HAL
open science

Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire

Delphine Patriarche

To cite this version:

Delphine Patriarche. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Géochimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001. Français. NNT : 2001ENMP1017 . tel-00005352

HAL Id: tel-00005352

https://pastel.hal.science/tel-00005352

Submitted on 16 Mar 2004

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

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

ECOLE DES MINES DE PARIS

N° |_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole des Mines de Paris

Spécialité « **Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives** »

présentée et soutenue publiquement

par

Delphine Patriarche

le 13 septembre 2001

Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire

Directeurs de thèse

M. Emmanuel	LEDOUX	Ecole des Mines de Paris
M. Jean-Luc	MICHELOT	CNRS, Université d'Orsay

Jury

M.	Ghislain	de MARSILY	Université Paris 6	Président
Mme	Anne	COUDRAIN-RIBSTEIN	CNRS, Montpellier	Rapporteur
M.	Pierre	TOULHOAT	CEA	Rapporteur
M.	Nick	WABER	Université de Berne	Examinateur
M.	Justo	CABRERA	IPSN	Examinateur

Ce qui frappe dans les véritables «forces de la nature», c'est le caractère ambigu, mesquin, insignifiant, de leur manifestation ; la menue bizarrerie de l'aiguille aimantée qui s'inquiète sur son fétu de paille, les bouts de papier qu'attire l'ambre frotté.
Comme l'aven Armand débouche dans le Causse par un trou de souris, ainsi fusent-elles à la surface du monde visible en étrangetés lilliputiennes, qui firent croire longtemps que la physique honnête devait se résigner à composer avec la gaudriole, réserver un coin de son grenier aux farces et attrapes.

Julien Gracq, *Lettrines*

Si la matière grise était plus rose,
le monde aurait moins les idées noires.

Pierre Dac

Remerciements

Comment faire pour n'oublier de remercier aucune des personnes qui m'ont permis d'effectuer ce travail ? Je sens que c'est impossible de bien faire, tant de gens ont participé à sa réussite ; c'est sûr, je vais faire une boulette ...

J'essaie d'ordonner mes idées et immanquablement, mes premières pensées vont à mes directeurs de thèse. Je remercie vivement MM. Emmanuel Ledoux et Jean-Luc Michelot pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me permettant de travailler sur ce vaste sujet de recherche, et aussi pour leurs soutiens et conseils (scientifiques, mais pas seulement) toujours présents. Ces quelques mots ont bien du mal à exprimer l'estime et le respect que je leur porte, ainsi que le plaisir et la chance que j'ai eus de travailler avec eux.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. de Marsily pour m'avoir permis, lors de mon DEA, de comprendre et d'apprécier plus encore l'hydrogéologie grâce à ses qualités oratoires et pédagogiques. Je suis très honorée qu'il ait accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je remercie M. Pierre Toulhoat qui a bien voulu apporter une vision critique et enrichissante à mon travail de thèse, en acceptant d'en être un des rapporteurs. Je remercie vivement Mme Anne Coudrain-Ribstein pour l'enthousiasme qu'elle a manifesté à évaluer mon travail en acceptant d'en être rapporteur, et pour m'avoir motivée à présenter mon travail dans le cadre d'un congrès international. Je remercie également M. Nick Waber pour avoir pris le temps de se pencher sur mon manuscrit et pour avoir accepté d'y apporter, en tant qu'examinateur, son point de vue et ses remarques constructives.

Ce travail de thèse n'aurait pu se faire sans l'IPSN et les membres de l'équipe Tournemire. Je remercie plus particulièrement MM. Bernard Bonin, Jean-Yves Boisson, Helmut Pitsch, Gérard Bruno et Mme Catherine Beaucaire avec qui j'ai eu plaisir à travailler, ainsi que M. Justo Cabrera, pour avoir suivi mon travail, pour l'avoir examiné et également pour les quelques jours agréables passés dans ce cher tunnel de Tournemire. Je remercie particulièrement MM. Yann Moreau-Le Golvan et Vincent Lagneau, mes prédécesseurs sur le sujet, qui m'ont apporté leur expérience et de nombreux conseils.

C'est grâce au soutien financier de l'IPSN, du Rectorat de Paris, d'Armines et de l'Ecole des Mines de Paris que cette thèse a pu être réalisée.

Ce travail m'a permis de collaborer étroitement avec les personnels de deux laboratoires. Comment faire sans les équipes techniques du Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris et du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie Isotopique de l'Université d'Orsay ? Aucune idée. Grâce à elles, j'ai pu effectuer dans de très bonnes conditions tous les nombreux travaux expérimentaux de cette étude. Je souhaite dire un grand merci pour leur disponibilité, leur accueil ainsi que pour l'excellence de leurs compétences à : Mme Annick Filly et Mme Sandra Van Exter, du LHGI, et M. André Raulo et Mme Sabine Huet-Taillanter, du CIG.

Je remercie vivement MM. Patrick Goblet, Médard Thiry, Louis Raimbault, Jean-Michel Schmitt, Dominique Bruel ainsi que M. Laurent De Windt et Mme Régine Simon-Coinçon pour leurs remarques constructives et leurs contributions non négligeables à ce travail.

Je n'oublie pas de saluer tous les personnels des deux laboratoires qui m'ont accueillie. J'ai trouvé au CIG comme au LHGI bon nombre de personnes ouvertes et disponibles avec qui j'ai passé de très bons moments. J'adresse à Mme Isabelle Olzenski et à Mme Sylvie Jacquesson une mention spéciale pour leur patience et gentillesse devant mes impossibles questions administratives, ainsi qu'à MM. Pascal Viennot et Jan van der Lee pour avoir subi tous mes "Ca marche, le réseau ?" et autres questionnements intempestifs.

Merci aussi à Dominique Genty de m'avoir fait découvrir les stalagmites et les peintures rupestres pendant les interminables distillations de cailloux ... et à Michel Poulin pour ses discussions toujours passionnées.

Enfin, il est impossible de terminer sans nommer tous ceux qui m'ont aidée et encouragée, au quotidien ou bien d'un peu plus loin ...

Parmi eux, des docteurs ou futurs docteurs, mais avant tout, amis. J'ai nommé : Anne Roué (de surcroît, colocataire de bureau très tolérante, toujours charmante et à l'occasion, chargée de jouer les ambulancières), Nicolas Jeannée (seuss, 20h30, binouze, terrasse côté soleil ; elle est pas belle, la vie ?), Abdelmalek Faraj (dit Malek Raimbault, tout en poésie), Rachid Belmouhoub (la ressemblance de caractère, peut-être), Anne-Lise Salignac (la douceur), Héléna Moličova (à la fois, la force et la fragilité), Woo-Chang Jeong (le sourire toujours appréciable) et bien sûr Stéphanie Griès (la bonne vivante et l'empathie incarnée ... ça n'a pas du être facile tous les jours).

Parmi eux, d'incontournables aviateurs : Bertrand Fantini (pas facile le planté de tente !), Rémi Roger (le gaffeur assagi ou presque), Eric Grenier (toujours attentionné), Ludovic Rivierre (la force tranquille) et François Margraff (le feu et la glace ; merci pour les deux).

Parmi eux, les inclassables — venus d'horizons divers — et néanmoins formidables ; pêle-mêle : Stéphanie Dossal (ouah, l'autre eh !), Fabien Bizeul (mon juke-box préféré), Maxime Monfort (té, pas facile de retranscrire l'accent du Sud), Claire Mathieu (les sentiments bien compris), Agnès Todoroff et Florence Lê (amies de toujours), Franck van Weert (l'irréductible voyageur), Diz Milon (biz biz), Hélène Mohandi (ma passeuse préférée ; y'a pas photo, surtout compromettante ...), Mounir Traïkia (mon central préféré ; finesse d'esprit mais aussi "Hav' a Buuuud !"), et Frédéric Rocher (mon cube, toujours prêt à festoyer).

Parmi eux aussi, des thésards-futurs-docteurs ou docteurs-ex-thésards, que j'ai eu plaisir à cotoyer au quotidien, à Fontainebleau ou à Orsay ; Eric Gomez, Delphine Lecocq, Laurent Martin, Nicolas Flipo, Vincent Lagneau, Eric De Oliveira, Laurent Bertino, Nicolas Bez, Julien Senegas, David Geraets, Marta Benito, Simon Lopez, Thomas Walter, Valéry Risson, Arnaud Delarue, Guiraude Lame, Christophe Chotteau, Anne-Céline Philippot, Laurent Guimier, Hyacinthe Tongban ...

Parmi eux enfin, tous ceux que je n'ai pas cités mais qui sauront se reconnaître dans ces mots.

J'en finirai par un allié précieux, le Temps, qui a su me donner un peu plus de sagesse, d'introspection et aussi de courage quand de mauvais moments sont venus.

Moins sérieusement, je salue Asterix, Obélix, César, Idéfix, Maestria et Falbala : les vaillantes machines que j'ai parfois mises à rude épreuve ... et je voudrais également que le Nutella ait la place qui lui revient ; sans lui, les matins auraient été moins dynamiques, c'est sûr.

Je ne dirai rien qu'ils ne savent déjà à M'man, P'pa et Isa.

D'ailleurs, rien sans eux.

Fontainebleau, le 17 septembre 2001

Table des matières

Liste des figures **10**

Liste des tableaux **12**

Introduction **13**

I Pourquoi et comment étudier les milieux argileux ? Exemple du massif de Tournemire **15**

1 Présentation du massif de Tournemire **17**

1.1 Enjeux et objectifs 17

1.1.1 Le contexte général 17

1.1.2 Le programme “stockages profonds” 17

1.1.3 Le laboratoire souterrain méthodologique de Tournemire 18

1.2 Le massif de Tournemire 19

1.2.1 Localisation du massif de Tournemire 19

1.2.2 Coupe géologique du massif de Tournemire 19

1.2.3 Forages et exploitation des données 21

1.2.4 Stratigraphie du site 24

1.2.5 Propriétés physiques des roches du site 27

1.3 Evolution géologique du bassin des Grands Causses 33

1.3.1 Tectonique 33

1.3.2 Géodynamique du bassin des Grands Causses 35

1.3.3 Paléoclimatologie et paléoenvironnements 38

1.4 Hydrogéologie 38

1.4.1 Les aquifères 39

1.4.2 Les charges hydrauliques 39

1.4.3 Proposition d'un modèle hydrogéologique 41
1.5 Les traceurs comme indicateurs des transferts 42
1.5.1 Les traceurs utilisés dans les études précédentes 43
1.5.2 Les traceurs utilisés dans cette étude 44

2 De l'utilisation des traceurs à la modélisation 47
2.1 La modélisation : les outils et les concepts utilisés 47
2.1.1 Les paramètres physiques 47
2.1.2 Présentation du code METIS 50
2.1.3 Phénoménologie du modèle 52
2.1.4 Conditions initiales et conditions aux limites 55
2.2 Scénario proposé pour le passé hydrogéologique du massif de Tournemire . 56
2.2.1 Modélisation de la géodynamique du massif de Tournemire 56
2.2.2 Hypothèse de circulation dans les aquifères 60
2.2.3 Hypothèse sur les conditions initiales 61
2.2.4 Tableaux récapitulatifs 66

II Les traceurs : acquisition des données 69

3 Le chlorure : mise au point d'un protocole d'extraction (PECH) 71
3.1 Pourquoi un nouveau protocole pour l'acquisition de données en chlorure ? 71
3.2 Le chlorure dans les argilites du Toarcien supérieur 71
3.2.1 Travaux expérimentaux sur les échantillons PECH 72
3.2.2 Traitement des données issues des dosages par chromatographie ionique 74
3.2.3 Expériences sur la roche broyée et tamisée 75
3.2.4 Expériences de "diffusion simple" (sur matériau cohérent) et analyses chimiques de la roche 80
3.2.5 Conclusions des travaux expérimentaux sur les échantillons PECH 84
3.3 Protocole d'Extraction des CHlorures (PECH) 87
3.3.1 Objectifs 87
3.3.2 Mise en œuvre du PECH 87
3.3.3 Application du protocole aux échantillons PECH 90

4 Les isotopes stables : évaluation des méthodes 95
4.1 Généralités sur les isotopes stables de l'eau et les techniques de mesures . 95
4.1.1 Rappel sur la formulation isotopique 96

4.1.2 Quelques techniques d'acquisition de données en isotopes stables de la solution interstitielle 96

4.2 Evaluation de la distillation sous vide comme méthode d'extraction de l'eau porale 97

4.2.1 Principe de la méthode 98

4.2.2 Limites de la technique pour les matériaux à faible teneur en eau . 98

4.2.3 Intercomparaison de la méthode selon le manipulateur 100

4.3 Comparaison de la distillation sous vide avec des expériences d'équilibration 101

4.3.1 Les expériences d'équilibration 101

4.3.2 Evaluation de la porosité mise en jeu 103

4.3.3 Détermination du coefficient de diffusion de pore du deutérium . . 104

4.3.4 De la composition isotopique de l'eau liée 105

4.4 Conclusion sur l'utilisation de la distillation sous vide 105

5 Les coefficients de diffusion 107

5.1 Les coefficients de diffusion : paramètres essentiels aux modélisations des transferts de fluides 107

5.1.1 Rappel : les différents coefficients de diffusion 107

5.1.2 Importance de la connaissance du coefficient de diffusion pour la modélisation des transferts à Tournemire 107

5.1.3 Calcul des coefficients de diffusion des traceurs considérés dans l'eau libre 108

5.2 Evaluation des coefficients de diffusion de pore du deutérium 108

5.2.1 Expériences de diffusion du tritium effectuées au DAMRI 108

5.2.2 Expérience d'équilibration 110

5.2.3 Conclusion sur l'évaluation du coefficient de pore du deutérium . . 110

5.3 Evaluation des coefficients de diffusion de pore du chlorure 110

5.3.1 D_aCl^- et D_aI^- dans une bentonite 110

5.3.2 Expériences de diffusion de l'iodure effectuées au DAMRI 111

5.3.3 Tableau de résultats PECH 112

5.3.4 Conclusion sur l'évaluation du coefficient de diffusion de pore du chlorure dans les argilites de Tournemire 113

5.4 Conclusion sur les coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure . . 115

5.4.1 Comparaison des coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure 115

5.4.2 Influence de la porosité géochimique sur les coefficients de diffusion utilisés pour modéliser les transferts 115

III Les transferts de fluides à Tournemire **119**

6 Teneurs en isotopes stables et en chlorure de l'eau interstitielle **121**

6.1 Acquisition des données 121

6.2 Données obtenues à partir des échantillons provenant des forages verticaux 121

6.2.1 Forages utilisés 121

6.2.2 Incertitudes sur les données 122

6.2.3 Tableaux de résultats 122

6.3 Données obtenues à partir des échantillons provenant des forages horizontaux 131

6.3.1 Localisation des forages explorés 131

6.3.2 Tableaux de résultats 132

7 Caractérisation des transferts de fluide **135**

7.1 Données en traceurs à différentes échelles 135

7.2 Analyse des profils de traceurs des forages horizontaux 135

7.2.1 Les isotopes des eaux interstitielles 135

7.2.2 Profils des concentrations en chlorure de l'eau interstitielle selon la distance à la fracture 139

7.3 Discussion des processus de transferts de fluides à proximité des fractures 141

7.3.1 L'évaporation 141

7.3.2 Mélange avec un fluide d'origine météorique 142

7.3.3 Mélange avec un fluide salé 144

7.3.4 Production locale d'eau dans la fracture par ultrafiltration 145

7.4 Caractérisation des transferts de fluides : conclusion 148

7.4.1 Transferts impliquant l'extérieur du massif étudié 148

7.4.2 Transferts internes au massif 150

8 Modélisations des transferts de traceurs **151**

8.1 Objectifs des modélisations des transferts de traceurs 151

8.2 Mise en œuvre des modèles 151

8.2.1 Structure du domaine : maillage associé 151

8.2.2 Paramètres initiaux des modèles 153

8.2.3 Conditions initiales des modèles 154

8.2.4 Conditions aux limites des modèles 155

8.2.5 Calage des modèles 156

8.2.6 Examen de la cohérence des modèles 157

8.3 Quelques considérations et calculs préalables 158

8.3.1 Propriétés de l'écoulement dans le système 158
8.3.2 Evaluation de l'impact hydrogéologique de la faille du Cernon . . . 159
8.3.3 Test de la diffusion pure 160
8.3.4 Influence de la qualité de représentation des données sur le calage des coefficients de diffusion 164
8.4 Modélisation des transferts avec conditions aux limites évolutives et propriétés physiques actuelles du site 166
8.4.1 Transport par diffusion pure sans fracturation 166
8.4.2 Couplage du transport et de l'écoulement sans fracturation 171
8.4.3 Transport par diffusion pure avec une fracturation dans l'Aalénien 176
8.4.4 Les transferts de traceurs avec prise en compte des propriétés physiques actuelles du site 184
8.5 Modélisation des transferts avec conditions aux limites et propriétés physiques évolutives du site 185
8.5.1 Etat hydro-mécanique du système 185
8.5.2 Rôle joué par la compaction sur l'état du système 186
8.5.3 Ecoulement dans le système 190
8.5.4 Couplage du transport et de l'écoulement avec fracturation 194
8.5.5 Les transferts de traceurs avec prise en compte de propriétés physiques évolutives du site 198
8.6 Conclusion sur la modélisation des transferts 198

Conclusion **201**

Bibliographie **207**

Annexes **217**

A Dimensionnement des expériences de diffusion par la modélisation **i**
A.1 Paramètres utilisés pour la modélisation i
A.1.1 Le coefficient de diffusion de pore i
A.1.2 Les porosités iii
A.2 Configuration de l'échantillon pour la modélisation iii
A.2.1 Schéma initial envisagé iii
A.2.2 Second schéma envisagé v
A.3 Conclusion du dimensionnement des expériences de diffusion vi

B Données pour la mise au point du PECH **ix**

B.1 Dosages chromatographiques des manipulations PECH ix

B.1.1 Résultats analytiques ix

B.1.2 Graphiques des suivis temporels des expériences xv

B.2 Dosages en chlore sur roche totale des échantillons PECH et rendement de l'extraction des chlorures par macération xx

C Dosages par chromatographie ionique de la diffusion des échantillons **xxi**

C.1 Incertitudes sur les dosages xxi

C.2 Dosages des échantillons des forages verticaux VF2, VF3 et VF4 xxi

C.3 Dosages des échantillons des forages verticaux TN1 et TN3 xxiii

C.4 Dosages des échantillons des forages horizontaux TF1 et TF4 xxxiii

Liste des figures

1.1 Carte de la région des Grands Causses 19
1.2 Coupe géologique schématique du massif de Tournemire 20
1.3 Entrée sud du tunnel de Tournemire 20
1.4 Les forages verticaux dans le tunnel de Tournemire 21
1.5 Travaux de carottage dans le tunnel de Tournemire 22
1.6 Relation cote NGF et distance de l'entrée du tunnel 23
1.7 Colonne stratigraphique de la région de Tournemire 24
1.8 Nodules calcaires de l'Aalénien 26
1.9 Cristallisation de nodule calcaire et observation de la compaction 26
1.10 Poids volumiques mesurés à Tournemire (d'après données IPSN) 27
1.11 Teneurs en eau pondérales mesurées à Tournemire (d'après données IPSN) 29
1.12 Corrélation teneur en carbonates et teneur en eau 30
1.13 Porosités mesurées à Tournemire (d'après données IPSN) 31
1.14 Perméabilités mesurées à Tournemire (d'après données IPSN) 32
1.15 Les Grands Causses et la région de Tournemire 34
1.16 Aperçu schématique de l'évolution du bassin des Causses 36
1.17 Paléoenvironnements et paléoclimatologie des Causses 37
1.18 Profil hydrogéologique simplifié dans l'axe du tunnel de Tournemire 38
1.19 Charges hydrauliques mesurées selon la cote NGF (m), d'après données IPSN 40
1.20 Profils de deutérium calculés suivant un modèle de diffusion pure (de 0 à 125 Ma) 43
1.21 Profils de traceurs naturels à Benken 44

2.1 Exemple de différents trajets pour la molécule d'eau et un anion dissous dans l'eau : différences de tortuosité selon le traceur considéré 48
2.2 Perméabilités et coefficients d'emmagasinement spécifique des couches au cours du temps 57
2.3 Lois liant la contrainte effective à la porosité selon le faciès géologique 57
2.4 Porosité et pression des couches au cours du temps 58
2.5 Température et pourcentage de smectite au cours du temps 59
2.6 Evolution de la teneur en des foraminifères benthiques, foraminifères planctoniques et coccolithes au cours du temps, et paléotempératures déduites 63

3.1 Travaux menés sur les 5 échantillons PECH, pour l'élaboration du Protocole d'Extraction des CHlorures 73

3.2 Résultats de l'Analyse en Composantes Principales : espaces des variables et des unités statistiques des expériences de macération . . . 76
3.3 Discrimination des différentes granulométries choisies pour les manipulations de remacération 79
3.4 Résultats de l'Analyse en Composantes Principales : espaces des variables et des unités statistiques des expériences de diffusion simple . . . 80
3.5 Image de la répartition en chlore, phosphore, fluor et hydrogène de l'échantillon VF4 07670 (secteur D) par microsonde ionique (250×250 μm) . . . 82
3.6 Image de la répartition en oxygène, silicium, soufre et carbone de l'échantillon VF4 07670 (secteur D) par microsonde ionique (250×250 μm) . . . 83
3.7 Résultats des analyses de chlorure en roche totale . . . 85
3.8 Organigramme du protocole PECH . . . 87
3.9 Le modèle géométrique utilisé . . . 88
3.10 Profils des suivis temporels du chlorure pour les échantillons PECH . . . 91

4.1 Intercomparaison des méthodes d'extraction de l'eau interstitielle . . . 97
4.2 Ligne de distillation sous vide . . . 98
4.3 Comparaison des résultats sur les isotopes stables de l'eau interstitielle obtenue par distillation sous vide, selon les manipulateurs . . . 100
4.4 Manipulations mises en œuvre pour la comparaison des distillations sous vide et des expériences d'équilibration, et résultats associés . . . 102
4.5 Modélisation de la diffusion du deutérium dans la solution liquide . . . 104

5.1 Comparaison des coefficients de diffusion apparents du chlorure et du iodure . . . 111
5.2 Détermination du D_p du chlorure par ajustement d'un modèle de diffusion pure (METIS) : échantillon TN1 00600 . . . 112
5.3 Détermination du D_p du chlorure par ajustement d'un modèle de diffusion pure (METIS) : échantillon TN3 07496 . . . 113
5.4 Coefficients de diffusion effectifs du chlorure à Tournemire . . . 116
5.5 Modèles de mise à l'équilibre par diffusion selon différentes porosités géochimiques du chlorure pour l'échantillon TN3 00700 . . . 117

6.1 Localisation des forages VF2, VF3 et VF4 . . . 121
6.2 Concentration en chlorure de la solution interstitielle déterminée à l'aide du PECH, et ramenée au poids de roche . . . 126
6.3 Données en chlorure de la solution interstitielle, toutes études confondues . . . 126
6.4 Diagramme deutérium vs oxygène-18 des eaux interstitielles des échantillons des forages ID, TN1, TN3 et des eaux libres récoltées dans le massif . . . 129
6.5 Teneur en oxygène-18 et calcimétrie selon la cote NGF (calcimétrie d'après données IPSN) 130
6.6 Teneur en deutérium de la solution interstitielle selon la cote NGF . . . 131
6.7 Les forages horizontaux dans le tunnel de Tournemire . . . 132

7.1 Diagrammes des teneurs en isotopes stables de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF1 en fonction de la distance à la fracture . . . 136
7.2 Diagrammes des teneurs en isotopes stables de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4 en fonction de la distance à la fracture . . . 136
7.3 Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF1 137
7.4 Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4 138

7.5 Diagramme deutérium vs oxygène-18 des eaux interstitielles des échantillons (forages ID) des zones saine et fracturée (Moreau-Le Golvan, 1997) 139

7.6 Profil de concentration en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF1 en fonction de la distance à la fracture 140

7.7 Profil de concentration en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4 en fonction de la distance à la fracture 140

7.8 Rôle de l'évaporation sur les isotopes stables de l'eau selon les conditions d'humidité relative (d'après Clark et Fritz (1997)) 142

7.9 Influence de l'ultrafiltration sur la composition isotopique des solutions résiduelle et ultrafiltrée d'une solution initiale météorique 146

7.10 Scénario d'ultrafiltration par fracturation hydraulique 147

7.11 Scénario d'ultrafiltration par fracturation tectonique 147

7.12 Diagramme deutérium vs oxygène-18 des eaux interstitielles des échantillons des forages ID, TN1, TN3, TF4 et des eaux libres récoltées dans le massif 149

8.1 Porosité selon les couches géologiques à Tournemire : valeurs mesurées et valeurs retenues pour la modélisation 153

8.2 Scénario I bis — calage 1 : profils en $\delta\,^2$H et Cl^-, en diffusion pure 161

8.3 Scénario I bis — calage 1 : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- 162

8.4 Scénario I bis — calage 1 : critère de cohérence 163

8.5 Scénario I bis — calage 2 : profils en $\delta\,^2$H et Cl^-, en diffusion pure 164

8.6 Scénario I bis — calage 2 : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence . 165

8.7 Diffusion pure, sans fracturation — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 166

8.8 Diffusion pure, sans fracturation — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- . . 167

8.9 Diffusion pure, sans fracturation — Scénario II : critère de cohérence 168

8.10 Diffusion pure, sans fracturation — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 169

8.11 Diffusion pure, sans fracturation — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- . . 170

8.12 Diffusion pure, sans fracturation — Scénario III : critère de cohérence 171

8.13 Scénario de conditions de charge hydraulique aux limites du système 172

8.14 Charges hydrauliques à -2,1, -2 Ma et à l'actuel 172

8.15 Perméabilité (calée) selon les couches géologiques à Tournemire, comparées aux observations 173

8.16 Couplage écoulement - transport, sans fracturation — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 174

8.17 Couplage écoulement - transport, sans fracturation — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 175

8.18 Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 177

8.19 Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence 178

8.20 Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 179

8.21 Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence 180

8.22 Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 181

8.23 Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence 182

8.24 Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- 183

8.25 Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence . . . 184

8.26 Relation proposée de la porosité en fonction du temps . . . 187

8.27 Coefficient multiplicateur de la valeur finale de la porosité pour chaque couche géologique, appliqué à la porosité à chaque phase . . . 187

8.28 Relation proposée du coefficient d'emmagasinement spécifique en fonction du temps . . . 188

8.29 Coefficient multiplicateur de la valeur finale du coefficient d'emmagasinement spécifique pour chaque couche géologique, appliqué au coefficient d'emmagasinement spécifique à chaque phase . . . 189

8.30 Perméabilité selon les couches géologiques à Tournemire, utilisée pour les modélisations prenant en compte la compaction . . . 190

8.31 Charges hydrauliques à -53, -42, -41,9, -33, -23 Ma et à l'actuel — fracture de 50 cm d'épaisseur dans le Toarcien supérieur et le Toarcien moyen . . . 191

8.32 Charges hydrauliques à -53, -42, -41,9, -33, -23 Ma et à l'actuel — fracture de 5 cm d'épaisseur dans le Toarcien supérieur et le Toarcien moyen . . . 192

8.33 Comparaison des volumes d'eau expulsés aux épontes du système par phase de calcul — fracture de 50 cm d'épaisseur . . . 193

8.34 Comparaison des volumes d'eau expulsés aux épontes du système par phase de calcul — fracture de 5 cm d'épaisseur . . . 193

8.35 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- . . . 194

8.36 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence . . . 195

8.37 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- . . . 195

8.38 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence . . . 196

8.39 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- . . . 196

8.40 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence . . . 197

8.41 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- . . . 197

8.42 Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence . . . 198

A.1 Schéma initial envisagé . . . iv

A.2 Schéma initial : équilibre pour un échantillon du Toarcien supérieur . . . iv

A.3 Géométrie du schéma . . . v

A.4 Second schéma : équilibre pour un échantillon du Toarcien supérieur . . . vi

A.5 Temps évalué pour atteindre l'équilibre avec un D_p estimé . . . vii

B.1 Espace des variables et des unités statistiques pour les fractions A . . . xviii

B.2 Espace des variables et des unités statistiques pour les fractions F . . . xix

Liste des tableaux

1.1 Minéralogie des argilites toarciennes de Tournemire 25

1.2 Minéralogie de la fraction argileuse du Toarcien supérieur de Tournemire 25

1.3 Coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée, parallèlement et perpendiculairement à la stratification 28

2.1 Scénario proposé pour le fonctionnement hydrogéologique du massif de Tournemire 67

2.2 Données isotopiques proposées pour les précipitations au Quaternaire 68

3.1 ACP : Matrice des corrélations intervariables des expériences de macération 77

3.2 ACP : Matrice des corrélations entre variables et facteurs principaux des expériences de macération 77

3.3 Analyse minéralogique en roche totale des fractions A et E par diffractométrie rayons-X . 78

3.4 Analyse minéralogique des phases argileuses par diffractométrie rayons-X 78

3.5 ACP : Matrice des corrélations intervariables des expériences de diffusion simple 80

3.6 ACP : Matrice des corrélations entre variables et facteurs principaux des expériences de diffusion simple 81

3.7 Analyse chimique en éléments majeurs par ICP-AES (CRPG) des échantillons PECH . . 81

3.8 Analyse chimique en éléments majeurs par ICP-AES (CRPG) des échantillons PECH . . 82

3.9 Echantillons étudiés pour le protocole PECH : cote NGF de l'échantillon, rapport roche/eau de l'expérience, teneur en eau pondérale de l'échantillon et porosité géochimique du chlorure 90

3.10 Résultats obtenus par la modélisation des expériences PECH 92

4.1 Résultats analytiques en isotopes stables de l'eau interstitielle des travaux d'intercomparaison selon les manipulateurs, menés par distillation sous vide 101

4.2 Mesures du $\delta^2 H$ au cours du temps de la solution ajoutée, pour l'échantillon DPL1 IM . . 103

4.3 Mesures du $\delta^2 H$ au cours du temps de la solution ajoutée, pour l'échantillon DPL2 IM . . 103

4.4 Résultats de la modélisation de la diffusion du deutérium dans la solution ajoutée 104

5.1 Coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure dans l'eau libre ($m^2.s^{-1}$) calculés à l'aide de la relation de Stokes-Einstein 108

5.2 Coefficients de diffusion du tritium ($m^2.s^{-1}$) sur les échantillons provenant de la galerie Est 109

5.3 Coefficients de diffusion de pore du tritium 109

5.4 Coefficients de diffusion du deutérium ($m^2.s^{-1}$) à Tournemire 110

5.5 Coefficients de diffusion du iodure ($m^2.s^{-1}$) dans la galerie Est à Tournemire 111

5.6 Forage TN1 : coefficients de diffusion du chlorure ($m^2.s^{-1}$) obtenus par modélisation METIS 112

5.7 Coefficients de diffusion du chlorure ($m^2.s^{-1}$) à Tournemire (Toarcien supérieur) 113

5.8 Forage TN3 : coefficients de diffusion du chlorure ($m^2.s^{-1}$) obtenus par modélisation METIS 114

6.1 Données en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons des forages VF2, VF3 et VF4 . 123
6.2 Données en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN1 124
6.3 Données en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN3 125
6.4 Données isotopiques de l'eau interstitielle des échantillons des forages ID 127
6.5 Données isotopiques de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN1 128
6.6 Données isotopiques de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN3 129
6.7 Données isotopiques de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF1 133
6.8 Données isotopiques de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF4 133
6.9 Données en chlorure de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF1 134
6.10 Données en chlorure de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF4 134

7.1 Teneurs en isotopes stables et concentration en chlorure des eaux libres 143

8.1 Cotes NGF des limites stratigraphiques au point métrique 869 152
8.2 Concentrations initiales de traceur dans l'eau de la formation peu perméable 154
8.3 Scénarios des conditions aux limites des modèles de transport 155

A.1 Coefficients de diffusion de pore du deutérium et tortuosités ii
A.2 Coefficients de diffusion de pore du chlorure ii
A.3 Coefficients de diffusion de pore interpolés selon la lithologie iii
A.4 Les porosités totales interpolées selon la lithologie iii
A.5 Temps de mise à l'équilibre du schéma initial pour les chlorures iv
A.6 Temps de mise à l'équilibre du second schéma pour les chlorures v
A.7 Estimation du temps de mise à l'équilibre vi

B.1 Incertitudes absolues en $mg.l^{-1}$ sur les dosages bruts ix
B.2 Dosages des manipulations de diffusion ($mg.l^{-1}$) x
B.3 Dosages des manipulations de macération ($mg.l^{-1}$) xiii
B.4 Dosages des manipulations de remacération ($mg.l^{-1}$) xv
B.5 Matrice des corrélations intervariables pour les fractions A xviii
B.6 Matrice des corrélations intervariables pour les fractions F xix
B.7 Dosages des chlores en roche totale avant et après macération (ppm de roche) et rendement des extractions par macération xx

C.1 Incertitudes absolues en $mg.l^{-1}$ sur les dosages bruts xxi
C.2 Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant des forages VF2, VF3 et VF4 . xxiii
C.3 Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TN1 xxvi
C.4 Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons DaTN1 provenant du forage TN1 xxviii
C.5 Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TN3 xxxiii
C.6 Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TF1 xxxiii
C.7 Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TF4 xxxiv

Introduction

L'évacuation des déchets radioactifs dans des conditions sûres et notamment la protection à long terme de l'homme et de l'environnement, constituent une préoccupation majeure de tous les pays dotés d'un parc électronucléaire mais aussi des pays qui utilisent les matières radioactives aussi bien dans la médecine, dans l'industrie et pour la recherche. Bien que la plupart des pays concernés s'accordent sur le principe de l'enfouissement en formation géologique profonde pour le stockage des déchets radioactifs, les choix, quant au type de milieu, diffèrent. A cause des périodes radioactives extrêmement importantes de certains radionucléides, la conceptualisation de ces stockages nécessite de considérer des scénarios géologiques sur des temps très longs. Un des principaux enjeux du choix pour ces sites de stockage est le comportement de l'eau souterraine dans ces formations géologiques qui joue un rôle sur le transport de matière radioactive (radionucléides) éventuellement échappée des conteneurs de stockage.

Les questions fondamentales auxquelles doivent répondre les autorités en matière de sûreté nucléaire sont donc : dans l'éventualité où des radionucléides pourraient s'échapper de leur conteneur, leur migration à travers le milieu géologique peut-elle avoir lieu ? Si oui, quels sont les différents mécanismes de transport ? Quels seraient les temps de transfert de ces éléments pour atteindre une zone sensible où la biosphère pourrait être exposée ? Et quel serait l'impact sur le régime hydraulique des eaux souterraines de futurs changements climatiques et d'événements tectoniques ?

Pour sa part, la France considère la possibilité de placer son principal site de stockage de déchets nucléaires dans un milieu constitué d'argilites et de marnes ayant des conductivités hydrauliques horizontale et verticale extrêmement faibles, engendrant par conséquent, de très lents déplacements de l'eau.

Pour mener des recherches et asseoir son expertise en matière de stockage des déchets radioactifs dans les milieux argileux, l'Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire a implanté un laboratoire souterrain au sein du massif de Tournemire (Aveyron, sud de la France). En vue d'étudier les capacités de confinement des argilites, l'étude de cette formation géologique est effectuée en s'intéressant à la fois au milieu lui-même, et au comportement de l'eau qu'il contient.

Etant données les caractéristiques hydrodynamiques de telles formations — très faibles porosité (inférieure à 10 %) et conductivité hydraulique (inférieure à 10^{-13} m.s^{-1}) — il est extrêmement difficile d'évaluer le comportement de l'eau par des méthodes classiquement utilisées en hydrogéologie. Les mesures géochimiques sont alors associées aux méthodes hydrogéologiques afin d'obtenir plus de renseignements sur le régime hydraulique de la formation. Du fait des caractéristiques particulières de ce type de milieu, ces renseignements ne peuvent être obtenus grâce aux traceurs artificiels. Des traceurs naturels représentant l'enregistrement de l'histoire hydrogéologique du milieu sont alors étudiés.

Préalablement à toute compréhension du transport des radionucléides, une connaissance du milieu argileux et des transferts de fluides s'avère nécessaire. L'objectif de ce travail est donc d'apporter une contribution à l'évaluation des transferts de fluides dans les couches peu perméables du massif de Tournemire. Ce travail — mené au Centre d'Informatique Géologique (Ecole des Mines de Paris), en collaboration avec l'IPSN et le Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie Isotopique (Université d'Orsay) — a pour objectif de comprendre la migration de traceurs naturels, en mettant à profit des profils de traceurs naturels présents dans les argilites et les marnes de ce site. Il s'agit d'analyser les mécanismes responsables des transferts de traceurs ainsi que d'estimer quantitativement, par la modélisation, les paramètres qui les décrivent.

Les traceurs naturels choisis pour permettre de caractériser puis modéliser les transferts de fluides sont le chlorure et la signature isotopique (δD et $\delta^{18}O$) de l'eau interstitielle. Les mesures des concentrations de ces traceurs dans l'eau interstitielle ont été menées sur des forages verticaux recoupant les couches imperméables du massif et sur des forages horizontaux permettant l'investigation privilégiée des zones à fracturation verticale.

La première partie de ce travail est consacrée à la présentation du site de Tournemire et de la méthodologie utilisée dans cette étude, consistant en l'utilisation conjointe de traceurs naturels et d'un modèle numérique de transport.

La seconde partie présente plus particulièrement les travaux axés sur les méthodes d'acquisition de données pour les traceurs de la solution interstitielle. La mise au point d'un protocole de mesure des chlorures dans la solution interstitielle et la validation de la technique pour l'acquisition de données pour le deutérium de cette solution sont développées. L'acquisition des données concernant les coefficients de diffusion de ces traceurs y est également décrite.

Finalement, la troisième partie présente d'une part, les données acquises sur les traceurs pour les différents forages étudiés et d'autre part, les travaux de modélisation numérique (utilisant les données préalablement acquises) et les principales conclusions sur les transferts de fluides du site de Tournemire.

Première partie

Pourquoi et comment étudier les milieux argileux ? Exemple du massif de Tournemire

Chapitre 1

Présentation du massif de Tournemire

1.1 Enjeux et objectifs

1.1.1 Le contexte général

Dans tous les pays dotés d'un parc électronucléaire, l'évacuation des déchets radioactifs fait l'objet d'une attention particulière, compte tenu notamment de la nécessité d'assurer la protection de l'homme et de l'environnement dans un avenir lointain. Il en est de même dans d'autres pays où les matières radioactives ne sont utilisées qu'à des fins médicales et industrielles ou dans la recherche.

Dès qu'il s'agit de protéger l'environnement des conséquences du développement industriel, y compris de gérer des substances dangereuses (qui peuvent être autres que radioactives), il convient de prendre en compte tout un ensemble de principes éthiques traduisant les aspirations de la société (OECD/NEA, 1995) ainsi que des facteurs scientifiques et techniques liés aux impacts éventuels sur la biosphère (OECD/NEA, 1991).

Il convient donc d'établir de façon convaincante la sûreté à long terme de tout système d'évacuation des déchets dangereux, préalablement à sa mise en œuvre. En ce qui concerne les déchets radioactifs, des analyses de sûreté portant sur des échelles de temps bien supérieures à celles retenues normalement pour toute planification sociale et technique sont menées dans de nombreux pays afin de concevoir l'isolation des déchets et d'assurer pendant les périodes de temps requises, l'absence de libération des substances radioactives.

Ces analyses offrent le principal moyen d'étudier, de quantifier et d'expliquer la sûreté à long terme des concepts et des sites d'évacuation choisis. Ces analyses reposent sur la définition du système d'évacuation et de son environnement, la détermination des processus et événements susceptibles d'influer sur l'intégrité du système d'évacuation, et la quantification des incidences radiologiques grâce à la modélisation prévisionnelle.

1.1.2 Le programme "stockages profonds"

Dans le cadre de son programme "stockages profonds", l'Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire cherche à recueillir les données objectives lui permettant de jouer son rôle d'expert (dans le cadre de la loi du 30 décembre 1991) pour l'évaluation des projets d'implantation de laboratoires souterrains d'étude des stockages profonds de déchets nucléaires. Une partie des travaux de l'IPSN est donc axée sur la définition de l'environ-

nement destiné à recevoir les déchets nucléaires. Après avoir réalisé de nombreux travaux de recherche sur un milieu granitique fracturé (Fanay-Augère, France), l'IPSN a décidé en 1987 de s'intéresser à un site argileux.

Le choix de ce site s'est porté sur une formation d'argilites toarciennes située sur la bordure ouest du causse du Larzac, près de la commune de Tournemire, (qui est traversée par le tunnel ferroviaire de la Boutinenques, usuellement appelé tunnel de Tournemire). La décision prise en 1998, dans le cadre de la loi 1991, de construire un laboratoire souterrain dans une formation argileuse de l'Est de la France, a conforté par son actualité les orientations de la mission de l'IPSN et son implication dans le programme "stockages profonds".

1.1.3 Le laboratoire souterrain méthodologique de Tournemire

Après plus de 180 millions d'années de quasi-immobilisme, les formations rocheuses qui constituent le massif de Tournemire ont connu dans les années 1870, le creusement d'un tunnel destiné à l'exploitation d'une ligne ferroviaire. Plus récemment, des ouvrages d'investigations (forages et galeries) ont été réalisés afin de mener à bien les études menées par l'IPSN.

L'IPSN dispose avec le site de Tournemire, d'un outil de choix pour l'étude des milieux argileux auxquels il s'intéresse en priorité en raison de leur très faible perméabilité et de leur grande capacité de rétention des radionucléides.

De nombreuses actions sont menées par l'IPSN dans le cadre des recherches à Tournemire.

Des travaux de terrain consistant en la réalisation de nombreux forages (et le creusement de galeries) ont fournis un grand nombre d'échantillons pour des recherches plus poussées en laboratoire et ont permis par ailleurs d'effectuer des essais *in situ*. Sur le site ont été réalisées des analyses géophysiques, des études de géologie structurale, des mesures de porosité et de perméabilité, des analyses géochimiques de la roche, de l'eau interstitielle et de l'eau s'écoulant au niveau des fractures ou encore, des mesures en continu de la déformation des galeries récemment creusées dans la roche ...

Ces travaux de terrain s'inscrivent dans le cadre des actions de recherche amont menées par l'IPSN pour ce site. Ces actions ont été jusqu'alors entreprises en association avec la Communauté Européenne ainsi que dans le cadre du GdR FORPRO (groupement de recherche "formations profondes", en partenariat avec l'ANDRA — Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) et de nombreux laboratoires.

L' objectif recherché par l'IPSN dans le cadre de la présente étude est de proposer, sur la base de données obtenues sur le matériau de Tournemire, des processus et scénarios de transferts hydriques à partir des phénomènes de convection, de dispersion, de diffusion et d'utiliser la modélisation en vue de comprendre, d'interpréter et de quantifier ces mécanismes de transferts hydriques au sein du milieu, à différentes échelles de temps et d'espace.

