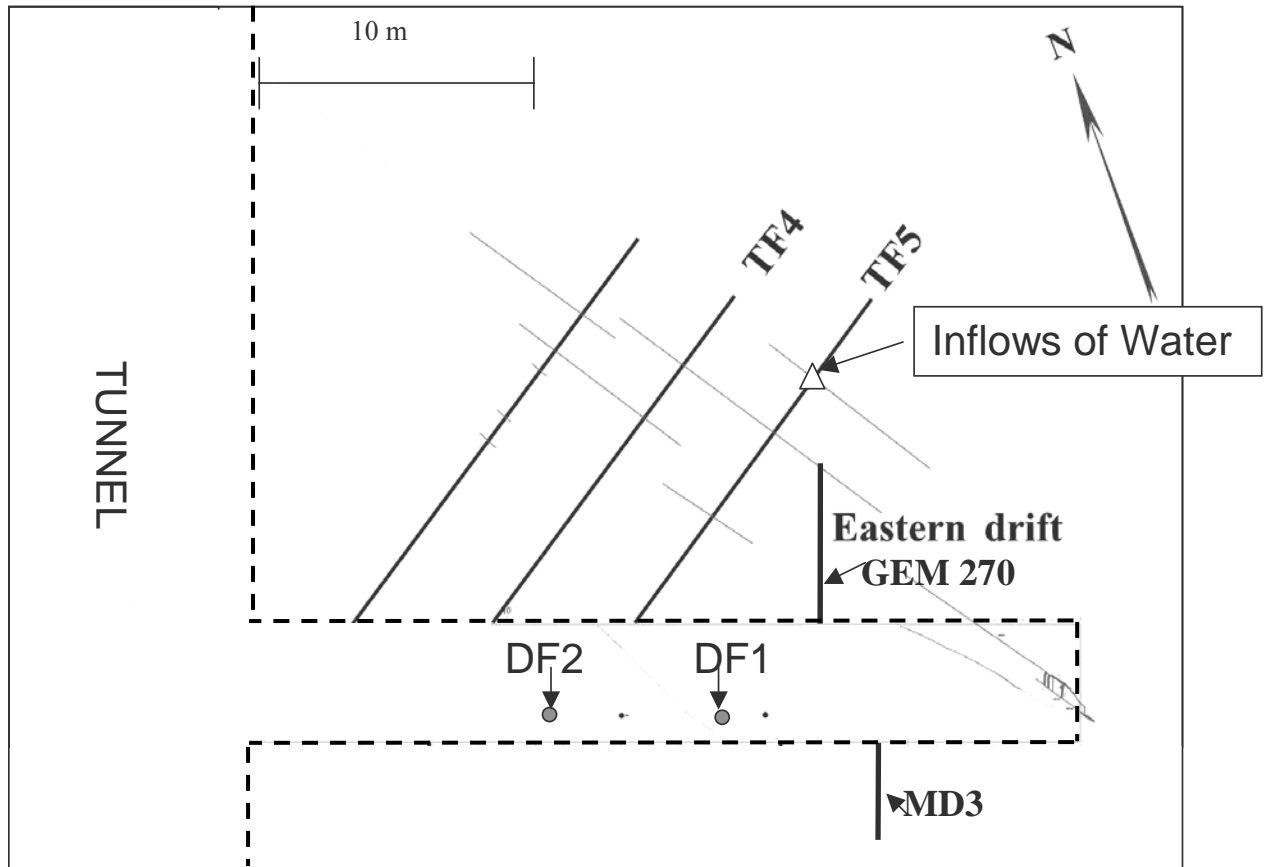
Figure 1: Sketch map of the Tournemire site with the location of the investigated boreholes.

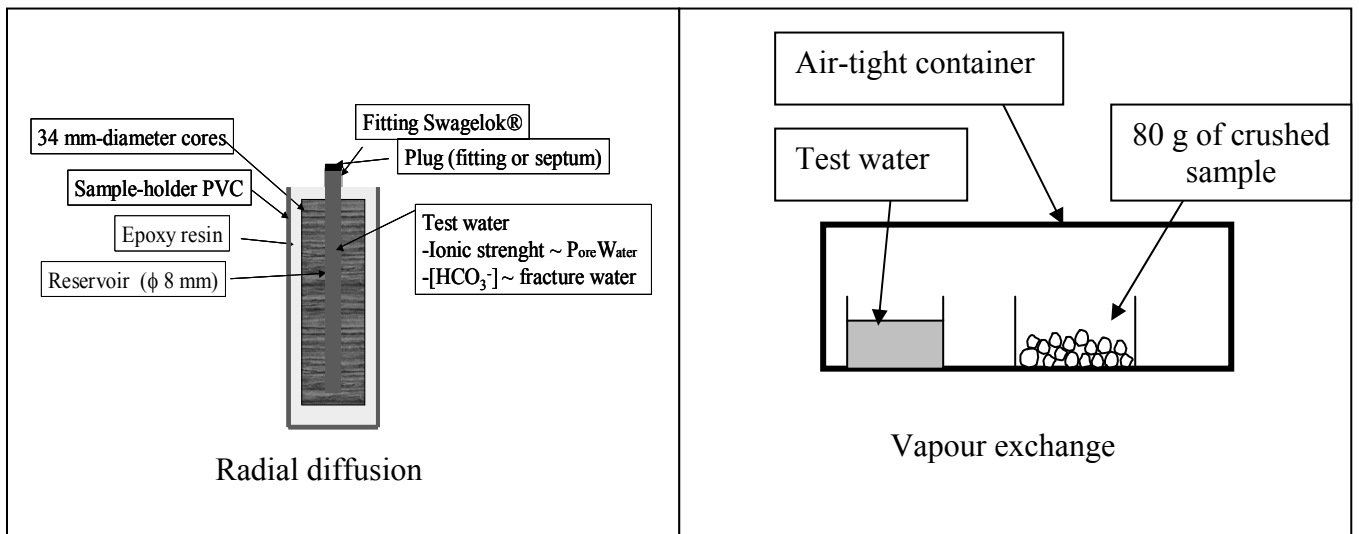
Figure 2: Schematic drawing of the test set-up for radial diffusion experiment and for vapour exchange.

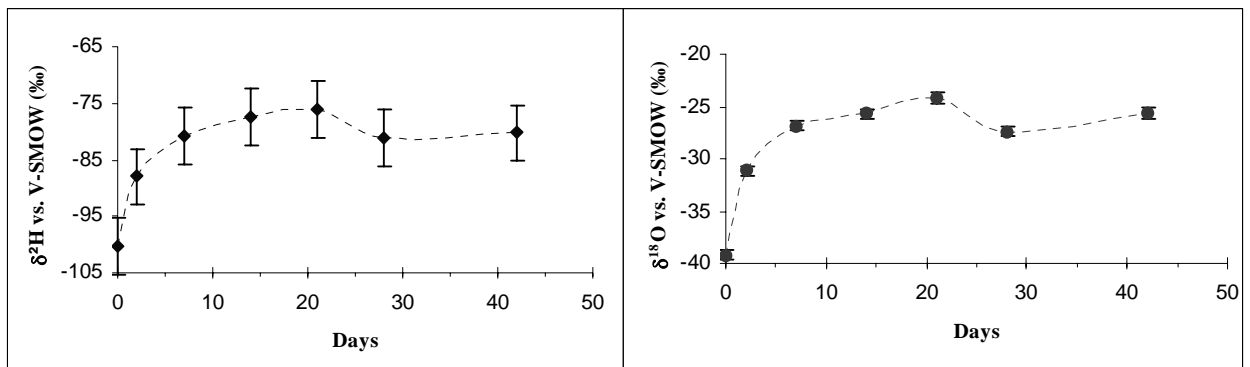
Figure 3: Vapour exchange method: $\delta^2\text{H}$ (on the left) and $\delta^{18}\text{O}$ (on the right) of pore-water as a function of equilibration time.

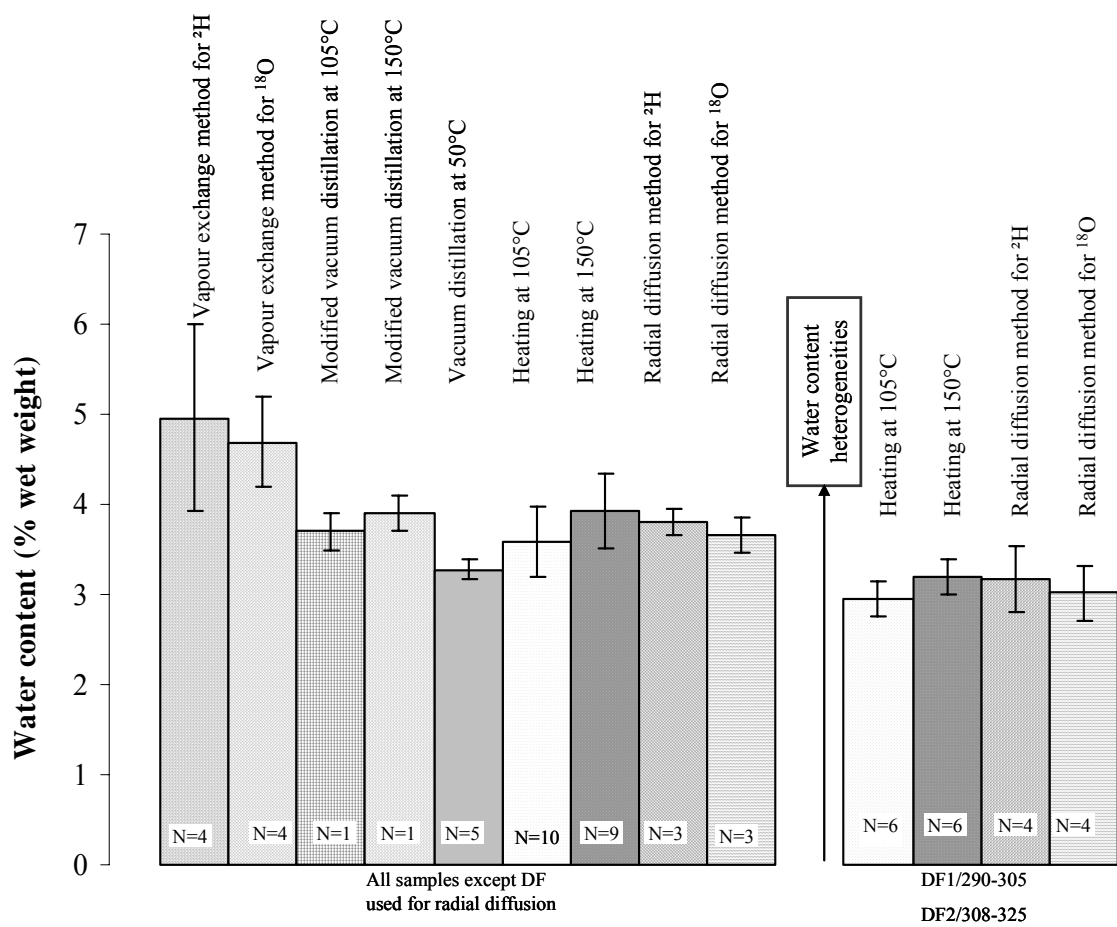
Figure 4: Comparison of the water contents obtained from the different techniques.