1.2 Le massif de Tournemire

1.2.1 Localisation du massif de Tournemire

Tournemire est une commune du sud de l'Aveyron, située à environ 25 km au sud de Millau, et à 3 km de Roquefort sur Soulzon. Le massif de Tournemire appartient au grand ensemble des Causses, situé dans la partie sud-orientale du Massif Central (cf. figure 1.1) d'après Dubois (1985).

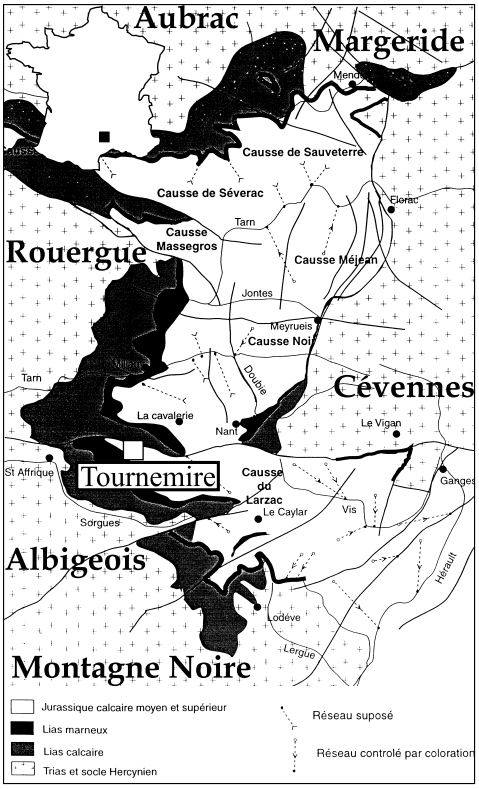


Figure 1.1: Carte de la région des Grands Causses (Dubois, 1985)

Les Grands Causses sont de vastes plateaux calcaires ceinturés par des massifs primaires :

- Cévennes à l'est,
- Margeride et Aubrac au nord,
- Rouergue et Albigeois à l'ouest,
- Montagne Noire au sud-ouest.

La structure géologique — une alternance entre des marnes et des calcaires — détermine le modelé particulier du relief ; les paysages encadrant le site de Tournemire sont constitués de plateaux arides à corniches verticales avec des reliefs ruiniformes en bordure de plateaux, et de vallons étroits à versants convexes sur pentes argileuses. L'orientation des vallons est souvent due à l'existence de failles.

Le tunnel de Tournemire, situé à proximité de la commune de Tournemire, relie la vallée du Soulzon à la vallée du Cernon. Il traverse, sur une grande partie, une formation argileuse toarcienne indurée (cf. figure 1.2).

1.2.2 Coupe géologique du massif de Tournemire

Le site de Tournemire présente trois avantages, le rendant particulièrement bien adapté au développement de travaux expérimentaux en vue de la caractérisation des milieux argileux.

- Le site est constitué d'une importante formation argileuse indurée avec une contrainte verticale de l'ordre de 60 bars ce qui permet de rendre compte des caractéristiques des argiles trouvées en profondeur (cf. figure 1.6).
- L'accès au cœur de la formation est possible grâce à l'existence du tunnel recoupant le Toarcien supérieur.
- La disposition subhorizontale des couches géologiques permet une exploration de la continuité de ces couches sur une large échelle.

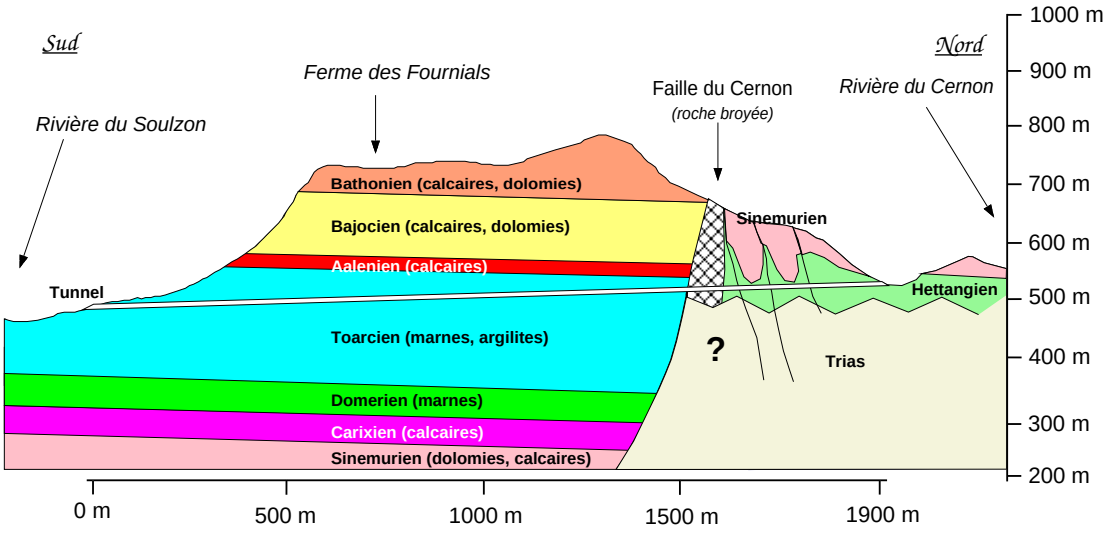


Figure 1.2: Coupe géologique schématique du massif de Tournemire

A 1,5 km de l'entrée sud, la formation traversée est constituée de dolomie et de calcaire dolomitique de l'Hettangien. Le contact anormal entre les formations hettangiennes et toarciennes est dû à la faille régionale du Cernon, qui montre un rejet vertical supérieur à 400 mètres. La formation toarcienne est surmontée par environ 270 mètres de calcaires aaléniens, bajociens et bathoniens. La faille du Cernon qui coupe le tunnel au point métrique 1550, met en contact ces séries avec des formations hettangienne et triasique formées respectivement de dolomies, calcaires dolomitiques et dolomies grises, marnes, gypse, conglomérats, et grès.

L'accès direct à la formation grâce au tunnel a permis de réaliser de nombreux forages, les premiers étant destinés à l'exploration et à la reconnaissance géologique du massif.

Figure 1.3: Entrée sud du tunnel de Tournemire

1.2.3 Forages et exploitation des données

Forages réalisés à Tournemire

Depuis 1990, différents forages d'exploration et d'études ont été effectués dans le cadre des recherches menées par l'IPSN dans le tunnel de Tournemire (cf. figure 1.4).

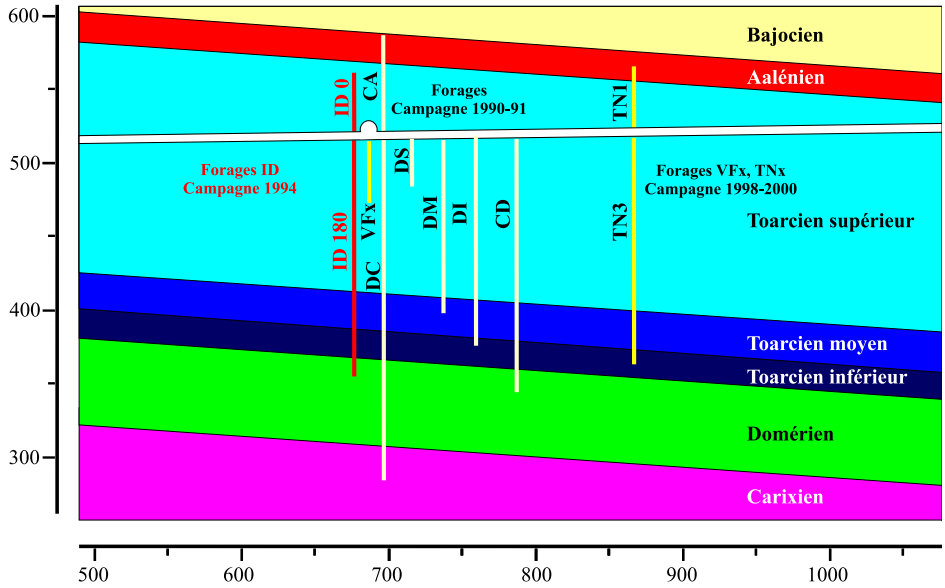
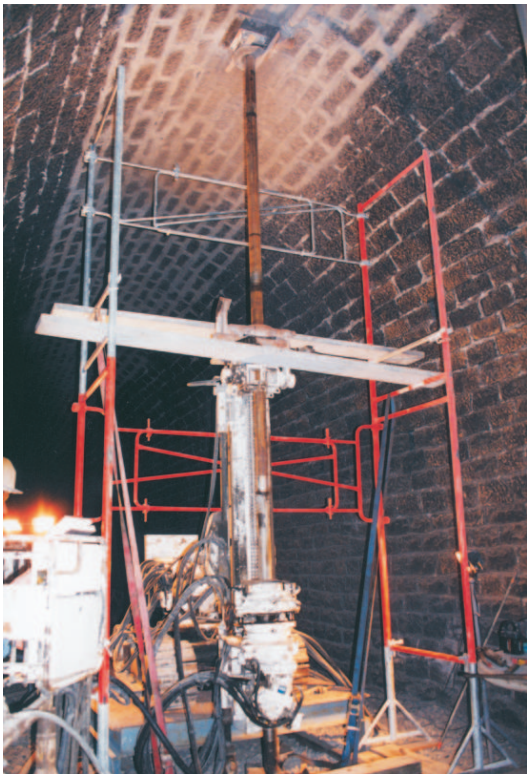


Figure 1.4: Les forages verticaux dans le tunnel de Tournemire

- De novembre 1990 à juin 1991, six forages ont été réalisés dans les séries jurassiques allant du Carixien à l'Aalénien afin d'obtenir des données précises sur la lithologie, la perméabilité et la pression des fluides de formation des argiles, et dans les formations calcaires encadrant le Toarcien et le Domérien : il s'agit du forage vertical ascendant, CA, et des forages descendants DC, DS, DI, DM et CD.

- En 1994, huit forages carottés rayonnants, couvrant une surface de 16000 m^2 perpendiculaire au tunnel ont été réalisés. Ils sont situés au point métrique 676,7. Leur dénomination (ID0, ID45, ID90, ID135, ID180, ID225, ID270, et ID315) donne leur direction azimutale par rapport à la verticale ascendante. Ces forages ont permis d'explorer dans deux dimensions de l'espace les variations rencontrées, notamment en ce qui concerne la fracturation.

- Dans le but d'approfondir la connaissance de la fracturation à Tournemire deux galeries (nommées galeries Ouest et Est) ont été creusées en 1996 de part et d'autre du tunnel. Ces travaux ont permis de recouper la faille principale du massif séparant celui-ci en deux parties distinctes par leur densité de fracturation — la plus fracturée se situant à l'Ouest — ainsi que de mettre à jour l'EDZ (Excavation Damaged Zone), la zone fracturée à proximité du tunnel sous l'effet de son creusement.



(a) Sondeuse du forage TN1

(b) Extraction et identification d'une carotte

Figure 1.5: Travaux de carottage dans le tunnel de Tournemire

- En 1997, ont été entrepris les forages VF1, VF2, VF3 et VF4 (expérience Ventilofor) : il s'agit de forages verticaux exécutés à partir de la galerie Est. Ils sont appelés VFx dans la figure 1.4.
- En décembre 1998, les forages horizontaux TF1, TF2, TF3, TF4 et TF5 ont été effectués de façon à recouper perpendiculairement des fractures afin d'étudier les possibles transferts associés à la fracturation. Les forages TF1 et TF2 ont été effectués à partir du tunnel et recoupent la faille principale du site de Tournemire. Les forages TF3, TF4 et TF5 ont été effectués à partir de la galerie Est. Ces forages, ainsi que les suivants, ont été réalisés à sec.
- En décembre 1999, une nouvelle campagne de forage destinée à l'étude des traceurs naturels a débuté. Le forage TN1 recoupant l'Aalénien a été effectué. Contrairement au forage CA, qui recoupait aussi l'aquifère de l'Aalénien, le forage TN1 n'a pas, à ce jour, donné de venues d'eau.
  En juin 2000, le programme de forages verticaux s'est poursuivi avec les forages TN2 et TN3 ; ce dernier atteint le Toarcien inférieur.

Exploitation des données provenant des forages de Tournemire

Afin de pouvoir exploiter les données provenant des différents forages réalisés à Tournemire, la schématisation du site, bien que relativement simple grâce aux couches

géologiques subhorizontales, doit refléter au mieux l'observation effectuée sur le site. Ainsi, afin de comparer les échantillons provenant de différents forages, il faut prendre en compte le fait que, pour une même altitude, deux échantillons n'appartiennent pas forcément à la même couche géologique. Aussi faut-il tenir compte de la pente du tunnel de Tournemire ainsi que du pendage des couches du site, pour pouvoir replacer chaque échantillon sur leur niveau lithostratigraphique respectif.

La figure 1.6 présente les différentes équations de transformation des cotes NGF, établies à partir de niveaux repères que sont les limites Aalénien/Toarcien supérieur, Toarcien supérieur/Toarcien moyen, Toarcien moyen/Toarcien inférieur, Toarcien inférieur/Domérien et Domérien/Carixien.

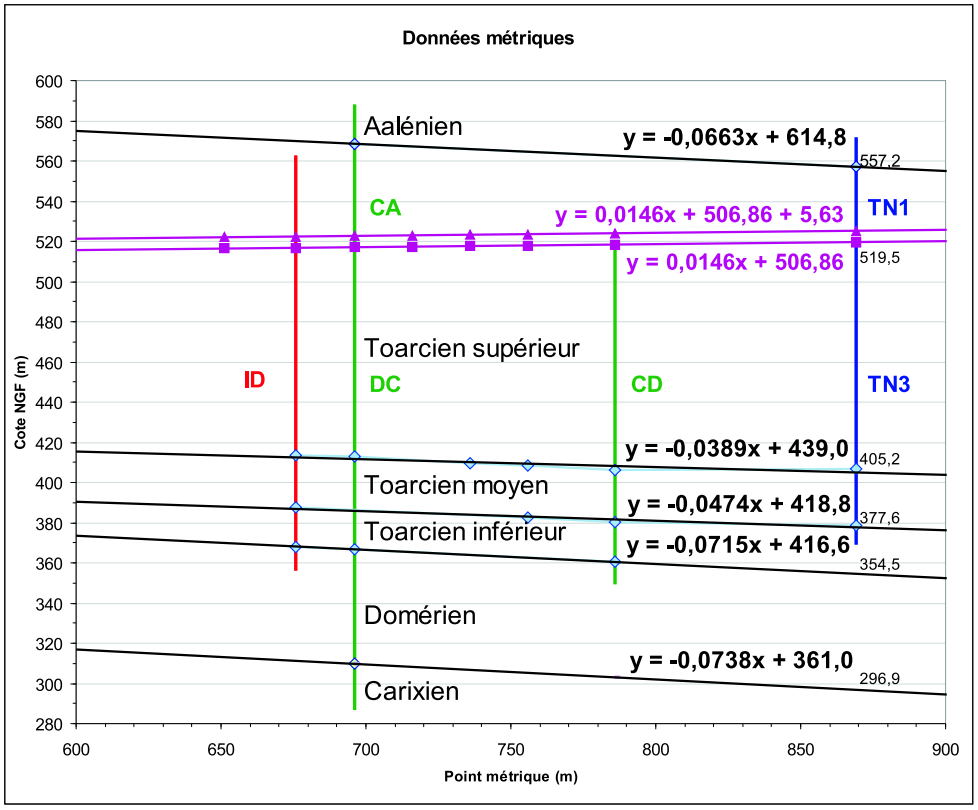


Figure 1.6: Relation cote NGF et distance de l'entrée du tunnel

Grâce aux cotes de tête des forages, aux relevés métriques effectués dans le tunnel, ainsi qu'aux relevés des différentes couches stratigraphiques rencontrées par les forages, les relations entre les cotes NGF (altitude) et le niveau stratigraphique peuvent être déterminées. Ceci permet de calculer une cote NGF équivalente corrigée de la stratigraphie pour un échantillon ne provenant pas du forage choisi comme référence.

Dans ce travail, le point métrique auquel sont ramené les échantillons, correspond à celui des forages TN1 et TN3 c'est-à-dire au PM 869.

1.2.4 Stratigraphie du site

Les couches stratigraphiques de la région de Tournemire sont présentées sur la figure 1.7 (Barbreau et Boisson, 1993). Les séries présentes du lit de la rivière du Soulzon au sommet du Causse du Larzac s'étendent sur 400 m du Lias au Dogger.

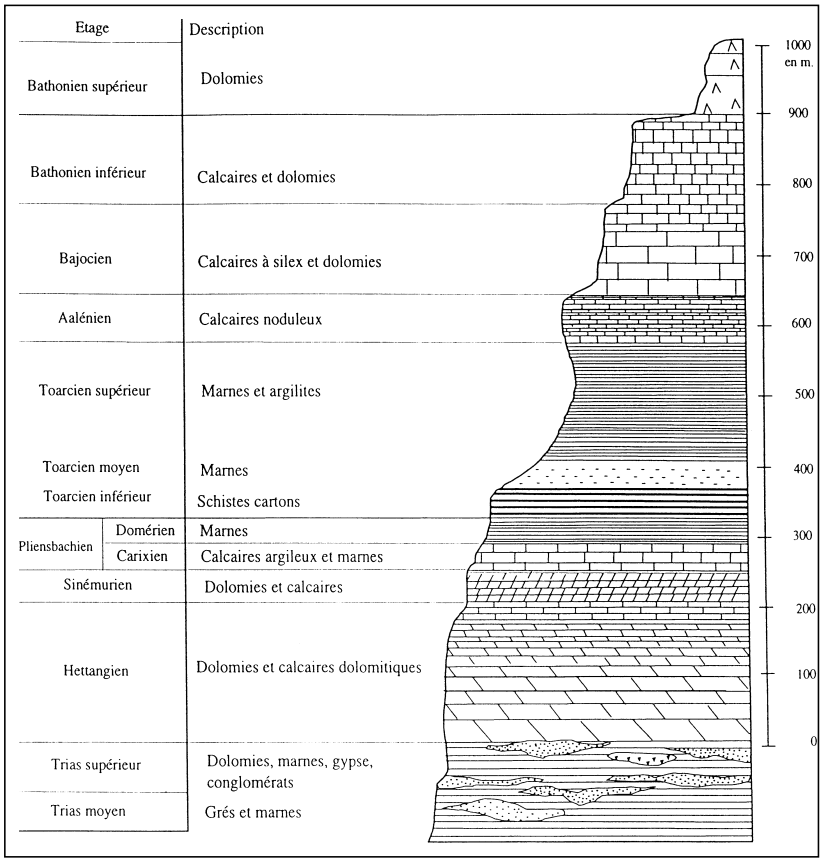


Figure 1.7: Colonne stratigraphique de la région de Tournemire (Barbreau et Boisson, 1993)

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

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

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

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

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

Le **Toarcien** est divisé en trois unités distinctes : le Toarcien inférieur présentant 25 mètres de "schistes carton", le Toarcien moyen constitué de 20 mètres de marnes, et le

Toarcien supérieur (traversé par le tunnel), qui est formé de 160 mètres d'argilites.

Dans les différentes unités du Toarcien, on trouve de la matière organique ; celle-ci est bien plus souvent mature dans les argiles indurées que dans les argiles plastiques. La présence de matière organique est un élément non négligeable dans le cadre d'une étude liée à la sûreté des stockages car cette matière interagit fortement avec les radionucléides (De Windt *et al.*, 1999).

La composition minéralogique de l'argilite toarcienne de Tournemire a été déterminée par Homand et Villiéras (1996) et Sibai *et al.* (1993).

Le Toarcien inférieur est marneux : les teneurs en calcite atteignent 40 % et les teneurs en argile sont plus faibles, la fraction argileuse prédominante étant micacée. Cette série est également caractérisée par un contenu en kérogène atteignant 10 à 15 %.

Le Toarcien moyen, du point de vue de la minéralogie, est différencié du Toarcien supérieur par une plus faible teneur en quartz (de l'ordre de la dizaine de pour-cent), qui est compensée par une augmentation de dolomie et de calcite.

Le Toarcien supérieur est marqué par un rythme sédimentaire de 10 à 20 mètres d'épaisseur. Les argilites du Toarcien supérieur de Tournemire contiennent environ 20 % de quartz, 20 % de calcite, près de 10 % de dolomie, et environ 40 % d'argile (< 2 mm), de manière assez constante. Le reste de la minéralogie est constitué de sidérite et de pyrite suivant les niveaux (cf. tableau 1.1).

Minéralogie moyenne du Toarcien supérieur (%)	Quartz	Calcite	Dolomie	Sidérite	Pyrite	Feldspath	Argile
Forage CD (Sibai *et al.*, 1993)	19	24	13	3	3		43
Forage ID (Homand et Villiéras, 1996)	18	24	9	2	3	2	46

Tableau 1.1: Minéralogie des argilites toarciennes de Tournemire

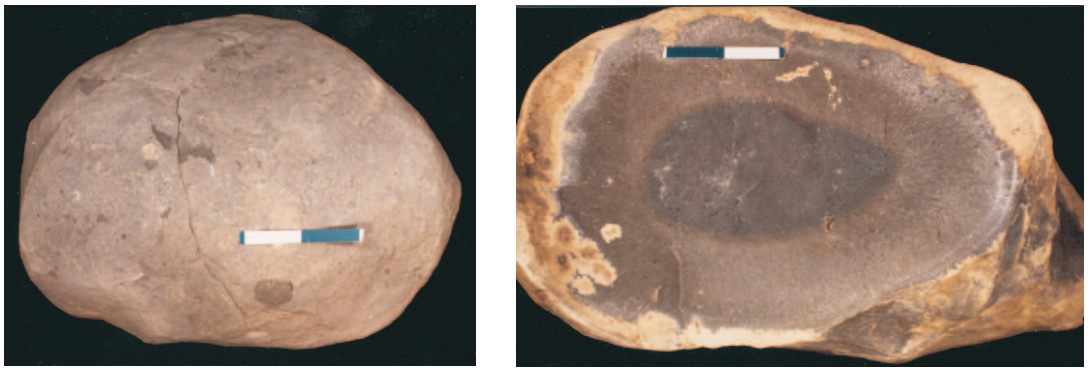
Minéralogie moyenne du Toarcien supérieur (%)	Mica	Kaolinite	Chlorite	Illite-Smectite
Forage CD (Sibai *et al.*, 1993)	11	20	2	10
		Kaolinite-Chlorite		Illite
Forage ID (Homand et Villiéras, 1996)		26		20

Tableau 1.2: Minéralogie de la fraction argileuse du Toarcien supérieur de Tournemire

Les argiles sont prédominantes avec des teneurs comprises entre 40 et 50 %. La fraction argileuse la plus représentée est la kaolinite (20-25 %). Les micas et les illites-montmorillonites sont moins abondants (10-15 %) : la distinction illite-montmorillonite opérée par diffraction X s'avère délicate car les pics étalés qui ont été repérés, peuvent aussi bien correspondre à de l'illite mal structurée qu'à de la montmorillonite (cf. tableau 1.2). Enfin, la teneur en chlorite fluctue entre 0 et 5 %. Les teneurs en quartz et calcite varient de façon antagoniste suivant les cycles entre 15 et 30 %. La sidérite, la pyrite et la dolomite sont présentes à des teneurs de l'ordre du pour-cent.

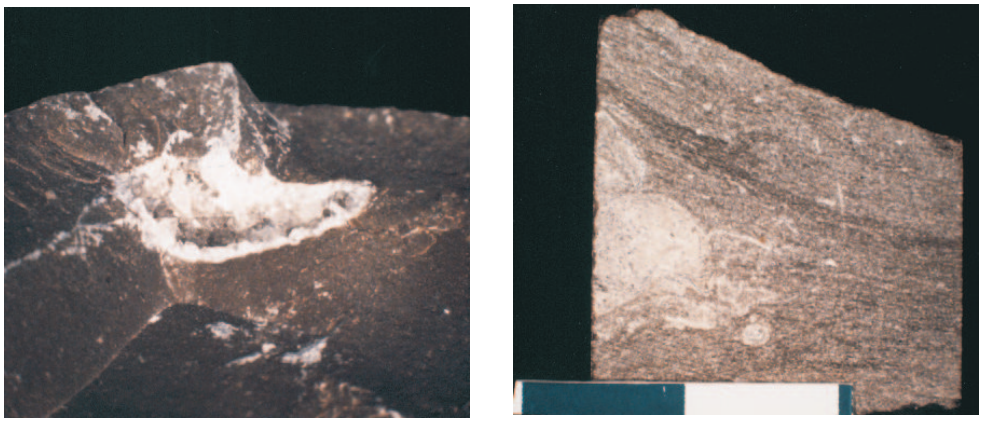
L'**Aalénien**, à Tournemire, montre des calcaires noduleux sur 60 mètres. Dans les

Grands Causses, le passage Toarcien/Aalénien est insensible ; on le situe avec l'apparition des calcaires bioclastiques à Cancellophycus.



(a) Nodule calcaire fissuré (b) Nodule calcaire lessivé

Figure 1.8: Nodules calcaires de l'Aalénien



(a) Gypse au sein d'un nodule calcaire (b) Nodule non déformé par la compaction

Figure 1.9: Cristallisation de nodule calcaire et observation de la compaction

Le **Bajocien**, épais de 140 mètres, est formé de calcaires à silex et de dolomies. Le passage Aalénien/Bajocien est progressif et se marque par un enrichissement en silex.

Les **Bathonien** inférieur et supérieur sont respectivement constitués de 140 mètres de calcaires et dolomies et de 150 mètres de dolomies.

1.2.5 Propriétés physiques des roches du site

Masse volumique

Les masses volumiques du matériau de Tournemire sont assez élevées ; elles varient globalement entre 2500 et 2600 kg.m^{-3}.

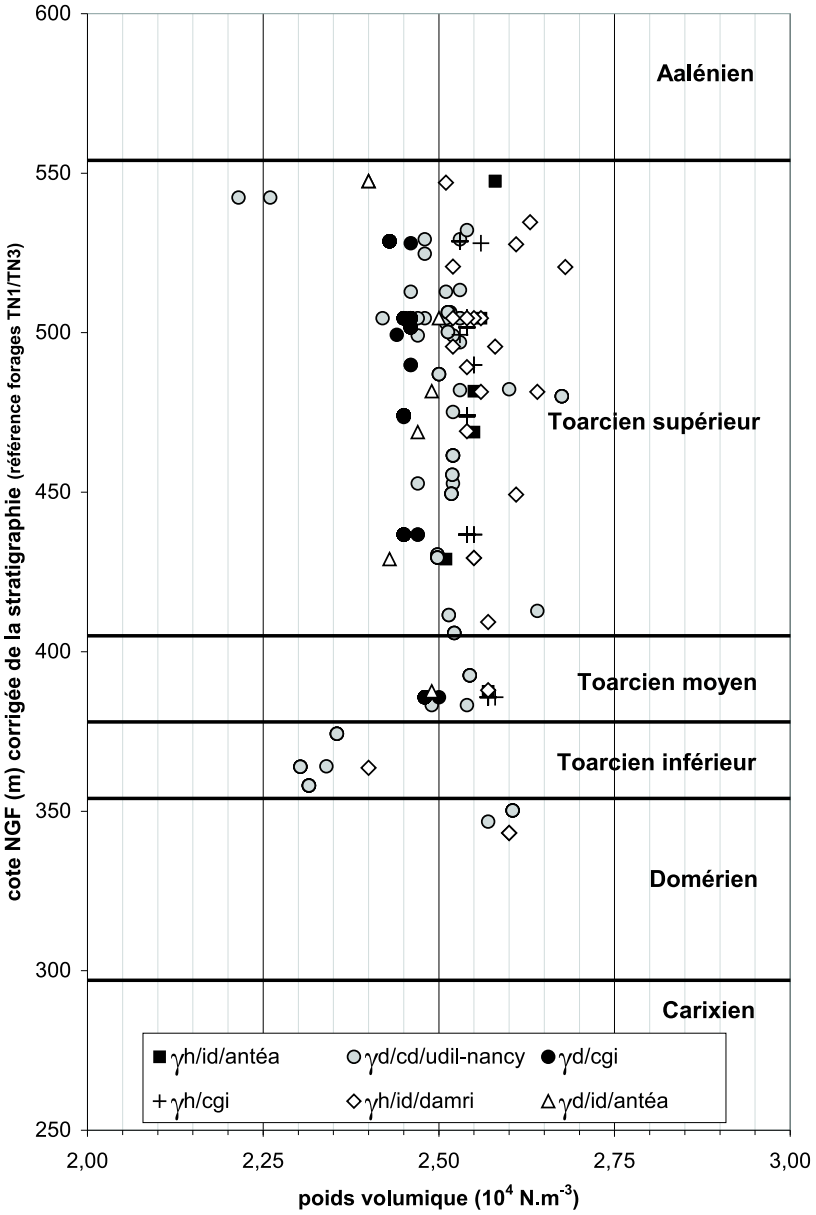


Figure 1.10: Poids volumiques mesurés à Tournemire (d'après données IPSN)

Les mesures de poids volumiques du matériau sec (γ_d) ou humide (γ_h) montrent cependant une baisse de la masse volumique du matériau au niveau du Toarcien inférieur vers une valeur de 2300 kg.m^{-3}.

Outre leur densité relativement élevée, les argilites se sont révélées extraordinairement

raides ; la résistance à la compression est de l'ordre de 35 MPa et le module de Young est supérieur à 10000 MPa (Boisson *et al.*, 1998a).

Par ailleurs, les argilites développent une pression capillaire importante (1,5 à 4 MPa) suggérant une forte réactivité du matériau vis-à-vis des fluides (Boisson *et al.*, 1998a).

Surface spécifique

La surface spécifique des argilites a été calculée pour des échantillons provenant du forage CD. Le calcul considère la surface spécifique des argiles comme étant la surface latérale totale des pores, en utilisant un modèle de pores cylindriques. Les surfaces spécifiques calculées varient entre 1,38 et 3,26 $m^2.g^{-1}$ (Boisson *et al.*, 1998a) — ce qui correspond à des surfaces spécifiques allant de 34500 à 81500 $cm^2.cm^{-3}$ pour le matériau de Tournemire — alors que pour un sable ce paramètre est de l'ordre de 150 à 220 $cm^2.cm^{-3}$ (de Marsily, 1994). Ceci suggère que l'eau contenue dans le volume des vides pourrait être en majorité de l'eau liée et qu'une très faible proportion de cette eau serait de l'eau libre.

Anisotropie et coefficient de diffusion

Les argilites de Tournemire ont été au cours de leur compaction, soumises à de fortes pressions générant un litage fin des argilites dans la direction horizontale, parallèle à la stratigraphie. Les argilites forment donc un milieu anisotrope ce qui a des répercussions sur plusieurs paramètres physiques tels que la perméabilité, la diffusion ...

En ce qui concerne la diffusion, lorsqu'elle est considérée en eau libre, ce processus est isotrope (cf. paragraphe 2.1.1). Mais dans le cas d'un milieu stratifié, l'anisotropie de ce milieu peut engendrer un processus de diffusion directionnelle (Sawhney *et al.*, 1976 ; Bear, 1988 ; Moline *et al.*, 1997).

La diffusion directionnelle relative au site de Tournemire a été évaluée par Beaudoing *et al.* (1996), lors d'essais de diffusion en laboratoire. Le coefficient de diffusion effectif (cf. paragraphe 2.1.1) de l'eau tritiée a été évalué sur des échantillons provenant du forage horizontal (zone saine du massif) ID 90 et des forages verticaux ID0 et ID 180.

D_e	Echantillon	D_e $(m^2.s^{-1})$	D_e moyen $(m^2.s^{-1})$
D_e horizontal	ID 90 / 02000 ID 90 / 04000	$1{,}34.10^{-11}$ $1{,}46.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-11}$
D_e vertical	ID 0 / 02034 ID 180 / 02000	$4{,}77.10^{-12}$ $9{,}61.10^{-12}$	$7{,}2.10^{-12}$

Tableau 1.3: Coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée, parallèlement et perpendiculairement à la stratification

Le rapport des coefficients de diffusion effectifs de l'eau tritiée $\frac{D_e\, vertical}{D_e\, horizontal}$ vaut 0,5. Ceci indique que la diffusion verticale est 2 fois moins importante que la diffusion horizontale.

Teneur en eau pondérale

Les teneurs en eau mesurées sur les échantillons de la première campagne de forage s'étendent de 1 à 4 %. Ces mesures sur les forages CA, CD et ID ont été effectuées par dessication du matériau à 105°C pendant 24 heures. Sur le graphique suivant sont reportées ces données ainsi que les teneurs en eau mesurées par la même méthode sur le forage TN1. Les mesures effectuées sur les forages VF et sur quelques échantillons provenant des forages CA et CD ont été obtenues par des essais de succion (Boisson, 1996). Les données obtenues sur les forages ID sont d'une manière générale plus élevées ; ces données contiennent en effet les teneurs en eau mesurées sur les forages ID 225, 270, 315 et ID 0 qui se trouvent dans la zone fracturée du massif, et où de nombreuses fractures contenant de l'eau ont été rencontrées.

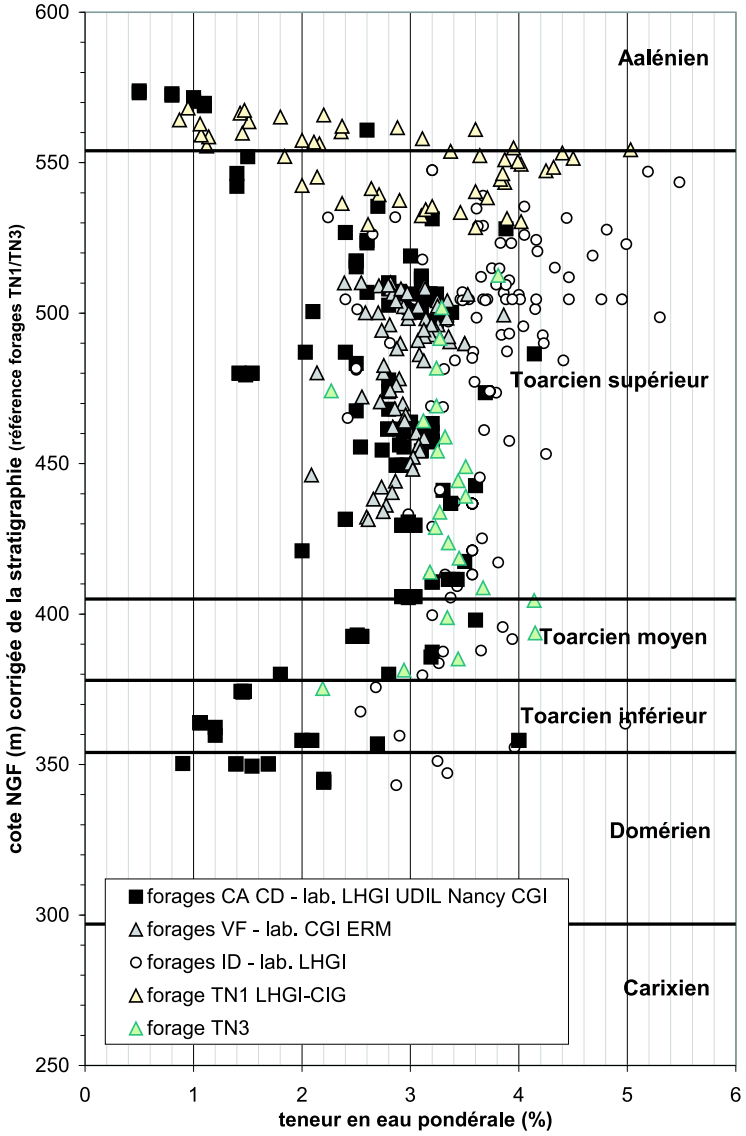


Figure 1.11: Teneurs en eau pondérales mesurées à Tournemire (d'après données IPSN)

Malgré des teneurs en eau variables et relativement faibles, Barbreau et Boisson (1993) suggèrent que le matériau est quasiment saturé tout le long de la série considérée. Cependant, Beaudoing *et al.* (1996) affirment que les échantillons provenant des forages ID étaient non saturés au laboratoire ; ces conclusions étaient obtenues en comparant la teneur en eau obtenue par dessication à 120°C et le volume poral obtenu à l'issue des essais de perméation.

Ceci ne permet cependant pas d'affirmer que la roche est non saturée en eau dans son milieu naturel ; en effet, Sauzéat *et al.* (2000) ont montré qu'il semblait difficile de mesurer correctement, sans perte en eau de l'échantillon, la teneur en eau de celui-ci dès que le forage était effectué. De plus, les essais de succion sur les échantillons du forage CD ont montré que les échantillons étudiés étaient saturés (Boisson, 1996) car leur teneur en eau était supérieure à la limite de retrait.

Ces indications révèlent donc la nécessité d'un conditionnement bien spécifique à chaque étude, et en particulier d'un conditionnement hermétique à l'air notamment pour l'étude de la teneur en eau, de la saturation ainsi que pour les études où ces paramètres sont impliqués. Par ailleurs, les principales conclusions de Boisson *et al.* (1998a) exposent la corrélation entre la teneur en eau et la teneur en carbonates du matériau (cf. figure 1.12). Les carbonates jouent le rôle de ciment entre les grains de matrice diminuant ainsi l'espace poral et donc la teneur en eau. Ceci explique les faibles porosités que l'on retrouve notamment dans la couche calcaire de l'Aalénien.

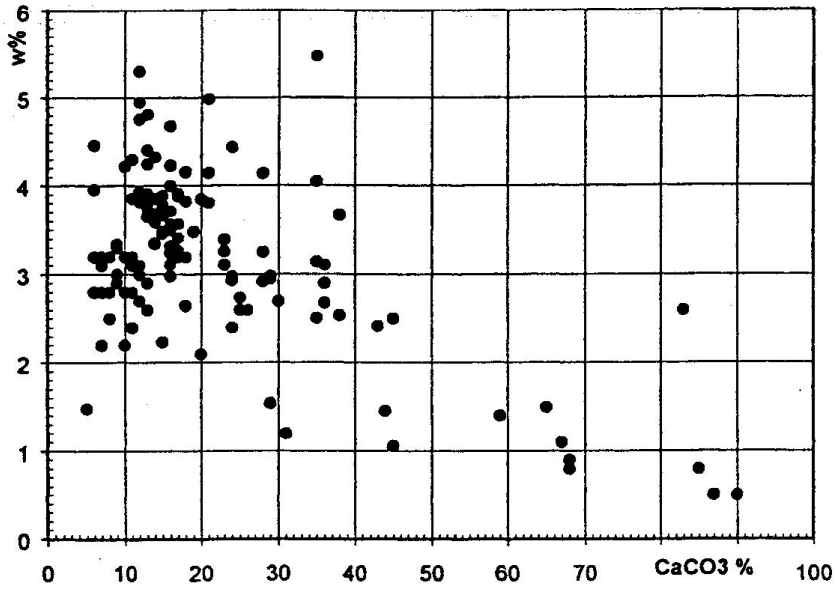


Figure 1.12: Corrélation teneur en carbonates et teneur en eau pondérale à Tournemire (Boisson *et al.*, 1998a)

Porosité

Les analyses au porosimètre à mercure montrent que la porosité accessible par le mercure (volume poreux de taille d'accès supérieur à 0,003 mm) est en moyenne de 2,7 % dans le Toarcien supérieur. La porosité totale du Toarcien supérieur a été évaluée à 7 % en moyenne (Sibai *et al.*, 1993), ce qui signifie que 60 % de la porosité est donc répartie dans la microporosité ($<$ 0,003 mm). Les mesures des isothermes d'adsorption

d'azote ont montré que la porosité est principalement engendrée par les interstices entre minéraux à 7 et 14 Å, c'est-à-dire la kaolinite et la chlorite (Boisson, 1996).

Les données de porosité présentées sur la figure suivante ont été obtenues par différentes techniques sur les forages situés dans la zone peu fracturée du massif (CA, CD, ID0-45-90-135-180, VF et TN1). Les mesures les plus faibles ont été obtenues par le porosimètre à mercure ; elles sous-estiment la porosité du matériau car le mercure ne peut accéder à microporosité. Les données calculées par le DAMRI (Beaudoing *et al.*, 1996) ont été obtenues à partir des courbes des essais de perméation ; certaines données semblent surestimées. Les données de porosité sont aussi obtenues en utilisant la teneur en eau et la masse volumique du matériau (cf. paragraphe 2.1.1). Ces données de porosités évaluées par le calcul d'après la teneur en eau, ont fourni le profil suivant pour la séquence géologique considérée à Tournemire.

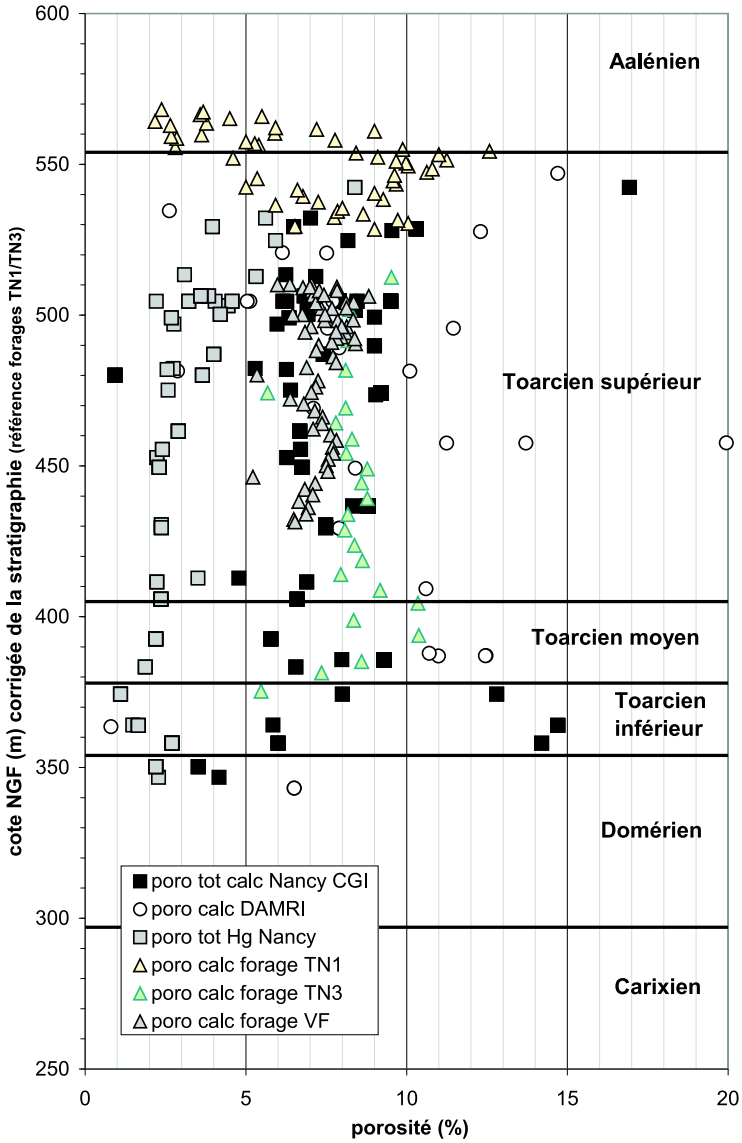


Figure 1.13: Porosités mesurées à Tournemire (d'après données IPSN)

Les valeurs de porosité sont très faibles, situées en moyenne vers 7 %. De telles valeurs de porosité entraînent des conséquences importantes sur le transport de fluides.