Figure 5: Comparison of the stable isotope compositions determined from the different techniques. The dashed shape corresponds to the values obtained from vacuum distillation at 50°C corrected by using a Rayleigh-type model (see text).









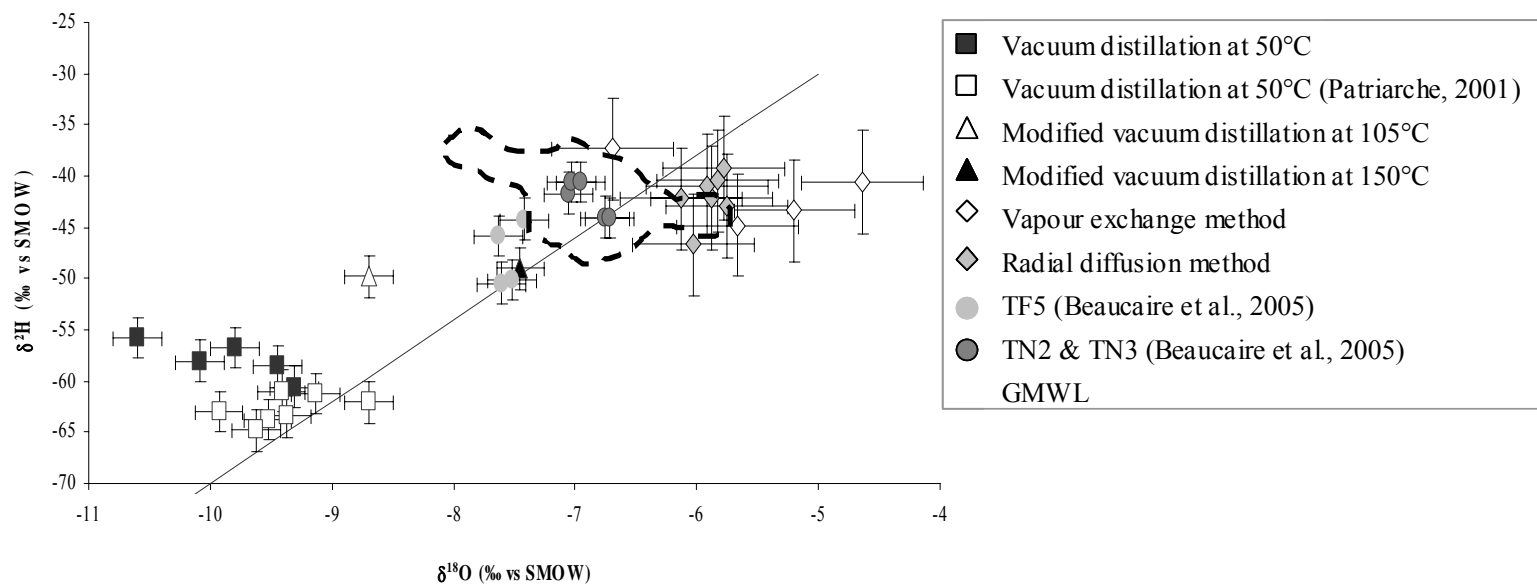


Table 1: Petrophysical measurements for all samples. n.d. means not determined.

<i>Sample</i>		<i>Water content from heating at 105°C</i>	<i>Water content from heating at 150°C</i>	<i>Total porosity</i>	<i>Saturation</i>
		<i>% wet weight</i>	<i>% wet weight</i>	<i>%</i>	<i>%</i>
Analytical error (%)		± 0.005	±0.005	±0.16	±2
DF1/95	A	3.48	n.d.	9.02	99
	B	3.59	n.d.	8.872	103
	C	3.43	n.d.	9.13	96
	D	3.56	n.d.	8.87	103
	E	3.60	n.d.	8.99	102
	F	3.36	3.99	n.d.	n.d.
	G	3.25	4.31	n.d.	n.d.
	H	3.48	4.07	n.d.	n.d.
	I	3.59	3.93	n.d.	n.d.
	J	3.43	n.d.	n.d.	n.d.
DF1/290	A	3.03	3.29	7.96	98
	B	2.93	3.18	7.57	100
DF1/305	C	3.25	3.53	8.57	97
DF2/308	A	2.94	3.19	7.86	96
	B	2.70	2.93	7.19	97
DF2/325	C	3.10	3.37	8.54	92
DF2/174	A	3.36	n.d.	8.48	101.69
	B	3.35	n.d.	8.25	101.34
	C	3.56	3.69	n.d.	n.d.
	D	3.60	3.64	n.d.	n.d.
MD3/ 123-130	A	3.49	n.d.	8.68	103
	B	3.52	n.d.	8.82	102
	C	3.53	n.d.	8.71	103
GEM 270/277	A	3.72	3.80	n.d.	n.d.
	B	3.94	4.02	n.d.	n.d.
	C	3.82	3.88	n.d.	n.d.

Table 2: Measured isotopic compositions and water contents (all methods).

Used method	Sample	$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰)	Water content (%wet weight)		
From vacuum distillation						
Vacuum distillation at 50°C	DF1/55/A	-58.03	-10.08	3.22		
	DF1/55/B	-58.57	-9.45	3.13		
	DF1/75/A	-60.6	-9.31	3.31		
	DF1/75/B	-56.75	-9.80	3.31		
	GEM 270/277	-55.76	-10.60	3.41		
Modified Vacuum distillation at 105°C	GEM 270/277	-49.82	-8.70	3.70		
Modified Vacuum distillation at 150°C	GEM 270/277	-49.02	-7.45	3.90		
From pore-water equilibration						
Used method	Sample	$\delta^2\text{H}$ vs V-SMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ vs V-SMOW (‰)	Water content for ^2H	Water content for ^{18}O	
Vapour exchange method	Uncertainty		< 2.15	< 0.2	<0.2	<0.1
	DF2/174	Equilibration time (days)				
		14	-43.37	-5.20	4.51	4.04
		21	-44.81	-5.66	5.30	5.13
		28	-40.56	-4.64	6.21	5.06
		42	-37.33	-6.69	3.82	4.55
Radial diffusion method	Uncertainty		<4.5	<0.9	<0.2	<0.1
	DF1/290		-42.2	-5.88	2.90	2.75
	DF1/305		-46.7	-6.03	3.70	2.40
	DF2/308		-42.2	-6.13	3.00	2.80
	DF2/325		-39.2	-5.78	3.10	3.10
	MD3/131		-42.91	-5.76	3.83	3.83
	MD3/146		-40.92	-5.92	3.65	3.44
MD3/186		-40.43	-5.82	3.93	3.72	



Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks

Sebastien Savoye^{a,*}, Jean-luc Michelot^b, Charles Wittebroodt^a,
Maria Victoria Altinier^{a,b}

^a IRSN, SARG/LETS, BP17-92262 Fontenay-Aux-Roses, France

^b UMR IDES CNRS-Université Paris-Sud, BAT 504 91405 Orsay, France

Received 20 June 2005; received in revised form 25 January 2006; accepted 12 February 2006

Available online 29 March 2006

Abstract

Consolidated argillaceous rocks, potential host rocks for nuclear waste disposal, display particular properties (low water content, very small pore size) that require specific methods, especially for the characterization of their pore-water. The diffusive exchange method was applied to the claystone of Tournemire by taking into account the effect of swelling or micro-cracks induced by drilling. The good agreement of diffusion parameters with those obtained from the through-diffusion method showed that the extent of this disturbance was low. This method led to stable isotope content values in pore-water in good agreement with those measured in the fracture fluids located in the vicinity, validating the method. On the contrary, the vacuum distillation technique gave a systematic depletion in heavy isotopes of water, probably induced by an incomplete extraction of pore-water. For the chloride tracer, the determination of the accessible porosity on each sample allowed the estimate of chloride concentration of pore-water to be improved, by taking into account all the petrophysical heterogeneities.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Argillite; Diffusion; Chloride; Stable isotopes

1. Introduction

One of the very few methods that can provide information about fluid flow and solute transport in porous media with low hydraulic conductivities and water content is based on the study of

* Corresponding author. Tel.: +33 1 58 35 90 10.

E-mail address: sebastien.savoye@irsn.fr (S. Savoye).

natural-tracer distribution (in particular ^{18}O , ^2H and Cl^-) in pore-water (Toulhoat et al., 1996; Hendry and Wassenaar, 1999; Harrington et al., 2001). Such an approach was applied to consolidated argillaceous formations (e.g. Opalinus clay, Tournemire Toarcian shales) that are studied for the feasibility of deep radioactive-waste disposal. Interpretations of natural-tracer profiles in such media generally led to consider diffusion as the main mechanism (e.g., Rübel et al., 2002; Patriarche et al., 2004b). In this case, tracer profiles represent the result of large-scale (some hundred meters) and long-term (several millions years) natural experiments. They complement diffusion experiments performed in laboratories (Rebour et al., 1997; Van Loon et al., 2003a, 2004a; Melkior et al., 2005) or underground facilities (Palut et al., 2003; Van Loon et al., 2004b). In laboratories, a through-diffusion method requires samples with thickness less than 1 cm (Boving and Grathwohl, 2001; Van Loon et al., 2003b) while in underground facilities such as Mont Terri, penetration depth of the quickest artificial tracers (tritiated water) did not exceed 1 m after one year (Palut et al., 2003; Wersin et al., 2004). The understanding of natural-tracer profiles is essential for the upscaling of these laboratory experiments. They can bring important information about long-term transport process, required for performance assessment.