Perméabilité

Les valeurs des coefficients de perméabilité à Tournemire varient de 10^{-16} à 10^{-4} m.s^{-1}. Les valeurs les plus élevées vont de 10^{-9} à 10^{-4} m.s^{-1} pour les couches aquifères (Aalénien, Carixien) avec notamment, des valeurs homogènes pour le Carixien vers 10^{-7} m.s^{-1}. Sur les couches du Toarcien et du Domérien, les plus étudiées, les valeurs se situent entre 10^{-16} et 10^{-11} m.s^{-1}.

Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer les valeurs de perméabilité.

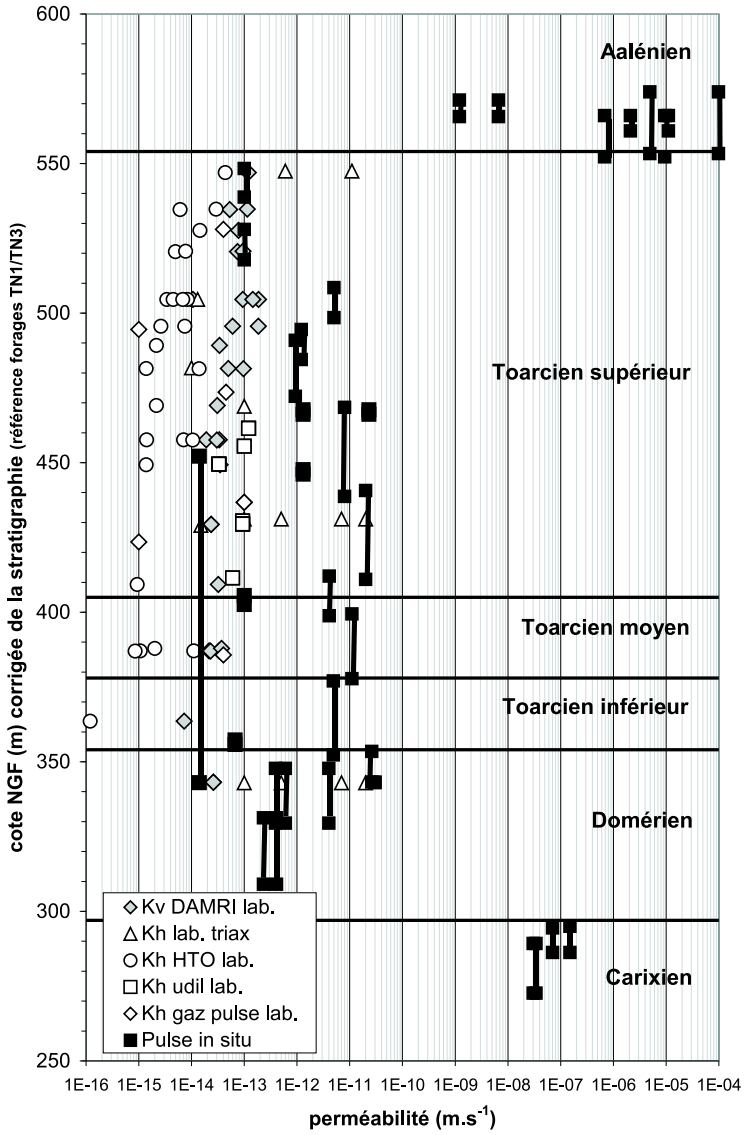


Figure 1.14: Perméabilités mesurées à Tournemire (d'après données IPSN)

Les techniques utilisées en laboratoire ont été appliquées sur les couches du Toarcien et du Domérien ; elles mettent en jeu des cellules qui maintiennent les échantillons sous un état de contrainte. Les flux de fluides sont en général suivis en amont et en aval de la cellule, et un traçage y est associé. Ainsi, des mesures de perméation ont été effectués en suivant de l'eau tritiée ou bien en suivant la dissipation d'un gaz ou encore en appliquant un "pulse test" en laboratoire (Boisson *et al.*, 1998). Les contraintes appliquées à l'échantillon tentent de refléter au mieux les contraintes retrouvées *in situ* : des tests ont été effectués avec une contrainte triaxiale.

Des mesures de perméabilité ont aussi été effectuées *in situ* par "pulse test" : le "pulse test" consiste à suivre dans une section fermée d'un forage, l'évolution de la charge en fonction du temps, après une variation instantanée de la charge (la chambre de mesure étant maintenue fermée).

Globalement, sur les couches du Toarcien et du Domérien, les valeurs obtenues en laboratoire apparaissent systématiquement plus faibles que celles obtenues *in situ*. Pour les couches du Toarcien et du Domérien, la variabilité des perméabilités obtenues par les diverses méthodes est de cinq ordres de grandeur, ce qui montre bien la difficulté d'évaluer les paramètres physiques, et en particulier la perméabilité, sur ce type de matériau.

Coefficient d'emmagasinement spécifique

Le coefficient d'emmagasinement spécifique est décrit au paragraphe 2.1.3. Les études précédentes effectuées sur le site de Tournemire évaluent le coefficient d'emmagasinement spécifique S_s entre 10^{-7} m^{-1} (Ledoux et Viennot, 1991) et 10^{-6} m^{-1} (Boisson *et al.*, 1998a).

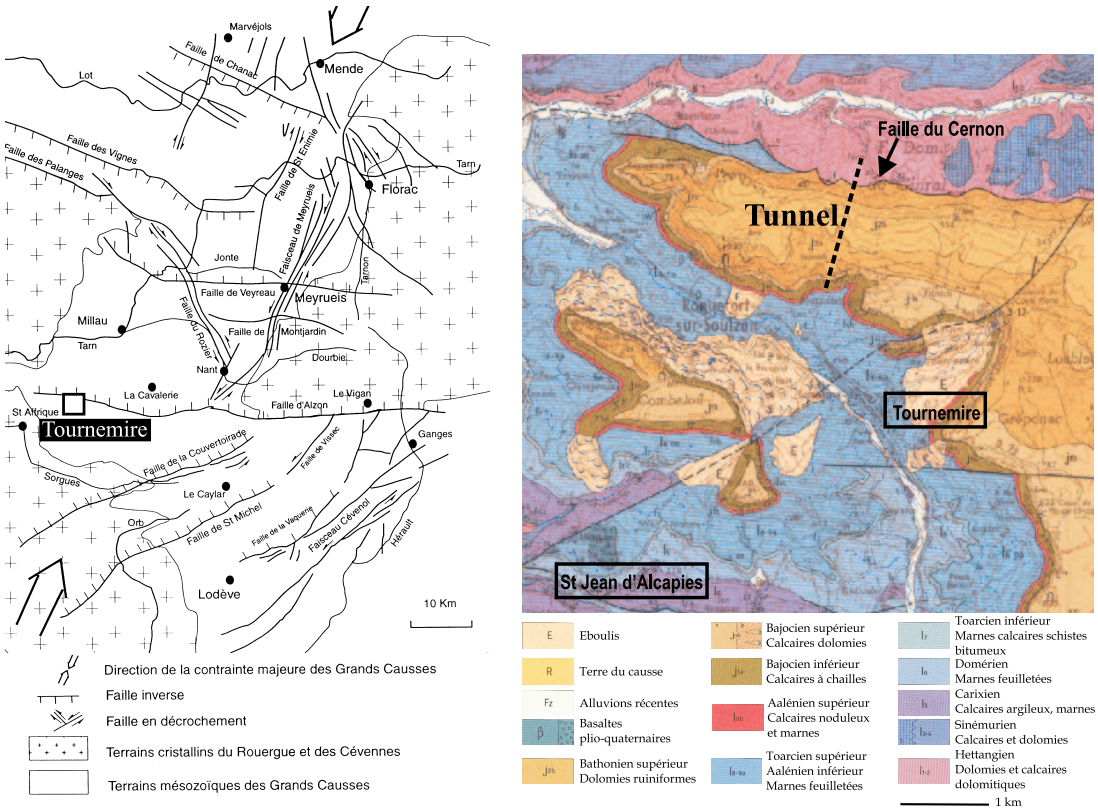
1.3 Evolution géologique du bassin des Grands Causses

Les propriétés physiques comme hydrauliques des matériaux de Tournemire sont directement issues de l'histoire géologique de la région. La connaissance de cette histoire est indispensable à la compréhension même du système hydrogéologique de Tournemire. En ce sens, les différents aspects de tectonique, de géodynamique et de climatologie de la région des Causses qui permettent d'appréhender le système local du massif de Tournemire, sont développés dans les paragraphes suivants.

1.3.1 Tectonique

Le bassin des Causses a une vaste structure générale en synclinal d'axe nord-sud. Deux types d'événements géologiques majeurs se greffent sur ce modèle :

- les phases tectoniques (failles),
- le volcanisme sporadique plio-quaternaire.



(a) Schéma structural des Grands Causses (b) Carte géologique de la région de Tournemire

Figure 1.15: Les Grands Causses et la région de Tournemire

Les failles

Le modèle structural de la région de Tournemire est décrit comme étant un grand bloc de direction est-ouest qui est délimité par les accidents du Cernon au nord et de Saint-Jean d'Alcapies vers le sud (cf. figure 1.15(b) d'après Mennessier et Collomb (1983)).

Localement, la faille du Cernon (une des failles du faisceau de l'Hospitalet du Larzac) borde la partie nord du tunnel de Tournemire. Elle constitue l'élément morpho-structural le plus important de ce secteur. Cette faille recoupe le tunnel au point métrique 1550. Sa localisation, dans le tunnel et sur le terrain, a permis de définir un pendage de 70° vers le nord au niveau du tunnel. Cette faille ancienne, à l'évolution très complexe (déjà existante à l'Hettangien d'après Simon-Coinçon et Schmitt (1999)), a joué de façon inverse lors de son dernier rejeu ; le mouvement en jeu inverse de cette faille a rendu le compartiment nord chevauchant avec un rejet de plus de 400 mètres, et est responsable du rebroussement des couches synforme côté sud, et antiforme côté nord.

A l'emplacement du tunnel, un vide de 2 à 3 mètres de largeur a été observé lors de la construction de l'ouvrage (de Sloovere et Mazeas, 1988). La zone perturbée de part et d'autre de la faille serait estimée à 250 mètres au niveau du tunnel.

Le bloc est sectionné par la faille majeure de Tournemire de direction nord-est/sud-ouest. Les séries jurassiques présentent une structure monoclinale dont l'inclinaison des

couches est faible : 3-4° vers le nord-est.

Le massif est affecté par plusieurs catégories de failles et fractures héritées de différents événements tectoniques régionaux (Cabrera, 1992 ; Boisson *et al.*, 1998b) :

1. La famille de fractures prédominante est de direction nord-nord-ouest/sud-sud-est, et présente un pendage important. Elle inclut une brèche mylonitique relevée sur le forage ID 0. La genèse de cette famille est liée à la compression pyrénéo-provençale (compression nord/sud, Eocène moyen/Eocène supérieur $\simeq$ 40 millions d'années). Cette phase a également réactivé les grands accidents du socle, principalement de direction est/ouest. Cette famille présente de nombreux remplissages de fracture dont l'épaisseur varie de quelques micromètres à plusieurs centimètres.
2. La famille de fractures est/ouest, plus discrète, est surtout présente en surface. Cette fracturation de composante normale est vraisemblablement liée à l'extension post-pyrénéenne (Oligocène), elle a cependant pu réactiver la fracturation préexistante.
3. Une probable compression est/ouest a également eu lieu, mais son effet sur la fracturation est présumé très faible. Cette phase compressive est associée à la tectonique post-Oligocène (compression alpine).
4. La famille nord-est/sud-ouest, peu inclinée, reste également discrète.

Le volcanisme

Le volcanisme des Causses, d'âge Plio-Pléistocène, fait partie d'un ensemble aligné nord-sud faisant la liaison entre l'Aubrac et le volcanisme de Lodève.

Il se présente dans la région sous forme filonienne (dyke). Le contact des dykes avec l'encaissant s'est souvent réalisé selon les plans de failles préexistants.

L'affleurement de la Roque Nègre, à l'ouest du tunnel, montre des perturbations réduites des terrains encaissants. Ces remontées magmatiques ont avorté lors de leur traversée du Toarcien. Toutefois, une augmentation de la fracturation sur un secteur hectométrique favorise la circulation des eaux, en accentuant la karstification et les concrétions de sulfates et carbonates dans les formations calcaires du Dogger.

1.3.2 Géodynamique du bassin des Grands Causses

Les Grands Causses sont un sous-bassin du bassin du sud-est, lui-même dépendant de la Téthys (océan est-ouest, axé sur la Méditerrannée actuelle et qui a connu son plus grand développement au Mésozoïque). Ils forment un bassin sédimentaire centré sur un axe nord-sud et comprennent des sédiments allant du Stéphano-Permien au Jurassique supérieur. Le remplissage du bassin a débuté par des épisodes transgressifs épicontinentaux du Trias au Sinémurien (phase 2 de la figure 1.16 d'après édition du Guide Michelin (Moreau-Le Golvan, 1997)). Il régnait alors sur l'emplacement des causses une mer peu profonde, généralement chaude, à fond instable, présentant plusieurs épisodes lagunaires (Rouire et Rousset, 1980).

Au Domérien le bassin s'approfondit, et la sédimentation devient argileuse. Tournemire est situé au centre du bassin, ce qui explique la forte puissance du Toarcien (200 mètres).

L'Aalénien est marqué par le retour à une sédimentation carbonatée ; les couches carbonatées du Jurassique moyen se sont déposées au moins jusqu'au Bathonien. Le centre du bassin est alors occupé par une plate-forme instable, soumise à des alternances d'immersion et d'exondation (Rouire et Rousset, 1980).

Le Callovien semble être encore présent au centre du bassin, mais indissociable du Bathonien. Le Jurassique supérieur existe encore sur une grande partie des Causses, et son absence sur le Bathonien de Tournemire ne préjuge pas de l'arrêt de la sédimentation à cet endroit. Rouire et Rousset (1980) supposent que la sédimentation dans le bassin a pu se poursuivre jusqu'au Portlandien. Mais à cause de la dolomitisation ayant affecté les séries du Jurassique supérieur, le signal de la sédimentation de ces couches géologiques a été effacé ; ceci ne permet pas de conclure sur l'éventuel dépôt de Crétacé inférieur (phase 3 de la figure 1.16).

Le Crétacé inférieur est connu sur les bordures méridionales des Grands Causses et le Crétacé supérieur subsiste en rares vestiges localisés dans les remplissages karstiques ; du Crétacé en place a été trouvé sur le causse du Campestre et Luc ((Alabouvette *et al.*, 1984) d'après Simon-Coinçon (2000)). Durant cette période, le bassin a évolué en distension. Excepté le court intermède marin au Crétacé supérieur, les Grands Causses subissent une évolution subaérienne depuis la fin du Jurassique ; toutefois, Simon-Coinçon et Schmitt (1999) estiment que l'émersion du massif a pu être générale à la fin du Portlandien.

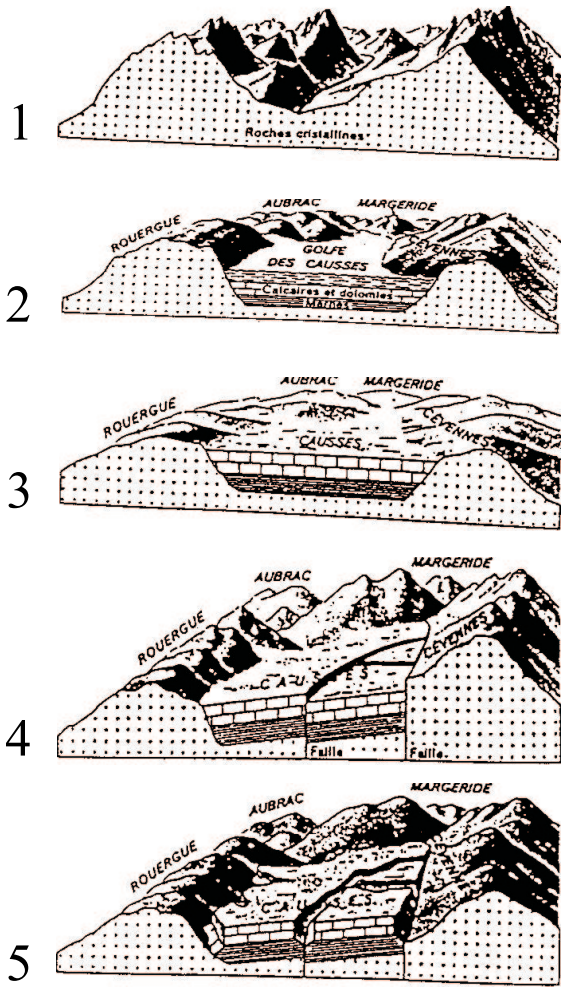


Figure 1.16: Aperçu schématique de l'évolution du bassin des Causses (d'après édition du Guide Michelin)

L'évolution est marquée par l'orogénèse pyrénéenne, qui se traduit par une tectonique en compression orientée nord-sud. Cette phase entraîne le rejeu en décrochements d'accidents de direction proche de nord-sud et des anciens accidents de direction est-ouest (phase 4 de la figure 1.16).

A l'Oligocène, succède une nouvelle phase de distension responsable de l'affaissement relatif des Causses par rapport aux Cévennes. Au Plio-Quaternaire, la région a connu une activité volcanique. Le modelé actuel est hérité de l'érosion issue du soulèvement des Cévennes et du plissement pyrénéo-provençal (45-30 Ma). En effet, le bombement général du Massif Central, combiné à une baisse des niveaux marins, a entraîné le creusement des vallées et l'installation des réseaux karstiques (phase 5 de la figure 1.16).

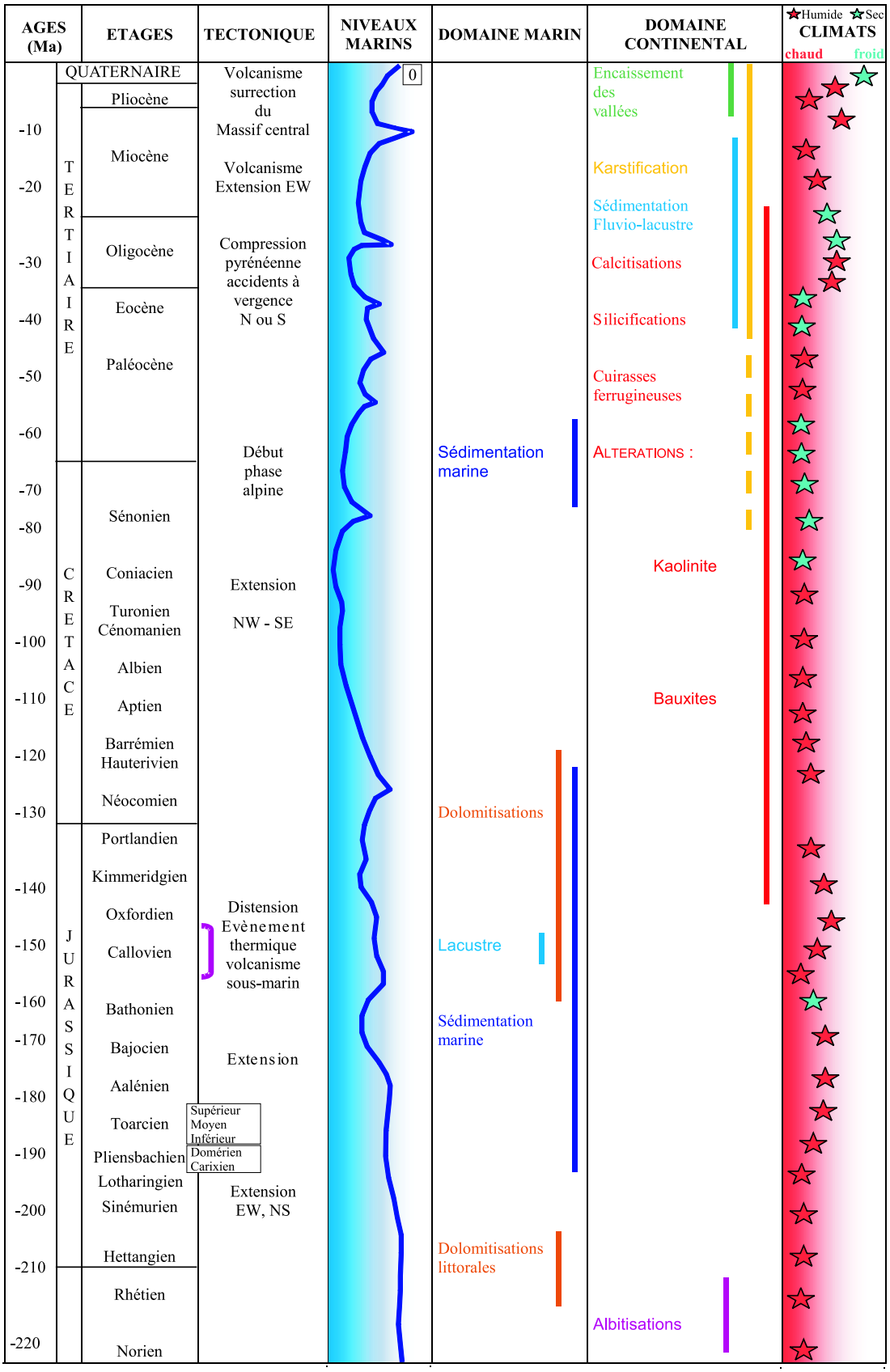


Figure 1.17: Paléoenvironnements et paléoclimatologie des Causses (Simon-Coinçon *et al.*, 1999)

1.3.3 Paléoclimatologie et paléoenvironnements

La figure 1.17 synthétise l'étude effectuée par Simon-Coinçon et Schmitt (1999) sur la géodynamique du massif ainsi que sur les paléoclimats et paléoenvironnements dans la région de Tournemire.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence le rôle de la tectonique sur l'exondation du massif et sur les phases de fracturation. Ainsi, l'exondation du massif a été fixée à la fin du Portlandien (-131 Ma), suivie probablement d'un court épisode de sédimentation marine au Crétacé, et les phases tectoniques engendrant la fracturation, ont été associées à la phase compressive pyrénéenne (-42 Ma).

Par ailleurs, les paléoclimats ont pu être estimés par les indicateurs climatiques tels que les fossiles, débris végétaux ou animaux, et par les altérations repérées sur le terrain. Ainsi, les phases de début de karstification des couches calcaires ont été associées aux périodes humides de l'Eocène et la karstification s'est accentuée avec l'encaissement des vallées au Pliocène.

Les paléoenvironnements jouent un rôle très important en matière de fonctionnement hydrologique régional et local. En effet, l'accentuation de l'érosion a permis le creusement des vallées selon des trajets préférentiellement associés à la fracturation préexistante, et la baisse générale du niveau marin a entraîné la mise en fonctionnement de systèmes hydrogéologiques tels que les karsts.

La connaissance des différents éléments de l'évolution géologique régionale permet de replacer le massif de Tournemire dans un scénario géologique. Ceci permet de proposer une modélisation du système hydrogéologique qui prend en compte les contraintes paléohydrogéologiques (cf. paragraphe 2.2).

Les travaux de Simon-Coinçon et Schmitt (1999) ont permis de connaître l'évolution générale de ces paléocontraintes mais, plus les événements (d'ordre climatique, érosif...) sont lointains, plus ils s'avèrent difficiles à cerner. Ainsi, le fonctionnement hydraulique de la faille du Cernon qui est l'accident majeur du massif reste mal connu, et les difficultés à évaluer son impact sur le fonctionnement hydrogéologique persistent.

1.4 Hydrogéologie

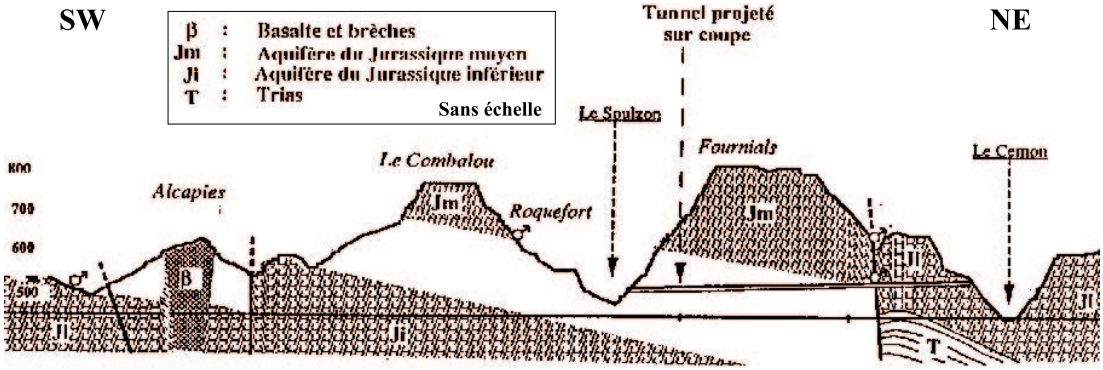


Figure 1.18: Profil hydrogéologique schématique dans l'axe du tunnel de Tournemire (Boisson, 1995)

1.4.1 Les aquifères

Les couches imperméables du Jurassique (Toarcien et Domérien), sont encadrées par deux horizons aquifères.

L'**aquifère inférieur** est situé dans les séries hettangiennes à carixiennes. C'est un aquifère régional. En effet, son alimentation s'étend à la table calcaire de l'avant-causse (dont font partie le plateau de Saint-Jean d'Alcapies et de Lauras, au sud de Tournemire — cf . figure 1.18 d'après Boisson (1995)). Dans la région, l'inclinaison des blocs vers le nord-est et l'alimentation de la nappe au sud, orientent les écoulements souterrains du sud-ouest au nord-est. Certaines sources de cet aquifère sont observables : elles correspondent à des trop-pleins des karsts noyés de l'aquifère. La nappe peut se trouver également en charge sous le Domérien, comme c'est le cas sous le tunnel de Tournemire. L'aquifère inférieur sert d'alimentation en eau, notamment pour la commune de Saint Affrique.

L'**aquifère supérieur**, situé dans les couches du Jurassique moyen, est alimenté par l'ensemble des pluies du Causse du Larzac. C'est un aquifère local sur le site de Tournemire.

Sur le causse, les écoulements se font globalement vers le nord-nord-est. Sur la partie nord du massif de Tournemire, les écoulements se font vers la faille du Cernon. Les précipitations en terrain calcaire sont drainées verticalement dans les microfissures et interstices des massifs. La fissuration est relayée en profondeur par la macrofissuration et le système karstique. Une exploration spéléologique a permis d'établir une carte du parcours du karst qui alimente la source du Brias dans le cirque de Tournemire. Le tracé suit principalement la direction de fracturation N160. Les sources connectées au système karstique réagissent immédiatement après une pluviométrie importante. Les courbes de tarissement sont longues (plusieurs semaines), ce qui indique que la circulation s'effectue alors par le réseau de fissures.

Ces formations aquifères sont affectées par deux accidents subverticaux importants : la **faille du Cernon** de direction est-ouest au nord du massif, et la **faille de Tournemire** de direction sud-ouest/nord-est qui le recoupe.

Le rôle hydraulique de la faille du Cernon est mal connu. Il semble cependant que son comportement soit conditionné par la nature des écailles présentes dans la zone de broyage. La présence de lames de Lias marneux permet l'apparition de sources de débordement sur le versant nord du causse. La faille peut donc jouer le rôle de drain, comme d'écran.

1.4.2 Les charges hydrauliques

Les premiers objectifs des études menées à Tournemire étaient de caractériser les transferts hydriques au sein des argilites du Toarcien par mesure *in situ*. Les forages descendants (CD, DI, DM, et DS) ont été équipés de dispositifs de mesure de pression (pointes BAT). Des défaillances de ces systèmes ont été constatées car les enregistrements des pressions (par un système d'acquisition de données) se sont brutalement interrompus après quelques jours de fonctionnement pour l'une d'entre eux et quelques mois pour les autres. Après expertise, ces défaillances ont été attribuées d'une part, au colmatage des aiguilles de connexion entre les capteurs et les systèmes d'acquisition de données et d'autre part, à un dysfonctionnement des pointes elles-mêmes.

Par ailleurs, l'évaluation de la charge hydraulique stabilisée dans l'ensemble lithologique du Toarcien a été réalisée en observant pendant une durée assez longue, l'évolution de la pression au cours du temps dans le forage ID 180. Des mesures de charge hydraulique ont été effectuées avec stabilisation avant essai hydraulique, puis avec stabilisation après essai hydraulique.

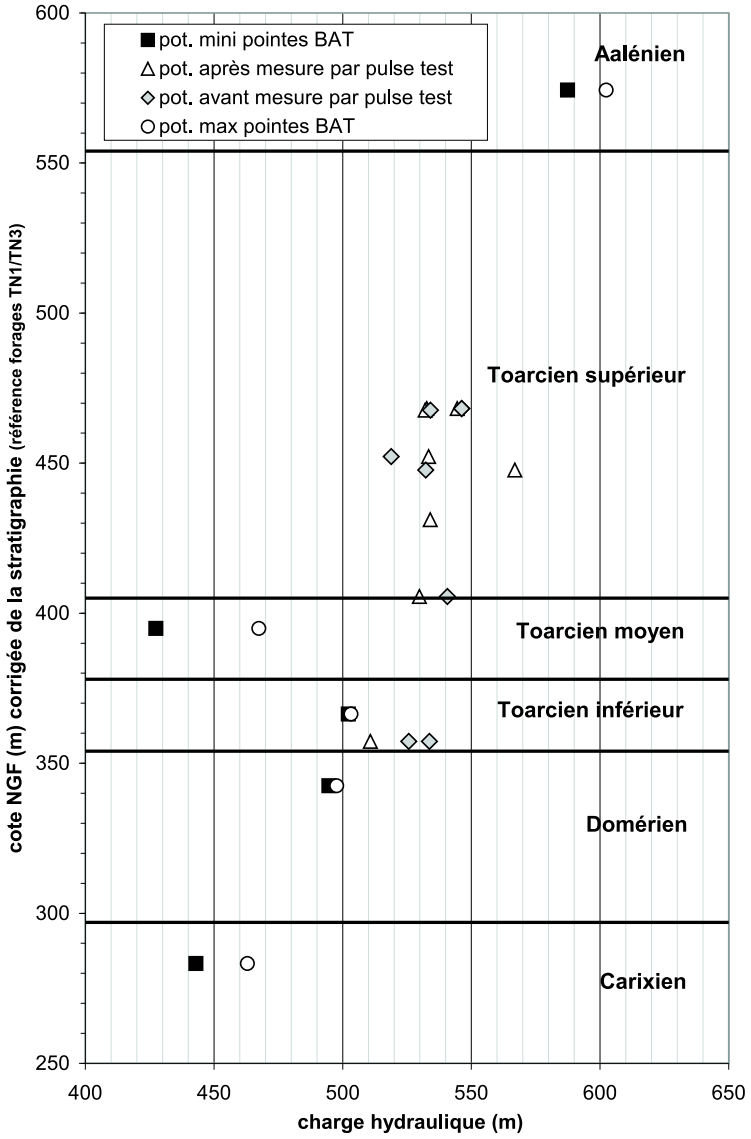


Figure 1.19: Charges hydrauliques mesurées selon la cote NGF (m), d'après données IPSN

Les mesures réalisées à l'issue des "pulse tests" ont permis de constater que l'ensemble des charges hydrauliques mesurées est distribué selon une tendance linéaire (Boisson *et al.*, 1998) avec des valeurs extrêmes se trouvant au niveau des aquifères qui encadrent la formation argileuse (cf. figure 1.19). L'ensemble des valeurs des charges hydrauliques mesurées dans le forage ID 180 est légèrement supérieur aux charges mesurées avec les pointes BAT. Les mesures de pression d'eau ont montré une charge hydraulique de 602 mètres à la cote de mesure 588 mètres NGF (574 m NGF équivalente) pour l'aquifère supérieur, et de 463 mètres pour l'aquifère inférieur à la cote de mesure 296 mètres NGF

(283 m NGF équivalente).

L'absence de mesure de charge hydraulique à proximité du tunnel ne permet pas de déterminer l'influence du tunnel sur les écoulements. Mais par la simulation numérique, Ledoux et Viennot (1991) ont montré que le régime permanent d'écoulement faisant suite au creusement du tunnel était atteint.

Le régime transitoire d'écoulement généré par le creusement des galeries a lui été estimé par le calcul à environ 20 ans (Ledoux et Viennot, 1991). Actuellement, les expériences qui sont menées à proximité des galeries sont donc réalisées en régime transitoire.

1.4.3 Proposition d'un modèle hydrogéologique

Le déplacement de l'eau — la convection — dans une unité hydrogéologique est régi par le gradient de charge hydraulique et la perméabilité du milieu poreux. Les roches argileuses profondes présentent, à l'état non perturbé, des perméabilités très faibles, souvent à la limite de détection des techniques de mesures actuelles.

Compte tenu de la distribution des charges hydrauliques (cf. figure 1.19), l'écoulement devrait donc se faire de l'aquifère supérieur vers l'aquifère inférieur (Ledoux et Viennot, 1991). Cependant, les valeurs de perméabilité déterminées dans le Toarcien et le Domérien (entre 10^{-15} et 10^{-11} m.s^{-1}) permettent de dire que les écoulements de l'eau dans ces couches sont très lents. En effet, en considérant que la loi de Darcy (cf. paragraphe 2.1.3) est valide pour cette gamme de valeurs de perméabilité, la vitesse macroscopique de Darcy de déplacement du fluide traversant ces couches est de l'ordre de 15 cm.Ma^{-1}. Ceci correspond, dans un milieu de porosité égale à 7 %, à une vitesse du front convectif égale à environ 2 m.Ma^{-1}. Cette très faible vitesse laisse supposer que la convection n'est pas le processus majeur de migration des solutés au sein des argilites.

Ces solutés peuvent notamment subir un déplacement par diffusion. L'évaluation de ce processus est effectuée par la détermination du coefficient de diffusion (dans le milieu poreux) de la particule considérée. Dans le cas de l'eau tritiée, le coefficient de diffusion a été évalué à 1,4.10^{-11} m^2.s^{-1} (cf. tableau 1.3). Ceci correspond, dans un milieu de porosité égale à 7 %, à une vitesse moyenne du front diffusif de l'ordre de 80 m.Ma^{-1} et confirme que le processus diffusif est le processus majeur à l'origine des transferts de traceurs si l'on considère les paramètres de la roche argileuse à Tournemire. Ceci est vrai pour ce qui concerne la matrice argileuse mais peut être remis en cause par l'existence d'hétérogénéités sédimentaires ou tectoniques.

L'hypothèse principale retenue actuellement pour le fonctionnement de ce système est qu'un processus de diffusion aurait lieu entre les traceurs des aquifères encadrants et ceux de l'eau de la matrice.

L'eau des aquifères correspond à de l'eau de recharge rapide, car ces aquifères se situent dans des nappes calcaires karstifiées : cette eau est d'origine météorique. Cette hypothèse suggère que l'eau de la matrice a pour origine une eau de mer piégée lors de la sédimentation. La différence d'origine de ces deux types d'eau entraîne une signature initiale isotopique et chimique de ces eaux totalement différente.

En effet, les eaux météoriques actuelles sont très faiblement concentrées en éléments chimiques et leur signature isotopique (en deutérium et oxygène-18 de la molécule d'eau) leur est tout à fait caractéristique. A l'opposé, une eau de mer actuelle est très chargée

en éléments dissous ($[Cl^-] = 2.10^4$ mg.l^{-1}) et a une signature isotopique très distincte ($\delta^2H = 0$ ‰) de celle des eaux météoriques ($\delta^2H \simeq$ -50 ‰). Les signatures de ces eaux sont autant d'indices pour essayer de comprendre le fonctionnement des systèmes hydrogéologiques et en particulier à Tournemire, pour essayer d'évaluer les temps de transferts par diffusion mais aussi le rôle de la convection, même s'il est moindre, par l'intervention de la fracturation.

1.5 Les traceurs comme indicateurs des transferts

Lors d'études hydrogéologiques sur un site, on cherche toujours à identifier quels sont les différents processus mis en jeu pour le déplacement de l'eau ou de ses solutés, et à évaluer quantitativement leur implication afin d'expliquer quelle a été l'évolution du système et de pouvoir en estimer le devenir. Des indicateurs de transferts permettent de proposer les processus mis en jeu : ce sont les traceurs.

Les traceurs peuvent être naturels, déjà présents dans le milieu, ou bien artificiels.

- Le traceur artificiel, le plus commun, et largement utilisé pour étudier les réseaux karstiques ou les réseaux de surface, est la fluorescéine. Ce traceur est tout à fait adapté aux transferts rapides et aux faibles mélanges d'eau (faible dilution pour permettre de le repérer). Pour les transferts de fluides rapides, des traceurs artificiels (de type radioactif ou bien de composé organique synthétique) peuvent être employés pour marquer l'eau dans l'étude de certaines fractures par exemple. Dans le cas où les transferts sont très lents (du fait des faibles permabilités), comme sur le site de Tournemire, seuls les traceurs naturels sont aptes à renseigner sur les transferts à l'échelle d'un massif et à l'échelle des temps géologiques.
- Les traceurs naturels sont classiquement utilisés pour les études sur les aquifères. Ainsi, pour les eaux du bassin de Paris, Castro *et al.* (1998) ont utilisé les gaz rares. Barbecot *et al.* (2000) combinent les traceurs chimiques et isotopiques pour la caractérisation de l'aquifère côtier de la zone de Caen.
  L'utilisation des profils de traceurs pour l'étude de la zone non saturée (Cook *et al.*, 1992) et pour l'étude des aquitards s'est développée depuis quelques années (Desaulniers *et al.*, 1981 ; Falck *et al.*, 1990 ; Stone, 1992 ; Tyler *et al.*, 1996 ; Harrington *et al.*, 2001).

Ainsi, Groen *et al.* (2000) utilisent des profils du chlorure et du $\delta^{37}Cl$ pour mettre en évidence les différents types de mélange d'un site côtier (dominance de la diffusion sur la convection au niveau des argiles et intervention d'une infiltration de saumure). Par ailleurs, des travaux étudiant de nombreux traceurs naturels tels que chlorure, ^{36}Cl, $\delta^{37}Cl$, deutérium, ^{14}C ont été menés très récemment sur les successions argiles/dépôts argileux glaciaires (Hendry et Wassenar, 1999 ; Yan *et al.*, 2000a ; Johannesson et Hendry, 2000 ; Hendry *et al.*, 2000 ; Hendry et Wassenaar, 2000 ; Yan *et al.*, 2000b ; Wassenaar et Hendry, 2000).

A Tournemire, de nombreux traceurs naturels ont été utilisés selon les travaux effectués. Ainsi, Philippot (1995) a étudié le carbone-13 et l'oxygène-18 des minéraux de fractures pour évaluer les conditions physico-chimiques du milieu au moment de leur précipitation.

Les travaux de Ricard (1993) et Moreau-Le Golvan (1997) ont porté sur le traçage isotopique de l'eau interstitielle des argilites de Tournemire. Comme cela a été évoqué au

paragraphe 1.4.3, les indicateurs de transferts qui seront utilisés dans la présente étude sont les signatures chimiques (en particulier, le chlorure) et isotopiques (le deutérium et l'oxygène-18) des eaux.

1.5.1 Les traceurs naturels utilisés à Tournemire au cours des études précédentes

Les isotopes stables de l'eau peuvent être utilisés comme traceurs de la fonction entrée (précipitations) permettant ainsi de suivre leur cheminement à travers les différents compartiments du cycle de l'eau ainsi que les mélanges possibles avec d'autres masses d'eau à caractéristique isotopique différente. Ils peuvent être utilisés aussi comme marqueurs de processus qui vont affecter le réservoir d'eau (évaporation, thermalisme).

Ainsi, Moreau-Le Golvan (1997) a obtenu des profils de traceurs en deutérium et en oxygène-18 ; il a mis en évidence un enrichissement des valeurs en deutérium pour les prélèvements effectués à moins d'un mètre d'une fracture, suggérant ainsi des processus de transferts locaux.

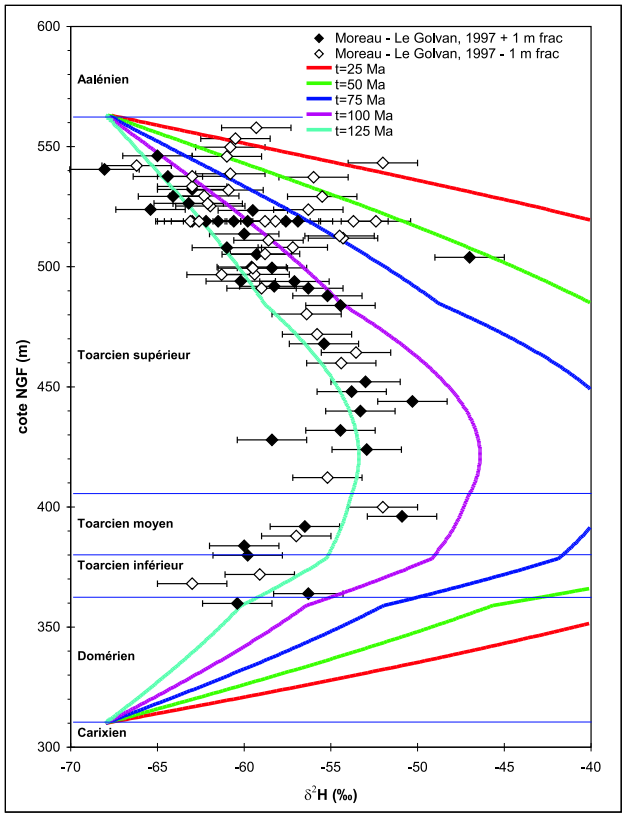


Figure 1.20: Profils de deutérium calculés suivant un modèle de diffusion pure (de 0 à 125 Ma) comparés aux données observées (Lagneau, 1997)

Par ailleurs, les profils obtenus dans les études antérieures ont une forme en cloche suggérant le scénario retenu actuellement (cf. paragraphe 1.4.3) où aurait lieu un mélange diffusif des différentes "molécules isotopiques" ($^{1}H_2{}^{18}O$, $^{2}H^{1}H^{16}O$ et $^{1}H_2{}^{16}O$) et éléments dissous (comme le chlorure) entre l'eau porale de l'ensemble Toarcien-Domérien et l'eau des aquifères de l'Aalénien et du Carixien qui encadrent les couches d'argilites et de marnes.