However, the particular properties of consolidated argillaceous rocks (very low water content, 2% to 5% by wet weight for Tournemire shales; the small pore size, few nm; and the charged clay surfaces) make the determination of tracer concentrations in pore-water difficult (see Sacchi et al., 2001). For instance, Moreau-Le Golvan et al. (1997) evaluated, the vacuum distillation technique which is widely used to determine the stable isotope content of pore-water on Tournemire shale samples. They showed that water extraction is influenced by temperature, sample grain sizes, and by the time that a crushed sample is in contact with the atmosphere. They concluded that these parameters might have a significant influence, especially on the ^{18}O content of extracted water. Rübel et al. (2002) showed from a study on Opalinus clay samples, that the distillation technique induces a systematic depletion in heavy isotopes with regard to a vapour exchange equilibration method.

The determination of the chloride concentration of pore-water also poses problems, especially with regard to the localisation of the chloride reservoirs in rock, their accessibility, and the estimation of the chloride-accessible porosity. In a study on Tournemire shales, Patriarche et al. (2004a) found that the amount of extracted chloride always corresponded to less than 20% of the total chlorine concentration of rock, whatever the method they used (leaching, diffusion). It also depended on the sample grain size, especially for the leaching method. The authors suggested that different reservoirs of chloride, more or less accessible, exist in the rock and can be located (1) in some pores enclosing water with high chloride concentration, (2) in the vicinity of cation compensation sites, near argillaceous layers and (3) mainly in some minerals (apatite, fluid inclusions in carbonates). Thus, the very low efficiencies of leaching and diffusion experiments could be explained considering that most of chlorine is fixed into minerals, and only dissolved chloride is able to diffuse. The determination of the chloride concentration of pore-water from the amount of extracted chloride also requires the knowledge of the chloride-accessible porosity, called “geochemical porosity” by Pearson (1999). This porosity is lower than total porosity, due to the anionic exclusion mechanism, which is enhanced in argillaceous media where pores are very small and negative charges on clay surfaces tend to repulse anions (Bolt, 1982). The value of chloride-accessible porosity is generally either not considered in the calculations (Motellier et al., 2003; Gaucher et al., 2004) or derived from an indirect determination, increasing the uncertainty on the chloride concentration estimates (Patriarche et al., 2004a).

Unlike other methods, such as vacuum distillation, vapour exchange equilibration, leaching, squeezing or core degassing, the determination of natural-tracer contents from the diffusive

exchange method is based on liquid mixing, a process identical to that occurring at field scale. Consequently, it can be thought that this technique actually involves water and chloride concerned by the diffusion process at field scale.

This study applies the radial diffusion method, initially developed by Van der Kamp et al. (1996) for characterizing plastic clay-rich tills, to a consolidated argillaceous rock type (Tournemire shales). Unlike the protocol of Patriarche et al. (2004a), which consisted in monitoring chloride diffusing out of several cubes of Tournemire argillite, the radial diffusion permits a direct determination of (i) tracer-accessible porosities, (ii) pore diffusion coefficients, and (iii) both stable isotope ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) and chloride concentrations of pore-water in the same experiments. The perturbation induced by the swelling of clay minerals and micro-cracks created during the preparation is directly taken into account in the mass balance calculations. Besides, the natural-tracer concentrations of pore-water determined from these laboratory experiments can be compared with those of water samples collected on site, e.g. in a local fault, allowing an assessment of the data reliability (De Windt et al., 1999).

The diffusion kinetics of stable isotopes, chloride and bromide was at first studied in order to determine the optimal equilibration time and the corresponding diffusion parameters (porosity and pore diffusion coefficient). As relatively high volumes of solution (~ 3 mL) are needed for ^{18}O analyses, compared to ^2H , Cl^- and Br^- analyses, an experiment was specifically devoted to ^{18}O , with the aim of comparing its behaviour to that of deuterium. Then, the knowledge of the equilibration time for all the tracers allowed equilibration experiments to be performed without intermediate sampling.

2. Materials and methods

2.1. Sample origin

The Tournemire experimental facility (Barescut and Michelot, 1997; Bonin, 1998) is located on the southern border of the French Central Massif. The studied formation corresponds to a sub-horizontal, 250 m-thick argillaceous layer (Toarcian and Domerian ages), which is crossed by a former railway tunnel. It is bounded by two carbonate layers (300–500 m thick), acting as karstic aquifers. The studied core samples come from two 4 m-deep vertical boreholes, DF1 and DF2, which are less than 4 m apart, and from a 2 m-deep horizontal borehole, HE1. All these boreholes were drilled in the upper Toarcian level, and the rock samples are composed of about 40% of clay minerals (kaolinite, illite–montmorillonite) and mica, quartz ($\sim 20\%$), calcite ($\sim 20\%$), pyrite and siderite (Savoye et al., 2001). The axis of the core samples from vertical boreholes is perpendicular to the rock bedding, whereas that of the sample from the horizontal borehole is parallel, giving the opportunity to study diffusion anisotropy. Samples obtained by air core drilling were immediately put in Al-coated plastic bags under a nitrogen atmosphere to limit oxidation of pyrite and desaturation effects.

Petrophysical measurements were performed on samples taken in the immediate vicinity of those used for diffusion experiments:

- (i) Water content was measured by weighing before and after heating at 105 °C for 48 h and at 150 °C for 48 h;
- (ii) Bulk densities were determined by measuring the pressure exerted by the sample immersed in kerosene according to Archimedes' principle (Charpentier et al., 2003);
- (iii) Grain density was determined in a Micrometrics Accupyc 1330 helium pycnometer. The grounded sample was dehydrated by heating at 105 °C;

- (iv) The porosity accessible to Hg was determined using a Micrometrics Pore Sizer 9310 porosimeter. The maximum Hg injection pressure was 200×10^6 Pa, corresponding to a minimum pore access radius of 3.6 nm. The argillite samples were dehydrated by heating at 60 °C;
- (v) The vapour adsorption/desorption isotherm was measured by a gravimetric quasi-equilibrium method using dessicators and an analytical balance. Prior to adsorption, the argillite samples, powdered to <0.1 mm, were heated at 80 °C under a 0.01 Pa vacuum. This method allows an estimate of the proportion of water adsorbed at the clay surface with regard to water being able to freely circulate without being influenced by mineral surfaces. Thus, it is possible to estimate the free water porosity value (Gaboriau et al., 2001; Fernandez et al., 2004).

The mean values of water content of the studied samples were $3.0 \pm 0.2\%$ (wet weight) at 105 °C and $3.25 \pm 0.2\%$ at 150 °C (Table 1). The volumetric moisture content θ can be calculated from the water content by using (Pearson et al., 2003):

$$\theta = \frac{\text{Water_Content}_{105^\circ\text{C}} \times \rho_r}{(1 - \text{Water_Content}_{105^\circ\text{C}}) \times \rho_w + \text{Water_Content}_{105^\circ\text{C}} \times \rho_r} \quad (1)$$

By using the density of the pore-water $\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3}$ and the measured grain density of the rock $\rho_r = 2.704 \text{ g cm}^{-3}$, the mean volumetric moisture content value was $7.7 \pm 0.5\%$. The total porosity is deduced from the following equation (Pearson et al., 2003):

$$n_{\text{tot}} = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk,dry}}}{\rho_r} \quad (2)$$

The mean value of total porosity was $7.95 \pm 0.5\%$. The calculated degree of saturation was $97.0 \pm 2.2\%$ on average, suggesting that all the samples were virtually saturated (Table 1).

Table 1
Petrophysical characterisation of samples taken in the vicinity of the section used for the cell

Core samples for radial diffusion	DF1-A	DF1-B	DF2-A	DF2-B	
Depth (m) from the floor	2.90	3.05	3.08	3.25	
Wet density	g cm^{-3}	2.57 & 2.58	2.58 & 2.56	2.57 & 2.58	2.58 & 2.56
Dry density	g cm^{-3}	2.49 & 2.50	2.50 & 2.47	2.49 & 2.51	2.51 & 2.47
Water content from heating	at 105 °C (%)	3.03 & 2.93	2.93 & 3.25	2.94 & 2.70	2.70 & 3.10
	at 150 °C (%)	3.29 & 3.18	3.18 & 3.53	3.19 & 2.93	2.93 & 3.37
Volumetric moisture content (105 °C)	(%)	7.80 & 7.55	7.55 & 8.34	7.58 & 6.97	6.97 & 7.95
Total porosity	(%)	7.96 & 7.57	7.57 & 8.57	7.86 & 7.19	7.19 & 8.54
Saturation	(%)	98 & 100	100 & 97	96 & 97	97 & 92
Porosity accessible to Hg	(%)	5.03 → DF1 sample at 3.16 m		4.56 → DF2 sample at 2.83 m	
Free water content porosity	(%)	2.20 ± 0.70% → DF1 sample at 3.16 m		2.55 ± 0.70% → DF2 sample at 2.83 m	

The water content is expressed relatively to the mass of saturated rock.

2.2. Diffusive exchange experiments

2.2.1. Principle

The principle of the method is based on liquid diffusive mixing between pore-water and a synthetic solution (“test water”) placed in a reservoir drilled in the axis of the core sample. For the determination of pore-water isotopic composition, two successive equilibration experiments are necessary to calculate both water content and isotopic composition. For the determination of pore-water chloride concentration, only one equilibration experiment is necessary. Bromide, which has low natural pore-water concentration (less than 0.02 mmol L^{-1} , De Windt et al., 1999), was added to the test water to allow the chloride-accessible porosity to be estimated. Indeed, previous diffusion experiments performed through argillaceous rocks showed that bromide- and chloride-accessible porosities are quite similar (De Cannière et al., 1996; Van der Kamp et al., 1998 in Van Loon et al., 2004a).

Only one sampling of test water was performed at the end of the equilibration experiments to avoid as much as possible to disturb the system. Values of equilibration time for each tracer were previously determined by means of kinetics experiments. These experiments consist in monitoring the tracer concentration evolution in the reservoir until the equilibrium is achieved. As relatively high volumes of solution ($\sim 3 \text{ mL}$) are needed for ^{18}O analyses, a particular set-up was designed to allow a bigger volume of test water to circulate from the test interval to outside samplers. Besides obtaining the equilibration times, the diffusion parameters (pore diffusion coefficient and diffusion-accessible porosity) were derived from fitting the analytical solutions of the radial diffusion equation to concentration data (Novakowski and Van der Kamp, 1996). In the case of ^{18}O , an approximation was applied to the analytical solutions for taking into account the volume decrease due to sampling.

The two-dimensional diffusion equation for solute transport in the core sample in radial coordinates is:

$$\theta_E \frac{\delta C}{\delta t} = \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} \left(r D_e \frac{\delta C}{\delta r} \right) \quad r_R < r < r_c \quad (3)$$

Where C is the solute concentration in pore-water that is accessible for tracer E , r is the radial distance from the centre of the reservoir (with r_R radius of the reservoir and r_c radius of the core sample), θ_E is the porosity accessible to the tracer E , $D_e = \theta_E D_p$ is the effective diffusion coefficient, D_p is the pore diffusion coefficient, equal to GD_0 , with D_0 the free-water diffusion coefficient of a given tracer and G the pore geometry factor.

The initial conditions for Eq. (3) are

$$C(r, 0) = C_{PW}|_{t=0} \quad (4)$$

$$C_R(0) = C_{TW}|_{t=0} \quad (5)$$

Where $C_{TW}|_{t=0}$ and $C_{PW}|_{t=0}$ are the initial concentration of the diffusive tracer in the reservoir and rock, respectively. The inner and outer boundary conditions for Eq. (3) are given as

$$C_R(t) = C(r_R, t) \quad (6)$$

$$\frac{\delta C}{\delta r}(r_c, t) = 0 \quad (7)$$

Analytical solutions are given by Novakowski and Van der Kamp (1996), respectively for in-diffusion and out-diffusion in Laplace space:

$$\begin{aligned} \hat{F}(p) &= \left\langle \frac{\hat{c}}{C_{\text{TW}}^E|_{t=0}} \right\rangle (p) \\ &= \frac{C_{\text{PW}}^E|_{t=0}}{C_{\text{TW}}^E|_{t=0} \times p} \\ &\quad + \frac{(C_{\text{TW}}^E|_{t=0} - C_{\text{TW}}^E|_{t=0}) \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times I_0(\sqrt{p}) + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times K_0(\sqrt{p})]}{C_{\text{TW}}^E|_{t=0} \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times \{pI_0(\sqrt{p}) - \beta\sqrt{p}I_1(\sqrt{p})\} + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times \{pK_0(\sqrt{p}) + \beta\sqrt{p}K_1(\sqrt{p})\}]} \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}(p) &= \left\langle \frac{\hat{c}}{C_{\text{PW}}^E|_{t=0}} \right\rangle (p) \\ &= \frac{1}{p} + \frac{(C_{\text{TW}}^E|_{t=0} - C_{\text{PW}}^E|_{t=0}) \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times I_0(\sqrt{p}) + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times K_0(\sqrt{p})]}{C_{\text{PW}}^E|_{t=0} \times [K_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times \{pI_0(\sqrt{p}) - \beta\sqrt{p}I_1(\sqrt{p})\} + I_1(\sqrt{p} \cdot r_{\text{DC}}) \times \{pK_0(\sqrt{p}) + \beta\sqrt{p}K_1(\sqrt{p})\}]} \end{aligned} \quad (8b)$$

Where the hat denotes Laplace transformed quantities, I_0 , I_1 , K_0 and K_1 are modified Bessel functions of the first and second kind, respectively, β is the dimensionless capacity ratio equal to $2\theta_E \pi r_{\text{R}}^2 L / V_{\text{tot}}$, with θ_E as the diffusion-accessible porosity of the tracer E , L as the length of test interval, V_{tot} as the total volume of test water is the Laplace variable, if V_{tot} is equal to the volume of reservoir, β is reduced to $2\theta_E$, r_{DC} is the r_{C} over r_{R} ratio, $C_{\text{TW}}^E|_{t=0}$ is the tracer (E) concentration of test water in the reservoir at $t=0$ and $C_{\text{PW}}^E|_{t=0}$ is the initial tracer (E) concentration in pore-water. Numerical inversion of the Laplace transform is performed using the De Hoog et al. (1982) algorithm. Because the volume of test water does not remain constant throughout the diffusion experiment due to sampling in the case of the ^{18}O experiment, we consider the following approximation: the initial condition in the reservoir (Eq. (5)) is recalculated at each sampling at t_i for allowing the new analytical solution that takes the decrease of total volume into account to give a value of concentration at t_i equal to that calculated with the bigger volume. This approach assures that the solution is bounded by the analytical solutions for which volumes of test water are constant throughout the given experiment and are either equal to the initial highest volume or to the last and lowest volume.

Initial tracer contents in pore-water were derived from mass balance calculations during equilibration experiments, as described by Rübél et al. (2002) for the vapour exchange method. Nevertheless, in our case, water uptake by swelling or/and fracturation during drilling prevents us from fixing both water content and mass of core as constants throughout equilibration experiments. Thus, three mass balance equations must be considered, the first one being relative to the mass of tracer, the second one to the mass of fluid, and the last one to the whole mass (rock plus fluid):

$$\begin{aligned} C_{\text{PW}}^E|_{t=0} \times m_{\text{R}}|_{t=0} \times \text{WC}^E|_{t=0} + C_{\text{TW}}^E|_{t=0} \times m_{\text{TW}}|_{t=0} \\ = C_{\text{TW}}^E|_{t=\infty} \times (m_{\text{R}}|_{t=\infty} \times \text{WC}^E|_{t=\infty} + m_{\text{TW}}|_{t=\infty}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$m_{\text{R}}|_{t=0} \times \text{WC}^E|_{t=0} + m_{\text{TW}}|_{t=0} = m_{\text{R}}|_{t=\infty} \times \text{WC}^E|_{t=\infty} + m_{\text{TW}}|_{t=\infty} \quad (10)$$

$$m_{\text{R}}|_{t=0} + m_{\text{TW}}|_{t=0} = m_{\text{R}}|_{t=\infty} + m_{\text{TW}}|_{t=\infty} \quad (11)$$

where the indexes TW and PW denote test water and pore-water; m_{TW} is the mass of test water, m_{R} the mass of saturated rock; WC^E is the water content accessible to the tracer denoted E , corresponding to the mass of water per mass of saturated rock; C is the concentration of tracer; and the superscript E refers to the type of tracers (^2H , ^{18}O , Cl^- or Br^-). The left sides of the equations

correspond to the initial state, before equilibration ($t=0$), whereas the right sides correspond to the final state, after equilibration ($t=\infty$).

To calculate the isotope contents of pore-water, two successive equilibration experiments have to be performed. In the second experiment, we considered that the water content and the mass of rock sample did not evolve anymore due to swelling or/and fracturation ($WC^I|_{t=0} = WC^I|_{t=\infty}$ and $m_R|_{t=0}^2 = m_R|_{t=\infty}^2$). Thus, a set of four equations was obtained, from which we were able to calculate the four unknown values of $m_R|_{t=\infty}$, $WC^I|_{t=\infty}$, $WC^I|_{t=0}$ and $C_{PW}^I|_{t=0}$ (with I corresponding to ^2H or ^{18}O , and 1 and 2 to first or second experiment) as follows:

$$m_R|_{t=\infty} = m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0}^1 \quad (12)$$

$$WC^I|_{t=\infty} = \frac{m_{TW}|_{t=0}^2}{(m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0}^1)} \times \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} \quad (13)$$

$$WC^I|_{t=0} = \frac{m_{TW}|_{t=0}^2}{m_R|_{t=0}} \times \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)}{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} + \frac{m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_{TW}|_{t=0}^1}{m_R|_{t=0}} \quad (14)$$

$$C_{PW}^I|_{t=0} = \frac{(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 \times m_{TW}|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^1 \times m_{TW}|_{t=0}^1 + m_{TW}|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2))}{|(C_{TW}^I|_{t=\infty}^1 - C_{TW}^I|_{t=0}^2) \times (m_{TW}|_{t=\infty}^1 - m_{TW}|_{t=0}^1) - m_{TW}|_{t=0}^2 \times (C_{TW}^I|_{t=\infty}^2 - C_{TW}^I|_{t=0}^2)} \quad (15)$$

For the determination of the chloride concentration of pore-water, we used two independent equations of the type (9), one for chloride (with $C_{PW}^{\text{Cl}}|_{t=0}=0$) and one for bromide (with $C_{PW}^{\text{Br}}|_{t=0}=0$), and one equation of types (10) and (11). This allowed us to calculate the four unknown values of $m_R|_{t=\infty}$, $WC^{\text{Br}}|_{t=\infty}$, $WC^{\text{Br}}|_{t=0}$ and $C_{PW}^{\text{Cl}}|_{t=0}$. In this case, we assumed that WC^{Cl} is equal to WC^{Br} , as already mentioned above.

$$m_R|_{t=\infty} = m_{TW}|_{t=\infty} - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0} \quad (16)$$

$$WC^{\text{Br}}|_{t=\infty} = \frac{m_{TW}|_{t=0} \times C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=0} - m_{TW}|_{t=\infty} \times C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=\infty}}{C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=\infty} \times (m_{TW}|_{t=\infty} - m_R|_{t=0} - m_{TW}|_{t=0})} \quad (17)$$

$$WC^{\text{Br}}|_{t=0} = m_{TW}|_{t=0} \times \frac{C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=0} - C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=\infty}}{C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=\infty}} \quad (18)$$

$$C_{PW}^{\text{Cl}}|_{t=0} = C_{TW}^{\text{Cl}}|_{t=\infty} \times \frac{C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=0}}{(C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=0} - C_{TW}^{\text{Br}}|_{t=\infty})} \quad (19)$$

We used a Gauss's law of error propagation (see e.g. Kloppmann et al., 2001) on all the equations:

$$\sigma_U^2 = \sigma_{V_1}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \right)^2 + \sigma_{V_2}^2 \left(\frac{\partial F}{\partial V_2} \right)^2 + \dots \quad (20)$$

Where U is a function of variables V_1, V_2, \dots . The equations for error are not presented here, but the values of the uncertainty are reported in figures.

2.2.2. Cell preparation, sampling and analysis

Two types of cells were realised (Fig. 1). The first type was only devoted to kinetics experiments for comparing the diffusive behaviours of ^{18}O and ^2H and it was based upon the principle of in situ diffusion experiments (Van Loon et al., 2004b). The second type was devoted to both kinetics and equilibration experiments and its design was based upon the radial diffusion cell developed by Van der Kamp et al. (1996).