Cette forme de profils de traceur naturel s'est révélée être commune aux couches géologiques anciennes et de très faible perméabilité. Ainsi, sur les sites suisses du Mont Terri (Rübel, 2000 ; Rübel et Sonntag, 2001) et de Benken (Waber, 2001 ; Waber *et al.*, 2001), les profils obtenus suggèrent *a priori* le même type de scénario que celui proposé pour Tournemire (cf. figure 1.21).

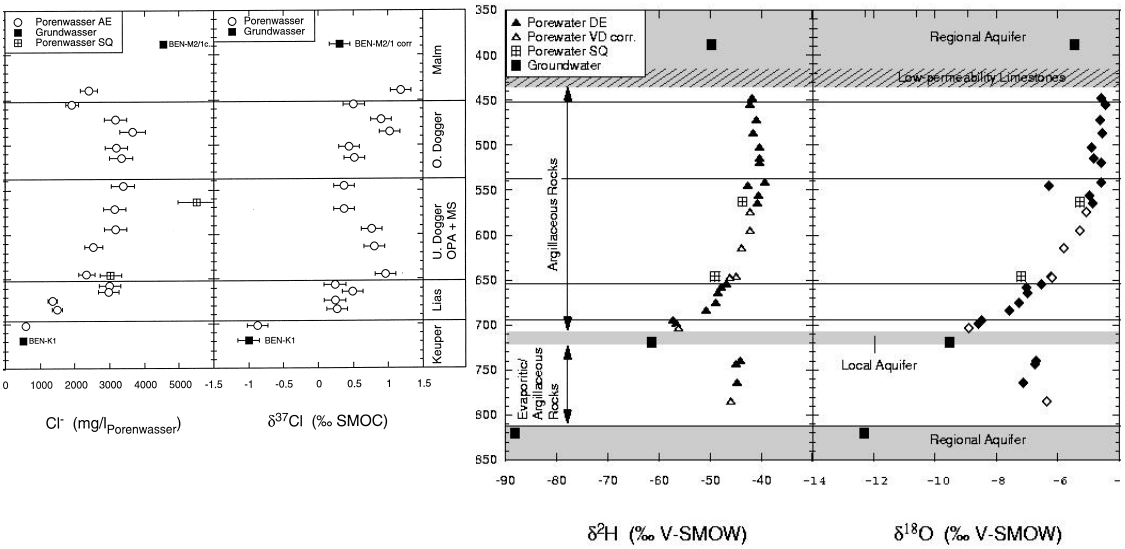


Figure 1.21: Profils de traceurs naturels à Benken (Waber, 2001)

A partir du profil en deutérium du site de Tournemire, Lagneau (1997) a effectué des simulations avec scénarios géologiques simplifiés (diffusion pure, pas de prise en compte de la fracturation et absence de variation des conditions aux limites) qui ont permis de mettre en évidence la prépondérance des transferts diffusifs au sein du massif de Tournemire. La figure 1.20 montre la superposition du profil de données en deutérium avec les courbes modélisées (de l'instant 0 de la modélisation à 125 Ma). Ces travaux montrent également que l'hypothèse initiale proposée par Moreau-Le Golvan (1997) apparaît plausible et souligne aussi l'intérêt des traceurs pour tester les hypothèses de travail.

1.5.2 Les traceurs utilisés dans cette étude

Suite à ces résultats préliminaires, les études des transferts de fluides à Tournemire sont toujours orientées vers une modélisation des processus mettant à profit les profils de traceurs. Le calage et la validation des modèles nécessitent plusieurs séries de données. Ainsi, les traceurs choisis dans cette étude sont les isotopes stables de l'eau interstitielle et les chlorures de la solution interstitielle.

Les données obtenues en isotopes stables de l'eau par Moreau-Le Golvan (1997) ont été complétées sur l'Aalénien et la totalité du Toarcien et en particulier au niveau de la jonction entre argilites et les calcaires de l'Aalénien, ainsi qu'à proximité des fractures. Les données obtenues en chlorure concernent, comme pour les isotopes stables, la totalité de la couche.

Quels que soient les traceurs de la solution interstitielle choisis, dans les milieux à faible teneur en eau et faible porosité, de nombreuses difficultés de mesure apparaissent.

Le choix initial d'utiliser **les isotopes de la solution interstitielle** a été motivé par le fait que l'oxygène-18 (^{18}O) et le deutérium (^{2}H) obéissent à des lois physiques relativement simples de fractionnement entre les différentes phases (liquide, vapeur, solide) dépendant de la température et permettant ainsi une approche qualitative et/ou quantitative des processus qui peuvent affecter un réservoir d'eau donné. Les bases posées par les travaux de Moreau-Le Golvan (1997) et Lagneau (1997) apparaissant prometteuses pour l'étude des processus des transferts à Tournemire, ce travail sera également basé sur de nombreuses données en isotopes stables de l'eau interstitielle.

Les techniques actuelles d'extraction de l'eau (par évaporation par exemple) font appel à des méthodes éprouvées au moins en ce qui concerne les milieux à forte teneur en eau. Mais, actuellement, de nombreuses difficultés sont encore rencontrées pour la mesure des isotopes stables de l'eau interstitielle des milieux à faibles teneurs en eau (Sacchi *et al.*, 2000). Les techniques utilisées dans cette étude, ainsi que les données obtenues, sont explicitées respectivement aux chapitres 4 et 6.

Le choix d'utiliser **les chlorures de la solution interstitielle** a été motivé par le comportement conservatif du chlorure en solution. En effet, le chlorure reste dans les solutions naturelles classiques un élément chimiquement inerte. Ses interactions avec la matière organique sont très limitées. Cependant, certains processus tels que l'évaporation, la dissolution d'évaporites, l'ultrafiltration et la cryoconcentration peuvent faire évoluer sa concentration (Savoye, 1998). L'altération de minéraux ainsi que la substitution des halogénures par des ions hydroxyles dans les réseaux cristallins contenant du chlore peuvent aussi, dans des conditions de pH et de température extrêmes, entraîner une augmentation sensible de la concentration en chlorure (Savoye, 1998).

Le chapitre 3 présente les travaux menés dans le but d'obtenir des données fiables relatives aux chlorures de la solution interstitielle. Les données obtenues sont présentées au chapitre 6.

Chapitre 2

De l'utilisation des traceurs à la modélisation

2.1 La modélisation : les outils et les concepts utilisés

La modélisation (grâce à un code numérique) des processus à l'origine des transferts de fluides et de traceurs nécessite l'intervention de concepts physiques et mathématiques.

2.1.1 Les paramètres physiques

Les paramètres physiques intervenant lors de la modélisation sont les paramètres utilisés par les équations de transport et d'écoulement. Il peut s'agir de paramètres physiques dont la valeur est connue indépendamment du modèle ou bien de paramètres dont on cherche justement les valeurs par calage des modèles.

La modélisation envisagée dans le cas du système hydrogéologique de Tournemire, a pour but de tester la proposition de fonctionnement des transferts de fluides de ce système en se basant sur un scénario géologique (qui définit les conditions initiales et les conditions aux limites du système) et en utilisant les paramètres physiques du milieu qui ont pu être mesurés durant la période actuelle (perméabilité, porosité, coefficient de diffusion...).

L'accès à des valeurs précises pour les paramètres physiques des matériaux à faible teneur en eau et faible perméabilité, comme ceux de Tournemire est difficile (cf. paragraphe 1.2.5). Leur estimation permet de faire varier leur valeur lors de la modélisation dans la limite des valeurs qui ont pu être mesurées et qui correspondent véritablement au processus que l'on souhaite modéliser.

En effet, les équations de transport et d'écoulement font appel à différents types de porosités et de coefficients de diffusion ; ce paragraphe détaille les distinctions entre chacun d'entre eux.

Le coefficient de diffusion en milieu poreux

Les différents coefficients utilisés pour la description de la diffusion en milieu poreux sont définis (Horseman *et al.*, 1996 ; Ochs *et al.*, 1998) tels que :

$$D_p = R\,D_a = \frac{D_e}{\omega_d} = \frac{D_0}{\tau^2} \tag{2.1}$$

où D_p est le coefficient de diffusion de pore de l'espèce, dans le milieu poreux,
D_0 est le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau pure (coefficient isotrope),
R est le coefficient de retard de l'espèce,
D_e est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce dans le milieu poreux,
D_a est le coefficient de diffusion apparent de l'espèce dans le milieu poreux,
τ est la tortuosité du milieu,
et ω_d est la porosité de diffusion c'est-à-dire la porosité accessible à l'espèce chimique qui diffuse.

Le coefficient de diffusion dans l'eau pure

Le coefficient de diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$] est défini par la relation de Stokes-Einstein (de Marsily, 1986) :

$$D_0 = \frac{R\,T}{N\,6\,\pi\,\mu\,r} \tag{2.2}$$

où $R = 8{,}31441$, est la constante des gaz parfaits ($kg.m^2.s^{-2}.K^{-1}$),
T est la température (K),
$N = 6{,}022045\,.\,10^{23}$, est le nombre d'Avogadro,
μ est la viscosité du fluide,
et r est le rayon moyen des agrégats moléculaires diffusants.

La tortuosité

De nombreux travaux expriment la tortuosité par différentes relations mathématiques. Elle se trouve cependant généralement définie comme étant l'allongement du chemin à parcourir pour une particule dans un milieu poreux (de Marsily, 1986 ; Gvirtzman et Gorelick, 1991 ; Dykhuizen, 1992).

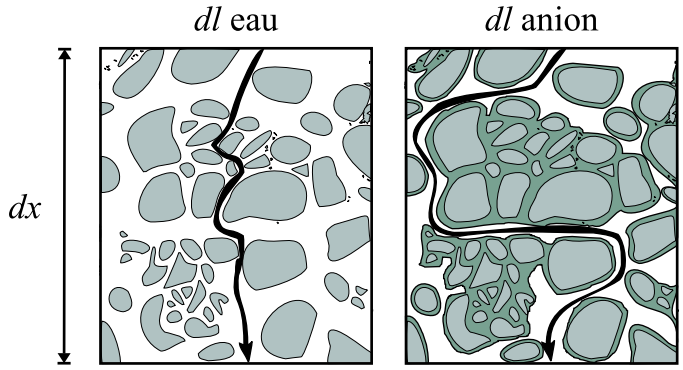


Figure 2.1: Exemple de différents trajets pour la molécule d'eau et un anion dissous dans l'eau : différences de tortuosité selon le traceur considéré

La tortuosité τ dans un modèle de pore unidimensionel, de type capillaire, est définie telle que $\tau = \frac{dl}{dx}$ (Berner, 1980 ; Bear, 1988 ; Ochs *et al.*, 1998) où dl est la longueur du chemin parcouru et dx est la longueur du domaine de roche considéré.

Ainsi, dans la relation (2.1), la tortuosité τ inclut la "réelle" tortuosité définie par $\frac{dl}{dx}$ et le facteur appelé constrictivité, représentant l'étranglement des pores (Boudreau, 1996).

La tortuosité, quoique bien définie en une dimension, reste une notion vague dès que l'on tente de l'étendre à l'espace. En effet, comme le montre la figure 2.1 représentant la différence des trajets parcourus selon la particule considérée, la tortuosité va varier selon les traceurs considérés. Dans le cas du deutérium, par exemple, la porosité accessible à cette particule correspond à la porosité occupée par l'eau. Dans le second cas, si l'on considère un anion tel que le chlorure, la porosité accessible est moindre que celle du deutérium du fait de la taille de la particule et de l'exclusion anionique.

Le coefficient R de retard

Le coefficient R de retard de l'espèce traduit en particulier le phénomène d'adsorption. Dans les argiles et pour des pH moyens (proches de la neutralité), les anions ne subissant pas d'adsorption sur les feuillets, ce facteur sera pris égal à 1 pour le chlorure. Il en sera de même pour le deutérium, traceur de la molécule d'eau.

Le coefficient de diffusion de pore D_p

Le coefficient de diffusion dans l'eau pure D_0 étant isotrope, le coefficient de diffusion de pore D_p est défini comme le tenseur symétrique de rang 2 $\overline{\overline{D_p}}$ tel que (Bear, 1988) :

$$\overline{\overline{D_p}} = D_0 \begin{pmatrix} \frac{1}{{\tau_x}^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{{\tau_y}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{{\tau_z}^2} \end{pmatrix}$$

Les porosités

Porosité totale

La porosité totale ω_t est définie comme :

$$\omega_t = \frac{\text{volume des vides}}{\text{volume total}}$$

Dans cette étude, considérant le cas d'un sol saturé, la porosité totale a été approchée en connaissant la masse volumique du matériau et la teneur en eau pondérale du matériau. La valeur de la porosité obtenue par ces mesures est appelée dans ce travail, la porosité physique.

$$\omega_{\text{phys}} = \Theta.\frac{\text{masse volumique de la roche}}{\text{masse volumique de l'eau}} \quad \text{avec} \quad \Theta = \frac{\text{masse humide - masse sèche}}{\text{masse humide}}$$

Porosité efficace ou porosité cinématique

Du point de vue du déplacement des fluides, l'eau liée appartient au solide. La porosité efficace (ou cinématique) correspond à

$$\omega_e = \frac{\text{volume d'eau qui peut circuler}}{\text{volume total}} \quad \text{et} \quad \omega_e \leq \omega_{\text{phys}}$$

Porosité de diffusion

Du point de vue du déplacement par diffusion des molécules d'eau elles-mêmes, la diffusion de ces molécules joue sur la totalité de l'espace connecté occupé par l'eau c'est-à-dire dans l'espace poral appelé porosité effective ω_e. Alors, $\omega_d = \omega_e$.

Du point de vue du déplacement par diffusion des solutés, la totalité de la porosité n'est pas accessible à ces solutés. En effet, des pores eux-mêmes connectés peuvent ne pas être accessibles à une espèce dissoute pour des raisons de taille de pore ou bien en raison de processus électrostatiques comme, par exemple, l'exclusion anionique dans les argiles.

L'utilisation fréquente de traceur chimique a amené certains auteurs à estimer la porosité accessible de l'élément chimique considéré dans un type de milieu précis ; elle est appelée porosité géochimique. Alors, $\omega_d = \omega_{\text{géoch}}$. Généralement, la porosité géochimique est donc plus faible que la porosité totale (Pearson, 1998).

Les récents travaux de Pearson (1999) rassemblent des valeurs de porosité géochimique de différents matériaux et pour différentes espèces.

Ces travaux montrent que d'une part, la porosité géochimique attribuée à l'eau (deutérée ou tritiée) est très proche de la porosité ω_{phys}, pour la plupart des matériaux, et que d'autre part, pour le chlorure, le rapport $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}$ est variable selon le matériau et en particulier pour les matériaux riches en argiles ; dans ces travaux, le rapport $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}$, pour les matériaux contenant de l'argile en forte proportion, varie de 0,28 à 0,58.

Les marnes du site de Palfris (Suisse) possèdent une teneur en eau pondérale égale à 3 % c'est-à-dire une teneur en eau similaire à celle déterminée sur le site de Tournemire. Pour ces marnes, le rapport $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}$ vaut $\simeq 0,3$.

Pour les traceurs considérés dans cette étude, les porosités géochimiques retenues, pour les couches du Toarcien et du Domérien, d'après les valeurs données par Pearson (1999) sont :

- Pour le deutérium : $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}} = 1$
- Pour le chlorure : $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}} = 0,3$

Concernant les couches calcaires du Carixien et de l'Aalénien, la porosité géochimique, pour le deutérium comme pour le chlorure, sera considérée égale à la porosité physique : $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}} = 1$

2.1.2 Présentation du code METIS

Pour le travail de modélisation, le programme utilisé est le code METIS (Modélisation des Ecoulements et des Transferts avec Interaction en milieu Saturé). Ce programme a été développé par le Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris (Goblet, 1989 ; Cordier et Goblet, 1999), pour sa plus grande partie dans le cadre de travaux menés par l'IPSN.

Milieu et type d'écoulement

METIS est un modèle "double milieu".

Le milieu principal est composé de solide et de vide dans lequel l'eau et les éléments en

solution peuvent circuler. Ce milieu composé est traité comme un milieu unique possédant des propriétés physiques macroscopiques telles que la porosité et la perméabilité ...

Le second milieu permet de représenter éventuellement la diffusion matricielle (zone où les fluides sont immobiles) lorsque celle-ci doit être prise en compte.

Ce modèle s'applique à un milieu poreux dont l'hétérogénéité grains-pores est très fine et permet de définir des propriétés moyennes sur "un Volume Elémentaire Représentatif", qui varie de façon continue à l'échelle macroscopique.

Dans METIS, l'écoulement est considéré comme laminaire (non turbulent). Il est limité au milieu principal.

Méthode de résolution des équations utilisée par METIS

METIS est un code de calcul utilisant la méthode numérique des éléments finis. Cette méthode est puissante et très flexible pour intégrer une équation aux dérivées partielles sur un espace. Elle comporte trois étapes principales.

- Le domaine est décomposé en un ensemble d'éléments qui, en deux dimensions, peuvent être des triangles ou des quadrilatères ou bien avoir des formes plus complexes. Généralement, les éléments à 4 nœuds (quadrilatères) sont utilisés dans METIS pour former le milieu à étudier. Des éléments à 2 nœuds (segments) peuvent être utilisés pour représenter des discontinuités dans le milieu comme par exemple des fractures. L'ensemble nœuds-éléments constitue le maillage. Dans METIS, chaque nœud et chaque élément ont un numéro d'identification, servant à l'attribution des paramètres physiques, des conditions initiales et des conditions aux limites (cf. paragraphe 2.1.4).

- Sur chaque élément, la fonction inconnue $h(x, y)$, approchée par la fonction $H(x, y)$, est décomposée en un ensemble de fonctions de base connues $b_k(x, y)$ tel que :

$$H(x, y) = \sum_{1}^{m} a_k b_k(x, y)$$

  et les inconnues sont alors les coefficients a_k dans chaque élément.
  Pour la résolution des équations de transferts d'eau et de transport de la matière, METIS utilise une approximation des variables et des paramètres physiques, qui permet de remplacer un problème continu (où ces paramètres doivent être définis en tout point et à tout instant) par un problème discret (où l'on se contente d'un nombre fini de valeurs pour les paramètres et les inconnues). C'est la méthode dite "des éléments finis bilinéaires isoparamétriques".

- En final, on teste sur un élément quelconque que l'intégrale de l'équation aux dérivées partielles vérifie la forme approchée $H(x, y)$ de $h(x, y)$. L'intégration des équations du transfert d'eau et du transport de masse, lorsque les éléments finis sont des quadrilatères, est faite en utilisant la méthode de Galerkin. Cette méthode fait appel à une fonction de pondération pour chaque nœud, de manière à pouvoir écrire autant d'équations qu'il existe de valeurs inconnues (une équation pour chaque nœud) (Goblet, 1981).

2.1.3 Phénoménologie du modèle

L'écoulement

Ce paragraphe présente un rappel sommaire des équations de base de circulation d'un fluide en milieu poreux. Le développement de ces équations peut être retrouvé facilement notamment dans de Marsily (1994).

L'équation de continuité

L'équation de continuité exprime la conservation de la matière où dans un volume fermé fixe, la variation de la masse de fluide dans une unité de temps est égale à la somme algébrique des flux massiques traversant la surface du volume considéré :

$$\mathrm{div}\,(\rho\,\overrightarrow{U}) \,+\, \frac{\partial(\rho\,\omega)}{\partial t} \,+\, \rho\,q \,=\, 0 \tag{2.3}$$

où ρ est la masse volumique du fluide [M.L^{-3}],
ω est la porosité, rapport du volume des vides au volume total,
q est un terme source correspondant aux apports ou prélèvements (forages par exemple),
et $\overrightarrow{U}$ est la vitesse de Darcy, vitesse de filtration [L.T^{-1}].
La vitesse de Darcy est une vitesse fictive moyenne (macroscopique) de l'écoulement traversant la totalité d'une surface, comme si l'ensemble vides+pores était offerte à celui-ci.

La loi de Darcy

La loi de Darcy exprime la relation linéaire entre la vitesse de Darcy et le gradient de charge hydraulique :

$$\overrightarrow{U} \,=\, -\overline{\overline{K}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,h \,=\, -\frac{\overline{\overline{K}}}{\rho g}\,[\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,p \,+\, \rho\,g\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,z\,] \tag{2.4}$$

où $\overline{\overline{K}}$ est le tenseur de la conductivité hydraulique (perméabilité des hydrogéologues) [L.T^{-1}],
p est la pression [M.L^{-2}.T^{-1}],
h est la charge (ou potentiel) hydraulique [L], définie dans le cas d'un liquide incompressible par :

$$h \,=\, \frac{p}{\rho\,g} \,+\, z$$

où g est l'accélération de pesanteur,
et z est l'élévation définie par rapport à un niveau de référence arbitraire.

L'équation de diffusivité

En combinant l'équation exprimant la loi de Darcy et l'équation de continuité, et en émettant quelques hypothèses simplificatrices, l'équation de la diffusivité s'écrit :

$$\boxed{\mathrm{div}\,(\overline{\overline{K}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,h) \,=\, S_s\,\frac{\partial h}{\partial t} \,+\, q} \tag{2.5}$$

où S_s est le coefficient d'emmagasinement spécifique de la nappe considérée. Le coefficient d'emmagasinement spécifique représente le volume d'eau évacué pour un rabattement unitaire de charge hydraulique dans un volume élémentaire de milieu poreux.

Le transport

Le flux convectif

Le flux massique convectif exprime le déplacement d'une substance soluble dans l'eau, et soumise au déplacement de l'eau dans le milieu poreux.

$$\phi_c = \overrightarrow{U}\, C$$

où C est la concentration de l'espèce soluble dans l'eau mobile.

Ceci signifie que pour un transport purement convectif, les concentrations dépendent uniquement du champ des vitesses.

Le flux dispersif

L'équation de la dispersion cinématique exprime la dispersion de la matière due à la non-uniformité de la distribution des vitesses des particules (ou substances dissoutes), lors du contournement des grains de solides alors que ces particules empruntent des trajets de longueurs différentes. Dans l'équation de transport (cf. paragraphe 2.1.3), le flux dispersif ϕ s'ajoutera au flux diffusif exprimé au paragraphe 2.1.3.

$$\phi \;=\; -\overline{\overline{D}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, C \tag{2.6}$$

avec $\overline{\overline{D}}$ coefficient tensoriel de dispersion tel que :

$$\overline{\overline{D}} = \begin{pmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{pmatrix}$$

avec $D_L \;=\; a_L\, U$ et $D_T \;=\; a_T\, U$,
où D_L et D_T sont respectivement les coefficients de dispersion longitudinale (dans le sens de l'écoulement) et transversale (dans les deux directions orthogonales à la vitesse), et a_L et a_T, les coefficients de dispersion intrinsèque ou dispersivités [L].

Le flux diffusif

Dans le cas d'une diffusion pure, le flux d'un soluté est décrit par la première loi de Fick :

$$F \;=\; -D_e\,\frac{\partial C}{\partial x}$$

Cette densité de flux concerne la totalité du milieu continu équivalent comprenant les phases fluide et solide. L'équation de diffusion résolue par METIS, dans le cas d'une diffusion pure est donnée par la seconde loi de Fick (Goblet, 1989) :

$$\mathrm{div}\,(\omega_d\,\overline{\overline{D_p}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\, C) = \;\omega_d\,\frac{\partial C}{\partial t} \tag{2.7}$$

où $\overline{\overline{D_p}}$ est le coefficient tensoriel de diffusion de pore de l'espèce, dans le milieu poreux [$L^2.T^{-1}$], et $\overline{\overline{D_e}} = \omega_d \overline{\overline{D_p}}$,
ω_d est la porosité de diffusion,
C est la concentration de l'espèce dans la phase liquide.

L'équation de transport

Le transport sans interaction Les trois processus gouvernant le transport d'une substance dissoute (ou d'une particule) sans interaction entre celle-ci et la matrice sont décrits dans l'équation de transport suivante :

$$\boxed{\mathrm{div}\,((\overline{\overline{D}} + \omega_d \overline{\overline{D_p}})\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C - C\,\overrightarrow{U}) = \omega_e \frac{\partial C}{\partial t}} \tag{2.8}$$

soit :

$$\mathrm{div}\,(\overline{\overline{D'}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C - C\,\overrightarrow{U}) = \omega_e \frac{\partial C}{\partial t} \tag{2.9}$$

avec

$$\overline{\overline{D'}} = \begin{pmatrix} a_L & 0 & 0 \\ 0 & a_T & 0 \\ 0 & 0 & a_T \end{pmatrix} U + \omega_d \overline{\overline{D_p}}$$

Il faut noter que la diffusion intervient dans l'espace poral de l'élément (ou l'espèce) chimique et joue donc sur le terme ω_d de la porosité accessible à l'espèce alors que les termes convectif et dispersif interviennent dans l'espace poral où s'écoule l'eau et jouent donc sur le terme de porosité efficace ω_e.
Il n'est pas évident que $\omega_d = \omega_e$, néanmoins METIS ne considère qu'une seule porosité dans l'équation de transport qu'il résout.

Le transport avec interactions L'équation de transport avec interactions entre une substance dissoute et la matrice s'écrit comme l'équation (2.9) à laquelle on rajoute au second membre le terme Q, terme source représentant une disparition d'éléments s'il est positif et un apport d'éléments s'il est négatif.

$$\boxed{\mathrm{div}\,(\overline{\overline{D'}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C - C\,\overrightarrow{U}) = \omega_e \frac{\partial C}{\partial t} + Q} \tag{2.10}$$

Dans le cas d'une interaction instantanée réversible, du type sorption/désorption, on définit F, une fraction sorbée d'un élément transporté, dans la phase immobile, par $F = K_d C$ où K_d est le coefficient de distribution volumique de l'élément considéré [$L^3.M^{-1}$]. L'équation de transport (2.9) est alors donnée par :

$$\mathrm{div}\,(\overline{\overline{D'}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C - C\,\overrightarrow{U}) = \omega_e \frac{\partial C}{\partial t} + \mu\,K_d \frac{\partial C}{\partial t} \tag{2.11}$$

où μ est la masse du milieu sorbant par unité de volume du milieu total et vaut $\mu = (1-\omega)\rho_s$ (Goblet, 1989 ; Valkiainen *et al.*, 1992) et où ρ_s est la masse volumique du milieu sorbant. L'équation précédente devient :

$$\mathrm{div}\,(\overline{\overline{D'}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C - C\,\overrightarrow{U}) = (\omega_e + \mu\,K_d)\frac{\partial C}{\partial t} \tag{2.12}$$

puis

$$\mathrm{div}\,(\overline{\overline{D'}}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C \;-\; C\,\overrightarrow{U}\,) \;=\; R\,\omega_e\,\frac{\partial C}{\partial t} \tag{2.13}$$

où $R = \frac{\omega_e + \mu K_d}{\omega_e}$ et $\omega_a = \omega_e + \mu K_d$.

2.1.4 Conditions initiales et conditions aux limites

La modélisation d'un système hydrogéologique passe par la résolution des équations présentées précédemment. Afin de réaliser cette modélisation, un nombre minimal de données est requis : il s'agit de données reflétant les conditions initiales (pour l'instant 0 de la simulation) et les conditions aux limites du système. Ces conditions sont imposées systématiquement aux nœuds du maillage de METIS.

Ecoulement

Les conditions aux limites des domaines d'intégration sont de deux types : limites à potentiel (ou pression) imposé et limites à flux imposé.

Potentiel imposé

Cette condition porte sur la variable h. Elle s'applique lorsque la charge hydraulique à la limite considérée est indépendante des conditions de circulation dans l'aquifère.

Flux imposé

Cette condition vise à imposer une valeur du gradient de charge à la limite considérée.

- Limite à flux nul : cette option (option par défaut de METIS) peut être utilisée pour décrire le contact entre un aquifère et une strate imperméable.
- Limite à flux non nul : chaque nœud de la limite est alors traité comme un terme source par le code.

Transport

Concentration imposée

La valeur de la concentration C est connue et indépendante de la circulation à certaines limites. Sa valeur est imposée dans le temps, aux nœuds lui correspondant.

Zone frontière

- Flux de traceur entrant : Cette condition peut être imposée soit sur des limites à flux nul en écoulement, soit sur des limites à flux entrant.
- Flux de traceur sortant (condition d'exutoire) : Sur ce type de limite à flux d'eau sortant, le flux dispersif est considéré comme nul. Le traceur est évacué par convection et la concentration ne varie pas en traversant la limite.

Zone intérieure au domaine

De même que pour les nœuds situés à la frontière, on peut imposer aux nœuds situés à l'intérieur du domaine un terme source représentant un débit massique proportionnel à la surface entourant les nœuds ; ce terme source est introduit sous forme de densité surfacique. Il peut correspondre à un apport par production interne.

2.2 Proposition d'un scénario pour le passé hydrogéologique du massif de Tournemire

Les paramètres intervenant dans les équations ayant été décrits précédemment, le modèle pour la simulation des transferts de fluides et de traceurs nécessite d'être contraint par des données paléohydrogéologiques. Dans les couches où les transferts sont très lents, le système possède une mémoire, qui comme on le verra, peut se développer sur un très long laps de temps.

Plusieurs aspects ont déjà été évoqués d'un point de vue naturaliste dans le paragraphe 1.3.2 mais leur exploitation en vue de contraindre le modèle a nécessité une synthèse de ces données, en termes de proposition de scénario hydrogéologique, de données d'entrée aux modèles pour les traceurs choisis, ainsi qu'une modélisation de la géodynamique du massif de Tournemire.

2.2.1 Modélisation de la géodynamique du massif de Tournemire

La géodynamique du bassin des Grands Causses étant estimée (cf. paragraphe 1.3.2), et les valeurs actuelles des propriétés du massif (porosité perméabilité, épaisseur des différentes strates) étant connues, Bruel (2000) a modélisé sur une colonne (en une dimension) la dynamique du massif au cours du temps d'un point de vue hydro-thermo-mécanique. Le code utilisé est le code NEWBAS développé à l'Ecole des Mines de Paris (Belmouhoub, 1996).

En effet, à partir de l'état actuel du bassin (connaissance des données telles que la porosité, l'épaisseur des couches géologiques actuelles et la lithostratigraphie), la simulation de l'évolution géométrique est possible.

Pour cela, il est nécessaire d'évaluer la compaction pendant l'enfouissement, due au chargement par le poids des couches sus-jacentes, et de faire une hypothèse sur l'érosion affectant les parties du bassin ayant affleuré au cours de l'histoire. Les variations eustatiques (variations du niveau de la mer) sont également prises en compte.

En pratique, les données concernant le faciès se déposant à chaque étape du scénario géologique de la formation du bassin, avec une porosité connue (selon ce faciès), et pendant une période connue (données chronostratigraphiques) sont introduites dans le modèle (cf. figure 2.2).

La connaissance de lois liant la porosité et la profondeur (d'après des données bibliographiques), convertie en terme de contrainte effective pour chaque faciès géologique permet de calculer, par résolution des équations d'écoulement selon la direction verticale, la pression à laquelle se trouve chaque étage géologique (cf. figure 2.3). Ce processus de résolution est itératif entre le calcul de la pression et celui de la porosité.

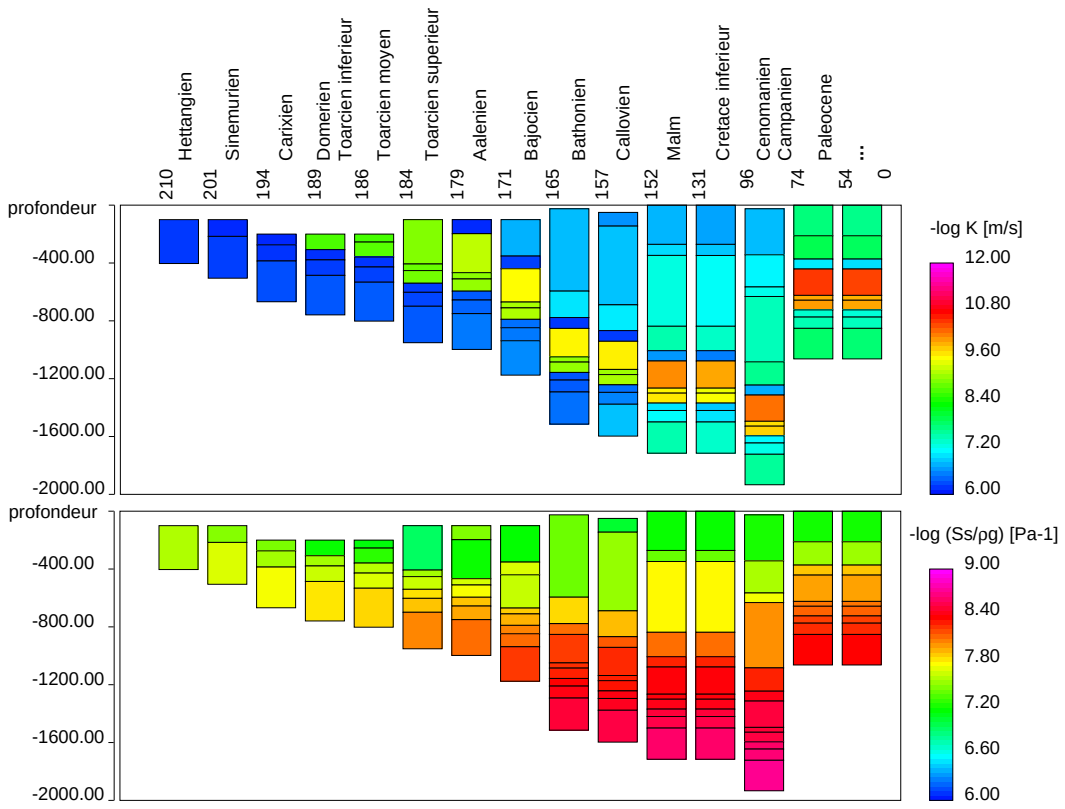


Figure 2.2: Perméabilités et coefficients d'emmagasinement spécifique au cours du temps calculés par le modèle géodynamique (Bruel, 2000)

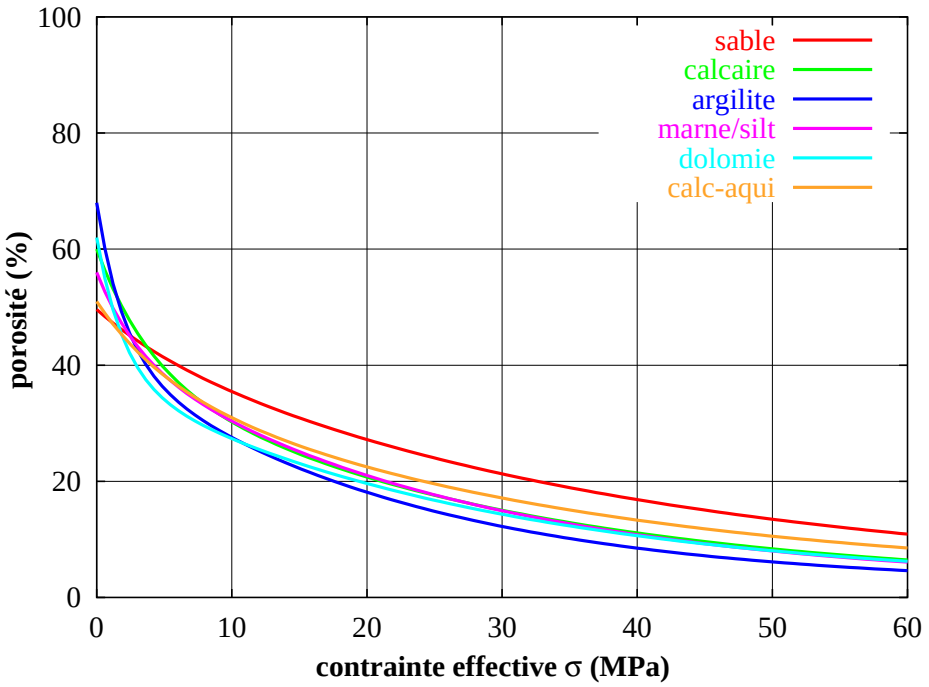


Figure 2.3: Lois liant la contrainte effective à la porosité selon le faciès géologique (Bruel, 2000)

Une fois le champ de pressions calculé, on peut déterminer à chaque étape et pour chacun des étages géologiques, une porosité calculée.

De cette porosité sont déduits la perméabilité, le coefficient d'emmagasinement ainsi que la profondeur d'enfouissement de la couche considérée (cf. figure 2.4).

Selon le flux géothermique appliqué à la base de la pile stratigraphique et selon les conductivités et capacités thermiques de chaque couche, les profils de température peuvent être déterminés pour chacune des couches (cf. figure 2.5).

La modélisation que propose Bruel (2000), donne pour perméabilité actuelle des couches du Toarcien et du Domérien environ 10^{-11} m.s^{-1}, et pour les aquifères, environ 10^{-7} m.s^{-1} ce qui correspond aux valeurs supérieures des perméabilités évaluées à partir des "pulse tests" réalisés *in situ*. La modélisation conduit à des valeurs de coefficients d'emmagasinement spécifique finaux supérieurs à celles estimées par les études antérieures.

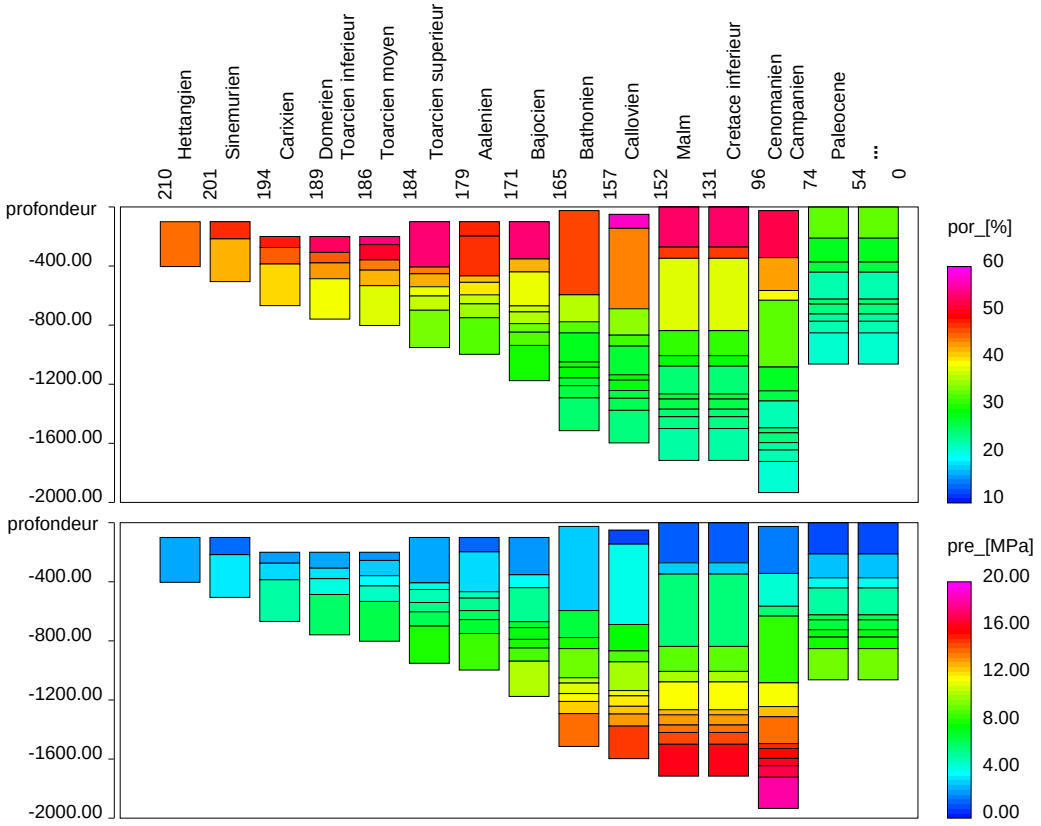


Figure 2.4: Porosité et pression des couches au cours du temps calculées par le modèle géodynamique (Bruel, 2000)

La connaissance de la température permet en outre de pouvoir simuler certaines transformations diagénétiques classiques telles que la déshydratation des argiles (smectite transformée en illite) selon un formalisme cinétique simplifié. Pour obtenir la quantité d'illite retrouvée dans le matériau de Tournemire — jusqu'à 25 % dans le Toarcien (Boisson *et al.*, 1998a) — il faut que ce matériau ait été largement chauffé ce qui implique soit un flux thermique élevé, au moins pendant certaines périodes du scénario, soit un fort enfouissement du matériau.

La simulation présentée propose donc l'évolution de la quantité de smectite (cf. figure 2.5) ; le flux thermique est de 1,5 HFU[1] hormis lors des phases comprises entre -165 et -152 Ma (correspondant à une période de distension dans le bassin, avec un volcanisme sous-marin) où le flux thermique vaut 4 HFU. L'augmentation de température induite (d'une cinquantaine de degrés) permet en final d'obtenir une diminution de la quantité de smectite au profit de l'illite d'environ 15 % dans le Domérien, et 10 % dans le Toarcien.

Luo (1994) présente plusieurs types de transformation de la smectite en illite proposées par différents auteurs. Selon le schéma de la transformation chimique adopté, la quantité d'illite produite varie de 5 % à 20 %. Dans le cas où 2 smectites donnent 1,065 illite par la relation suivante (Huang *et al.*, 1993),

$$\underset{\text{(smectite)}}{2Na_{0,4}(Al_{1,47}Mg_{0,29}Fe_{0,18})Si_4O_{10}(OH)_2} + 0,85K^+ + 1,07H^+ \longrightarrow$$
$$\underset{\text{(illite)}}{1,065K_{0,80}(Al_{1,98}Mg_{0,02})(Si_{3,22}Al_{0,78})O_{10}(OH)_2}$$
$$+ 4,6SiO_2 + 0,36Fe(OH)_3 + 0,56Mg^{2+} + 0,8Na^+ + 0,9H_2O$$

la proportion d'illite produite dans le Toarcien vaut alors 5,3 % ce qui est éloigné des valeurs d'illites mesurées pouvant atteindre 25 %.

La difficulté pour estimer la proportion d'illite générée au cours de l'histoire du bassin sédimentaire est accrue par la méconnaissance de la proportion d'illite détritique déjà présente au moment du dépôt des couches géologiques. Compte tenu de l'environnement, cette proportion d'illite détritique dans les dépôts était certainement importante.