The kinetics experiment using the first-type cell was carried out with one core coming from a horizontal borehole (HE1) with axis parallel to the bedding. In this case, diffusion occurred in a plane perpendicular to the bedding, i.e., without preferential direction. This core ($\phi = 11$ cm) was cut into a 9-cm-height cylinder using a wire saw (no lubricating fluid was used). Then, two stainless steel fittings were stuck on each side of the core sample that was embedded in an epoxy resin (Epofix[®], Struers). Finally, a hole ($\phi = 2.2$ cm) was drilled along the core axis from the two fittings. Fig. 1 presents a schematic drawing of the set-up, which allows a spiked solution (total volume = 60 mL) to circulate from the test interval in the core sample to the pump and the seven samplers (volume = 5.8 mL, enough for a duplicated ^{18}O analysis).

To construct the second-type cells, cores ($\phi = 3.4$ cm) from the DF vertical boreholes were used. Their axis being perpendicular to the bedding, diffusion occurred in a preferential direction parallel to the bedding. These cores were cut into 11.5-cm-height cylinders and embedded in epoxy resin. A stainless steel fitting was stuck on the top of the cores, which allowed, after drilling of a hole ($\phi = 0.8$ cm and $H = 10$ cm, volume = 5 mL) along the core axis, a septum to be fixed. Water loss by evaporation was limited both by the septum through which the sampling was directly performed and by the resin. The resin also limited the mechanical swelling of clays occurring in the samples. Nine second-type cells of were constructed: (i) four were devoted to kinetics experiments; (ii) four were used for equilibration experiments and (iii) the ninth cell was designed to determine the kinetics of water uptake by the samples, due to swelling and filling of the micro-fractures that were likely created during sample preparation. A transparent tube was stuck on this ninth cell and filled with synthetical water for monitoring the water uptake. The end of water uptake was reached after only 1 day and the volume of water taken up was about 2.5 mL. Based on this result, this volume was added to the 5 mL already filling the reservoirs of the eight other cells before starting the experiments.

For every experiment, NaHCO_3 with a concentration of 5 mmol L^{-1} was added to water to limit the dissolution of calcite, the most reactive mineral in the Tournemire shales. This

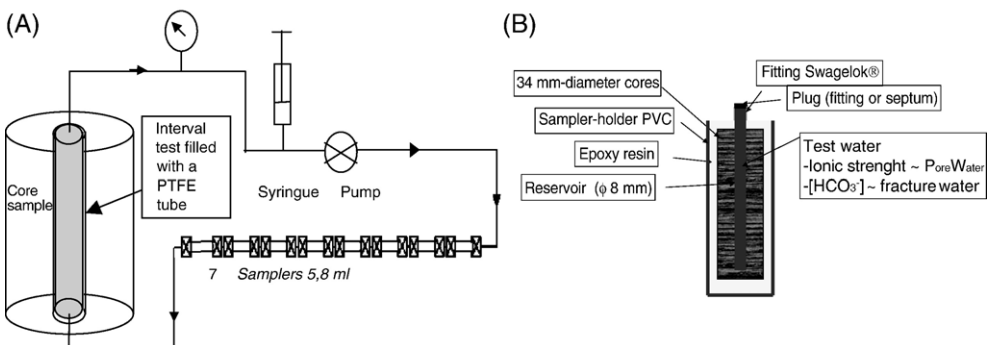


Fig. 1. Schematic drawing of the test set-up for circulation cell (A) and for static cell (B).

concentration corresponds to the mean bicarbonate concentration in groundwater collected from some fracture zones crossing the formation and adjusts ionic strength to a value close to that prevailing in pore-water (De Windt et al., 1999; Beaucaire et al., submitted for publication). Pyrite oxidation could also lead to calcite dissolution by local pore-water acidification. Thus, contamination by oxygen was minimized by using Al-coated plastic bags under nitrogen atmosphere during conditioning, and by using resin and a septum in the set-up.

In the kinetics experiments, test water should have an isotopic composition as different as possible from that of pore-water, in order to increase the accuracy on the determination of the diffusion parameters. On the contrary, in the equilibration experiments, one should use test waters with $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ close to those expected for pore-water. We achieved this by using water from the laboratory water supply ($\delta^2\text{H}=-48.7\text{‰}$ vs SMOW and $\delta^{18}\text{O}=-6.8\text{‰}$ vs SMOW) and two artificially depleted waters: one for kinetics experiments with ^{18}O and ^2H ($\delta^2\text{H}=-397\text{‰}$ vs SMOW and $\delta^{18}\text{O}=-220.9\text{‰}$ vs SMOW) and the other for kinetics and equilibration experiments with ^2H ($\delta^2\text{H}=-420\text{‰}$ vs SMOW). The concentration of added bromide (KBr) was 0.5 mM.

During the kinetics experiments, less than 200 μL of water was withdrawn at each sampling from the central reservoirs using syringes with hypodermic needles. A maximum of six samples were taken during each experiment (the last sampling being not considered), and the water loss due to sampling can be considered as low compared to the total volume of solution. Nevertheless, this decrease of the total volume in the reservoir prevents an accurate determination of the initial tracer content of pore-water, showing the necessity to perform equilibration experiments without intermediate sampling.

The Cl^- and Br^- concentrations were measured by liquid ion chromatography with reproducibility better than 5%, as checked by duplicated analyses. The stable isotope ratios were measured by mass spectrometry (IRMS). Results are expressed as ‰ deviation (δ notation) relative to the international standard V-SMOW. The analytical uncertainties are $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) and $\pm 1.0\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$.

3. Results and discussion

3.1. Kinetics experiments

Fig. 2 presents the evolution of deuterium and oxygen-18 contents in test water during the kinetics experiments. The solid curves were calculated using the several analytical

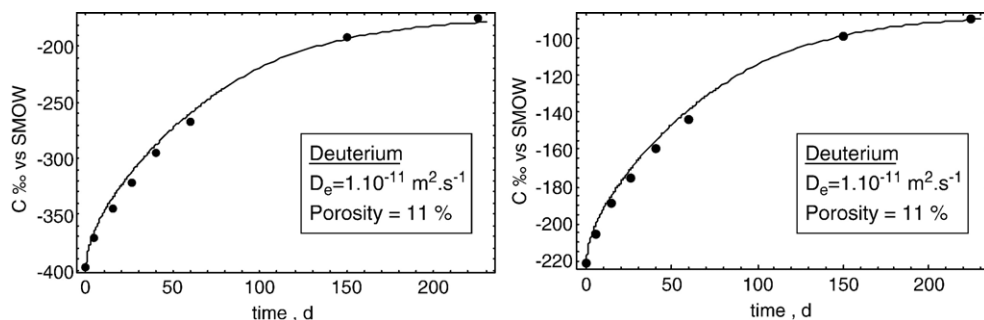


Fig. 2. Evolution of deuterium content and oxygen-18 content of test water in the circulation cell.

solutions taking into account the volume decrease due to sampling (see Section 2.2.1). The use of the same values of effective diffusion coefficient and tracer-accessible porosity for deuterium and oxygen-18 leads to a very similar and good fitting. This experiment showed that oxygen-18 behaves in the same manner as deuterium, which is very logical. Hence, it can be assumed that the equilibration time for oxygen-18 can be extrapolated from that determined for deuterium in the configuration used in the equilibration experiments (second-type cells).

Fig. 3 presents an example of two successive evolutions of the deuterium content of test water in a cell (called “DF1-A”). For the first step, the deuterium content of pore-water was unknown, and we used a reasonable range for this parameter, from -80‰ to -40‰ . The first value, -80‰ , corresponds to the smallest one ever measured by Moreau-Le Golvan et al. (1997) and Patriarche et al. (2004b) with vacuum distillation technique on Tournemire samples. The second value, -40‰ , is the highest one obtained on groundwater circulating through fractures at Tournemire (Moreau-Le Golvan et al., 1997; Beaucaire et al., submitted for publication). It is to be noted that porosity is a parameter more sensitive than diffusion coefficient to the increase of initial pore-water concentration (Table 2), varying for instance for cell DF2-A from 17% to 11.5%. For the second step, the deuterium content of pore-water was considered as equal to that measured at the end of the first step, when equilibrium was achieved. An overview of the calculated diffusion-parameter values is given in Table 2. All the values are quite homogeneous, suggesting a fair reproducibility of the method. These data are in good agreement with those previously measured by using the through-diffusion technique, with HTO diffusing in the same direction as in our case, i.e. parallel to the bedding (Boisson et al., 2001; Motellier et al., in preparation). It is to be noted that values of effective diffusion coefficients derived from these experiments, with diffusion in a plane parallel to the bedding, are higher than those obtained from our first experiment with diffusion in a plane perpendicular to the bedding. This confirms the effect of anisotropy on the effective diffusion coefficient, already observed by Boisson et al. (2001) from the through-diffusion method. In addition to the determination of the optimal equilibration time, these experiments also seem to be able to yield reliable values of the diffusion coefficient, suggesting that the disturbance induced by the method (crack, fissure, swelling) is relatively low. Finally, a mean value for equilibration time, about 30 days, can be derived from all the experiments.

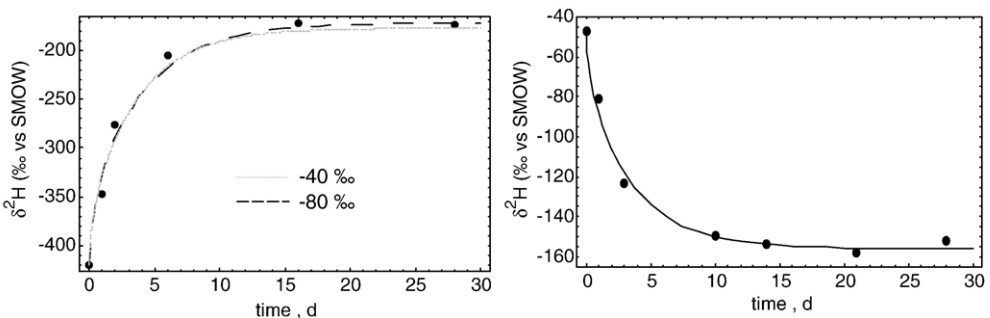


Fig. 3. Successive evolutions of the deuterium content of test water in cell DF1-A. Lines were calculated using analytical solutions with the parameters specified in Table 2, except the initial deuterium content of pore-water in the first experiment for which the two used extreme values (see text) are indicated.

Table 2

Values of the effective coefficient and porosity for the diffusion of depleted deuterium water, Br⁻ and Cl⁻ obtained from kinetics experiments

Sample	Phase	Tracer	D_e (m ² s ⁻¹)	Porosity%
<i>Water</i>				
DF1-A	1	Deuterium	1.6 to 1.8 × 10 ⁻¹¹	11.0 to 16.0
	2	Depleted water	1.7 × 10 ⁻¹¹	11.0
DF1-B	1	Deuterium	3.0 to 3.3 × 10 ⁻¹¹	9.0 to 12.0
	2	Depleted water	2.2 × 10 ⁻¹¹	10.5
DF2-A	1	Deuterium	1.9 to 2.0 × 10 ⁻¹¹	11.5 to 17.0
	2	Depleted water	1.7 × 10 ⁻¹¹	11.5
DF2-B	1	Deuterium	Not enough data	15.0
	2	Depleted water	1.0 × 10 ⁻¹¹	
ID-90 4000 ^a		HTO	1.3 to 1.5 × 10 ⁻¹¹	5.1 to 7.7
EX1-17000 ^b		HTO	2.6 to 3.6 × 10 ⁻¹¹	1.3 to 16.4
<i>Halides</i>				
DF1-A	1	Cl ⁻	2.0 to 8.0 × 10 ⁻¹²	1.6 to 10
	2	Cl ⁻	3.2 × 10 ⁻¹²	4.0
	2	Br ⁻	4.2 × 10 ⁻¹²	5.0
DF1-B	1	Cl ⁻	1.5 to 7.0 × 10 ⁻¹²	0.8 to 3.5
	2	Cl ⁻	2.4 × 10 ⁻¹²	6.0
	2	Br ⁻	3.5 × 10 ⁻¹²	4.5
DF2-A	1	Cl ⁻	2.0 to 5.0 × 10 ⁻¹²	1.2 to 5
	2	Cl ⁻	1.6 × 10 ⁻¹²	4.5
	2	Br ⁻	2.0 × 10 ⁻¹²	4.0
DF2-B	1	Cl ⁻	3.0 to 10.0 × 10 ⁻¹²	1.5 to 8.5
	2	Cl ⁻	3.6 × 10 ⁻¹²	5.0
	2	Br ⁻	4.2 × 10 ⁻¹²	6.0
VF2 439 ^c		Cl ⁻	1.7 × 10 ⁻¹²	2.2
VF3 444 ^c		Cl ⁻	1.7 × 10 ⁻¹²	2.2
VF4 406 ^c		Cl ⁻	1.3 × 10 ⁻¹²	2.5

^aData from ref. Boisson et al. (2001); ^bData from ref. Motellier et al. (in preparation); ^cData from ref. Patriarche et al. (2004a).

Fig. 4 presents an example of evolution of the halide concentrations (Cl⁻ and Br⁻) in the second-type cells. As for deuterium, the initial chloride concentration of pore-water was an unknown value, and we assumed a probable range, 4 to 11 mmol L⁻¹, based both on estimates given by Patriarche et al. (2004a) from out-diffusion experiments (with an indirect estimation of halide accessible porosity) and on chloride concentrations measured in groundwater circulating in fractures in the vicinity of studied samples (De Windt et al., 1999; Beaucaire et al., submitted for publication). The values of diffusion parameters are presented in Table 1 for all the experiments. One notices that the high uncertainty in the initial chloride concentration of pore-water induces a high change in values of porosity and effective diffusion coefficient. However, except the results from this first step of experiments, the others are relatively homogeneous and show a good agreement with data previously obtained by Patriarche et al. (2004a) with a simple out-diffusion method (Table 2). Their values are slightly lower than ours, due to the fact that their values of porosity were derived from an indirect determination (value of volumetric moisture content multiplied by a factor 0.3 corresponding to anionic exclusion effect), so they did not take into account the effect of swelling or/and micro-fractures that induce an increase of porosity and consequently of the effective diffusion coefficient.

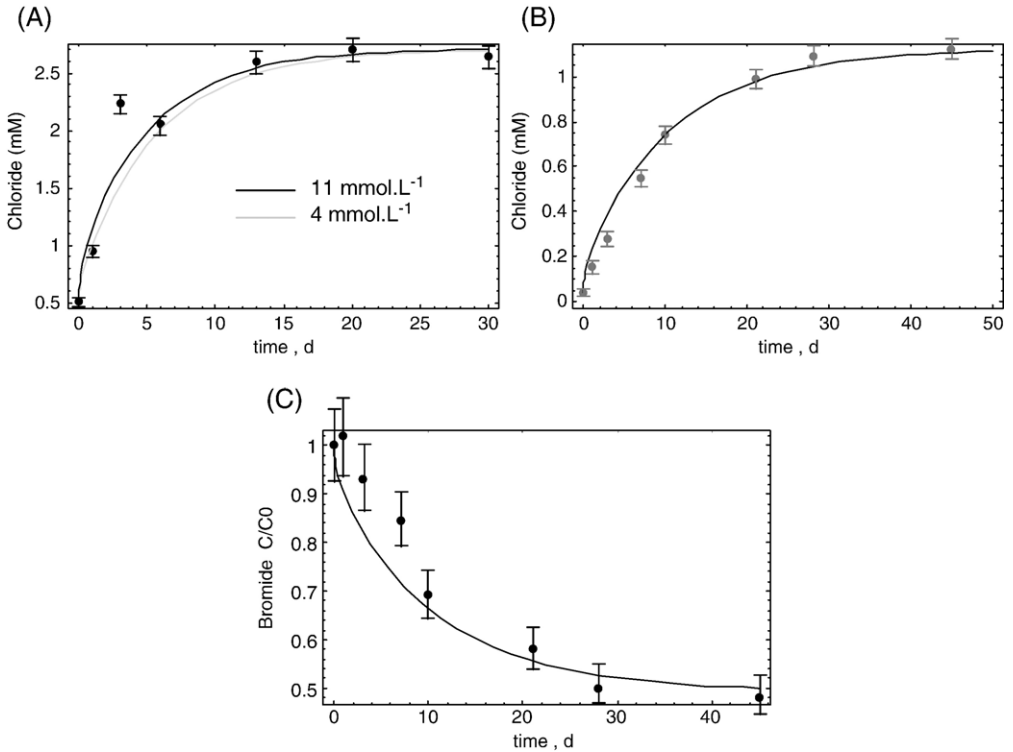


Fig. 4. Evolution of the halide concentrations of test water in DF2-B cell; (A) out-diffusion of chloride during the first step; (B) out-diffusion of chloride during the second step; and (C) in-diffusion of bromide during the second step. Solid curves were calculated using the analytical solutions with the parameters given in Table 2, except initial chloride concentration of pore-water for which extreme values are given in diagram (A). Relative error bar is equal to 5% for chloride and 7% for bromide (C/C_0).

3.2. Equilibration experiments

3.2.1. Stable isotopes

Taking into account the equilibration time previously determined, equilibration experiments were carried out. Table 3 summarizes data derived from Eqs. (13–15), (17–19) for stable isotopes and chloride, respectively. These values can be compared to those obtained by heating at 105, and 150 °C in Table 1. Initial water contents (called WC before experiments) are generally in the same range or slightly higher than those derived from heating (105 and 150 °C), demonstrating the good reliability of the method. On the contrary, Van der Kamp et al. (1998) in Pearson et al. (2003) always obtained values of water content that were higher than those derived by heating on Opalinus clay samples. In their case, the effect of water uptake due to swelling and/or the filling of micro-fractures was probably not taken into account in the mass balance equations, leading to over-estimated values of initial water content. In our study, these values would correspond to the values of water content after water uptake.

Fig. 5 presents the comparison between data measured by equilibration, by vacuum distillation (at 50 °C) and on fluids collected in fractures. The samples for distillation came from the TF4 borehole, located less than 10 m apart from our samples, at the same stratigraphic level

Table 3
Measured data for all samples from equilibration experiments

Core samples for radial diffusion		DF1-A	DF1-B	DF2-A	DF2-B
Depth (m) from the floor		2.90	3.05	3.08	3.25
Initial water content accessible to tracer	From $\delta^2\text{H}$ (%)	2.9 ± 0.15	3.7 ± 0.2	3.0 ± 0.15	3.1 ± 0.15
	From $\delta^{18}\text{O}$ (%)	2.75 ± 0.2	3.4 ± 0.3	2.8 ± 0.2	3.1 ± 0.25
	From Cl^- (%)	0.99 ± 0.10	0.98 ± 0.09	0.92 ± 0.09	0.72 ± 0.07
Water content accessible to tracer after the uptake of water	From $\delta^2\text{H}$ (%)	3.9 ± 0.2	4.5 ± 0.2	3.8 ± 0.2	3.95 ± 0.2
	From $\delta^{18}\text{O}$ (%)	3.8 ± 0.3	4.2 ± 0.3	3.65 ± 0.3	3.9 ± 0.3
	from Cl^- (%)	2.2 ± 0.22	1.9 ± 0.19	1.9 ± 0.19	1.7 ± 0.17
Initial tracer content in pore-water	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-42.0 ± 4.1	-46.7 ± 4.4	-42.2 ± 4.0	-39.2 ± 3.8
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-5.75 ± 0.9	-5.9 ± 0.9	-6.0 ± 0.9	-5.7 ± 0.9
	Cl^- (mmol L ⁻¹)	5.38 ± 0.54	5.41 ± 0.54	5.97 ± 0.56	6.1 ± 0.6
Initial tracer content in pore-water without taking into account swelling	$\delta^2\text{H}$ (‰)	-26.0 ± 3.1	-27.8 ± 3.2	-22.7 ± 3	-21.5 ± 3.0
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-3.5 ± 0.9	-3.4 ± 0.9	-3.15 ± 0.9	-3.1 ± 0.9
	Cl^- (mmol L ⁻¹)	2.68 ± 0.23	3.00 ± 0.26	3.19 ± 0.28	2.95 ± 0.25

The water content is expressed relatively to the mass of saturated rock.