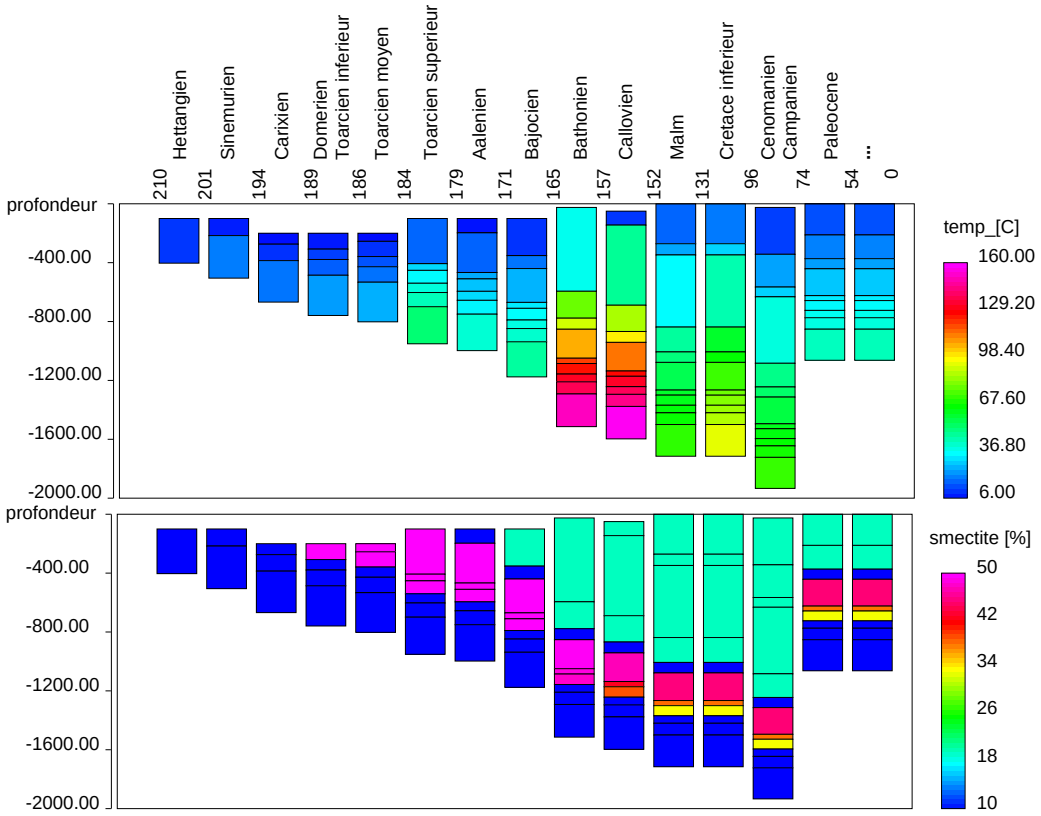


Figure 2.5: Température et pourcentage de smectite au cours du temps calculés par le modèle géodynamique (Bruel, 2000)

[1]HFU = heat flow unit et 1 HFU = 42 mW.m^{-2}

Outre le volcanisme, la température élevée peut être générée par un enfouissement important de la pile stratigraphique. Les faibles porosités, comme la proportion d'illite dans le matériau, sont difficiles à expliquer à Tournemire ; la modélisation présentée propose une faible sédimentation au Crétacé (cf. paragraphe 1.3.2), ce qui limite la profondeur d'enfouissement du Toarcien et Domérien. Pour atteindre une augmentation de température d'environ 50°C, sans faire intervenir une augmentation du flux de chaleur, il aurait fallu alors une épaisseur sédimentaire supplémentaire d'environ 1,5 km (avec un gradient géothermique normal d'environ 30°C.km^{-1}).

Cette reconstitution de l'histoire géologique du massif permet de mettre en évidence des lacunes sur les connaissances de l'histoire du site puisque tous les paramètres (en particulier, la porosité et le coefficient d'emmagasinement spécifique) ne sont pas expliqués.

Mais la modélisation de l'histoire géologique du massif permet de proposer pour la modélisation des transferts les paramètres physiques associés à chaque couche. De plus, elle montre les différentes étapes de compaction. Ainsi, la compaction mécanique est terminée au Maastrichtien (-74 Ma) ce qui est un élément déterminant pour définir les paramètres d'écoulement en vue de la modélisation des transferts de fluides. De plus, le fait que cette modélisation ne puisse rendre compte des valeurs de porosité qui sont déterminées actuellement sur le site, suggère qu'un processus géochimique (autre que la transformation de la smectite au profit de l'illite) a entraîné une diminution de la porosité, postérieure à la fin de la compaction mécanique.

2.2.2 Hypothèse de circulation dans les aquifères

Après une sédimentation jusqu'au début de Crétacé, l'exondation puis l'érosion du massif de Tournemire débutent. Les couches du Dogger semblent relativement peu atteintes par cette érosion. Au début du Tertiaire, il semble en effet qu'une centaine de mètres de Crétacé reste alors encore en place (Simon-Coinçon et Schmitt, 1999).

L'événement tectonique majeur qu'est la compression pyrénéenne (de -53 à -33 Ma), avec son paroxysme au Bartonien (-42 Ma), va alors créer une fracturation importante qui va entraîner un réseau préférentiel de circulation d'eau notamment sur les couches les plus superficielles. Ceci, sous des climats périodiquement tropicaux (chauds et humides) à l'Oligocène, va permettre de développer les prémices de réseaux karstiques. Les écoulements, pouvant être rapides dans les karsts de ces formations superficielles, vont accélérer le processus d'érosion et permettre aux eaux météoriques d'atteindre les couches du Dogger. Ce processus érosif a du être d'autant plus rapide à Tournemire, que le site est situé en bordure du bassin, et que les couches déposées y étaient moins puissantes.

Bien que l'existence antérieure de karsts ne puisse être totalement exclue, il semble que le début de la karstification des couches du Dogger soit situé pour le bassin des Causses au Burdigalien (-20 Ma) (Ambert et Ambert, 1995).

Pendant de longues périodes du Mio-Pliocène, l'érosion a travaillé lentement, probablement parce que le massif était peu élevé. Mais durant cette époque, les efforts tectoniques redeviennent cassants, bien que les rejets soient moindres que ceux de l'Oligocène. L'analyse comparée des marges méridionales des Causses permet de fixer au Néogène supérieur (entre -15 et -13 Ma) le début du creusement des vallées régionales (Ambert et Ambert, 1995). Cette première phase du creusement des vallées a été stoppée par la mise en place de hauts niveaux marins au Pliocène inférieur (de -5,3 à -3,7 Ma) due à la réouverture du détroit de Gibraltar après l'épisode messinien (Blanc, 1997). Au

Villafranchien (-3 Ma), les mouvements tectoniques qui ont exhaussé le Massif Central, permettent à nouveau le creusement intensif des vallées (Derruau, 1973).

Conséquences sur l'hypothèse faite pour l'écoulement

Jusqu'au Burdigalien (-20 Ma), on peut penser que globalement les couches du Dogger et du Lias sont restées en régime quasi-hydrostatique. La présence de fractures liée à la compression pyrénéenne a pu permettre une certaine circulation locale de fluides.

La première phase de creusement des vallées (entre -15 et -13 Ma) correspond à une phase érosive intensive due à la baisse du niveau général des eaux (baisse du niveau de la mer entraînant une baisse du niveau des eaux continentales). L'apparition d'un gradient de charge hydraulique, entre les couches calcaires du Dogger et les points bas dans les vallées régionales naissantes, a permis l'écoulement de l'eau au sein des karsts, accélérant l'élargissement des galeries. L'écoulement s'il a eu lieu dans les couches du Toarcien et du Domérien a dû être extrêmement limité du fait des faibles perméabilités d'une part, et d'un niveau général des eaux encore relativement élevé d'autre part. En effet, en ce qui concerne l'aquifère karstique inférieur, il n'apparaît pas évident de déterminer quel a pu être son fonctionnement auparavant ; cet aquifère, du fait de sa zone de recharge vers l'avant-Causse, a pu être fortement mis en charge quand le niveau des eaux était initialement élevé, suggérant alors une probable drainance verticale ascendante, à travers le Toarcien et Domérien, allant de l'aquifère inférieur vers l'aquifère supérieur.

Au Villafranchien (-3 Ma), la seconde phase de creusement intensive des vallées débute et dès lors, la charge de l'aquifère inférieure diminue fortement jusqu'à permettre un écoulement dans le massif de Tournemire plutôt dirigé de l'aquifère supérieur vers l'aquifère inférieur. Les modélisations des transferts de fluides prendront ainsi en compte une drainance verticale descendante à partir du Villafranchien.

Conséquences sur l'hypothèse faite pour le transport

La fracturation issue de la compression pyrénéenne (dès -53 Ma) a pu permettre la circulation locale de fluide dans le massif. Ceci a notamment pu permettre à des eaux météoriques de parvenir jusqu'à l'Aalénien. En prenant en considération cette fracturation, la mise en présence de l'eau des formations imperméables (Toarcien, Domérien) et de l'eau de type météorique issue de la couche calcaire de l'Aalénien se situerait entre -53 Ma (avec un contact très hétérogène ; seules les fissures séparant des grands blocs auraient permis un contact direct entre les deux types d'eau) et -20 Ma. En effet, dès -20 Ma, le développement des galeries karstiques a favorisé ce contact entre les deux types d'eau. Bien que le transport diffusif ne nécessite pas un contact direct entre les deux types d'eau (eau météorique et eau de formation), par la fracturation, celle-ci a donc favorisé le transport des traceurs dans le système hydrogéologique de Tournemire, par diffusion. Aussi, les modélisations du transport débuteront à -53 Ma.

2.2.3 Hypothèse sur les conditions initiales

Les climats du Tertiaire et du Quaternaire

Succédant au Crétacé qui a connu des périodes de climat de type chaud et sec, le Tertiaire débute avec le Paléogène, une période dont le climat est plus frais qu'au Crétacé (Frakes, 1979).

La température au Tertiaire est estimée globalement à 12°C d'après Brooks (1951) dans Dorf (1960). Le développement de la modélisation des climats, à partir notamment des enregistrements isotopiques mesurés sur des foraminifères benthiques, a permis d'évaluer les changements climatiques importants des époques passées.

Les travaux de ce type menés sur le Tertiaire ont permis d'évaluer sur l'Europe une température d'environ 12°C au Paléocène (O'Connell *et al.*, 1996) sous un climat humide, et environ 20°C à l'Eocène (Sloan et Morrill, 1998). Lu *et al.* (1998) estiment que pendant ce réchauffement, la succession des minéraux argileux trouvés dans le sud de l'Espagne, indique une augmentation de l'aridité dans les zones téthysiennes.

Savin *et al.* (1975) donnent les températures estimées à la surface de la mer aux basses latitudes ; ils évaluent que, de la fin de l'Eocène jusqu'au début du Miocène, les températures sont comprises entre 12 et 15°C. Dès le Miocène moyen, la température atteint 25°C pour atteindre au Pliocène presque 30°C. A la fin du Pliocène, début du Quaternaire commence un refroidissement prononcé, puis une série de rapides variations du climat correspondant aux glaciations. Les extremums des oscillations de température durant cette période sont estimées en Europe entre +15°C et -5°C (Frakes, 1979). Durant les périodes glaciaires du Quaternaire, les eaux de surfaces sont gelées formant des glacis ainsi que des brèches cryoclastiques dans les réseaux verticaux ; la karstogénèse se trouve alors stoppée (Blanc, 1997) mais les eaux issues de la fonte du gel au contact des roches continuent de ruisseler jusqu'au niveau géologique inférieur. Les Grands Causses, se trouvant en zones périglaciaires, subissent dans les périodes hivernales, le gel des eaux dans les zones superficielles et, le dégel de ces eaux lors des périodes estivales.

Pour le Quaternaire récent, Guiot (1987) a pu estimer les températures et les précipitations dans le sud de la France à partir des pollens préservés dans les sédiments lacustres. De -18500 ans (BP) à -10500 ans (BP), les températures auraient été entre 6 et 15°C moins élevées que de nos jours. Et pour l'étage de l'Holocène, un brusque réchauffement a lieu entre -10500 ans (BP) et -9500 ans (BP) d'environ +7 à +8°C atteignant son maximum vers -6000 ans (BP), et avec un maximum des températures d'environ 8°C de plus que les températures connues actuellement.

La détermination des températures pour les grandes périodes de changements climatiques permet, à l'aide de relations liant la température et la teneur en deutérium des eaux météoriques (cf. paragraphe 2.2.3), de déterminer les variations au cours du temps de ces teneurs. Les températures estimées aux cours des périodes géologiques sont reportées dans le tableau 2.1.

Hypothèse sur l'eau de mer

Condition initiale sur les teneurs en isotopes stables de l'eau de mer

Bien que des auteurs aient par le passé fait l'hypothèse que les teneurs en isotopes stables de l'eau de mer sont restées constantes au cours des temps (Pearson, 1964), il s'avère, grâce à l'étude des enregistrements en oxygène-18 mesurés sur les foraminifères benthiques, que ces teneurs évoluent. Ainsi, Duplessy *et al.* (1980) montre que le δ^{18}O mesuré sur les foraminifères benthiques varie, selon la latitude et en fonction du temps. D'après ces enregistrements, Rozanski (1985) estime que, pour la transition Pléistocène/Holocène (dernière glaciation au Quaternaire), la variation du δ^{18}O de l'eau dans l'Océan Atlantique équivaut à $\simeq$ -1,3 ‰, ce qui correspondrait — en supposant une

droite d'évaporation de pente 5 — à une variation de $\simeq$ -6,5 ‰ pour δ^2H de l'eau de mer.

En se basant sur le même type de correction des enregistrements des δ^{18}O mesurés sur les foraminifères (-0,6 ‰ pour les *Cibicides* (Duplessy *et al.*, 1980)), et à partir de l'enregistrement en ^{18}O sur une carotte de l'océan Pacifique nord (Douglas et Woodruff (1981) d'après les résultats de Douglas et Savin (1975) et Savin *et al.* (1975)), la reconstitution approximative des teneurs en isotopes stables de l'eau de mer donne une teneur en oxygène-18 de -0,6 ‰ (avec δ^{18}O de 0 ‰ pour les foraminifères au début du Crétacé, cf. figure 2.6), et une teneur en deutérium de 0 ‰.

Malgré une utilisation globale de profils de foraminifères (essentiellement valables régionalement), et une extrapolation à la période du Crétacé, de la correction de la teneur en oxygène-18 des *Cibicides* sur celle de l'eau de mer, ces valeurs reconstituées pour l'oxygène et le deutérium de l'eau de mer seront considérées, dans le modèle pour la simulation des transferts de fluides.

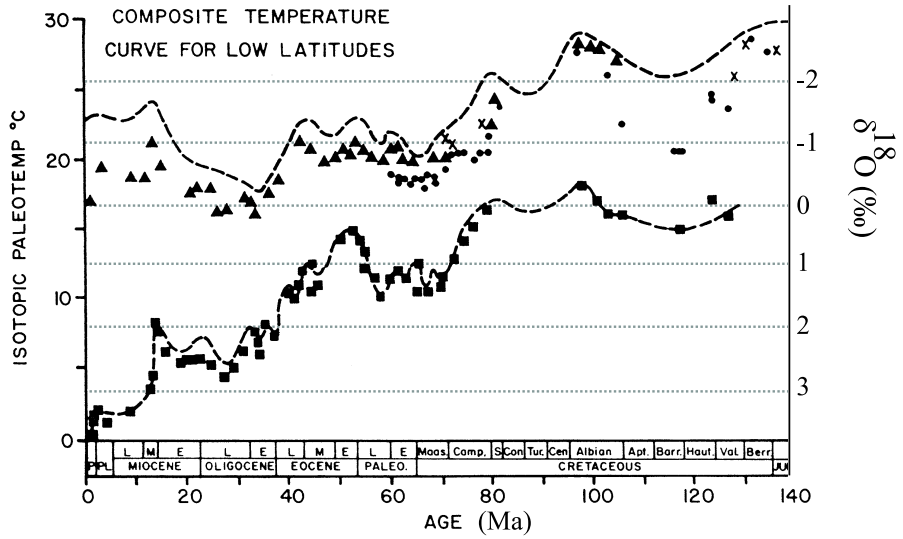


Figure 2.6: Evolution de la teneur en oxygène-18 des foraminifères benthiques (■), foraminifères planctoniques et coccolithes (▲, ●, X) au cours du temps et paléotempératures déduites (Douglas *et al.*, 1981)

De plus, ces faibles teneurs en isotopes déterminées permettent de considérer dans le modèle pour la simulation des transferts de traceurs que les conditions initiales — pour les modèles de transport — sur les teneurs en isotopes stables de l'eau de mer dans les formations du Toarcien et Domérien seront égales à 0 ‰ vs SMOW pour le deutérium et l'oxygène-18.

Condition initiale sur la concentration en chlorure de l'eau de mer

Les variations de concentrations de l'eau de mer au cours du temps sont très peu connues. La teneur en oxygène-18 des eaux océaniques au Crétacé étant quasi-identique à celle mesurée actuellement, on peut supposer que les conditions évaporatoires (conditionnant les teneurs isotopiques de l'eau) étaient similaires à celles connues actuellement. En émettant l'hypothèse simplificatrice que le stock de chlorure contenu dans l'océan est

resté constant au cours du temps, il apparaît que la concentration en chlorure de l'eau de mer au début du Crétacé a pu être du même ordre de grandeur que celle mesurée actuellement. Sous ces différentes hypothèses, la condition initiale pour la concentration de l'eau mer en chlorure, pour les couches du Toarcien et Domérien dans le modèle de transfert de fluides, sera la concentration mesurée actuellement.

L'eau de mer actuelle correspond à une quantité de 34 kg de NaCl pour 1 m^3 soit 19,4 g de Cl^- par kg d'eau ; avec une densité de 1025 $kg.m^{-3}$ pour l'eau de mer, la concentration en chlorure de l'eau de mer est de 19,885 $g.l^{-1}$ (de Marsily, 1986). La condition initiale sur la concentration en chlorure de l'eau de mer est donc de 20.10^3 $mg.l^{-1}$.

Hypothèse sur les eaux météoriques

Teneurs isotopiques des eaux météoriques au Tertiaire et au Quaternaire

Les connaissances en matière de variations des teneurs isotopiques des précipitations au cours du temps sont essentiellement restreintes aux derniers 160000 ans et aux hautes latitudes, correspondant aux enregistrements dans les glaces de Vostok — Antarctique — ou de Camp Century — Groenland — (Oeschger et Mintzer, 1993). Quelques auteurs (Bao et Koch, 1998) tentent de déterminer la composition isotopique des précipitations en utilisant des enregistrements sur des débris biologiques fossilisés.

La relation de Dansgaard (1964) — dans Kitano (1975) — établie sur des données globales et pour des précipitations modernes, donne la relation entre la teneur en oxygène-18 et la température.

$$\begin{cases} \delta^{18}O = 0,695\,T_{annuelle} - 13,6 & ‰\ (SMOW) \\ \delta^{2}H = 5,6\,T_{annuelle} - 100 & ‰\ (SMOW) \end{cases} \qquad \text{Dansgaard (1964)} \tag{2.14}$$

Les températures au cours du temps ayant été estimées précédemment, cette relation permet d'obtenir des valeurs de teneurs isotopiques pour les précipitations. Cependant, l'utilisation faite ici de la relation de Dansgaard ne peut en aucun cas permettre une reconstitution de ces données, mais tout au plus une estimation très approximative des teneurs en isotopes stables. En effet, la température seule n'intervient pas dans leur variation : les effets de continentalité, de latitude, d'altitude, de saisonnalité, et dans une moindre mesure, de condensation et de cinétique d'évaporation secondaire, jouent un rôle très important dans la composition isotopique des précipitations (Clark et Fritz, 1997). Malheureusement, ces effets et les variations dans le temps qu'ils induisent sur les précipitations sont difficiles à estimer, ce qui aboutit actuellement, à la reconstruction hypothétique des compositions isotopiques des précipitations, en utilisant la relation de Dansgaard.

Philippot *et al.* (2000) et Huneau (2000) ont montré respectivement sur les sites de Mol (Belgique) et de Valréas (sud de la France), que la pente de relation linéaire entre les paléotempératures (obtenues à partir de l'analyse des gaz rares) et les teneurs en oxygène-18 différait d'un facteur 2,5 par rapport à la relation de Dansgaard (cf. équations 2.15 et 2.16).

$$\begin{cases} \delta^{18}O = 0,26\,T(°\mathrm{C}) - 9,5 & ‰\ (V-SMOW) \\ \delta^{2}H = 2,08\,T(°\mathrm{C}) - 66 & ‰\ (V-SMOW) \end{cases} \qquad \text{Philippot } \textit{et al.} \text{ (2000)} \tag{2.15}$$

$$\begin{cases} \delta^{18}O = 0,22\,T(°\mathrm{C}) - 10 \quad ‰\ (V-SMOW) \\ \delta^{2}H = 1,76\,T(°\mathrm{C}) - 70 \quad ‰\ (V-SMOW) \end{cases} \qquad \text{Huneau (2000)} \tag{2.16}$$

Philippot *et al.* (2000) expliquent cette importante différence entre les relations 2.15 et de Dansgaard en partie par le fait que les teneurs en isotopes stables donnent des indications sur les températures de condensation de la vapeur atmosphérique, au moment de la formation des précipitations alors que les teneurs en gaz rares dissous dépendent de la température de la base de la zone non saturée au moment de la recharge.

Par ailleurs, Boyle (1997) détermine une pente de -0,37 ‰/°C pour la droite liant les données en oxygène-18 et la température, entre le dernier maximum glaciaire et l'Holocène. Ceci serait un effet induit par le rafraîchissement d'environ 5°C des zones subtropicales océaniques (où s'évapore une importante partie de l'eau constituant les précipitations du Groenland). Pour établir l'équation de cette droite, il fait donc les hypothèses suivantes :

- il considère que la zone à l'origine de l'apport principal des précipitations n'a pas changé au cours du temps.
- il considère qu'au dernier maximum glaciaire, la relation entre la température et les teneurs en oxygène-18 des précipitations était une relation du type de celle de Dansgaard (pente identique = 0,69 ‰/°C) mais dont l'ordonnée à l'origine était changée du fait :
  1. du rafraîchissement de la zone océanique, source de la vapeur d'eau des précipitations
  2. de l'accroissement de 1 ‰ du $\delta^{18}O$ moyen de l'océan, dû à l'augmentation du volume des glaces aux pôles.

La relation entre les teneurs en oxygène-18 des précipitations et la température, obtenue par Boyle (1997) permet de lier deux époques distinctes (époque A et l'actuelle, par exemple) c'est-à-dire que la teneur en ^{18}O des précipitations de l'époque A peut être déterminée, connaissant :

- la variation du $\delta^{18}O$ moyen de l'océan entre l'époque A et l'actuelle,
- la différence de température de la zone source des précipitations, entre l'époque A et l'actuelle,
- la température actuelle et la teneur en ^{18}O des précipitations actuelles,
- la température du milieu récepteur des précipitations, à l'époque A.

Ces travaux ont été menés sur la période du dernier maximum glaciaire et sur les glaces du Groenland. Ces travaux sont novateurs puisqu'ils confirment que la relation de Dansgaard ne peut s'appliquer sous sa forme brute en dehors des périodes modernes et qu'ils proposent par une nouvelle approche, une relation proche de celle obtenue par Huneau (2000) à partir de l'analyse de gaz rares.

Pour le site de Tournemire, la reconstitution des teneurs isotopiques des précipitations au cours du temps, est donc dans l'état actuel des connaissances très délicate. Concernant les scénarios pour les conditions d'entrée pour le système hydrogéologique de Tournemire, deux hypothèses ont été retenues.

Les teneurs isotopiques des précipitations calculées dans le premier scénario ont été obtenues en utilisant la relation de Dansgaard (équation 2.14), dont on sait *a priori* qu'elle ne reflète pas les précipitations des époques passées mais seulement de l'époque actuelle. L'utilisation de la relation de Dansgaard ne constitue pas une reconstitution

de ces données, mais permet de donner une estimation approximative des teneurs en isotopes stables.

Le second scénario propose des teneurs isotopiques des précipitations calculées à partir de la relation (équation 2.16) obtenue par Huneau (2000) sur le site de Valréas dans le sud de la France. Cette relation semble la mieux adaptée puisqu'elle a été obtenue sur un site proche de Tournemire. Cependant, comme pour la relation de Dansgaard, cette relation est utilisée mais aucune certitude n'est émise pour la validité de son utilisation, en particulier au-delà de quelques dizaines de milliers d'années.

Les teneurs isotopiques des précipitations calculées pour les deux scénarios ont été reportées dans les tableaux récapitulatifs 2.1 et 2.2 (températures en Europe d'après Frakes (1979), et échelle des temps d'après Foucault et Raoult (1984)).

Concentrations en chlorure des eaux météoriques au Tertiaire et au Quaternaire

La concentration en chlorure dans les eaux de pluie est généralement fonction de la distance à la mer. Ainsi, Schœller (1961) montre dans le Bassin d'Aquitaine que la teneur en chlorure de l'eau de pluie, très forte au voisinage de la côte (15 à 20 $mg.l^{-1}$), diminue très rapidement vers l'intérieur des terres. Elle n'est plus que de 10 $mg.l^{-1}$ à 10 km et de 2,5 $mg.l^{-1}$ à 125 km. De plus, Meybeck (1984) montre que le chlorure dans les eaux de pluie est bien d'origine océanique mais que les concentrations mesurées peuvent varier selon la hauteur de pluie et l'importance des échanges atmosphériques. De ce fait, selon les sites étudiés, les décroissances de ces concentrations en fonction de la distance à la côte peuvent fortement varier les unes par rapport aux autres.

Depuis l'exondation du massif, la distance du site de Tournemire, à la mer a relativement peu varié au cours du temps. L'hypothèse qu'entre -53 Ma et la période actuelle, les concentrations en chlore dans les eaux de pluie sont restées faibles est envisageable.

La concentration en chlorure des nappes aquifères sera donc considérée dans les modèles, constante et égale à la concentration mesurée dans les aquifères du site de Tournemire de nos jours c'est-à-dire à $\simeq 5$ $mg.l^{-1}$ (cf. tableau 7.1).

2.2.4 Tableaux récapitulatifs

En résumé, les travaux détaillées au paragraphe 2.2.2, suggèrent que l'écoulement au sein de la formation argileuse a pu débuter dès -20 Ma, sous l'effet d'une drainance sans doute verticale ascendante. Toutefois, les modélisations ne prendront en compte l'écoulement dans la couche argileuse qu'à partir du Villafranchien (-3 Ma) ; la drainance est alors verticale descendante.

Ces travaux suggèrent également qu'au plus tôt, le transport diffusif des traceurs l'eau dans le système de Tournemire a commencé à la compression pyrénéenne vers -53 Ma. Plus vraisemblablement, le transport commence après une phase de fracturation importante qui correspond au paroxysme de la compression pyrénéenne datée à -42 Ma. Néanmoins, les modélisations prendront en compte le transport diffusif dès l'Yprésien (-53 Ma).

Les données initiales des eaux dont on cherche à estimer les transferts dans le système, sont les valeurs des teneurs en isotopes stables et en chlorure de l'eau de mer. Ces données ont été établies (cf. paragraphes précédents), pour le Toarcien et le Domérien, à 0 ‰ pour le deutérium et l'oxygène-18, et à 20.10^3 $mg.l^{-1}$ pour le chlorure.

Ere	Période	Epoque	Etage	Ma	température (°C)	Précipitations (Dansgaard) δ^2H	Précipitations (Dansgaard) $\delta^{18}O$	Précipitations (Huneau) δ^2H	Précipitations (Huneau) $\delta^{18}O$		
QUATERNAIRE				**2,0**	voir tableau 2.2						
TERTIAIRE CENOZOÏQUE	**Néogène**	**Pliocène**	Villafranchien	**3,0**	30	+68	+7,3	-47	-3,4	**TRANSPORT** **diffusion des traceurs dans la formation imperméable**	**ECOULEMENT drainance descendante**
				5,3							
		Miocène	Messinien	**6,3**	25	+40	+3,7	-56	-4,5		**ECOULEMENT ?** **Tendance à drainance ascendante ?**
				16,2							
			Burdigalien	**20,0**	12	-33	-5,3	-79	-7,4		
			Aquitanien	**25,2**							
	Paléogène	**Oligocène**		**36,0**	15	-16	-3,2	-74	-6,7	**TRANSPORT ?** **diffusion des traceurs dans la formation imperméable**	**Régime hydrostatique** **dans la formation argileuse**
		Eocène	Priabonien	**39,4**	12	-33	-5,3	-79	-7,4		
			Bartonien	**42,0**							
			Lutétien	**49,0**							
			Yprésien	**54,0**							
		Paléocène		**66,5**							

Tableau 2.1: Scénario proposé pour le fonctionnement hydrogéologique du massif de Tournemire

Pour les variables d'entrée du système c'est-à-dire pour les précipitations, la concentration en chlorure a été choisie à 5 mg.l^{-1}. En revanche, les teneurs en isotopes stables des précipitations ont varié au cours du temps ; la détermination des teneurs isotopiques des précipitations a été effectuée en considérant les températures atmosphériques au cours du temps. Ces températures, et les teneurs isotopiques des précipitations qui ont été calculées, en utilisant la relation de Dansgaard (équation (2.14)), ont été reportées au tableau 2.1 pour le Tertiaire et au tableau 2.2 pour le Quaternaire.

Chronologie				ka	Précipitations (Dansgaard) δ^2H ‰ SMOW	Précipitations (Dansgaard) $\delta^{18}O$	Précipitations (Huneau) δ^2H ‰ SMOW	Précipitations (Huneau) $\delta^{18}O$
HOLOCENE				0	-45	-6.7	-82	-7.8
PLEISTOCENE	supérieur	Würm		10	-128	-17.1	-109	-11.1
		interglaciaire Riss/Würm		80	-33	-5.3	-79	-7.4
	moyen	Riss	Riss supérieur	120	-128	-17.1	-109	-11.1
			Thyrrhénien	160?	-45	-6.7	-82	-7.8
			Riss inférieur	200	-128	-17.1	-109	-11.1
		interglaciaire Riss/Mindel		300	-33	-5.3	-79	-7.4
		Mindel		350	-128	-17.1	-109	-11.1
		interglaciaire Mindel/Günz		660	-27	-4.5	-79	-7.4
	inférieur	Günz		700	-128	-17.1	-109	-11.1
		interglaciaire Günz/Donau		1200	-16	-3.2	-74	-6.7
Pliocène		Donau		1800	-116	-16.0	-106	-10.8
		interglaciaire Donau/Biber		2000	1	-1.1	-68	-6.0
		Biber		2100?	-116	-16.0	-106	-10.8
				5000				

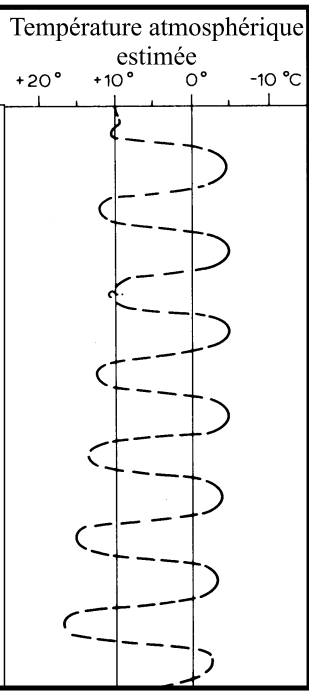


Tableau 2.2: Données isotopiques proposées pour les précipitations au Quaternaire à partir des relations, $\delta^{18}O$ en fonction de la température, établies par Dansgaard (1964) et Huneau (2000) (températures en Europe d'après Frakes (1979) et échelle des temps d'après Foucault et Raoult (1984))

Deuxième partie

Les traceurs
Acquisition des données

Chapitre 3

Le chlorure : mise au point d'un protocole d'extraction (PECH)

3.1 Pourquoi un nouveau protocole pour l'acquisition de données en chlorure ?

L'acquisition de données fiables en chlorure de la solution interstitielle est fondamentale au regard des objectifs poursuivis. Mais malgré de multiples méthodes de détermination des concentrations chimiques pour les solutions interstitielles, elles se révèlent souvent inappropriées pour les milieux géologiques à faibles teneurs en eau tels que les argilites.

Ainsi, le pressage (ou squeezing) des roches pour l'extraction directe des eaux interstitielles a été tenté sur le matériau de Tournemire par le British Geological Survey (Nottingham). Cette technique, consistant en l'expulsion de l'eau interstitielle par augmentation de la contrainte mécanique sur le matériau, a dû être modifiée pour le matériau de Tournemire du fait de sa faible teneur en eau. Les échantillons ont été broyés puis séchés pour être enfin réhydratés jusqu'à une teneur en eau d'environ 30 % (Cave *et al.*, 1997). Du fait du remaniement des échantillons et de l'ajout d'eau en proportion importante, la dissolution des carbonates et des modifications dans les bases échangeables sont apparus non négligeables. De plus, cette méthode a entraîné le fractionnement ionique des éléments au cours du pressage. Du fait de ces artefacts, cette technique n'a pas permis d'obtenir de résultats fiables pour les concentrations en chlorure ; les données obtenues n'ont été utilisées que de manière indicative (De Windt *et al.*, 1999)

Par ailleurs, d'autres techniques "mécaniques" comme la centrifugation, n'ont pas permis de récolter l'eau des argilites.

3.2 Le chlorure dans les argilites du Toarcien supérieur

Les techniques généralement employées ne permettant pas d'obtenir de résultats satisfaisants sur le matériau de Tournemire (du fait de la faible porosité du milieu et de la faible teneur en eau), un Protocole d'Extraction des CHlorures (PECH) de l'eau interstitielle a été spécialement mis au point.

Dans ce but, les travaux ont été orientés vers la **caractérisation des différents réservoirs de chlorure** dans le matériau de Tournemire, et la **détermination des caractéristiques d'extraction des chlorures** des eaux interstitielles.

Les précédentes études sur Tournemire (Barescut et Michelot, 1997 ; Lagneau, 1997 ;

Moreau-Le Golvan, 1997 ; Boisson *et al.*, 1998a ; Bonin, 1998) présentent les très faibles perméabilités du site de Tournemire et suggèrent la diffusion comme processus dominant pour la migration des traceurs. L'idée directrice des manipulations menées pour l'élaboration du protocole PECH est donc d'utiliser la diffusion du chlorure afin d'estimer les concentrations initiales en chlorure de la solution interstitielle et les caractéristiques de la diffusion du chlorure dissous à travers la roche. Ceci a été étudié en comparant deux procédés distincts :

Le premier procédé a été appelé **diffusion simple**.

Il s'agit d'immerger dans de l'eau ultra-pure, à un rapport roche/eau déterminé, des échantillons intacts d'argilites et les laisser diffuser. La quantité de cette solution est déterminée selon la géométrie de l'échantillon, du contenant, mais aussi en tentant de maximiser le rapport roche/eau (en tenant compte de l'effet de dilution et de la limitation analytique).

Le suivi de la diffusion est effectué par différents prélèvements dans le temps et par analyse chromatographique des cations et anions de la solution. Des travaux de ce type ont été effectués sur des granites (Savoye, 1998) ; le solvant utilisé était l'eau déionisée. Ces travaux ont montré que, sur des matériaux peu perméables, ces manipulations étaient longues.

Pour le matériau issu du Toarcien à Tournemire, une estimation préliminaire du temps de mise à l'équilibre a été effectuée par modélisation ; les résultats sur les échantillons utilisés ont montré une mise à l'équilibre au bout de 18 à 24 semaines. Ces simulations sont décrites en annexe A.

Le second procédé mis en œuvre est la **macération**.

Il s'agit d'immerger des échantillons d'argilites, broyés selon une granulométrie fixée dans de l'eau ultra-pure, avec un rapport roche/eau déterminé, et de suivre l'évolution chimique de la solution.

Le suivi de ces expériences est identique à celui des manipulations de diffusion.

Les expériences de mise au point du protocole ont été menées sur échantillons provenant du forage VF4 (datant de janvier 1998) échantillonnant le Toarcien supérieur. Ces échantillons ont été prélevés à 60,70, 64,65, 68,75, 72,60 et 76,70 mètres de la tête du forage VF4 se situant au niveau du tunnel. L'appellation des échantillons PECH est respectivement VF4 06070, VF4 06465, VF4 06875, VF4 07260 et VF4 07670.

3.2.1 Travaux expérimentaux sur les échantillons PECH

Pour chacun des cinq échantillons présentés précédemment et comme le montre la figure suivante, la carotte a été séparée, d'une part en une série de cubes d'environ 3 cm^3 chacun (pour un poids total d'environ 300 grammes) et d'autre part, en 5 séries d'environ 70 grammes de granulométries distinctes.

Les granulométries ont été appelées A, B, C, D et E. Les différentes tailles granulométriques utilisées sont :

A : entre 20 et 4 mm
B : entre 4 et 2,5 mm
C : entre 2,5 et 1,6 mm
D : entre 1,6 et 1 mm
E : entre 1 et 0,4 mm

Pour ces deux types de manipulations, on a rajouté de l'eau à un rapport roche/eau proche de 2270 g.l^{-1}. Durant toute la durée des manipulations de diffusion, les échantillons ont été placés sous une lumière Ultra Violet C (254 nm) afin de limiter le développement bactérien et supprimer son influence sur la chimie des solutions. En fin de manipulation de diffusion, l'état visuel des échantillons était inchangé : les cubes sont restés cohérents.

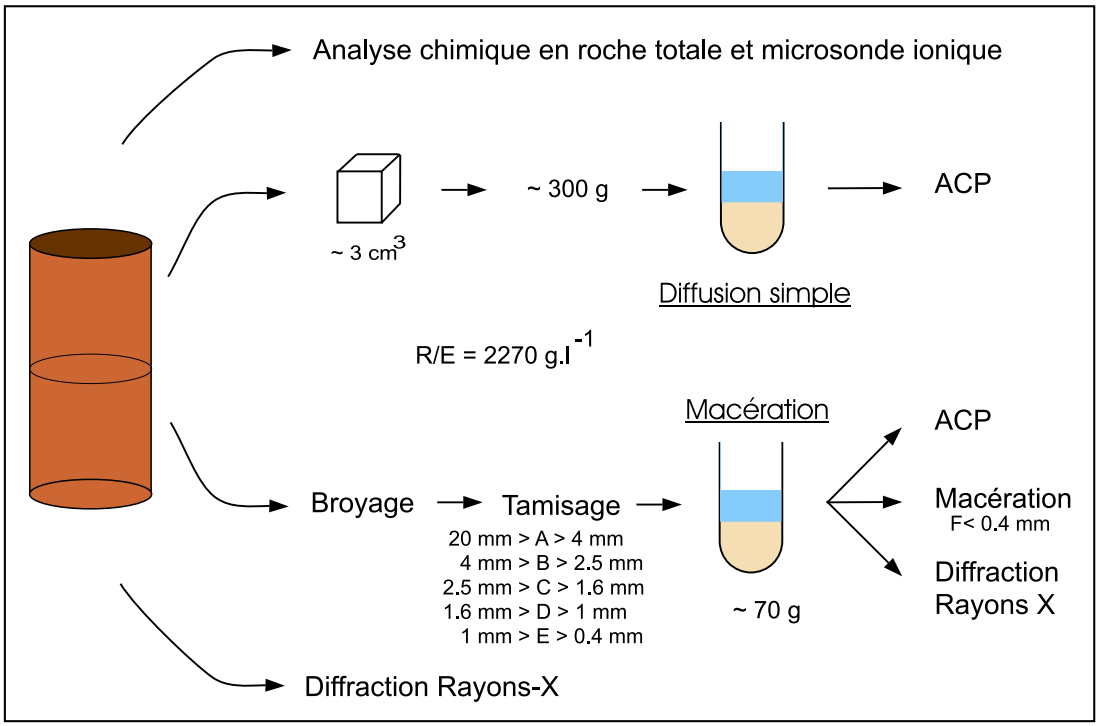


Figure 3.1: Travaux menés sur les 5 échantillons PECH, pour l'élaboration du Protocole d'Extraction des CHlorures : analyse chimique en roche totale, et analyse semi-quantitative par microsonde ionique (SIMS), expériences de "diffusion simple", expériences de macération sur 5 tailles granulométriques, analyses par diffraction X, et étude des résultats des prélèvements chimiques par Analyse en Composantes Principales

La mise à l'équilibre a été suivie chimiquement pour les deux types de manipulations. Ce suivi a été mené pendant 3 semaines pour les expériences de macération, et pendant 9 mois pour les expériences de diffusion simple.

Les dosages des anions (fluor, chlorure, nitrite, bromure, nitrate, sulfate) et cations (lithium, sodium, ammonium, potassium, magnésium, calcium) sur les échantillons sont exposés en annexe B.1.1. L'analyse des nombreuses données obtenues a été effectuée par traitement statistique (analyse factorielle discrimante et analyse en composantes principales).

Le bromure, comme le chlorure, était un traceur intéressant à suivre ; cependant, les teneurs en bromure mesurées étant très faibles et souvent proches de la limite de détection, il n'a pas été possible de mettre en place ce même protocole pour l'analyse du bromure de la solution interstitielle.

Par ailleurs, de nombreuses analyses (de diffraction aux rayons-X, à la microsonde ionique...) ont été effectuées afin de déterminer les différents réservoirs de chlorure dans la roche.

3.2.2 Traitement des données issues des dosages par chromatographie ionique

Les mesures brutes obtenues par chromatographie ionique, ont été corrigées des perturbations dues aux différents prélèvements opérés au cours du temps. Ces corrections comprennent :

Les corrections des données brutes par rapport au blanc

Le blanc C_{Blanc} est la mesure de l'effet du contenant sur l'eau à chaque pas de temps. L'effet du contenant pour chaque échantillon *ech* est calculé à partir de l'effet du contenant sur le volume d'eau du blanc $V_{eau_{blanc}}$ ramené au volume d'eau de l'échantillon $V_{eau_{ech}}$:

$$C_{Blanc} = C_{blanc_{mes}} \frac{V_{eau_{blanc}}}{V_{eau_{ech}}}$$

La concentration réelle C de l'échantillon est donnée par la concentration mesurée minorée du blanc :

$$C = C_{Ech} - C_{Blanc}$$
$$\Delta C \simeq \Delta C_{Ech} + \Delta C_{Blanc}$$

Le calcul des rapports roche/eau au cours du temps

Pour le *p*ième prélèvement et à volume prélevé identique pour chaque prélèvement, le rapport roche/eau $\frac{R}{E_p}$ vaut :

$$\frac{R}{E_p} = \frac{R}{(E - p.vol_{prélèvement})}$$

où R est la masse de roche initiale et considérée constante au cours du temps (gramme),
E le volume d'eau initial (litre),
et E_p volume d'eau au *p*ième prélèvement (litre).
Les incertitudes sur les mesures de poids de roche ΔR et de volume d'eau ΔE sont respectivement égales à 0,1 g et 10^{-4} l.
Pour le rapport roche/eau au prélèvement p et en considérant que $\Delta E_p = \Delta E$, $\Delta \frac{R}{E_p}$ vaut :

$$\Delta \frac{R}{E_p} = \frac{R}{E_p} \left(\frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta E_p}{E_p} \right)$$

Le calcul de la quantité extraite par kg de roche

La conversion de la concentration de la solution du bécher (mg.l^{-1}) en la teneur extraite — exprimée en mg d'espèce par kg de roche (ppm de roche) — est obtenue par la relation suivante :

$$C_{ppm\,de\,roche} = 10^3 \frac{C_{mg.l^{-1}}}{\frac{R}{E}}$$

$$\Delta C_{ppm\,de\,roche} = \left(\frac{10^3.C_{mg.l^{-1}}}{\frac{R}{E}} \right) \left(\frac{\Delta C_{mg.l^{-1}}}{C_{mg.l^{-1}}} + \frac{\Delta \frac{R}{E}}{\frac{R}{E}} \right)$$

3.2.3 Expériences sur la roche broyée et tamisée

Analyse des données récoltées lors des manipulations de macération

Les cinq échantillons étudiés ont été broyés et tamisés ; pour chacun d'entre eux, cinq granulométries ont été considérées. Les données chimiques récoltées lors du suivi des manipulations sont nombreuses et permettent leur analyse par un traitement statistique. Afin d'évaluer le rôle de la granulométrie et les processus mis en jeu dans ces manipulations, ces données ont été traitées par analyse factorielle discrimante (AFD) d'une part, et par analyse en composantes principales d'autre part (ACP).