(Patriarche, 2001) and from the DF1 borehole at the depth of 0.95 m (Table 4). The fluids were sampled from fractures intercepted by the TF5 borehole, which is parallel to TF4 at a distance of 4 m, and from fractures intercepted in one vertical borehole, TN2, which is located in the same stratigraphic level but 30 m deeper (Beucaire et al., submitted for publication). The fluids collected in these fractures show measurable C-14 content, indicating residence times ranging from 15 to 30 ka (Beucaire et al., submitted for publication). These times are sufficient to allow the isotopic composition of these fluids to be equilibrated with that of pore-water. Thus, we can

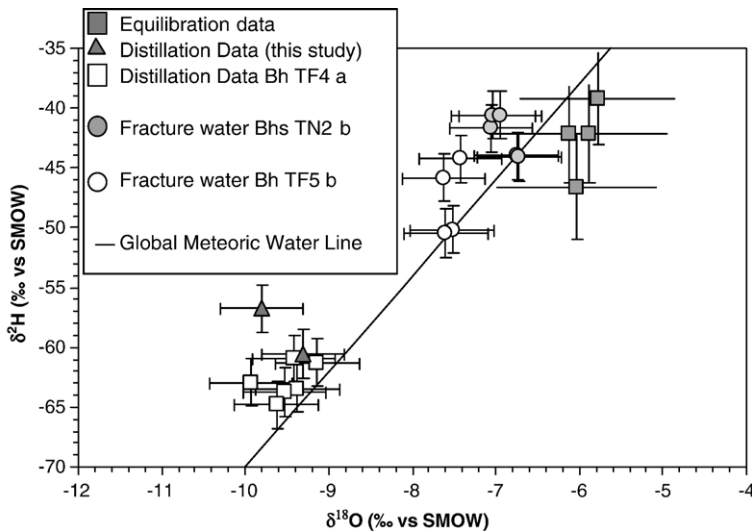


Fig. 5. $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ diagram for data obtained from radial diffusion, from vacuum distillation and from fracture water. ^aData from Patriarche (2001). ^bData from Beaucaire et al. (submitted for publication).

Table 4
Measured data on core used for vacuum distillation method at 50 °C

Water content (% wet weight)			$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
At 105 °C	At 150 °C	At 50 °C under vacuum	‰	‰
3.50±0.07	3.78±0.10	3.31	−60.6	−9.31
		3.31	−56.75	−9.8

Sample comes from DF1 borehole at depth: 0.75 to 0.95 m.

assume that they reflect the isotopic composition of pore-water from samples located in vicinity. Fig. 5 shows that equilibration data are in good agreement with fracture–fluid data, even though the oxygen-18 contents measured by equilibration are slightly higher than those of fluids. On the contrary, a clear discrepancy can be noted between equilibration data and distillation data: the mean values derived from the equilibration experiments are 20‰ and 3‰ higher than the mean values from distillation for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ respectively. The same type of difference between distillation data and results of vapour exchange experiments on Opalinus clay samples was highlighted by Rübél et al. (2002), and attributed to an incomplete distillation process. These authors also showed a difference of about 15% between the water contents obtained by distillation and those derived from vapour exchange experiments. In our case, it appears that the water content obtained from heating at 150 °C (which is close to that obtained from radial diffusion) is 1.14 times higher than that obtained from vacuum distillation at 50 °C (see Table 4). Assuming an equilibrium fractionation at 50 °C in a Rayleigh-type process, with a fraction (f) of water remaining in the sample after extraction equal to the difference between water content from distillation at 50 °C and that from heating at 150 °C ($f \sim 14\%$), the difference in isotope content $\Delta\delta$ is equal to -18% for $\delta^2\text{H}$ and -2.4% for $\delta^{18}\text{O}$, using the fractionation factor given by Majoube (1971). This simple model thus seems able to explain the measured deviation.

Finally, Table 3 demonstrates the need to include the effect of swelling and/or microfracturation in the analysis.

3.2.2. Chloride

For facilitating the comparison of our values of water content accessible to chloride derived from equilibration experiments with the more classical chloride-accessible porosity values, we multiplied them by the wet density (given in Table 1; Fig. 6). In this figure, we also report the porosity accessible to mercury, the total porosity, the “free water content” porosity (variables whose determination method was already described in Section 2.1.) and the “geochemical” porosity. The concept of “geochemical” porosity was introduced by Pearson (1999) and corresponds to the porosity used in modelling water–rock interactions and reactive solute transport. In clay-rich rocks, this porosity is lower than total porosity, because some non-connected pores and too small pores (e.g., anion exclusion) do not participate in the geochemical porosity. For estimating this variable, we applied the following equation given by Pearson (1999) to samples located close to our samples (borehole TF4) and close to the sampled fracture fluids in borehole TF5:

$$\text{Geochemical_porosity} = \frac{C_{\text{rock}}^{\text{Cl}} \times \rho_w}{C_{\text{fluid}}^{\text{Cl}}} \quad (21)$$

where $C_{\text{Rock}}^{\text{Cl}}$ (mol kg⁻¹ of wet rock) denotes the chloride concentration extracted from pore-water per amount of rock by out-diffusion experiments on samples from borehole TF4 (Patriarche, 2001), $C_{\text{fluid}}^{\text{Cl}}$ (mol kg⁻¹ of fluid) denotes the chloride concentration measured in fluids collected in fractures crossed by the TF5 borehole (De Windt et al., 1999), and ρ_w (kg dm⁻³) is the wet density

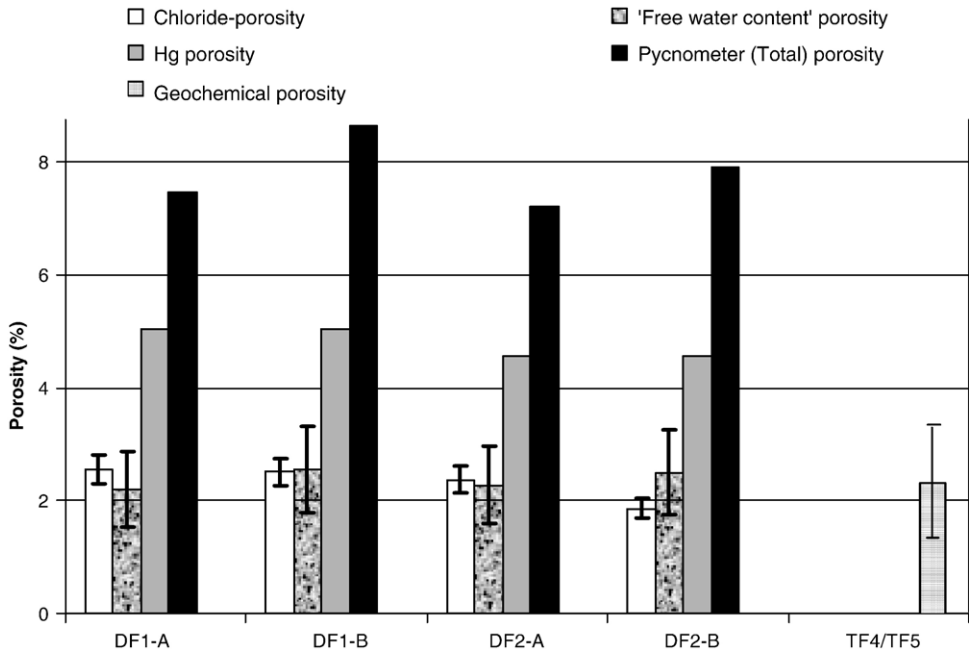


Fig. 6. Comparison of chloride-accessible porosity values estimated from different approaches.

(Patriarche, 2001) This leads to a value for geochemical porosity of $2.36 \pm 1\%$. Fig. 6 presents the comparison of all the types of data. One notices a relatively good agreement between chloride-accessible porosity, “geochemical” porosity and “free water content” porosity (ranging from 1.86% to 2.55%), demonstrating a certain coherence of all these different approaches. Their comparison

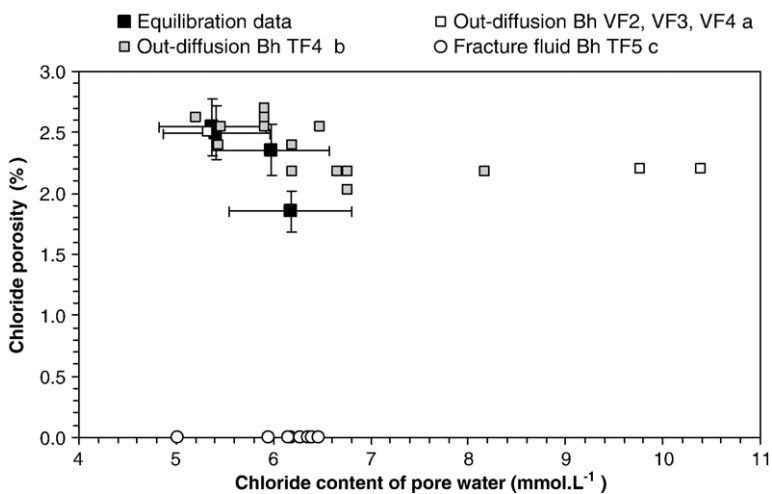


Fig. 7. Chloride-porosity as a function of chloride concentration in pore-water. ^aData from Patriarche et al. (2004a). ^bData from Patriarche (2001). ^cData from Beaucaire et al. (submitted for publication).

with total porosity leads to a proportion of pores accessible to chloride that is equal to $30 \pm 5\%$. Tournemire argillite is one of the argillaceous formations with the lowest proportions of pores accessible to chloride (similar to Palfris marl) (Pearson, 1999). This property is also coherent with the high discrepancy between chloride-accessible porosity and mercury porosity (more than 40%). This implies that chloride-accessible pores necessarily have a size larger than about 7.2 nm, as this last value corresponds to the pore diameter under which mercury cannot penetrate (Gaboriau et al., 2001).

Values of chloride concentrations of pore-water are compared in Fig. 7 to those derived from out-diffusion experiments (Patriarche, 2001; Patriarche et al., 2004a) and to those measured on fracture fluids from the neighbouring TF5 borehole (De Windt et al., 1999; Beaucaire et al., submitted for publication). Samples denoted in diagram Bh VF1, VF3 and VF4 are located at less than 5 m apart from our samples and in the same level (Patriarche, 2001). It is to be noted that the chloride concentrations measured by the equilibration method show an excellent agreement with the other ones, especially with those from fracture fluids, as isotopic compositions previously did. In addition, it seems that the method developed by Patriarche et al. (2004a) led to comparable values, even though the chloride-accessible water content was not directly determined. In fact, the homogeneity of the same stratigraphic level guarantees a good reproducibility.

4. Conclusion

The application of the diffusive exchange method to the consolidated argillaceous formation of Tournemire prompted some changes in experimental methodology and its interpretation. This is especially true for taking into account the effect of swelling or micro-cracks induced by drilling. The good agreement of the calculated diffusion parameters with those obtained from through-diffusion methods showed, however, that the extent of this disturbance was low. This method led to tracer concentration values in pore-water that are in good agreement with those measured in the fracture fluids located in the vicinity. On the contrary, the vacuum distillation technique led to a systematic depletion in heavy isotopes of water, probably induced by an incomplete extraction of pore-water. For chloride, the determination of the accessible porosity on each sample allowed the estimate of its concentration to be improved, by taking into account all the petrophysical heterogeneities, due to for instance the occurrence of calcareous nodules, of cracks filled with calcite, etc... Application of this method would be useful to better define the chloride profiles at Tournemire, especially in the lower Toarcian level, where petrophysical characteristics are very different from those of the mid and upper Toarcian levels.