Le rôle de la granulométrie

L'analyse factorielle discrimante (AFD) permet de tester si, étant donné un certain nombre de descriptions (variables quantitatives), divers groupes d'individus (unités statistiques dont le groupe d'appartenance est une variable qualitative) sont bien différents comme le suppose *a priori* l'hypothèse d'appartenance à ces groupes distincts. Les catégories choisies correspondent ici aux cinq granulométries.

L'AFD effectuée sur les données des manipulations de macération montre que la granulométrie joue un rôle. En effet, chacune des fractions granulométriques représente un groupe dans le nuage de points de l'espace des unités statistiques. Cependant, au sein d'une même classe granulométrique, les données sont relativement dispersées et ceci entraîne un chevauchement des groupes. En effet, le reclassement des unités statistiques dans les groupes calculés (et non plus fixés *a priori*) à l'issue de l'AFD permet de calculer un taux d'erreur de classification : celui-ci s'élève à 0,34. Ceci signifie que dans un tiers des prélèvements effectués d'une catégorie donnée, le comportement chimique de l'échantillon correspond à celui d'une fraction granulométrique voisine. Autrement dit, pour deux échantillons dont les granulométries sont différentes, on peut obtenir le même comportement chimique. Ceci est obtenu en jouant sur une autre variable : le temps (variable prise en considération lors de l'AFD).

Le taux élevé de reclassement des unités statistiques par l'AFD, montre que les valeurs des catégories de granulométries choisies pour les manipulations de macérations, ne sont pas discriminantes ; ceci permet de mêler les données des différentes granulométries pour la détermination des processus mis en jeu lors de ces manipulations.

Processus de libération du chlorure lors des expériences de macération

L'analyse en composantes principales (ACP) des données recueillies lors des manipulations de macération permet de mettre en évidence les différents processus mis en jeu lors de ces expériences.

L'observation du cercle des corrélations dans l'espace des variables a permis d'identifier deux processus majeurs distincts :

1. La forte corrélation entre le potassium, le magnésium et le sodium exprime l'attaque des minéraux argileux. Cependant, la forte colinéarité entre le vecteur du facteur 1 et le calcium peut être expliquée par la dissolution des calcites présentes dans les échantillons. De même, la forte colinéarité entre le vecteur du facteur 1 et le sulfate

suggère l'altération des pyrites ou la mise en solution de sulfates solides. On peut dire de plus que ce processus est très lié à la variable temps.
En conséquence, on peut dire que le facteur 1 qui explique à 60 % la variance des données exprime généralement l'***altération*** des minéraux.

2. Contrairement au premier facteur, le second facteur (13 % de la variance exprimée) est essentiellement exprimé par la variable chlorure, qui elle-même n'est corrélée significativement avec aucune autre variable. Ceci permet de s'assurer que dans les systèmes expérimentaux mis en place, le chlorure est un élément chimiquement inerte et que son processus d'apparition dans le système est un processus physique. De plus, la non-corrélation entre les variables chorure et sulfate suggère que ces deux éléments sont issus de réservoirs différents c'est-à-dire que le sulfate n'apparait pas être issu de sulfates dissous dans la solution interstitielle.
La non-corrélation des variables chlorure et temps, et la mise à l'équilibre du système que l'on observe aussi directement grâce aux graphiques "concentration en fonction du temps" (présentés en annexe B.1.2), nous fait penser au processus de ***diffusion***.
3. Certaines variables sont guidées par des processus annexes, en particulier les variables dont les corrélations avec les facteurs 1 et 2 sont faibles. Ainsi, dans une moindre mesure que les deux processus exposés précédemment, d'autres processus interviennent. Ainsi, le facteur 3 semble être l'***oxydo-réduction***, avec une corrélation moyenne des nitrites. Si ce troisième facteur est bien l'oxydo-réduction, cela suggère que les sulfates obtenus ne sont pas issus de l'oxydation des pyrites (non-corrélation des variables sulfate et nitrite sur le facteur 3), mais bien de l'altération de minéraux sulfatés.

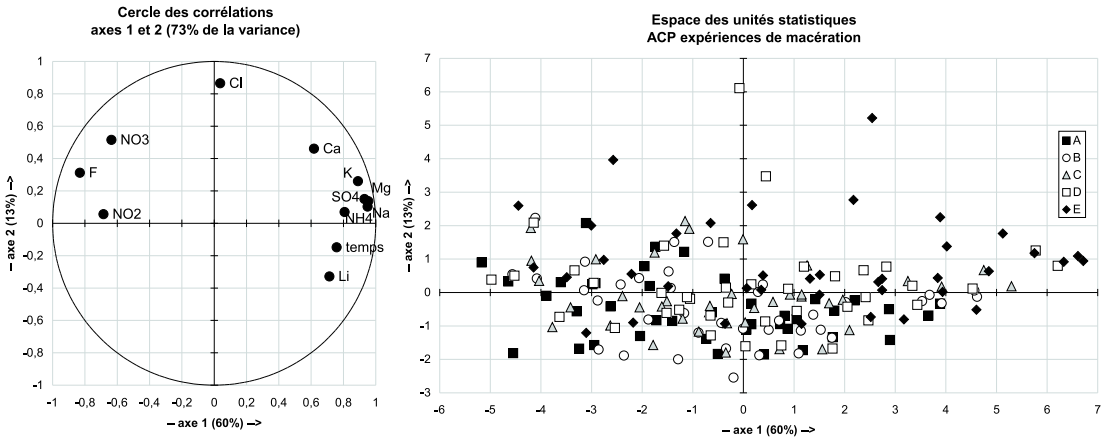


Figure 3.2: Résultats de l'Analyse en Composantes Principales : espaces des variables et des unités statistiques des expériences de macération

L'ACP sur les données des manipulations de macération permet de faire quelques remarques supplémentaires :

– L'ACP montre qu'il n'existe pas de corrélation entre les chlorures et le calcium ($r = 0,29$ cf. tableau 3.1), ce qui signifie que les calcites dissoutes lors des macérations ne libèrent pas d'inclusions fluides chargées en chlorure, ou du moins qu'elles ne constituent pas la source majeure de chlorure (sauf si l'ouverture des inclusions fluides est purement mécanique, lors du broyage).

Ceci permet d'éliminer un réservoir potentiel de chlorure dans les calcites et d'orienter les travaux vers l'observation de la microporosité accessible au processus de diffusion ainsi qu'au réservoir potentiel de chlorure que sont les minéraux (autres que la calcite) et les sites de compensation des cations à proximité des feuillets argileux.

– Par ailleurs, l'ACP montre que dans l'espace des unités statistiques, les cinq granulométries considérées sont globalement présentes dans tout le nuage de points ; c'est donc que les processus mis en jeu pour les granulométries de A à E sont identiques. Comme pour l'AFD, la granulométrie, pour les valeurs utilisées dans ces manipulations n'est pas discriminante.

	temps	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
temps	1,00											
F	-0,76	1,00										
Cl	0,04	0,22	1,00									
NO2	-0,79	0,55	-0,19	1,00								
NO3	-0,60	0,63	0,26	0,60	1,00							
SO4	0,67	-0,73	0,14	-0,59	-0,51	1,00						
Li	0,33	-0,58	-0,31	-0,34	-0,52	0,65	1,00					
Na	0,68	-0,79	0,09	-0,56	-0,49	0,95	0,62	1,00				
NH4	0,43	-0,56	0,04	-0,45	-0,38	0,81	0,65	0,79	1,00			
K	0,45	-0,60	0,16	-0,43	-0,37	0,91	0,67	0,90	0,83	1,00		
Mg	0,63	-0,72	0,07	-0,50	-0,46	0,90	0,65	0,90	0,73	0,91	1,00	
Ca	0,38	-0,41	0,29	-0,34	-0,22	0,58	0,28	0,57	0,34	0,63	0,70	1,00

Tableau 3.1: Matrice des corrélations intervariables des expériences de macération

facteur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
temps	0,76	-0,15	-0,54	0,03	0,23	0,08	0,05	0,11	0,19	-0,03	-0,02	0,06
F	-0,83	0,31	0,11	-0,17	-0,28	0,08	-0,13	0,24	0,06	-0,07	-0,04	-0,01
Cl	0,04	0,87	-0,34	-0,24	-0,12	-0,13	0,20	-0,08	0,04	0,03	-0,01	-0,01
NO2	-0,69	0,06	0,59	0,22	0,16	-0,27	0,09	0,02	0,15	-0,02	-0,01	0,02
NO3	-0,64	0,52	0,28	-0,03	0,38	0,32	0,06	-0,01	-0,02	-0,01	0,01	0,00
SO4	0,95	0,14	0,07	-0,09	0,06	-0,07	0,03	0,10	-0,02	-0,13	0,14	-0,04
Li	0,71	-0,33	0,42	-0,09	-0,27	0,20	0,28	-0,03	0,06	-0,02	-0,02	0,00
Na	0,95	0,10	0,08	-0,03	0,17	-0,09	0,02	0,03	-0,10	-0,11	-0,13	-0,05
NH4	0,81	0,07	0,31	-0,38	0,04	0,00	-0,24	-0,15	0,14	0,01	-0,01	-0,01
K	0,89	0,26	0,31	-0,04	-0,03	-0,04	-0,04	0,07	-0,10	0,05	0,00	0,15
Mg	0,93	0,15	0,15	0,15	0,04	0,01	0,00	0,16	0,02	0,19	0,00	-0,08
Ca	0,62	0,46	-0,02	0,57	-0,19	0,10	-0,11	-0,10	0,05	-0,06	0,00	0,00

Tableau 3.2: Matrice des corrélations entre variables et facteurs principaux des expériences de macération

Diffractogrammes Rayons X

Résultats sur la roche totale

Sur les granulométries A et E, des diffractogrammes aux rayons X, en roche totale, ont été effectués. Les échantillons ont été finement broyés au mortier d'agate pour la confection d'échantillons non orientés. Le passage sur diffractomètre (Philips type 1710) a été effectué dans les conditions standard (rayonnement à anode Cu-Kα, tension générateur 40 KV, intensité 20 mA, fente 1-0 1-1, monochromateur arrière, vitesse gonio 1°/mn, balayage par pas de 0,02° 2Θ, sensibilité enregistrement 500 coups, constante de temps 2, domaine angulaire 2 à 60°).

Echantillon	Argiles (%)	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Sidérite (%)	Pyrite (%)	Plagioclase (%)	Feldspaths K (%)
VF4 06070	40	35	25		ϵ	ϵ		
VF4 06070 A	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	
VF4 06070 E	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	
VF4 06465	35	35	30		ϵ	ϵ	ϵ	
VF4 06465 A	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
VF4 06465 E	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
VF4 06875	30	35	35		ϵ	ϵ		
VF4 06875 A	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
VF4 06875 E	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
VF4 07260	40	35	25		ϵ	ϵ		
VF4 07260 A	45	35	20		ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
VF4 07260 E	45	35	20	ϵ	ϵ	ϵ		
VF4 07670	30	30	15	25		ϵ		
VF4 07670 A	30	25	10	20	ϵ	ϵ	ϵ	
VF4 07670 E	35	30	10	25	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ

Tableau 3.3: Analyse minéralogique en roche totale des fractions A et E par diffractométrie rayons-X

Résultats sur les fractions argileuses

Echantillon	Illite (%)	Chlorite (%)	Kaolinite (%)	Interstratifiés Chl/Ill ou Chl/Smectite (%)
VF4 06070	25	10	45	20
VF4 06465	25	10	45	20
VF4 06875	25	10	45	20
VF4 07260	25	10	45	20
VF4 07670	25	10	45	20

Tableau 3.4: Analyse minéralogique des phases argileuses par diffractométrie rayons-X

Conclusion

La quantification se fait normalement par une estimation avec bouclage à 100 % pour pallier les effets de matrice et de cristallisation.

On note dans tous les échantillons la présence de 3 phases majeures (les argiles, le quartz et la calcite) et une phase supplémentaire (la dolomite) dans les échantillons 07670 A et E.

Les oxydes de fer sont présents sous forme de goethite ou d'hématite ; les pics sont trop peu intenses pour permettre la détermination du minéral.

Le bruit de fond ne laisse pas voir d'importantes quantités de matière organique.

Le quartz, la calcite et la dolomite présentent des pics fins, ce qui est caractéristique de minéraux bien cristallisés. Les résultats sur les phases majeures sont homogènes ; il n'apparaît pas de fluctuations.

Ces analyses, et dans la limite de leur précision (5 % près), permettent de constater que le broyage et la sélection granulométrique n'ont pas induit de discrimination apparente entre les phases minéralogiques des échantillons de différentes granulométries choisies.

Analyse des données récoltées lors des manipulations de remacération

A l'issue des expériences de macération, les fractions granulométriques A, ont été à nouveau macérées ; elles sont nommées A'. Sur les fractions E issues des expériences de macération, un nouveau broyage a été effectué ; la remacération a été effectuée sur la fraction granulométrique inférieure à 0,4 mm que l'on a nommée F. Cette fraction F a été à nouveau macérée avec un rapport roche/eau de 700 g.l^{-1}. On retrouve en annexe B.1.1 les résultats des analyses effectuées.

Ces données ont été traitées de façon identique aux données des manipulations de macération et de diffusion simple. Le rendement d'extraction des espèces chimiques a été beaucoup plus élevé pour les fractions F que pour les fractions A'. Ainsi, sur les fractions A relessivées, on a extrait de 1 à 2 mg de chlorure par kg de roche et alors que pour les fractions F, l'extraction est de 5 à 14 mg de chlorure par kg de roche.

L'analyse des données des manipulations de remacération par AFD montre clairement que les granulométries sont discriminantes dans les processus mis en jeu lors des manipulations de remacération ; le taux de reclassement est de 0 c'est-à-dire que toute unité statistique décrite comme faisant partie *a priori* d'un groupe appartient effectivement bien à ce groupe.

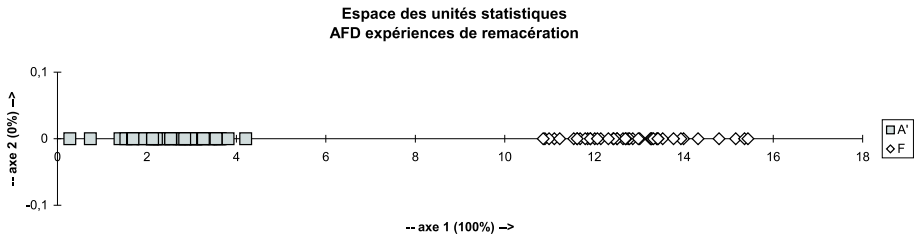


Figure 3.3: Discrimination des différentes granulométries choisies pour les manipulations de remacération

Les ACP des données chimiques obtenues sur les fractions A' et sur les fractions F ont donc été menées séparément. Les résultats des ACP sont regroupés en annexe B.1.2. On remarque que la non-corrélation entre le chlorure et le calcium observée pour les expériences de macération est à nouveau retrouvée lors des expériences de remacération, aussi bien pour les fractions A ($r = 0,15$) que pour les fractions F ($r = 0,22$) (cf. tableaux B.5 et B.6 en annexe B.1.2).

De plus, pour le matériau broyé en deçà de 0,4 mm, la libération de chlorure est plus importante. L'hypothèse de dissolution des inclusions fluides des calcites étant infirmée par la non-corrélation entre les variables chlorure et calcium, on peut donc émettre plusieurs hypothèses quant à la nature des chlorures extraits dans le cas de la remacération des fractions F.

Il peut en effet s'agir :

1. d'une ouverture de pores fermés — ou des inclusions fluides (sans dissolution de la calcite) — contenant une eau à concentration plus élevée,
2. d'un accès aux chlorures situés sur des sites de compensation des cations, près des feuillets argileux,
3. d'une dissolution des chlorures appartenant à des minéraux hôtes, en ayant dépassé

une granulométrie “seuil”. Dans ce cas, cette granulométrie “seuil” est inférieure à la taille granulométrique de la fraction A soit 0,4 mm.

3.2.4 Expériences de “diffusion simple” (sur matériau cohérent) et analyses chimiques de la roche

Processus de libération du chlorure lors des expériences de diffusion simple

L’analyse en composantes principales effectuée sur les données recueillies lors des manipulations de diffusion simple montre, comme pour les manipulations de macération, la non-colinéarité des vecteurs représentant les variables temps et chlorure, ainsi que la forte colinéarité des vecteurs représentant le temps, le sulfate et plus généralement les cations mesurés.

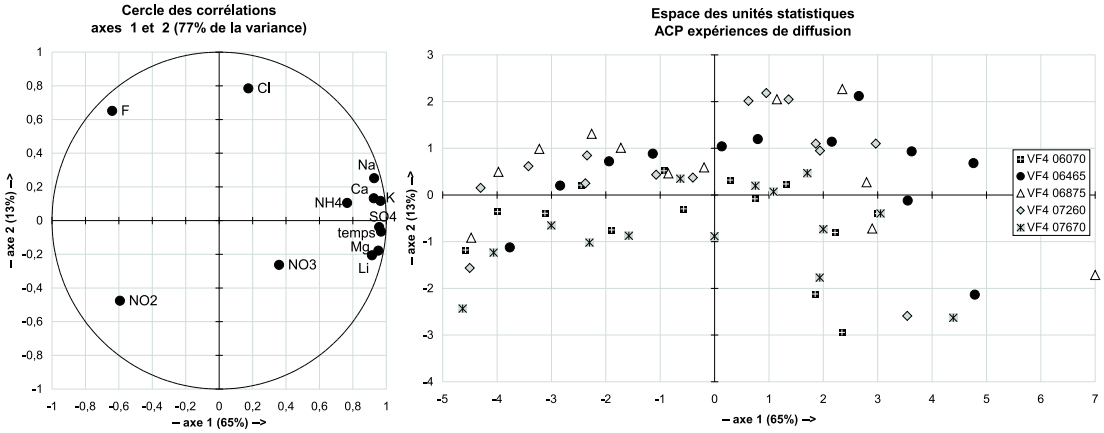


Figure 3.4: Résultats de l’Analyse en Composantes Principales : espaces des variables et des unités statistiques des expériences de diffusion simple

De la même façon que pour les manipulations de macération, le facteur 1 est attribué à l’altération des minéraux argileux et le facteur 2 à la diffusion.

L’analyse en composantes principales effectuée sur les données recueillies lors des manipulations de diffusion simple ne révèle pas de processus différent ou supplémentaire, à ceux mis en jeu lors des manipulations de macération.

	temps	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
temps	1,00											
F	-0,66	1,00										
Cl	0,14	0,28	1,00									
NO2	-0,59	0,09	-0,26	1,00								
NO3	0,44	-0,43	0,14	-0,12	1,00							
SO4	0,94	-0,60	0,16	-0,48	0,27	1,00						
Li	0,89	-0,66	0,01	-0,39	0,32	0,93	1,00					
Na	0,87	-0,45	0,31	-0,72	0,32	0,82	0,75	1,00				
NH4	0,66	-0,36	0,04	-0,39	-0,20	0,75	0,73	0,73	1,00			
K	0,89	-0,52	0,23	-0,60	0,29	0,90	0,85	0,96	0,80	1,00		
Mg	0,93	-0,70	0,00	-0,48	0,33	0,93	0,89	0,82	0,72	0,90	1,00	
Ca	0,89	-0,51	0,35	-0,51	0,36	0,89	0,79	0,87	0,66	0,89	0,86	1,00

Tableau 3.5: Matrice des corrélations intervariables des expériences de diffusion simple

facteur	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
temps	0,97	-0,07	0,10	-0,06	0,01	-0,12	0,02	-0,07	0,12	0,07	-0,07	0,03
F	-0,64	0,65	-0,11	-0,02	0,38	-0,02	0,08	0,01	0,01	0,00	-0,02	0,00
Cl	0,17	0,79	0,40	0,39	-0,15	-0,06	-0,10	0,03	0,02	-0,02	-0,01	0,00
NO2	-0,59	-0,48	-0,01	0,63	0,07	0,10	0,05	0,01	0,00	0,04	-0,04	0,00
NO3	0,36	-0,26	0,86	-0,07	0,18	0,14	-0,04	-0,01	0,05	-0,03	0,04	-0,01
SO4	0,96	-0,04	-0,08	0,13	0,08	-0,19	-0,01	0,04	0,02	0,10	0,08	-0,03
Li	0,91	-0,21	-0,08	0,10	0,17	-0,13	-0,20	-0,05	-0,10	-0,05	-0,04	0,00
Na	0,93	0,25	0,03	-0,12	-0,04	0,22	0,01	-0,02	-0,04	0,06	-0,07	-0,05
NH4	0,77	0,10	-0,56	0,15	0,04	0,19	-0,08	-0,06	0,11	-0,06	0,04	0,00
K	0,97	0,12	-0,05	0,01	0,04	0,17	-0,01	0,10	-0,08	0,06	0,03	0,05
Mg	0,95	-0,18	-0,06	0,00	0,01	-0,06	0,12	0,17	0,04	-0,09	-0,04	-0,01
Ca	0,92	0,13	0,11	0,16	-0,03	-0,03	0,25	-0,12	-0,07	-0,04	0,03	0,00

Tableau 3.6: Matrice des corrélations entre variables et facteurs principaux des expériences de diffusion simple

La mise au point des manipulations dite de diffusion simple a été effectuée dans le but de favoriser ce processus, afin d'atteindre au mieux la quantité de chlorure de la solution interstitielle. Bien que les processus identifiés dans les manipulations de diffusion simple et de macération soient identiques, la diffusion est, comme attendu, mise en jeu de façon plus importante dans le cas des manipulations de diffusion simple. En effet, les données recueillies placées dans l'espace des unités statistiques, sont moins alignées selon l'axe du facteur 1 dans le cas des expériences de diffusion simple que dans celui des expériences de macération, et sont plus "orientées" vers l'axe du facteur 2.

Ceci semble tout à fait logique puisque les cubes découpés pour les expériences de diffusion simple offrent une surface de contact plus faible que les échantillons broyés. De ce fait, la dissolution des minéraux argileux (toujours aussi rapide) est moins importante.

Analyses chimiques sur la roche totale

Echantillon	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	P_2O_5 (%)	Perte au feu (%)	Total (%)
VF4 06070	46,27	18,60	5,21	0,03	1,86	8,18	0,28	3,12	0,87	0,25	15,19	99,86
VF4 06465	46,65	18,53	4,85	<l.d.	1,81	8,27	0,29	3,15	0,86	0,22	15,21	99,84
VF4 06875	44,56	17,31	5,18	0,04	1,88	10,62	0,30	2,90	0,83	0,25	16,53	100,40
VF4 07260	46,21	16,77	5,02	0,03	1,76	10,26	0,30	2,77	0,83	0,20	15,70	99,85
VF4 07670	36,26	13,53	6,60	0,08	4,50	14,21	0,25	2,27	0,67	0,20	21,88	100,45

Tableau 3.7: Analyse chimique en éléments majeurs par ICP-AES (CRPG) des échantillons PECH

Les mesures du chlore et autres éléments chimiques ont été effectuées sur la roche totale pour les cinq échantillons considérés dans les manipulations PECH. Les analyses en chlore sur la roche totale ont été effectuées sur les cinq granulométries (de A à E) des cinq échantillons, avant la macération (analyses 1 et 2 — cf. tableau 3.8) ainsi qu'après la macération. Ces analyses sont répertoriées en annexe B.7 et comparées au paragraphe 3.2.5. Dans les deux cas, la technique utilisée était la fusion alcaline suivie d'un titrage colorimétrique. Les résultats des dosages sont donnés avec une précision moyenne de 7 %

(Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy).

Echantillon	C_{org} (%)	CO_{2tot} (%)	S_{tot} (%)	Cl^- (ppm) analyse 1	Cl^- (ppm) analyse 2
VF4 06070	1,35	11,58	0,99	78	85
VF4 06465	1,25	11,15	1,00	80	68
VF4 06875	1,61	14,58	1,05	80	98
VF4 07260	1,37	13,38	1,15	87	92
VF4 07670	1,06	20,39	0,81	69	78

Tableau 3.8: Analyse chimique en éléments majeurs par ICP-AES (CRPG) des échantillons PECH

Ces résultats ont pu être confirmés par des analyses effectuées par potentiométrie après combustion (laboratoire Wolff) ; les résultats obtenus sont respectivement de 62 et 82 mg.kg^{-1} pour les échantillons VF4 06465 et VF4 06875.

Localisation et essai de quantification du chlore grâce à l'analyse par microsonde ionique

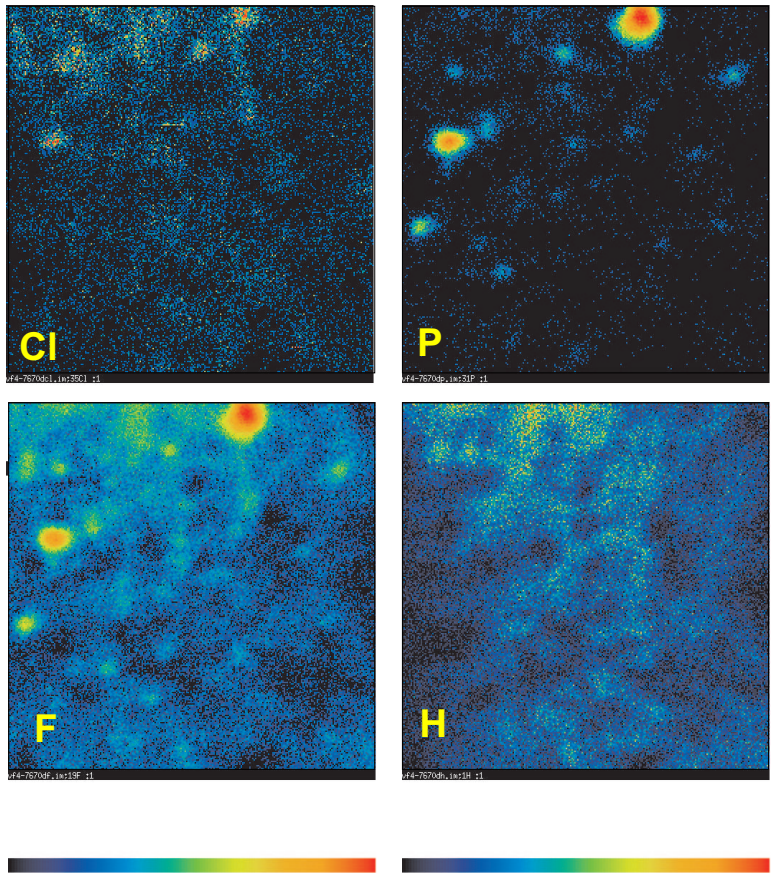


Figure 3.5: Image de la répartition en chlore, phosphore, fluor et hydrogène de l'échantillon VF4 07670 (secteur D) par microsonde ionique (250×250 μm)

Des analyses par microsonde ionique (Cameca — Ims6f) ont été effectuées au Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris (Raimbault, 2000). Les images

obtenues lors de ces analyses permettent de visualiser la distribution des éléments dans un matériau (analyse qualitative) ainsi que d'obtenir une analyse quantitative, en ce sens qu'à chaque pixel est associé un nombre d'impulsions (de l'élément analysé) stockées pendant le temps de comptage.

Les analyses ont été menées sur les cinq échantillons utilisés pour la mise au point du protocole PECH. Seules les images obtenues sur l'échantillon VF4-07670 sont présentées ici. Ces images ont été obtenues sur un balayage de 250×250 μm.

Compte tenu des analyses chimiques, la zone étudiée apparaît composée principalement de carbonates et d'argiles avec d'assez nombreux points de pyrite et quelques grains d'apatite. L'image du chlore (cf. figure 3.5) met en évidence des points d'accumulation associés à l'apatite ; en effet, les zones où les quantités de chlore sont les plus élevées correspondent aux zones où le fluor et le phosphore sont fortement présents. De plus, l'image du chlore montre une corrélation assez nette avec l'image de l'hydrogène, indiquant que le chlore est en partie associé aux phases argileuses.

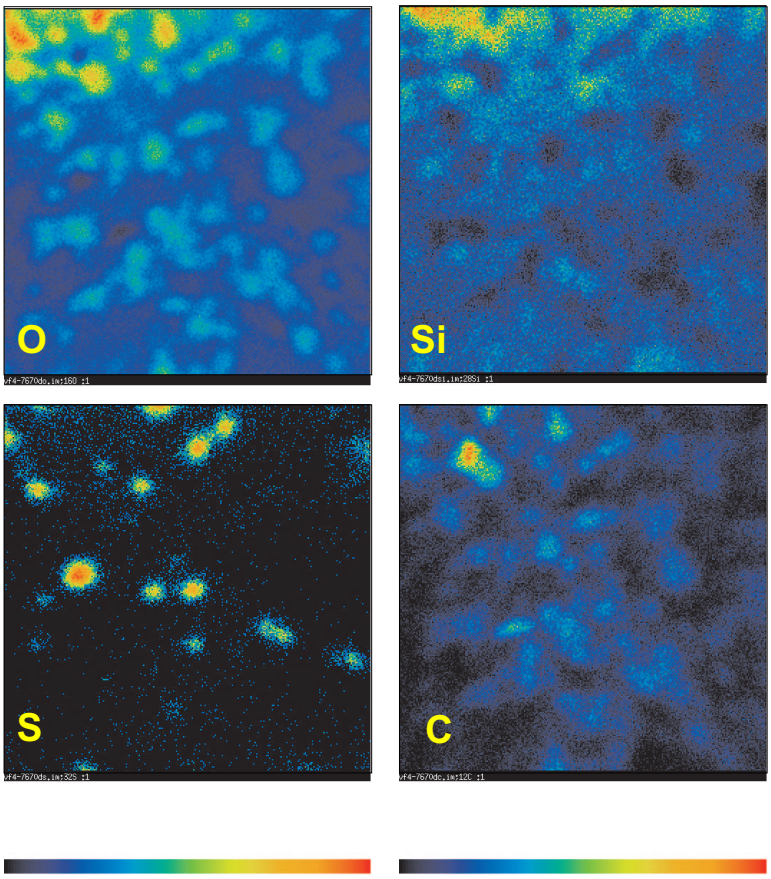


Figure 3.6: Image de la répartition en oxygène, silicium, soufre et carbone de l'échantillon VF4 07670 (secteur D) par microsonde ionique (250×250 μm)

L'image du carbone (cf. figure 3.6) représente quant à elle essentiellement les carbonates ; la matière organique (carbone non oxydé, donc non corrélé avec l'oxygène) n'a pu être mise en évidence (sans doute, du fait de sa faible taille). La corrélation entre les images du chlore et du carbone, n'est pas parfaite mais elle permet de dire que certains

carbonates (biodétritiques ?) contiennent du chlore. Cette observation du chlore dans des carbonates n'est pas systématique (impliquant une distribution hétérogène de ces grains de carbonate contenant du chlore) ce qui pourrait expliquer, lors du suivi chimique des expériences de diffusion simple et de macération, l'absence de corrélation entre le calcium et le chlorure.

Les réservoirs du chlore dans le matériau de Tournemire

Les analyses effectuées par microsonde ionique sur l'échantillon VF4-07670 ont également été effectuées sur les autres échantillons. Elles ont permis de mettre en évidence, trois réservoirs de chlore (Raimbault, 2000).

D'une façon générale, le chlore est présent de façon diffuse dans la matrice argileuse. Le chlore n'est pas présent dans les grains de quartz détritiques (ils sortent toujours en négatif sur l'image du chlore). Outre sa distribution diffuse au sein de la matrice et comme le montre l'exemple de l'échantillon VF4 07670, le chlore est aussi généralement présent dans les grains d'apatite.

Par ailleurs, sur certaines images, les plus grands grains de carbonate (calcite), auxquels, dans au moins un des cas peut être attribuée une origine biodétritique (d'après sa forme), émettent un signal nettement positif en chlore.

Raimbault (2000) conclut que les réservoirs potentiels de chlore sont donc l'apatite, les minéraux argileux formant la matrice, et certains grains (biodétritiques ?) de calcite.

Cependant, il faut tenir compte du fait que les échantillons lors des ces analyses sont séchés (étuve, puis vide poussé dans la microsonde) et que les chlorures présents dans la solution interstitielle sont alors, par évaporation de l'eau, piégés sur les minéraux argileux de la matrice, et donc qu'ils sont comptabilisés dans le réservoir "minéraux argileux".

Estimation quantitative de la localisation du chlore

Seul le réservoir des apatites a pu faire l'objet d'une quantification et a été évalué à 14 % (intervalle de confiance 10-20 %) du chlore présent dans les argilites de Tournemire. De ce fait, il ne représente pas le réservoir majeur du chlore (Raimbault, 2000).

L'absence de standard de minéraux argileux à teneur en chlore connue (ou de standards de phyllosilicates), n'a pas pas permis de quantifier le second réservoir. Le réservoir des grains de calcite semble être celui le plus délicat à quantifier (Raimbault, 2000).

3.2.5 Conclusions des travaux expérimentaux sur les échantillons PECH

Les réservoirs du chlore dans le matériau de Tournemire

Les précédentes études effectuées sur le matériau de Tournemire (par MEB et fluorescence X) dans le but de caractériser les minéraux n'ont pu mettre en évidence la présence de chlorure. Les conclusions apportées par les différentes manipulations pour la mise au point du protocole PECH et plus particulièrement les analyses par microsonde ionique ont permis de caractériser les différents réservoirs de chlore dans les argilites de Tournemire.

Ainsi, du chlore est contenu dans des grains d'apatite (pour environ 14 % de la quantité totale de chlore dans les argilites). Par ailleurs, du chlore est aussi contenu dans des grains de calcite sans doute de type biodétritique, ce qui corrobore la non-observation d'inclusions fluides fortement chargées en chlorure. La distribution hétérogène de ce type de calcite peut expliquer la non-corrélation entre la libération du chlorure et la libération du calcium, lors des analyses en composantes principales. Mais il est aussi possible que le chlore contenu dans ce réservoir soit négligeable au regard des quantités présentes dans les autres réservoirs.

Malgré l'absence de quantification des différents réservoirs, ces analyses permettent de confirmer que le chlore dans les argilites de Tournemire n'est pas présent uniquement dans l'eau interstitielle, ce qui peut expliquer une accessibilité à l'eau différente selon le réservoir auquel il appartient. Ainsi, le chlore présent dans les apatites comme dans la porosité occluse pourrait ne pas participer au processus de diffusion mis en œuvre dans les expériences, ce qui expliquerait que les rendements d'extraction (cf. paragraphe suivant) obtenus soient faibles.

Comparaison des extractions par "macération" et "diffusion simple"

Considérant les mesures de chlore en roche totale et les quantités extraites par macération, les rendements d'extraction ont été calculés et se situent entre 3 % et 8 % (cf. annexe B.7). En terme de rendement d'extraction, les expériences de diffusion simple sont comparables à celles de macération ainsi que par ailleurs, aux lixiviations menées par Moreau-Le Golvan (1997).

Les faibles rendements des extractions obtenus peuvent être expliqués par la présence de chlore piégé dans les apatites, sur les minéraux argileux de la matrice et dans une porosité occluse.

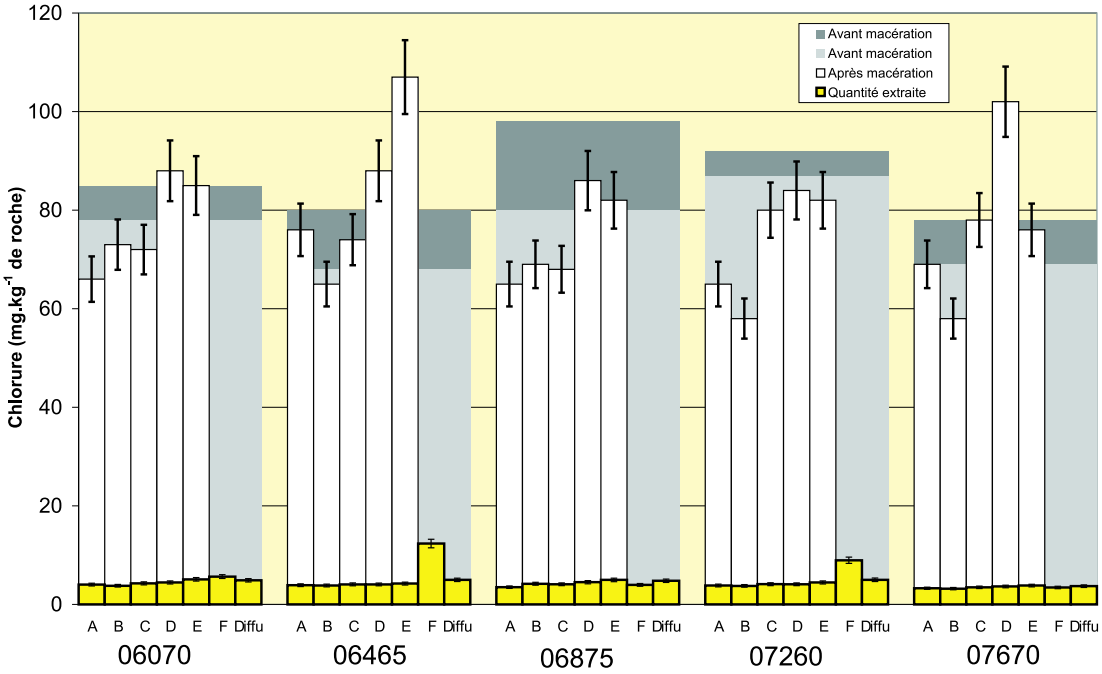


Figure 3.7: Résultats des analyses de chlorure en roche totale, avant et après macération, et concentration (obtenue par les expériences de macération et diffusion simple) ramenée au poids de roche de l'échantillon

La figure précédente représente les résultats des analyses de chlore en roche totale avant et après l'expérience de macération. Les résultats sont exprimés en ppm (mg de chlorure par kg de roche).

Sont reportées également sur ce graphique, les quantités de chlorure extraites par la macération (ramenées au kg de roche).

Pour les échantillons 06465 D, 06465 E et 07670 D, les teneurs après extraction par macération sont supérieures aux teneurs initiales du matériau, même en tenant compte des barres d'incertitudes sur les mesures.

La contamination lors des manipulations de macération étant exclue (puisque le comportement du chlorure au cours du temps ne révèle pas de pic de pollution pour ces échantillons), on peut expliquer les fortes teneurs de ces échantillons après macération par l'hétérogénéité entre l'échantillon ayant subi l'analyse en chlore total avant la macération et celui l'ayant subi après la macération.

Conclusions

Les différentes expériences menées ont montré que, bien que pour des rendements similaires, les *macérations* permettaient un gain de temps sur les *diffusions simples*, les incertitudes sur les quantités de chlorure extraites étaient plus élevées. Ceci du fait de l'utilisation de la centrifugation (après le broyage) dans les manipulations de *macération* qui limite les quantités de roche à utiliser à $\simeq$ 70 g (d'où une forte incertitude relative sur la quantité extraite).

Par ailleurs, les différentes analyses statistiques ont montré que la taille granulométrique des échantillons broyés influence, au-delà d'un certain seuil, la quantité extraite de chlorure ; en effet, si cet effet n'a pas été observé pour les fractions granulométriques A, B, C, D, et E, il semble bien que la fraction granulométrique F soit suffisamment fine ($<$ 0,4 mm) pour permettre d'atteindre des minéraux de faible taille contenant du chlore ou pour ouvrir une porosité occluse.

Dans les manipulations de *macération*, outre la mise en évidence d'un seuil de granulométrie au-delà duquel la diffusion n'est plus le processus dominant dans la libération du chlorure, le processus de dissolution des minéraux argileux est fortement présent par rapport aux expériences de *diffusion simple*. Et bien que pour les échantillons étudiés jusqu'à présent (provenant du Toarcien supérieur), les expériences de *macération* donnaient des résultats similaires à ceux des expériences de *diffusion simple*, ceci n'est peut être pas vérifié pour le matériau provenant des autres niveaux stratigraphiques. De ce fait, la technique de la macération semble mal adaptée pour une utilisation sur un profil recoupant les divers niveaux stratigraphiques.

En outre, les expériences de *diffusion simple*, bien que moins rapides que celles de *macération*, permettent d'obtenir la concentration en chlorure de la solution interstitielle des échantillons en limitant l'altération des minéraux argileux, et semble plus adaptée à une utilisation sur les échantillons provenant de l'ensemble de la pile stratigraphique.

De plus, le conceptualisation d'un modèle simulant l'expérience, permet d'accéder pour chaque échantillon à une information supplémentaire ; en effet, la modélisation de la diffusion permet la détermination du coefficient de diffusion du chlorure (cf. paragraphes suivants).

En conséquence, le protocole envisagé pour l'acquisition de données est donc celui de la *diffusion simple*.

3.3 Protocole d'Extraction des CHlorures (PECH)

3.3.1 Objectifs

Les expériences de *diffusion simple* décrites précédemment ont permis de montrer que les chlorures ayant été mesurés, au cours du temps dans l'eau ajoutée, ne provenaient pas de la dissolution des minéraux et correspondaient au chlore dissous de la solution interstitielle présente dans les pores non fermés.

Connaissant les caractéristiques physiques des expériences (rapport roche/eau, teneur en eau pondérale initiale de l'échantillon) et la quantité de chlorure à l'état final (équilibre diffusif), une simple équation de mélange permet de déterminer la concentration initiale en chlorure de la solution interstitielle. En outre, connaissant les caractéristiques physiques des expériences ainsi que le processus libérant le chlorure (reconnu comme étant la diffusion), l'utilisation d'un modèle numérique (conjointe à des mesures dans le temps suivant la diffusion) permet de déterminer le coefficient de diffusion apparent du chlorure qui caractérise la dynamique de la diffusion du chlorure dans la roche.

3.3.2 Mise en œuvre du PECH

L'organigramme présenté sur la figure 3.8 décrit la mise en œuvre du protocole PECH.

Manipulations en laboratoire

Les manipulations en laboratoire sont identiques à celles des manipulations de *diffusion simple*. Les échantillons sont découpés en cubes d'environ 1,5 cm de côté. Par ailleurs, les quantités de roche et d'eau ajoutée sont minutieusement mesurées de façon à limiter les incertitudes sur le rapport roche/eau.

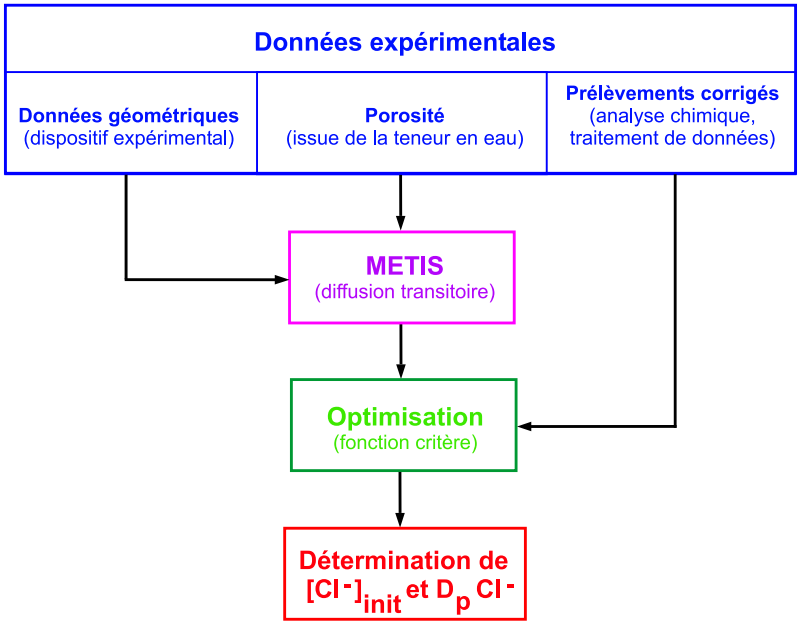


Figure 3.8: Organigramme du protocole PECH

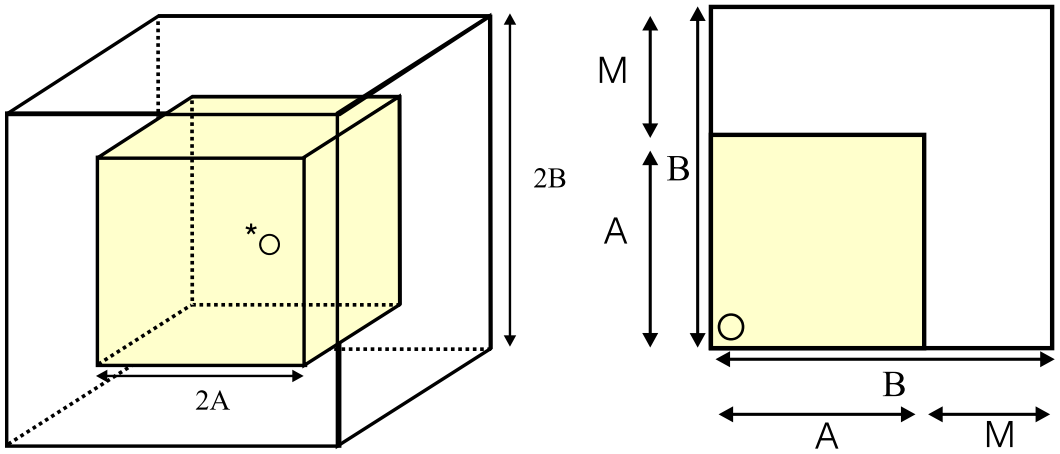
Les prélèvements d'eau, qui sont analysés par chromatographie ionique, sont effectués sur les phases transitoire et permanente de la diffusion afin de pouvoir obtenir les deux données désirées, c'est-à-dire le coefficient de diffusion et la concentration initiale en chlorure de la solution interstitielle. Ceci suggère une connaissance approximative *a priori* de la dynamique de diffusion. Les données en chlorure obtenues grâce à ces prélèvements permettent de caler le modèle numérique.

Traitement des données

Les données expérimentales sont les résultats des dosages chromatographiques des prélèvements effectués sur la solution de l'échantillon des manipulations de *diffusion simple*. Le traitement des données expérimentales est identique à celui exposé précédemment pour les manipulations de *diffusion simple* (cf. page 74).

Modélisation de l'expérience

L'expérience est modélisée en trois dimensions. Au lieu de plusieurs dés de solide que l'on utilise dans l'expérience, le modèle n'en représente qu'un seul. La représentation géométrique est un dé d'arête $2A$ (proche de 1,5 cm) dont le volume est d'environ 3,4 cm^3. Le volume d'eau dans lequel le cube de roche est immergé est aussi représenté sous forme cubique ce qui permet de modéliser ce système relativement simplement.



(a) Modèle géométrique

(b) Modèle variable selon le rapport roche/eau (modèle en 3D)

Figure 3.9: Le modèle géométrique utilisé

En effet, dans les expériences, ce volume d'eau n'est pas un cube, mais cette approximation peut être faite car dans le volume d'eau, le coefficient de diffusion apparent du chlorure est au moins 100 fois plus élevé qu'au sein de la roche (ce qui entraîne une homogénéisation de la solution quasi-instantanée dans le volume d'eau). Ainsi, cette approximation est possible car la condition aux limites de ce système est définie par l'interface (surface de contact) entre l'eau et le cube d'argilite. Les surfaces inférieures

et supérieures du cube sont mises en contact avec l'eau. Ainsi, lors de la modélisation le rapport roche/eau (et donc le volume d'eau ajoutée) est respecté.

L'approximation de la représentation du volume d'eau ajoutée par un cube a permis de calculer facilement la longueur M correspondant au milieu liquide (que l'on retrouve dans les trois dimensions cf. figure 3.9(a)), afin d'ajuster le rapport roche/eau de chaque expérience.

Afin de limiter le temps de calcul, les simulations ont été exécutées sur $\frac{1}{8}$ du domaine. Le maillage du domaine est alors généré à l'aide d'un programme écrit en FORTRAN.

- le volume de roche vaut $(2A)^3\,cm^3$
- la masse de roche en g, avec la densité de roche à 2,5, vaut : $r = 2,5 \times (2A)^3\,g$
- le volume d'eau vaut en cm^3 : $(2.(M+A))^3 - (2A)^3$
- le rapport R/E à modéliser (en g.l^{-1}) correspond à $(R/E) = \frac{2,5\times(2A)^3}{((2.(M+A))^3-(2A)^3).10^{-3}}$
- la longueur M vaut pour le rapport R/E souhaité : $M = A\left(\sqrt[3]{\left(\frac{2500}{(R/E)}\right)+1} - 1\right)$

Après chaque prélèvement, selon le volume de liquide prélevé, le rapport roche/eau est à nouveau calculé. Pour prendre en compte la diminution du volume d'eau après chaque prélèvement, la porosité associée au milieu "eau ajoutée" (initialement à 100 %) indiquée au code de calcul, est réévaluée ; sur le domaine représentant l'eau ajoutée, la porosité est alors moindre après chaque prélèvement.

Utilisation d'un modèle numérique

Code de calcul utilisé

Le code utilisé est le code de calcul METIS, détaillé au paragraphe 2.1.2. Le modèle numérique décrit le processus physique déterminé au cours des manipulations de mise au point du protocole PECH ; ce processus est la diffusion dont l'équation (équation 2.7) résolue par METIS est exposée au paragraphe 2.1.3.

Fonction critère

Les paramètres de la diffusion (concentration initiale de la solution interstitielle et coefficient de diffusion de pore du chlorure dans le cube) ont été calés en minimisant la somme des écarts au carré entre les concentrations mesurées et les concentrations modélisées dans l'eau.

- A chaque date de prélèvement, est considérée la valeur suivante : $|C_{mes} - C_{mod}|$.
- Si $|C_{mes} - C_{mod}| < \Delta C_{mes}$, alors la donnée modélisée est dans l'incertitude de la donnée mesurée.
- Si $|C_{mes} - C_{mod}| > \Delta C_{mes}$, alors la donnée modélisée n'est pas dans l'incertitude de la donnée mesurée.
- n est le nombre de données pour lesquelles la simulation se trouve dans l'incertitude de la donnée c'est-à-dire où l'inégalité $|C_{mes} - C_{mod}| < \Delta C_{mes}$ est vérifiée, et p est le nombre total de données.

– L'optimisation est obtenue par :

1. la maximisation n,
2. la minimisation de S où $S = \frac{1}{p}\sum_{1}^{p}(C_{mes} - C_{mod})^2$

3.3.3 Application du protocole aux échantillons PECH

Paramètres de la modélisation de la diffusion des échantillons PECH

Pour les cinq échantillons étudiés en vue de la mise au point du protocole PECH, les mesures de teneurs en eau pondérale ont été effectuées en calculant le rapport $\frac{\text{masse humide} - \text{masse sèche}}{\text{masse humide}}$ après séchage à l'étuve pendant 24 heures. Les mesures de teneurs en eau sont exprimées en pourcentage de masse d'eau par masse de roche.

Les données de porosité ω de chaque échantillon ont été calculées à partir de la teneur en eau Θ mesurée, de la densité moyenne du matériau humide d déterminée à 2,5 ± 0,05 (cf. paragraphe 1.2.5) et de la porosité géochimique (cf. paragraphe 2.1.1) définie selon Pearson (1999).

Le calcul de la porosité utilisée par le modèle est donné par $\omega_{\text{géoch}} = 0,3\,\Theta\,.\,d$

Echantillon	Cote NGF (m)	roche/eau ($g.l^{-1}$)	Θ (%)	$\omega_{\text{géoch}}$ (%)
VF4 06070	457	2272	3,1	2,33
VF4 06465	453	2266	3,1	2,33
VF4 06875	449	2267	3,1	2,33
VF4 07260	445	2265	3,1	2,33
VF4 07670	441	2270	2,5	1,88

Tableau 3.9: Echantillons étudiés pour le protocole PECH : cote NGF de l'échantillon, rapport roche/eau de l'expérience, teneur en eau pondérale de l'échantillon et porosité géochimique du chlorure

Données expérimentales et comportement "exotique" du chlorure

Données de la phase transitoire de la diffusion

Les données expérimentales recueillies pour la qualification de la méthode de *diffusion simple* s'avèrent, *a posteriori*, peu utilisables pour déterminer le coefficient de diffusion du chlorure dans les argilites. En effet, la figure 3.10 représentant les profils des suivis temporels du chlorure pour les échantillons PECH, montre que la phase transitoire de la diffusion est courte et que peu d'échantillons ont été prélevés durant celle-ci. En conséquence, la détermination des coefficients de diffusion nécessite un échantillonnage de la solution beaucoup plus fréquent lors des quatres premières semaines des manipulations.

De plus, les valeurs des coefficients de diffusion évaluées ici, pour les cinq échantillons PECH sont approximatives. Le chapitre suivant détaille l'acquisition des valeurs de coefficients de diffusion pour les échantillons provenant des forages TN1 et TN3.

Données du régime permanent de la diffusion

La majorité des données expérimentales pour les diffusions simples des échantillons PECH a été recueillie pendant le régime permanent de la diffusion. L'augmentation de la concentration en chlorure de la solution (initialement distillée) semble terminée. Dans le cadre d'une diffusion pure, et sans autre processus, le profil des concentrations en chlorure en fonction du temps durant le régime permanent devrait marquer un palier. Or, comme le montre la figure 3.10, durant le régime permanent et pour chacun des échantillons, la concentration en chlorure semble varier.

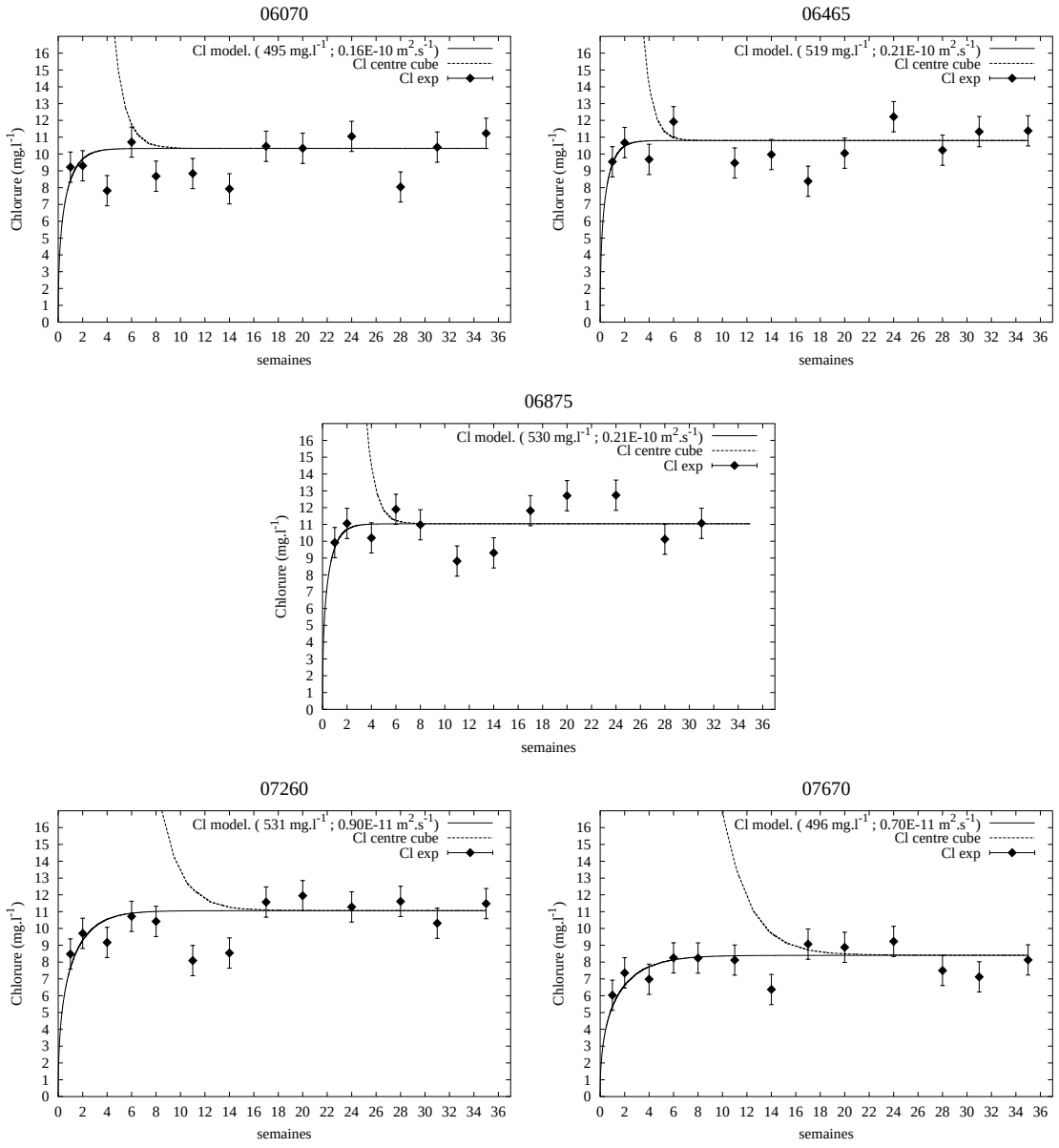


Figure 3.10: Profils des suivis temporels du chlorure pour les échantillons PECH

S'il s'agissait uniquement d'augmentations de la concentration, ceci aurait pu être attribué à une légère altération des minéraux entraînant la libération de chlorure. Mais

les ACP ont montré que la libération des chlorures est essentiellement guidée par la diffusion. De plus, les variations constatées sont aussi des diminutions de la concentration en chlorure.

L'Analyse en Composantes Principales sur les données de *diffusion simple* n'a pas pu expliquer ce phénomène. Aucune relation avec un autre anion ou un cation n'a été remarquée. En effet, le chlorure est reconnu comme étant un élément chimique interagissant peu avec les autres éléments de la solution. Ainsi,

- aux concentrations mesurées en chlorure, il n'est pas connu de minéral contenant du chlore : la solution est largement sous-saturée vis-à-vis des minéraux chlorurés pour expliquer cette baisse du chlorure par une précipitation de ces minéraux.

- la réadsorption du chlorure à la surface des argiles semble peu envisageable ; Nolin (1997) a montré l'absence d'adsorption de la plupart des anions présents dans les eaux naturelles, et en particulier des ions Cl^-, et Fletcher et Sposito (1989) ne mentionnent l'adsorption d'anions à la surface des argiles principalement lorsque les anions forment des complexes avec des cations divalents.

Le pH (qui a cependant peu varié au cours des manipulations), la variation de la force ionique aux interfaces roche/solution, ainsi que la matière organique ont pu jouer un rôle dans ces variations de la concentration en chlorure.

Ce comportement "peu stable" en régime permanent de la diffusion montre aussi que l'utilisation d'une équation de mélange, en connaissant la concentration en fin de manipulation, ne permet pas avec exactitude de déterminer la concentration initiale en chlorure de la solution interstitielle. Ceci confirme que les étapes de modélisation et d'optimisation des paramètres sont indispensables à la détermination de la concentration initiale en chlorure de la solution interstitielle.

Modélisation

Les résultats de modélisation présentés ci-dessous ont été établis avec les paramètres présentés au tableau 3.9. Ils prennent en compte une porosité calculée connaissant la densité moyenne de la roche et la teneur en eau mesurée sur chacun des échantillons.

Echantillon	$[Cl^-]_{init}$ (mg.l^{-1})	D_p (10^{-11}m^2.s^{-1})	données mod./exp.	Critère S
VF4 06070	495	1,6	8/13	1,86
VF4 06465	519	2,1	7/12	1,20
VF4 06875	530	2,1	7/12	1,39
VF4 07260	531	0,9	10/13	1,57
VF4 07670	496	0,7	10/13	0,74

Tableau 3.10: Résultats obtenus par la modélisation des expériences PECH
Ce tableau présente pour chaque échantillon, la concentration en chlorure de la solution interstitielle et le coefficient de diffusion de pore du chlorure obtenus par le PECH, ainsi que le critère S et le nombre de données reproduites par la modélisation par rapport au nombre de données expérimentales disponibles

Conclusion

La porosité

Le protocole PECH propose donc de déterminer la concentration initiale en chlorure de la solution interstitielle ainsi que le coefficient de diffusion de pore du chlorure, dans la roche. Le paramètre "porosité" qui varie pour chaque échantillon est difficile à mesurer sur les matériaux comme ceux du Toarcien et Domérien à Tournemire. Ceci entraîne l'évaluation de la porosité par le biais de la teneur en eau.

Plus facile à déterminer en laboratoire que la porosité (le plus fréquemment, par séchage), la teneur en eau reste un paramètre physique pourtant difficile à évaluer sur le matériau de Tournemire. Il semble en effet, qu'entre le forage, l'extraction de la carotte du milieu naturel, le conditionnement et le traitement de l'échantillon, les pertes en eau soient significatives (Sauzéat *et al.*, 2000). Cependant, les teneurs en eau mesurées par différentes méthodes et notamment par séchage, semblent cohérentes les unes avec les autres (cf. figure 1.11).

D'après les mesures de teneur en eau sur les forages VF2, VF3 et VF4 (de ce dernier proviennent les échantillons utilisés pour l'élaboration du protocole PECH), l'incertitude analytique sur la mesure de la teneur en eau est généralement de l'ordre de 0,1 % et excède rarement 0,3 %.

Cette dernière valeur a été retenue pour l'incertitude sur les mesures des teneurs en eau des échantillons.

Incertitudes sur les paramètres déterminés par PECH

Du fait du faible nombre de prélèvements effectués (insuffisant pour un traitement statistique), et de l'approximation de la valeur de la porosité, utilisant la teneur en eau et la porosité géochimique selon Pearson (cf . paragraphe 2.1.1), il n'a pas été possible de calculer l'incertitude sur les paramètres obtenus.

Cependant, les simulations ont été renouvelées pour les échantillons PECH, en prenant en compte des teneurs en eau variant de $\pm$ 0,3 % (incertitude retenue sur la mesure de la teneur en eau) ; la variation moyenne de la concentration en chlorure est de $\mp$ 10 % pour une variation de la teneur en eau de $\pm$ 0,3 %.

Du fait du manque de données (faible nombre de prélèvements), il n'a pas été possible d'effectuer de traitement statistique pour déterminer l'incertitude sur les valeurs des coefficients de diffusion de pore du chlorure obtenus par le PECH. L'ajustement de la courbe modélisée aux données expérimentales, en faisant varier la teneur en eau, entraîne un changement sur la concentration en chlorure mais ne modifie pas la valeur du coefficient de diffusion puisque l'ajustement est effectué de façon identique (mêmes critères) dans tous les cas. En effet, la teneur en eau et la concentration initiale vont déterminer la concentration finale du sytème, dictée par les mesures expérimentales du régime permanent, identique pour tous les cas de figure car le critère de calage utilisé est toujours le même. Alors que le coefficient de diffusion traduit la dynamique du système pour correspondre à la concentration finale qui, on vient de le voir, est identique pour tous les couples porosité/concentration initiale.

L'incertitude sur la valeur du coefficient de diffusion n'a pas été déterminée, mais cependant, l'ordre de grandeur obtenu sur cette donnée peut être considéré comme correct, compte tenu de l'homogénéité des données.

Chapitre 4

Les isotopes stables : évaluation des méthodes

4.1 Généralités sur les isotopes stables de l'eau et les techniques de mesures

Afin d'obtenir des valeurs de teneurs en isotopes stables de l'eau provenant des roches, plusieurs techniques sont généralement utilisées tout d'abord, pour extraire l'eau de la roche, ensuite pour préparer l'échantillon d'eau obtenu, et enfin, pour analyser au spectromètre de masse cet échantillon.

La préparation de l'échantillon (mise sous forme gazeuse, H_2 ou CO_2) pour l'analyse du deutérium et de l'oxygène-18, et l'utilisation d'un spectromètre de masse sont actuellement des techniques bien éprouvées (Coleman *et al.* (1982) pour le deutérium, et Epstein et Mayeda (1953) pour l'oxygène-18), car elles sont utilisées couramment pour l'analyse des eaux trouvées en quantités suffisantes (eaux des précipitations ou provenant d'un puits).

L'extraction de l'eau des roches, quant à elle, pose de nombreux problèmes de validité — justesse et précision — des données obtenues, en particulier quand il s'agit de roches à très faibles teneurs en eau.

Devant ces difficultés, les techniques d'extraction d'eau des roches à très faibles teneurs en eau, se sont multipliées et sont testées dans les laboratoires mais, aucune d'entre elles n'est actuellement dépourvue de défaut. Les récents travaux de Sacchi *et al.* (2000) présentent une revue de ces techniques, en précisant les faiblesses de chacune d'entre elles pour l'extraction d'une eau provenant de roche à faible teneur en eau.

De façon à évaluer la méthode existant actuellement qui génère le minimum de biais sur l'eau obtenue, des travaux d'intercomparaison de méthodes ont été menés dans le cadre du GdR FORPRO (groupement de recherche ANDRA — CNRS "formations profondes") pour lesquels l'IPSN et le consortium Mont Terri ont accepté de fournir des échantillons de carottes.

Dans la présente étude, la technique utilisée pour l'extraction de l'eau des roches est la distillation sous vide à température constante. Néanmoins, afin de comparer les résultats obtenus dans la présente étude et les travaux antérieurs, l'évaluation de cette technique a été complétée. Après un rappel de la formulation isotopique et des techniques existantes, ce chapitre est donc consacré à l'évaluation de la technique de distillation sous vide, notamment en rappelant les nombreux travaux effectués par Moreau-Le Golvan (1997), et en testant la méthode par comparaison avec une équilibration isotopique de la solution interstitielle avec une eau pauvre en deutérium.

4.1.1 Rappel sur la formulation isotopique

Les teneurs isotopiques sont exprimées en δ (‰). Elles sont données par :

$$\delta\,(‰) = \left(\frac{\left(\frac{\text{isotope rare}}{\text{isotope abondant}}\right)_{Echantillon}}{\left(\frac{\text{isotope rare}}{\text{isotope abondant}}\right)_{Standard}} - 1 \right) . 1000$$

Les standards pour le deutérium et l'oxygène-18 dans les eaux correspondent aux teneurs isotopiques d'une eau de mer distillée (voir par exemple, Clark et Fritz (1997)). Ils sont préparés par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique — Vienne). Ces références sont identifiées sous le sigle V-SMOW pour Vienna Standard Mean Ocean Water.

Pour le deutérium : $\delta\,^2H\ (‰) = \left(\frac{\left(\frac{^2H}{H}\right)_{Echantillon}}{\left(\frac{^2H}{H}\right)_{V-SMOW}} - 1 \right) . 1000$

Pour l'oxygène-18 : $\delta\,^{18}O\,(‰) = \left(\frac{\left(\frac{^{18}O}{O}\right)_{Echantillon}}{\left(\frac{^{18}O}{O}\right)_{V-SMOW}} - 1 \right) . 1000$

Avec $\left(\frac{^{18}O}{O}\right)_{V-SMOW} = (2005,2 \pm 0,45) . 10^{-6}$ (Baertschi, 1976),

et $\left(\frac{^2H}{H}\right)_{V-SMOW} = (155,76 \pm 0,05) . 10^{-6}$ (Hagemann *et al.*, 1970).

4.1.2 Quelques techniques d'acquisition de données en isotopes stables de la solution interstitielle

Les techniques classiques utilisées telles que le pressage ou la centrifugation ne permettent pas sur les matériaux à faible teneur en eau de recueillir l'eau interstitielle. Trois voies ont été suivies pour mettre en place des techniques alternatives à ces méthodes : les recherches sont orientées vers la déshydratation sous vide des roches, la lixiviation et l'échange isotopique avec une solution de teneur isotopique connue.

Les travaux engagés lors de l'intercomparaison de méthodes menée par le GdR FORPRO ont permis de regrouper les résultats obtenus par différentes méthodes sur des échantillons provenant de mêmes carottes.

Les différents résultats (France-Lanord et Guilmette, 2000 ; Michelot *et al.*, 2000) sont reportés sur la figure 4.1.

Pour les quatre échantillons, toutes les techniques utilisées montrent une bonne cohérence des teneurs en deutérium obtenues. Pour l'oxygène-18, la variabilité des mesures obtenues par certaines techniques ne permettent pas actuellement d'utiliser celles-ci de façon routinière. Le graphique 4.1 permet cependant de voir que pour de nombreuses techniques les données obtenues se situent à gauche de la Droite Mondiale des eaux Météoriques (DMM).

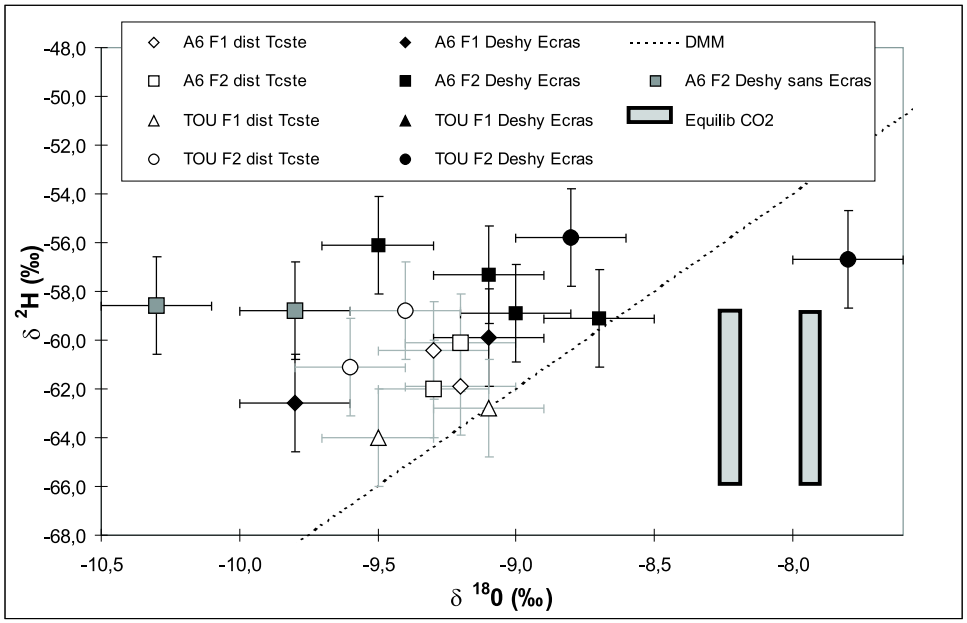


Figure 4.1: Intercomparaison des méthodes d'extraction de l'eau interstitielle : déshydratation avec ou sans écrasement, distillation et équilibration avec du CO_2

Actuellement, il n'existe pas d'explication reconnue à cette position des eaux par rapport à la DMM. De nombreux travaux sont engagés pour développer des techniques qui corrigeraient une éventuelle erreur expérimentale conduisant à cette position des eaux à gauche de la DMM. Pourtant, et malgré l'absence actuelle d'explication tangible, les sites où l'eau est placée à gauche de la DMM sur un diagramme ^{2}H vs ^{18}O (cf. chapitre 7) ne sont pas des cas isolés. En effet, cette position particulière est retrouvée notamment pour des eaux collectées à grande profondeur et dans des granites (Louvat *et al.*, 1999) ; malgré les difficultés à limiter les erreurs analytiques en oxygène-18, il semble que les données situées à gauche de la DMM n'occupent pas cette place uniquement à cause d'un artefact analytique mais qu'un processus naturel non identifié soit à l'origine de leur signature isotopique particulière, au moins dans certains cas.

Les techniques en développement actuellement montrent une dispersion des valeurs obtenues en oxygène-18. Les données obtenues par distillation sous vide à température constante sont quant à elles plus homogènes.

4.2 Evaluation de la distillation sous vide comme méthode d'extraction de l'eau porale

Comme cela a été évoqué en introduction, la méthode employée dans la présente étude pour l'extraction de l'eau interstitielle des roches à faible teneur en eau, en vue des analyses en deutérium et en oxygène-18, a été effectuée par distillation sous vide à température constante. Cette technique a été mise en œuvre au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de l'Université Paris-Sud.

4.2.1 Principe de la méthode

La technique de distillation sous vide consiste à évaporer l'eau de l'échantillon sous vide statique et récupérer la vapeur condensée dans un piège cryogénique.

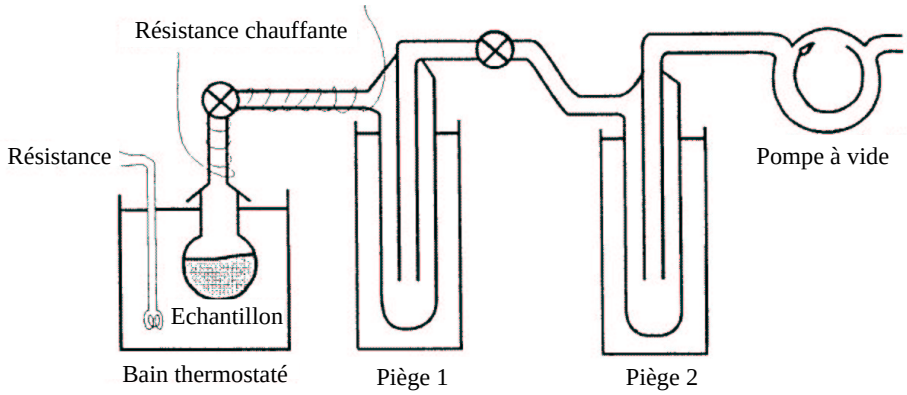


Figure 4.2: Ligne de distillation sous vide

L'échantillon broyé est placé dans l'ampoule de distillation. Le vide est fait dans la ligne de distillation ; puis pendant 14 heures au minimum, l'ampoule baigne dans un bain thermostaté à 50°C. L'eau interstitielle du matériau s'évapore, et est alors récupérée par condensation dans le piège cryogénique 1. Le second piège est présent sur la ligne afin de préserver la pompe à vide, en cas d'éventuel problème.

Les principes mis en œuvre ici reposent sur la fixation de l'eau (gel), son mouvement (sous forme vapeur), et sa refixation (condensation/gel). Ces opérations de changement de phase s'effectuant sous vide, cette manipulation est délicate vis-à-vis de la contamination de l'échantillon avec l'atmosphère.

4.2.2 Limites de la technique pour les matériaux à faible teneur en eau

Moreau-Le Golvan (1997) a mis en évidence trois "défauts" de cette technique d'extraction des eaux pour les matériaux à très faible teneur en eau.

Temps de contact échantillon-atmosphère

Le contact échantillon-atmosphère, favorisé par le broyage, engendre une légère évaporation de l'eau de l'échantillon créant ainsi un fractionnement (enrichissement) des teneurs isotopiques de l'eau interstitielle (Moreau-Le Golvan, 1997). L'enrichissement isotopique de l'eau peut ne pas être mesurable sur un matériau ayant une forte teneur en eau, mais il sera d'autant plus mesuré que le matériau contiendra une faible quantité d'eau.

Pour minimiser ce biais, il faut limiter le temps de contact entre l'échantillon et l'atmosphère lors du broyage et de la disposition de l'échantillon sur la ligne de distillation.

Effet "taille des grains"

Selon la taille des grains pour un échantillon, la teneur en oxygène-18 peut varier d'environ 2,5 ‰ ce qui est largement plus que l'erreur analytique (0,2 ‰) ; plus la granulométrie devient fine, plus l'eau extraite est riche en oxygène-18 (Moreau-Le Golvan *et al.*, 1997). Ce phénomène bien qu'identifié n'est pas clairement compris. Le fait que cet enrichissement ne se retrouve pas pour les données en deutérium indique qu'il ne s'agit pas d'une évaporation. De plus, quelques broyages d'échantillons effectués sous atmosphère d'azote ont permis d'écarter l'hypothèse d'échange d'oxygène entre l'air et l'eau (Moreau-Le Golvan, 1997). Ces résultats permettent d'écarter le broyage de l'échantillon, comme étant le biais à l'enrichissement en oxygène noté. En conséquence, l'hypothèse la plus problable est l'accès par distillation, à différents types d'eaux selon la porosité (Moreau-Le Golvan, 1997).

En effet, deux grandes catégories d'eaux peuvent être distinguées : l'eau liée et l'eau libre. L'eau liée correspond à l'eau attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaire (dues au caractère dipolaire de l'eau). Ces forces (très élevées à proximité du grain) décroissent rapidement avec la distance de la molécule d'eau au grain. Au delà de cette couche, les molécules d'eau ne supportent plus d'attraction ; l'eau est appelée eau libre.

Ainsi, plus la roche serait finement broyée plus l'on pourrait accéder au stock d'eau liée par distillation. Ceci impliquerait que cette eau liée soit plus riche en oxygène-18 que l'eau libre. Le phénomène d'enrichissement en isotope lourd n'ayant pas été observé pour le deutérium, on peut alors suggérer que les teneurs en deutérium de l'eau liée et de l'eau libre sont identiques.

Si effectivement, le broyage de la roche selon différentes granulométries permet d'accéder à différents types d'eau, il semble impossible de définir une granulométrie pour laquelle l'eau extraite est représentative de l'eau susceptible de diffuser. Et ce d'autant plus, que d'après les surfaces spécifiques calculées, la majorité de l'eau présente dans les argilites de Tournemire semble être de l'eau adsorbée (Moreau-Le Golvan, 1997).

Dans l'impossibilité de choisir une granulométrie de référence, le matériau broyé utilisé pour la distillation est composé de toutes les granulométries confondues. De plus, ne pas procéder à la séparation selon les tailles granulométriques permet de limiter le temps de contact avec l'atmosphère.

Distillation incomplète

Des travaux par analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse ont été effectués à l'Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (Dresde). Cette technique consiste à chauffer graduellement l'échantillon (de 0°C à 800°C) et à en analyser les gaz de sortie.

La caractérisation de deux échantillons (VF4-EHT 04550 et VF4-EHT 05024) par cette technique, a permis de déterminer deux plages de température de départ d'eau. En effet, les données recueillies sur la masse 18 montrent une première perte en eau entre 0 et 350°C, et une seconde perte importante entre 350 et 700°C (Jaenicke-Rössler, 1999). Ces deux pertes sont attribuées à la perte en eau libre et en en eau liée ; on ne peut cependant pas être catégorique puisque la perte de l'eau de structure, type hydroxyle,

apparaît dès 250 °C.

Ces travaux montrent que le départ d'eau s'étend sur une large gamme de températures. En ce sens, la distillation sous vide à température constante n'apparaît pas comme étant idéale pour extraire la totalité de l'eau contenue dans les échantillons. Dans les faits, les temps de distillation (plus de 14 heures) permettent d'extraire quasiment toute l'eau, comparativement à un étuvage à 105°C. La qualité de la distillation est contrôlée par le calcul de son rendement.

Le rendement de la distillation exprime le pourcentage d'eau recueillie par la distillation (dans le piège cryogénique) par rapport à la quantité d'eau perdue lors de la distillation (mesurée par la différence de poids de l'échantillon, avant et après la distillation). Il est donné par :

$$R(\%) = \frac{\text{poids de l'eau recueillie par distillation}}{\text{poids d'eau total perdu par étuvage à 105°C}} \,.\, 100 \quad \text{(Jusserand, 1980)}$$

L'effet d'une distillation incomplète se traduit par un appauvrissement en deutérium et en oxygène-18 : en effet, les isotopes lourds sont moins vite distillés que les légers.

L'influence de la distillation incomplète de l'argilite de Tournemire reste cependant faible et peut être négligée lorsque le rendement de distillation est supérieur à 90 % (Moreau-Le Golvan, 1997).

4.2.3 Intercomparaison de la méthode selon le manipulateur

Une expérience d'intercomparaison des manipulateurs sur la méthode de distillation sous vide a été effectuée sur les matériaux issus du Toarcien supérieur de Tournemire et de l'Opalinus clay du site de Mont Terri (Suisse). Ces matériaux étaient destinés à des travaux d'intercomparaison de méthodes pour l'extraction et l'analyse des isotopes stables de l'eau.

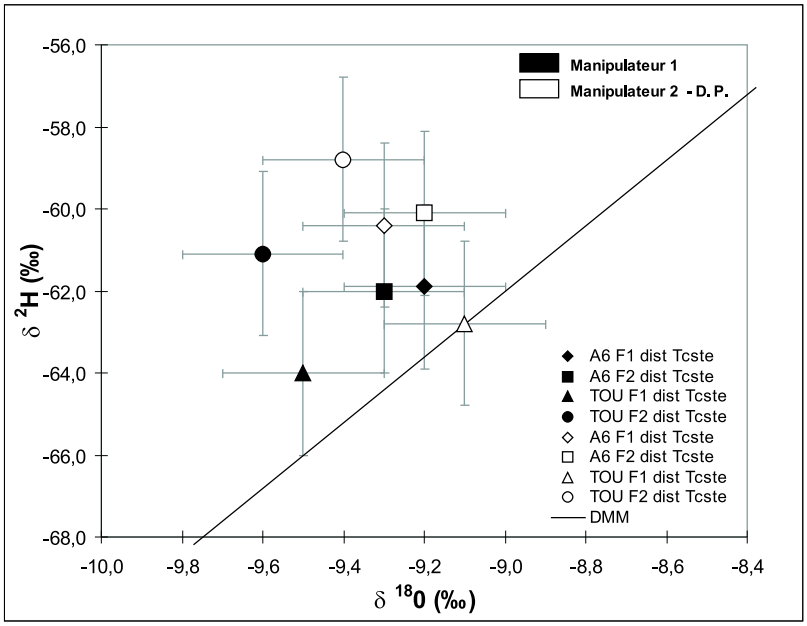


Figure 4.3: Comparaison des résultats sur les isotopes stables de l'eau interstitielle obtenue par distillation sous vide, selon les manipulateurs, sur le matériau FORPRO

Cette comparaison comprend donc, outre les incertitudes de type analytique (spectromètre de masse), les incertitudes des manipulations. Sur la figure 4.3 sont reportées pour les quatre échantillons étudiés, les valeurs obtenues par les manipulateurs. Dans cette expérience, le matériau broyé est identique pour les deux manipulateurs. Les distillations ont été effectuées simultanément. Les préparations des échantillons et les passages au spectromètre de masse n'ont pas été effectués en simultané. Les différences notoires sont les lignes de distillation, les actions des manipulateurs sur les lignes de distillation (comme par exemple un vide plus ou moins poussé selon le manipulateur) mais le protocole est identique pour les deux manipulateurs.

L'expérience montre que les résultats obtenus par les deux manipulateurs rentrent dans les incertitudes analytiques des données. Ceci montre, pour les échantillons considérés, que la méthode est assez peu variable d'un manipulateur à l'autre et que l'écart issu de la distillation sous vide est au plus égal à deux fois (pour l'oxygène-18 de l'échantillon TOU F1) l'erreur analytique du spectromètre de masse. Les données obtenues par différents manipulateurs peuvent donc être utilisées simultanément.

Echantillon	A6 F1 IOD1		A6 F2 IOD1		TOU F1 IOD1		TOU F2 IOD1	
Analyse (‰)	$\delta^{18}O$	$\delta^{2}H$	$\delta^{18}O$	$\delta^{2}H$	$\delta^{18}O$	$\delta^{2}H$	$\delta^{18}O$	$\delta^{2}H$
Manipulateur 1	-9,2	-61,9	-9,3	-62,0	-9,5	-64,0	-9,6	-61,1
Manipulateur 2	-9,3	-60,4	-9,2	-60,1	-9,1	-62,8	-9,4	-58,8

Tableau 4.1: Résultats analytiques en isotopes stables de l'eau interstitielle des travaux d'intercomparaison selon les manipulateurs, menés par distillation sous vide

Outre l'intercomparaison des manipulateurs, les résultats de cette expérience montrent que la composition isotopique de l'eau interstitielle des échantillons analysés du Mont Terri est tout à fait homogène ; en effet, la variation des teneurs isotopiques de l'eau interstitielle est comprise dans l'incertitude analytique. En revanche, les variations constatées pour les deux échantillons provenant de Tournemire pourraient être significatives, suggérant ainsi une (faible) variabilité de la composition isotopique de l'eau interstitielle à l'échelle métrique (Michelot *et al.*, 2000).

4.3 Comparaison de la distillation sous vide avec des expériences d'équilibration

4.3.1 Les expériences d'équilibration

Principe

Comme pour les expériences de diffusion simple décrites dans le chapitre 3, il s'agit de laisser s'équilibrer par diffusion l'eau de la solution interstitielle et une eau ajoutée pauvre en deutérium. Dans l'expérience suivante, l'eau appauvrie utilisée est un standard utilisé en laboratoire dont la valeur est déterminée à δ^2H = -425,4 ‰ vs V-SMOW.