Acknowledgements

We would like to thank A. Mifsud and S. Lemius of IRSN for assistance with the chemical and petrophysical analyses of the core samples; A. Filly of the University of Paris-Sud (Orsay) for isotopic analyses. This manuscript benefited from thorough and constructive comments by the editor and two anonymous reviewers.

References

- Barescut, J.C., Michelot, J.L., 1997. Constraints on transport in the Tournemire clay site. *J. Contam. Hydrol.* 26, 71–79.
- Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J., 2005. Groundwater characterisation and modelling of water–rock equilibria in the Tournemire argillaceous formations (Aveyron, France). Submitted for publication to *Appl. Geochem.*

- Boisson, J.Y., Bertrand, L., Heitz, J.F., Moreau-Le Golvan, Y., 2001. In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France. *Hydrogeol. J.* 9, 108–123.
- Bolt, G.H., 1982. *Soil Chemistry, Physico-Chemical Models, Developments in Soil Science*. Elsevier Scientific Publication.
- Bonin, B., 1998. Deep geological disposal in argillaceous formations: studies at the Tournemire test site. *J. Contam. Hydrol.* 35, 315–330.
- Boving, T.B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *J. Contam. Hydrol.* 53, 85–100.
- 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.
- De Cannière, P., Moors, H., Lolivier, P., De Preter, P., Put, M., 1996. Laboratory and in situ Migration Experiments in the Boom Clay. Rapport EUR 16927 EN.
- 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.
- De Windt, L., Cabrera, J., Boisson, J.Y., 1999. Radioactive waste containment in indurated claystones: comparison between the chemical containment properties of matrix and fractures. In: Metcalfe, R., Rochelle, C.A. (Eds.), *Chemical Containment of Waste in the Geosphere*. Special Publication, vol. 157. Geological Society, London, pp. 167–181.
- Fernandez, A.M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P., 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacter bentonite used in an engineered barrier. *Phys. Chem. Earth* 29, 105–118.
- Gaboriau, H., Seron, A., Saada, A., Villiéras, F., Griffault, L., 2001. Characterization and distribution of porewater in low clayey formations: contribution of physical methods. In: Cidu, R. (Ed.), *Water Rock Interaction*, vol. 10. A.A. Balkema publishers, pp. 1327–1330.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Négrel, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A., Bouchet, A., 2004. ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian–Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. Earth* 29, 55–77.
- Harrington, G.A., Love, A.J., Herczeg, A.L., 2001. Relative importance of physical and geochemical processes affecting solute distributions in a clay aquitard. In: Cidu, R. (Ed.), *Water Rock Interaction*, vol. 10. A.A. Balkema publishers, pp. 177–180.
- Hendry, M.J., Wassenaar, L.I., 1999. Implications of the distribution of $\delta^2\text{H}$ in pore waters for groundwater flow and the timing geologic events in a thick aquitard system. *Water Resour. Res.* 35, 1751–1760.
- 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.
- Majoube, M., 1971. Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* 197, 1423–1436.
- Melkior, T., Yahiaoui, S., Motellier, S., Thoby, D., Tevissen, E., 2005. Caesium sorption and diffusion in Bure mudrock samples. *Appl. Clay Sci.* 29, 172–186.
- Moreau-Le Golvan, Y., Michelot, J.L., Boisson, J.Y., 1997. Stable isotope contents of porewater in a claystone formation (Tournemire, France): assessment of the extraction technique and preliminary results. *Appl. Geochem.* 12, 739–745.
- Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J., 2003. Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo–Oxfordian low-water-content formation. *Appl. Geochem.* 18, 1517–1530.
- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2005. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France), In preparation for *Journal of Contaminant Hydrology*.
- Novakowski, K.S., Van der Kamp, G., 1996. The radial diffusion method 2. A semianalytical model for the determination of effective diffusion coefficients, porosity, and adsorption. *Water Resour. Res.* 32, 1823–1830.
- Palut, J.-M., Montarnal, Ph., Gautschi, A., Tevissen, E., Mouche, E., 2003. Characterisation of HTO diffusion properties by an in situ tracer experiment in Opalinus clay at Mont Terri. *J. Contam. Hydrol.* 61, 203–218.
- Patriarche, D. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Ph.D. Dissertation, Ecole des Mines de Paris : Paris 2001.
- Patriarche, D., Michelot, J.-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004a. 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). doi:10.1029/2003WR002600.
- Patriarche, D., Ledoux, E., Michelot, J.-L., Simon-Coinçon, R., Savoye, S., 2004b. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.* 40 (W01517). doi:10.1029/2003WR0022700.

- 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, No 5, Geology Series.
- Pearson, F.J., 1999. What is the porosity of a mudrock? In: Aplin, A.C., Fleet, A.F., Macquaker, J.H.S. (Eds.), *Muds and Mudstones: Physical and Fluid Flow Properties*. Special Publications, vol. 158. Geological Society, London, pp. 9–21.
- Rebour, V., Billiotte, J., Deveughele, M., Jambon, A., le Guen, C., 1997. Molecular diffusion in water-saturated rocks: a new experimental method. *J. Contam. Hydrol.* 28, 71–93.
- 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. *Hydrogeol. J.* 9, 17–33.
- Savoye, S., de Windt, L., Beaucaire, C., Bruno, G., Guitard, N., 2001. Are artificial tracers conservative in argillaceous media? The Tournemire claystone case. In: Cidu, R. (Ed.), *Water Rock Interaction*, vol. 10. A.A. Balkema publishers, pp. 1383–1386.
- Toulhoat, P.T., Gallien, J.P., Louvat, D., Moulin, V., l'Henoret, P., Guerin, P., Ledoux, E., Gurban, I., Smellie, J.A.T., Winberg, A., 1996. Preliminary studies of groundwater flow and migration of uranium isotopes around the Oklo natural reactors (Gabon). *J. Contam. Hydrol.* 21, 3–17.
- 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 Loon, L.R., Soler, J.M., Jakob, A., Bradbury, M.H., 2003a. Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in a layered argillaceous rock (Opalinus clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Appl. Geochem.* 18, 1653–1662.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, 2003b. Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus clay samples from Mont Terri: effect of confining pressure. *J. Contam. Hydrol.* 61, 73–83.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004a. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rock: a case study with Opalinus clay. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5721–5728.
- Van Loon, L.R., Wersin, P., Soler, J.M., Eikenberg, J., Gimmi, Th., Hernán, P., Dewonck, S., Savoye, S., 2004b. In situ diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$, Cs^+ and I^- in Opalinus clay at the Mont Terri underground rock laboratory. *Radiochim. Acta* 92, 757–763.
- Wersin, P., Van Loon, L.R., Soler, J.M., Yllera, A., Eikenberg, J., Gimmi, Th., Hernán, P., Boisson, J.Y., 2004. Long-term diffusion experiment at Mont Terri: first results from field and laboratory data. *Appl. Clay Sci.* 26, 123–135.

Résumé

Les profils en isotopes stables de l'eau porale des formations argileuses sont utilisés pour définir les processus de migration de fluides. Cependant, les très faibles teneurs en eau (< 5% masse humide) et la finesse des pores (< 10 nm) dans ces roches rendent difficile l'accès à l'eau porale. Dans le but d'évaluer la représentativité des données isotopiques sur l'eau porale des argilites de Tournemire (station expérimentale IRSN), nous avons effectué une étude comparative par distillation sous vide à 50°C et 150°C, diffusion radiale et échange diffusif en phase vapeur, ainsi qu'une caractérisation pétrophysique et minéralogique de la roche.

Une bonne correspondance a été obtenue entre les teneurs en eau déterminées par étuvage ou distillation sous vide à 150°C et par équilibration. En revanche, la distillation sous vide à 50°C ne permet d'extraire que moins de 90 % de l'eau, conduisant à un appauvrissement en isotopes lourds de l'eau extraite, qui peut être corrigé à l'aide d'un modèle de Rayleigh. Enfin, nous avons étudié un profil perpendiculaire à une fracture afin de déterminer l'origine de l'enrichissement en isotopes lourds de l'eau porale observé dans les travaux précédents à moins d'un mètre des fractures. Il semble que la teneur en eau, qui augmente à proximité de la fracture, associée à une proportion plus importante de plus grands pores ($\phi \sim 10$ à 180 nm), serait à l'origine de ces anomalies isotopiques déterminées par distillation sous vide à 50°C. La prédominance de plus grands pores près des fractures faciliterait la mobilisation de l'eau porale et son extraction par distillation à 50°C en diminuant ainsi les effets de distillation incomplète.

Title

Isotopic composition of pore water in the Tournemire argilites (Aveyron, France): inter-comparison study of analytical methods and relations with petrophysical parameters

Summary

Stable isotope profiles of pore water in argillaceous rocks are used to characterize fluid migration through these rocks. However, the very low water contents, less than 5% by wet weight, and the small pore sizes (<10 nm) make difficult the access to pore water. In order to assess the representativity of stable isotopes data in pore water from Tournemire shale (IRSN experimental facility), we made a comparative study by using vacuum distillation at 50°C and 150°C, diffusion in liquid phase and diffusive exchange in vapour phase, together with a study of petrophysical and mineralogical properties of the rock.

The results show a good agreement between the water contents determined by heating and vacuum distillation at 150°C and by equilibration techniques. On the other hand, vacuum distillation at 50°C allows to extract less than 90% of the extractible water by heating at 150°C; leading to a depletion in heavy isotopes of extracted water, which can be corrected by using a Rayleigh-type model.

Finally, we studied a perpendicular profile to a fracture in order to determine the origin of heavy isotope enrichment of pore water that was observed, in previous works, in the vicinity of fractures (less than one meter). It seems that water content, which increases near the fracture, associated with a more important proportion of bigger pores ($\phi \sim 10 - 180$ nm), would be at the origin of the isotopic anomalies determined by vacuum distillation at 50°C. Preponderance of bigger pores near the fractures would facilitate mobilization of pore water and its extraction by vacuum distillation at 50°C, reducing the effects of incomplete distillation.

Mots-clés

oxygène 18, deutérium, eau porale, argiles, distillation sous vide, équilibration isotopique, diffusion, teneur en eau, taille de pores, fracture, Tournemire