L'échantillon d'argilite de forme parallélépipédique, est placé dans un solide sac plastique équipé d'un septum permettant les prélèvements de l'eau. Le sac plastique a été préféré au classique bécher car il permet, en s'adaptant à la forme de l'échantillon, de diminuer la quantité d'eau ajoutée, et donc d'obtenir un rapport roche/eau élevé. Ceci permet de diminuer l'incertitude sur la teneur initiale en deutérium de l'eau interstitielle.

Les manipulations effectuées

Les expériences ont été menées sur une carotte provenant du forage IM ; il s'agit d'un forage horizontal effectué à proximité des forages ID. Cette carotte a été divisée en deux morceaux appelés DPL1 IM et DPL2 IM.

Afin de bien contraindre cette expérience, l'analyse isotopique de l'eau interstitielle contenue dans chaque échantillon a été effectuée (l'eau ayant été obtenue par distillation sous vide sans mélange préalable avec l'eau appauvrie).

Les deux échantillons provenant des morceaux DPL1 IM et DPL2 IM ont alors été découpés et insérés dans un sac plastique avec l'eau pauvre en deutérium.

L'échantillon DPL1 IM est donc constitué d'un "pavé" d'environ 1,5 cm d'épaisseur ($1{,}5 \times 12{,}5 \times 5$ cm^3) et le rapport roche/eau obtenu est de 5455 g.l^{-1}. Pour l'échantillon DPL2 IM, le rapport roche/eau obtenu est de 6001 g.l^{-1}.

La seconde étape a consisté à suivre dans le temps l'évolution de la teneur en deutérium de l'eau ajoutée.

En fin d'expérience, l'analyse de l'eau contenue dans la roche après extraction par distillation sous vide a également été effectuée.

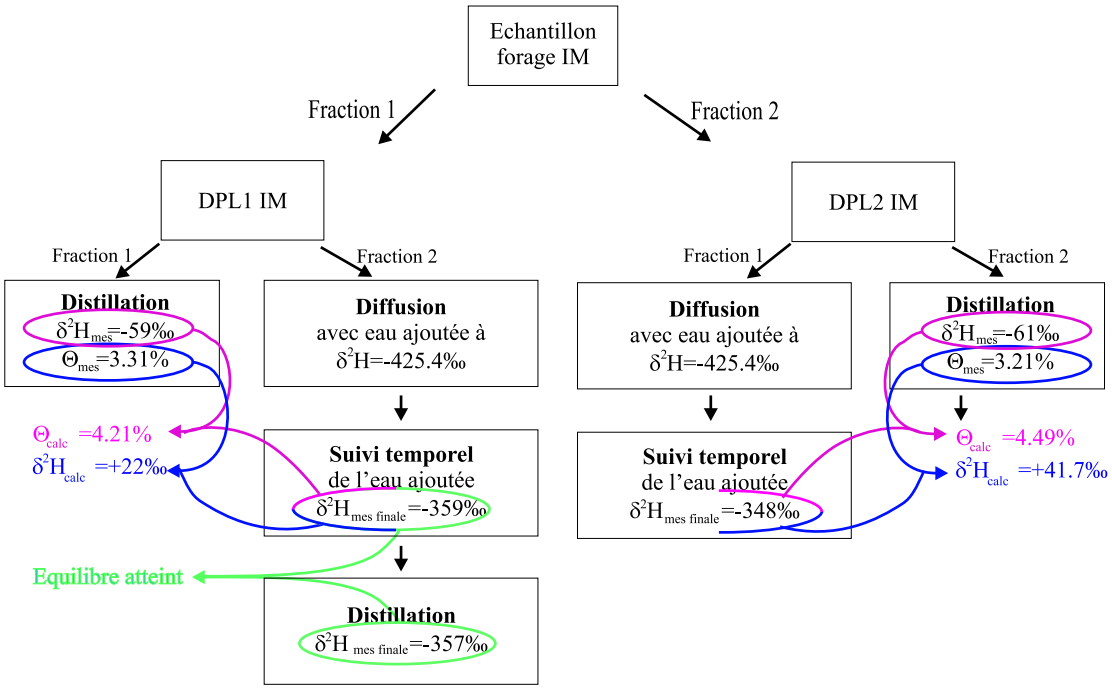


Figure 4.4: Manipulations mises en œuvre pour la comparaison des distillations sous vide et des expériences d'équilibration, et résultats associés

Analyse préalable de l'eau porale des échantillons, extraite par distillation sous vide

L'extraction par distillation et la mesure du deutérium ont été effectuées classiquement. Les résultats obtenus sur l'eau interstitielle des échantillons sont respectivement pour DPL1 IM et DPL2 IM de -59 et -61 ‰. De plus, la teneur en eau à 105 °C a été mesurée sur DPL1 IM et DPL2 IM à 3,31 et 3,21 %.

Suivi temporel de la solution d'eau ajoutée

Après avoir ajouté l'eau à faible teneur en deutérium (-425,4 ‰), la teneur en deutérium de cette eau a été suivie. De façon identique aux expériences effectuées pour la détermination de la concentration en chlorure (cf. chapitre 3), le mélange entre l'eau interstitielle de l'échantillon et l'eau marquée s'effectue par diffusion.

Temps (jours)	$\delta^2 H$ (‰)
0	-425
65	-368
121	-365
197	-359

Tableau 4.2: Mesures du deutérium au cours du temps de la solution ajoutée, pour l'échantillon DPL1 IM

Temps (jours)	$\delta^2 H$ (‰)
0	-425
9	-360
27	-358
83	-348

Tableau 4.3: Mesures du deutérium au cours du temps de la solution ajoutée, pour l'échantillon DPL2 IM

Analyse par distillation sous vide de l'eau porale présente dans les échantillons en fin d'expérience d'équilibration

A l'issue des expériences d'équilibration, l'eau présente dans l'échantillon DPL1 IM (une fois extraite par distillation sous vide) a été analysée. Le résultat obtenu est de -357 ‰.

En comparant cette donnée à la dernière mesure du suivi temporel, il semble que pour l'échantillon DPL1 IM :

- la mise à l'équilibre entre les deux solutions est quasiment atteinte,
- que la distillation sous vide fournit une valeur très proche de celle obtenue par l'expérience d'équilibration.

4.3.2 Evaluation de la porosité mise en jeu

L'équation de mélange entre l'eau interstitielle de l'échantillon et l'eau ajoutée, lorsque l'équilibre est atteint, s'écrit :

$$C_{\text{eau porale}} \times V_{\text{eau porale}} + C_{\text{eau ajoutée}} \times V_{\text{eau ajoutée}} = C_{\text{finale}} \times (V_{\text{eau porale}} + V_{\text{eau ajoutée}})$$

L'équilibre étant quasiment atteint lors du dernier prélèvement pour l'échantillon DPL1 IM, l'équation ci-dessus permet alors de déterminer le volume poral mis en jeu dans cette manipulation, et donc une teneur en eau de l'échantillon, en supposant que le rapport isotopique de l'eau interstitielle est bien de -59 ‰ (valeur déterminée par distillation sous vide), en posant la concentration initiale de l'eau ajoutée à -425,4 ‰ et la concentration finale à -357 ‰. Ainsi, $\Theta = 4{,}21$ %.

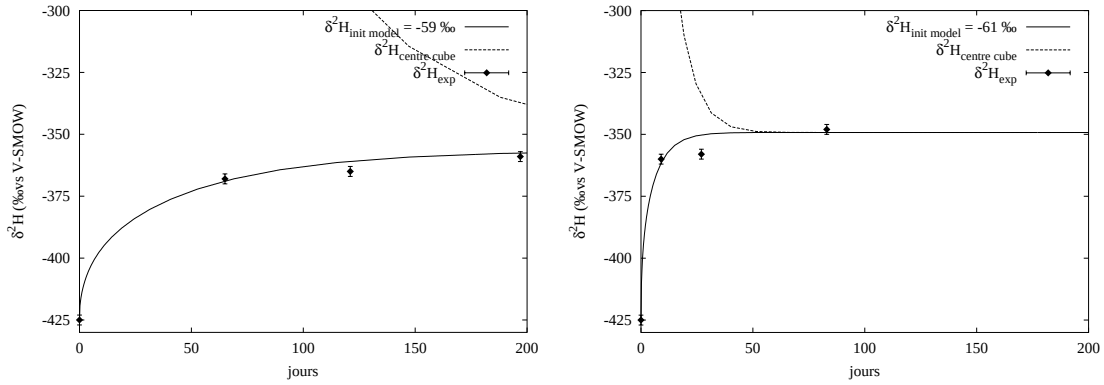
Inversement, en supposant connue et vraie la teneur en eau mesurée par étuvage à 105°C (3,31 %), une concentration initiale de l'eau interstitielle peut être calculée. Dans ce cas, $C_{\text{eau porale}} = +22$ ‰. Sachant que la distillation sous vide est une méthode relativement fiable quant aux résultats obtenus en deutérium, il est clair que cette teneur en deutérium de +22 ‰ n'est pas vraisemblable et donc que la teneur en eau mesurée à

105°C (3,31 %) ne représente probablement pas la totalité de l'eau interstitielle impliquée dans ces expériences d'équilibration par diffusion.

En appliquant le même raisonnement à l'échantillon DPL2 IM, compte-tenu de la teneur en eau mesurée, la teneur initiale en deutérium calculée serait de +41,7 ‰. Par contre, en se basant sur la dernière mesure du suivi temporel, la teneur en eau calculée serait de 4,49 %. Ces deux derniers résultats tout à fait concordants avec ceux de l'échantillon DPL1 IM, sont à prendre avec précaution car l'expérience n'a pas été menée à son terme ; il n'a donc pas été possible de déterminer si l'équilibre était atteint.

4.3.3 Détermination du coefficient de diffusion de pore du deutérium

Le suivi temporel en deutérium de la solution ajoutée permet de déterminer le coefficient de diffusion de pore du deutérium dans les argilites de Tournemire. Pour les expériences d'équilibration sur les échantillons DPL1 IM et DPL2 IM, la modélisation de la diffusion du deutérium est ajustée sur valeurs expérimentales (cf. tableaux 4.2 et 4.3) en calant le coefficient de diffusion de pore du deutérium.



(a) Echantillon DPL1 IM

(b) Echantillon DPL2 IM

Figure 4.5: Modélisation de la diffusion du deutérium dans la solution liquide

Echantillon	$\delta^2 H_{\text{eau porale}}$ (‰)	Θ (%)	D_p ($m^2.s^{-1}$)	D_e ($m^2.s^{-1}$)	Critère S	données
DPL1 IM	-59	4,21	$0{,}7.10^{-11}$	$6{,}8.10^{-13}$	1,60	3/4
DPL2 IM	-61	4,49	$5{,}0.10^{-11}$	$5{,}6.10^{-12}$	5,34	3/4

Tableau 4.4: Résultats de la modélisation de la diffusion du deutérium dans la solution ajoutée

Ces expériences d'équilibration ont permis d'obtenir deux coefficients de diffusion pour le deutérium qui diffèrent d'un ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion de pore pour l'échantillon DPL1 IM a été obtenu avec peu de données sur le début de l'expérience. Ceci contraint d'autant moins la détermination du coefficient de diffusion qui se fait sur la phase transitoire de la diffusion c'est-à-dire en début d'expérience.

Le coefficient de diffusion de pore du deutérium obtenu pour l'échantillon DPL2 IM ($D_p = 5{,}0.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$) semble donc plus "réaliste" ; il se trouve d'ailleurs dans l'ordre de grandeur des coefficients du tritium obtenu par le DAMRI (cf. paragraphe 5.2.1).

4.3.4 De la composition isotopique de l'eau liée

D'une part, la résolution de l'équation de mélange pour une teneur en eau $\Theta = 4,21\%$ et une teneur en deutérium initiale de -59 ‰ (obtenue par distillation sous vide avec une teneur en eau mesurée de $\Theta = 3,31\%$ sur l'échantillon DPL1 IM) permet d'obtenir la valeur finale du deutérium à l'équilibre de -357 ‰. D'autre part, la teneur en deutérium de l'eau ajoutée, mesurée quasiment à l'équilibre est de -359 ‰.

Ceci permet de dire que :

- soit, il n'existe pas de fractionnement important en deutérium entre l'eau liée et l'eau libre,
- soit, la proportion d'eau libre est très faible par rapport à la proportion d'eau liée, du fait de la faible teneur en eau du matériau.

Ce résultat bien que ponctuel (une seule expérience menée à terme) est insolite dans le sens où les différents auteurs intéressés par les méthodes d'extraction évoquent pour les uns, un enrichissement en deutérium allant jusqu'à +20 ‰ pour l'eau liée par rapport à l'eau libre (Lawrence et Taviani, 1988), ou pour les autres, un appauvrissement allant jusqu'à -20 ‰ (Sheppard et Gilg, 1996 ; Araguás-Araguás *et al.*, 1995).

Ces résultats obtenus en deutérium ne présume rien en ce qui concerne l'oxygène-18. Malheureusement, ce type d'expérience n'est pas actuellement réalisable étant donné que le volume d'eau nécessaire pour effectuer l'analyse en oxygène-18 est important. Ce volume est suffisamment important pour que chaque prélèvement fasse varier de façon significative le rapport roche/eau, ce qui perturbe la diffusion et rend délicate la détermination du coefficient de diffusion.

4.4 Conclusion sur l'utilisation de la distillation sous vide

Les travaux menés sur la technique de distillation sous vide ont permis d'en préciser la validité par rapport aux problèmes — soulevés par les travaux de Moreau-Le Golvan (1997) — rencontrés lors de son utilisation pour les matériaux à faible teneur en eau.

En effet, la comparaison des résultats obtenus par deux manipulateurs différents suggère que les données déjà obtenues lors des travaux antérieurs grâce à cette technique peuvent être mêlées aux données obtenues dans la présente étude.

Malgré les problèmes connus (Moreau-Le Golvan, 1997) concernant les données en oxygène-18 obtenues par distillation sous vide, l'utilisation de différentes techniques existant actuellement a montré que la distillation sous vide génère une faible variabilité des données obtenues en oxygène-18 (cf. paragraphe 4.1.2).

Concernant le deutérium, la comparaison avec des expériences d'équilibration a permis de confirmer la justesse de la technique pour l'obtention de ce type de données.

L'expérience de mise à l'équilibre, outre son utilisation pour la validation de la technique de distillation sous vide, semble être un moyen intéressant pour permettre de déterminer le volume d'eau porale (et donc estimer la teneur en eau) mise en jeu pour le deutérium lors de l'équilibration. Cette expérience sur l'échantillon DPL1 IM a de plus, permis une nouvelle fois de mettre en évidence la difficulté d'obtenir une teneur en eau fiable, sur le matériau de Tournemire.

En conclusion, comme pour les expériences de diffusion simple mises en œuvre pour

le chlorure, cette équilibration a permis de déterminer des coefficients de diffusion de pore dans les argilites de Tournemire.

Chapitre 5

Les coefficients de diffusion

5.1 Les coefficients de diffusion : paramètres essentiels aux modélisations des transferts de fluides

5.1.1 Rappel : les différents coefficients de diffusion

La description du code calcul utilisé dans la présente étude (cf. paragraphe 2.1.2) a déjà permis d'évoquer le paramètre qui régit les transferts diffusifs ; le coefficient de diffusion. A chaque élément chimique considéré, plusieurs types de coefficient de diffusion sont associés. La relation (2.1) rappelée ci-dessous, donne les différents coefficients de diffusion et leur lien avec les paramètres que sont la tortuosité et le coefficient de retard.

$$D_p = R\,D_a = \frac{D_e}{\omega_d} = \frac{D_0}{\tau^2}$$

Le coefficient de diffusion de l'équation de transport résolue par METIS est le coefficient de diffusion de pore D_p.

5.1.2 Importance de la connaissance du coefficient de diffusion pour la modélisation des transferts à Tournemire

Le coefficient de diffusion de pore est le paramètre qui caractérise la cinétique du processus de diffusion. Dans le cas des transferts de fluides à Tournemire, le processus majeur mis en jeu est la diffusion, du moins dans la matrice. Le scénario envisagé pour le fonctionnement hydrogéologique du système de Tournemire (cf. paragraphe 2.2.4) propose que la diffusion débute au plus tôt, à l'Eocène et dure jusqu'à nos jours ce qui correspond à une période de 53 Ma. En considérant cette longue période, il devient fondamental de préciser les valeurs des coefficients de diffusion dans le matériau de Tournemire pour les traceurs dont on souhaite établir l'évolution des concentrations au cours du temps.

La détermination d'un coefficient D_p pour les traceurs utilisés dans la présente étude (le deutérium et le chlorure), est rendue délicate par la nature du matériau à Tournemire. Aussi, plusieurs méthodes permettant de déterminer les coefficients de diffusion de ces traceurs, sont comparées ; ainsi, pour le chlorure, le coefficient de diffusion est approché par similitude avec celui du iodure dans une bentonite et dans des échantillons provenant de Tournemire, ainsi que par les données obtenues grâce au protocole PECH (cf. paragraphe 3.3.3). Pour le deutérium, les coefficients de diffusion sont approchés par les

données obtenues sur les expériences d'équilibration (cf. paragraphe 4.2) et par les essais de diffusion d'eau tritiée sur des échantillons de carottes provenant de Tournemire.

La détermination des coefficients de diffusion par ces différentes méthodes ne doit pas faire oublier qu'il s'agit de détermination à partir d'expériences en laboratoire et que le coefficient de diffusion réel des traceurs *in situ* peut différer de façon non négligeable, par effet d'échelle.

Pour permettre de comparer les coefficients de diffusion entre eux, selon les différents dispositifs expérimentaux grâce à la relation répétée au paragraphe précédent, les valeurs D_0 des coefficient de diffusion dans l'eau libre, ont été calculées.

5.1.3 Calcul des coefficients de diffusion des traceurs considérés dans l'eau libre

Le deutérium est majoritairement engagé dans la molécule d'eau ; la molécule est notée HDO au lieu de H_2O. Le calcul, par la relation de Stokes-Einstein (équation (2.2)), du D_0 pour le deutérium s'effectue en utilisant le rayon atomique de la molécule d'eau.

Température	15 °C	20 °C	25 °C
μ (cp)	1,139	1,002	0,8903
r_{H_2O} = 2,16 Å	$8{,}57 \,.\, 10^{-10}$	$9{,}90 \,.\, 10^{-10}$	$1{,}13 \,.\, 10^{-9}$
r_{Cl} = 1,80 Å	$1{,}03 \,.\, 10^{-9}$	$1{,}19 \,.\, 10^{-9}$	$1{,}36 \,.\, 10^{-9}$

Tableau 5.1: Coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure dans l'eau libre ($m^2.s^{-1}$) calculés à l'aide de la relation de Stokes-Einstein

Le coefficient de diffusion D_0 de la molécule HDO devrait être légèrement inférieur à celui de H_2O, du fait de la différence de la longueur de la liaison H-O et D-O.

Les valeurs obtenues par différentes méthodes sur les traceurs HDO, HTO et $H_2\,^{18}O$ montrent que le coefficient de diffusion de l'eau dans l'eau vaut entre 2 et $2{,}7.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ à 25°C (Trappeniers *et al.*, 1965).

Ainsi, Wang *et al.* (1953) donnent à 25°C,

- $D_0\, HDO = 2{,}34.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$,
- $D_0\, HTO = 2{,}44.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$ et
- $D_0\, H_2\,^{18}O = 2{,}66.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$.

De plus, Wang (1965) donne pour $D_0\, H_2\,^{18}O$ respectivement à 10°C, 15°C et 25°C, $1{,}68.10^{-9}$, $1{,}97.10^{-9}$ et $2{,}57.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$.

5.2 Evaluation des coefficients de diffusion de pore du deutérium dans les argilites de Tournemire

5.2.1 Expériences de diffusion du tritium effectuées au DAMRI

Le DAMRI (Département des Applications et de la Métrologie des Rayonnements Ionisants du CEA) a effectué des essais de diffusion/perméation dans des échantillons de

carottes provenant de la galerie Est du site de Tournemire. Les échantillons ont été insérés dans une cellule entre une chambre amont contenant une eau synthétique (marquée au tritium), et une chambre aval permettant l'analyse de l'eau à la sortie de l'échantillon. Pour chaque échantillon, les coefficients de diffusion effectifs (de la première loi de Fick — cf. page 53) ont pu être obtenus grâce à la connaissance de la teneur en tritium de l'eau et des flux volumiques traversant la section aval de l'échantillon au cours du temps (Pocachard *et al.*, 1998).

Echantillon	$D_e\,HTO$ ($m^2.s^{-1}$)
GE 2520-A2	$1,16.10^{-11}$
GE 2520-A4	$1,17.10^{-11}$
GE 2520-B3	$1,16.10^{-11}$
GE 2520-B4	$1,14.10^{-11}$

Tableau 5.2: Coefficients de diffusion du tritium ($m^2.s^{-1}$) sur les échantillons provenant de la galerie Est (Pocachard *et al.*, 1998)

En prenant la porosité totale moyenne du matériau de Tournemire au niveau du tunnel, égale à 7 %, et en considérant que le tritium a entièrement accès à la porosité totale le coefficient de diffusion de pore du tritium est donc $D_p = 1,65.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$.

D'autres expériences de mesure de coefficients de diffusion de l'eau tritiée dans les argilites ont été effectuées préalablement par Beaudoing *et al.* (1996) au DAMRI. Les travaux expérimentaux ont permis d'obtenir le D_e qui, corrigé de la porosité, permet de calculer les D_p (cf. annexe A). Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Cote NGF (m)	Echantillon	$D_p\,HTO$ ($m^2.s^{-1}$)
561,4	ID000/03967	$7,76.10^{-11}$
545,1	ID000/02340	$7,81.10^{-11}$
495,9	ID180/02000	$6,04.10^{-11}$
475,8	ID180/04007	$6,07.10^{-11}$
456,0	ID180/05990	$5,99.10^{-11}$
436,1	ID180/07983	$4,48.10^{-11}$
416,0	ID180/09990	$4,58.10^{-11}$
396,1	ID180/11980	$5,23.10^{-11}$
355,9	ID180/16000	$6,02.10^{-11}$

Tableau 5.3: Coefficients de diffusion de pore du tritium (Beaudoing *et al.*, 1996)

Les deux séries d'expériences effectuées au DAMRI montrent des valeurs, pour les coefficients de diffusion effectifs pour l'eau tritiée, homogènes pour chacune d'entre elles. En moyenne, pour la première série d'expérience $D_e = 1,16.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$, et pour la seconde $D_e = 6,0.10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$; les deux séries d'expériences diffèrent d'un facteur 3,7.

Bien que les deux résultats se situent dans le même ordre de grandeur, ceci peut suggérer que l'intervention d'artéfacts analytiques puisse limiter la précision de la méthode pour la détermination des coefficients de diffusion de traceurs.

5.2.2 Expérience d'équilibration

Les résultats obtenus à partir des expériences d'équilibration (cf. paragraphe 4.3) donnent un résultat pour le coefficient de diffusion de pore du deutérium dans le même ordre de grandeur. Mais la première expérience — échantillon DPL1 IM — donne $D_p = 0{,}65.10^{-11}$ m^2.s^{-1} et la seconde — échantillon DPL2 IM — donne $D_p = 5.10^{-11}$ m^2.s^{-1}.

Les deux expériences donnent deux coefficients de diffusion de pore qui diffèrent d'un facteur 7.

5.2.3 Conclusion sur l'évaluation du coefficient de pore du deutérium

Les résultats obtenus par les expériences d'équilibration sont à prendre avec précaution car d'une part, seules deux expériences ont été menées et d'autre part, la détermination de ces valeurs de coefficient de diffusion de pore est basée sur seulement quatre analyses de la solution.

Si l'on ne tient pas compte des expériences menées par le DAMRI sur un échantillon provenant de la galerie Est, les expériences menées par deux approches distinctes permettent de dire que l'ordre de grandeur pour le coefficient de diffusion de pore du chlorure à Tournemire est de 10^{-11} m^2.s^{-1}.

Méthode	$D_p\,{}^2H$ (m^2.s^{-1})
DAMRI - galerie Est	$1{,}65.10^{-10}$
DAMRI - forages ID	4,48 à $7{,}81.10^{-11}$
Expériences d'équilibration	0,65 à 5.10^{-11}

Tableau 5.4: Coefficients de diffusion du deutérium (m^2.s^{-1}) à Tournemire

La variabilité des résultats interne à chaque méthode est due principalement à la difficulté d'évaluer précisément la porosité des échantillons, paramètre essentiel pour calculer le coefficient de diffusion de pore.

5.3 Evaluation des coefficients de diffusion de pore du chlorure dans les argilites de Tournemire

Au commencement de cette étude, aucun coefficient de diffusion du chlorure dans les argilites de Tournemire n'était disponible. Afin de déterminer ces coefficients, plusieurs approches ont été tentées.

Avant de présenter nos propres travaux, les paragraphes suivants passent en revue les différentes approches explorées.

5.3.1 D_aCl^- et D_aI^- dans une bentonite

L'iodure ainsi que le chlorure sont communément utilisés dans les études hydrogéochimiques en tant que traceurs géochimiques.

Outre leur comportement conservatif reconnu, et bien que l'ion iodure soit d'un rayon atomique plus grand que le chlorure, ces traceurs sont utilisés souvent simultanément pour déterminer les coefficients de diffusion au sein d'un matériau (Robinson et Stokes, 1959 ; Shackelford *et al.*, 1989 ; Shackelford et Daniel, 1991).

En effet, les coefficients de diffusion dans l'eau pure D_0 sont déjà très proches (D_0 Cl^- = 17,1.10^{-10} $m^2.s^{-1}$ et D_0 I^- = 17,2.10^{-10} $m^2.s^{-1}$ à 18 °C, Li et Gregory (1974)). Mais la similitude du comportement diffusif de ces deux traceurs est confirmée par la comparaison de leur coefficient de diffusion apparent, dans la bentonite Kupinia-F[1]. Les données recueillies en iodure par Sato *et al.* (1992) et en chlorure par Kozaki *et al.* (1998) montrent que les coefficients de diffusion apparents des deux traceurs sont en effet très proches (cf. figure 5.1).

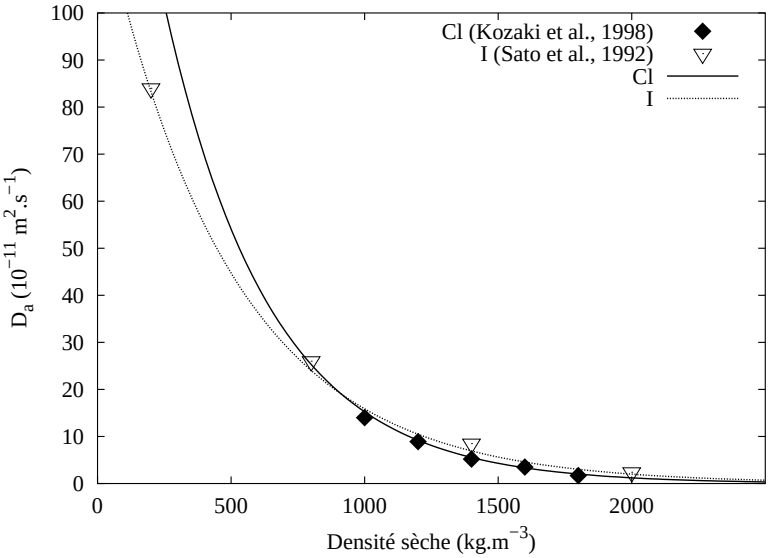


Figure 5.1: Comparaison des coefficients de diffusion apparents du chlorure et du iodure

5.3.2 Expériences de diffusion de l'iodure effectuées au DAMRI

Le paragraphe précédent montre que les comportements diffusifs dans des argiles de l'iodure et du chlorure sont similaires. Les travaux effectués par le DAMRI (évoqués au paragraphe 5.2.1) ont été également menés sur l'iodure. Ainsi, les coefficients de diffusion de l'iodure déterminés par Pocachard *et al.* (1998) (reportés dans le tableau suivant) permettent d'approcher les valeurs des coefficients de diffusion du chlorure.

Echantillon	D_eI^- ($m^2.s^{-1}$)	porosité accessible (%)	D_pI^- ($m^2.s^{-1}$)
GE 2520-A2	$2,07.10^{-13}$	1,6	$1,28.10^{-11}$
GE 2520-A4	$1,39.10^{-13}$	1,4	$9,88.10^{-12}$
GE 2520-B3	$2,41.10^{-13}$	1,1	$2,13.10^{-11}$
GE 2520-B4	$1,90.10^{-13}$	1,5	$1,25.10^{-11}$

Tableau 5.5: Coefficients de diffusion du iodure ($m^2.s^{-1}$) dans la galerie Est à Tournemire (Pocachard *et al.*, 1998)

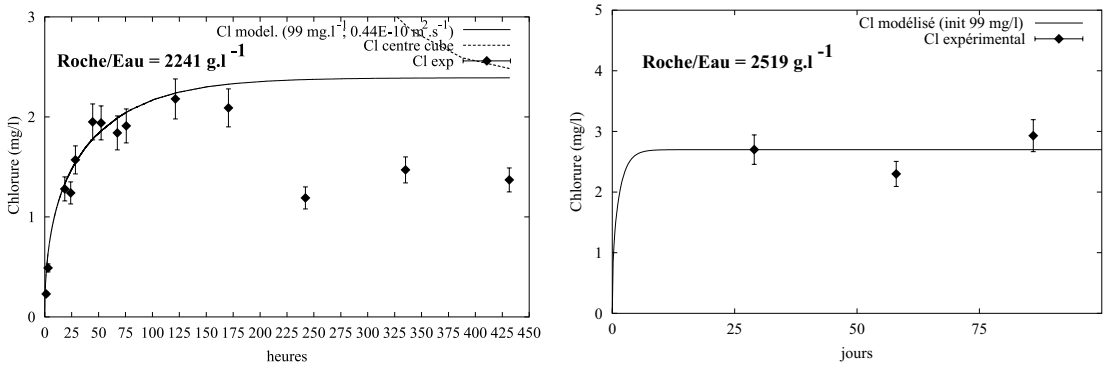
[1]Kupinia-F est un produit de Kunimine Industries Co. Ltd. (Sato *et al.*, 1992)

En moyennant ces données, les coefficients de diffusion de l'iodure sont : $D_e\,I^- = 1,94.10^{-13}$ m^2.s^{-1}, $D_p\,I^- = 1,38.10^{-11}$ m^2.s^{-1} avec une porosité accessible de 1,4 %.

5.3.3 Tableau de résultats PECH

Résultats obtenus sur le forage TN1

L'échantillon TN1 00600 est donné comme exemple (cf. figure 5.2). Le régime transitoire de la diffusion de la solution interstitielle vers l'eau distillée selon le protocole PECH d'une part, et le régime permanent d'autre part, ont été suivis simultanément sur deux portions de l'échantillon TN1 00600, avec deux rapports roche/eau différents.



(a) Régime transitoire de la diffusion du Cl^- (b) Régime permanent de la diffusion du Cl^-

Figure 5.2: Détermination du D_p du chlorure par ajustement d'un modèle de diffusion pure (METIS) : échantillon TN1 00600

Pour les deux expériences menées, l'ajustement optimal des courbes modélisées par le critère S (cf. paragraphe 3.3.2) sur les données expérimentales obtenues a été effectué. Les données de porosité ont été obtenues à partir de la teneur en eau pondérale mesurée à 105°C (cf. paragraphe 3.3.3). Les résultats sont reportés dans le tableau 5.6.

Echantillon	Θ (%)	ω_{phys} (%)	$\omega_{\text{géoch}}$ (%) METIS	D_pCl^- (m^2.s^{-1}) METIS	D_eCl^- (m^2.s^{-1})	$\tau^2 = \frac{D_0}{D_p}$	τ	$[Cl^-]_{init}$ $(mg.l^{-1})$ METIS	Critère S	nb de données simulées
Da TN1 00600	3,6	9,0	2,7	$4,4.10^{-11}$	$1,2.10^{-12}$	30,9	5,6	99	0,25	7/14
Da TN1 01200	3,1	7,9	2,4	$6,4.10^{-11}$	$1,5.10^{-12}$	21,3	4,6	119	0,18	6/14
Da TN1 01900	2,6	6,6	2,0	$8,7.10^{-11}$	$1,7.10^{-12}$	15,6	4,0	71	0,02	7/14
Da TN1 02485	4,1	10,1	3,0	$8,7.10^{-11}$	$2,6.10^{-12}$	15,6	4,0	24	0,02	8/14
Da TN1 02958	4,5	11,3	3,4	$4,1.10^{-11}$	$1,4.10^{-12}$	33,2	5,8	53	0,13	6/14
Da TN1 03310	4,0	9,9	9,9	$3,0.10^{-11}$	$3,0.10^{-12}$	45,3	6,7	12	0,71	4/14
Da TN1 03610	3,1	7,8	7,8	$1,2.10^{-10}$	$9,4.10^{-12}$	11,2	3,4	39	0,05	10/14
Da TN1 03915	2,9	7,2	7,2	$4,5.10^{-11}$	$3,2.10^{-12}$	30,2	5,5	37	0,05	9/14
Da TN1 04272	1,8	4,5	4,5	$3,2.10^{-11}$	$1,4.10^{-12}$	42,5	6,5	80	0,40	6/14
Da TN1 04607	1,0	2,4	2,4	$5,0.10^{-11}$	$1,2.10^{-12}$	20,9	4,6	116	0,08	10/14

Tableau 5.6: Forage TN1 : coefficients de diffusion du chlorure (m^2.s^{-1}) obtenus par modélisation METIS

Résultats obtenus sur le forage TN3

Contrairement aux échantillons du forage TN1 (cf. paragraphe précédent), les coefficients de diffusion du chlorure, déterminés pour les échantillons du forage TN3 ont été obtenus en ne procédant qu'à une unique expérience de diffusion par échantillon, mais en choisissant de façon plus judicieuse les dates des différents prélèvements d'eau (cf. figure 5.3).

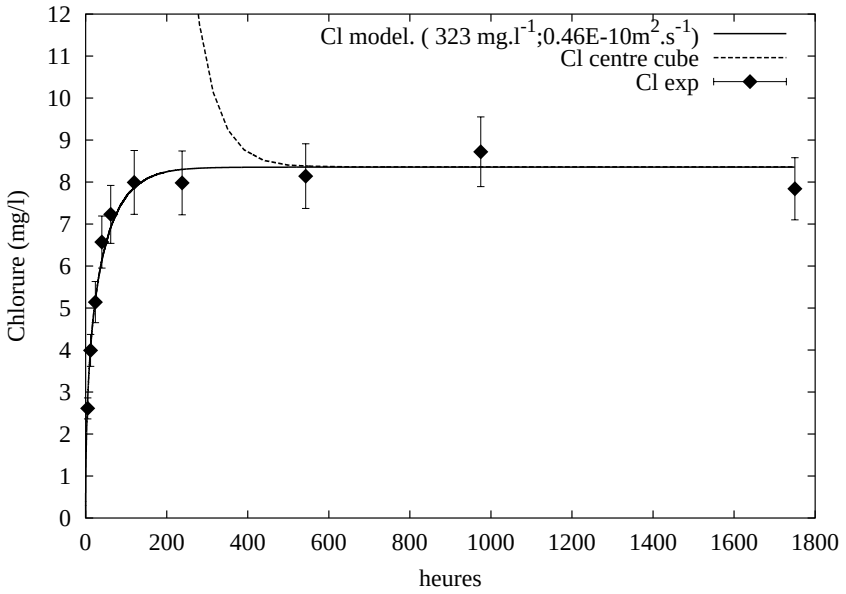


Figure 5.3: Détermination du D_p du chlorure par ajustement d'un modèle de diffusion pure (METIS) : échantillon TN3 07496

La figure précédente illustre le suivi dans le temps des mesures en chlorure de la solution d'eau ajoutée pour l'échantillon TN3 07496. Le coefficient de diffusion de pore du chlorure utilisé est 4,6.10^{-11} m^2.s^{-1}.

Les coefficients de diffusion du chlorure déterminés sur les échantillons du forage TN3 sont donnés dans le tableau 5.8.

5.3.4 Conclusion sur l'évaluation du coefficient de diffusion de pore du chlorure dans les argilites de Tournemire

Le tableau suivant (5.7) résume les différentes méthodes employées pour estimer le coefficient de diffusion de pore du chlorure à Tournemire.

Méthode	porosité accessible (%)	D_pCl^- (m^2.s^{-1})
Modélisation METIS	2,0 à 3,4	4,1 à 8,7.10^{-11}
d'après D_pI$^-$	1,4	1,38.10^{-11}

Tableau 5.7: Coefficients de diffusion du chlorure (m^2.s^{-1}) à Tournemire (Toarcien supérieur)

Echantillon	Θ (%)	ω_{phys} (%)	$\omega_{\text{géoch}}$ (%) METIS	D_pCl^- ($m^2.s^{-1}$) METIS	D_eCl^- ($m^2.s^{-1}$)	$\tau^2 = \frac{D_0}{D_p}$	τ	$[Cl^-]_{init}$ ($mg.l^{-1}$) METIS	Critère S	nb de données simulées
TN3 00969	3,6	9,0	2,7	$5{,}2.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-12}$	26,2	5,1	135	0,840	7/10
TN3 01500	3,4	8,5	2,6	$5{,}2.10^{-11}$	$1{,}3.10^{-12}$	26,2	5,1	167	0,073	8/10
TN3 02020	3,3	8,3	2,5	$5{,}5.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-12}$	24,7	5,0	185	0,036	10/10
TN3 02520	3,3	8,3	2,5	$4{,}9.10^{-11}$	$1{,}2.10^{-12}$	27,8	5,3	156	0,051	9/10
TN3 03010	3,3	8,3	2,5	$4{,}6.10^{-11}$	$1{,}1.10^{-12}$	29,6	5,4	200	0,098	9/10
TN3 03520	3,3	8,3	2,5	$4{,}7.10^{-11}$	$1{,}2.10^{-12}$	28,9	5,4	228	0,213	8/10
TN3 03994	3,3	8,3	2,5	$5{,}9.10^{-11}$	$1{,}5.10^{-12}$	23,1	4,8	226	0,057	9/10
TN3 04513	2,3	5,8	1,7	$8{,}3.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-12}$	16,4	4,0	253	0,494	10/10
TN3 04778	2,8	7,0	2,1	$8{,}0.10^{-11}$	$1{,}7.10^{-12}$	17,0	4,1	287	0,405	8/10
TN3 05260	3,2	8,0	2,4	$5{,}7.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-12}$	23,9	4,9	236	0,059	9/10
TN3 05514	3,2	8,0	2,4	$4{,}1.10^{-11}$	$9{,}8.10^{-13}$	33,2	5,8	266	0,180	7/10
TN3 06010	3,2	8,0	2,4	$5{,}9.10^{-11}$	$1{,}4.10^{-12}$	23,1	4,8	285	0,146	9/10
TN3 06256	3,3	8,3	2,5	$5{,}9.10^{-11}$	$1{,}5.10^{-12}$	23,1	4,8	289	0,057	10/10
TN3 06765	3,4	8,5	2,6	$4{,}3.10^{-11}$	$1{,}1.10^{-12}$	31,6	5,6	305	0,085	9/10
TN3 07250	3,5	8,8	2,6	$4{,}5.10^{-11}$	$1{,}2.10^{-12}$	30,2	5,5	325	0,097	9/10
TN3 07496	3,5	8,8	2,6	$4{,}6.10^{-11}$	$1{,}2.10^{-12}$	29,6	5,4	323	0,090	10/10
TN3 07980	3,5	8,8	2,6	$5{,}1.10^{-11}$	$1{,}3.10^{-12}$	26,7	5,2	298	0,197	9/10
TN3 08265	3,4	8,5	2,6	$4{,}6.10^{-11}$	$1{,}2.10^{-12}$	29,6	5,4	326	0,128	9/10
TN3 08780	3,3	8,1	2,4	$3{,}7.10^{-11}$	$9{,}0.10^{-13}$	36,8	6,1	367	0,153	8/10
TN3 09250	3,3	8,3	2,5	$4{,}1.10^{-11}$	$1{,}0.10^{-12}$	33,2	5,8	305	0,092	9/10
TN3 09535	3,3	8,3	2,5	$4{,}5.10^{-11}$	$1{,}1.10^{-12}$	30,2	5,5	427	0,095	9/10
TN3 10012	3,3	8,3	2,5	$3{,}9.10^{-11}$	$9{,}7.10^{-13}$	34,9	5,9	475	0,224	9/10
TN3 10500	3,3	8,3	2,5	$4{,}4.10^{-11}$	$1{,}1.10^{-12}$	30,9	5,6	491	0,114	10/10
TN3 10765	3,2	8,0	2,4	$4{,}8.10^{-11}$	$1{,}2.10^{-12}$	28,3	5,3	447	0,120	10/10
TN3 11040	3,7	9,3	2,8	$5{,}9.10^{-11}$	$1{,}6.10^{-12}$	23,1	4,8	435	0,283	10/10
TN3 11485	3,9	9,6	2,9	$6{,}7.10^{-11}$	$1{,}9.10^{-12}$	20,3	4,5	582	0,341	10/10
TN3 12018	3,2	8,0	2,4	$8{,}3.10^{-11}$	$2{,}0.10^{-12}$	16,4	4,0	464	0,272	9/10
TN3 12465	4,0	10,0	3,0	$6{,}7.10^{-11}$	$2{,}0.10^{-12}$	20,3	4,5	539	0,588	9/10
TN3 12735	3,5	8,8	2,6	$7{,}3.10^{-11}$	$1{,}9.10^{-12}$	18,6	4,3	798	1,420	9/10
TN3 13255	3,5	8,8	2,6	$6{,}6.10^{-11}$	$1{,}7.10^{-12}$	20,6	4,5	427	0,186	10/10
TN3 13870	3,0	7,5	2,3	$9{,}3.10^{-11}$	$2{,}1.10^{-12}$	14,6	3,8	403	0,168	9/10
TN3 14295	2,2	5,5	1,7	$6{,}2.10^{-11}$	$1{,}0.10^{-12}$	21,9	4,7	640	0,194	9/10
TN3 14752	2,2	5,5	1,7	$3{,}3.10^{-11}$	$5{,}4.10^{-13}$	41,2	6,4	695	0,313	9/10
TN3 15061	2,2	5,5	1,7	$2{,}9.10^{-11}$	$4{,}8.10^{-13}$	46,9	6,8	561	0,118	10/10

Tableau 5.8: Forage TN3 : coefficients de diffusion du chlorure ($m^2.s^{-1}$) obtenus par modélisation METIS

Concernant la méthode d'estimation par la modélisation METIS (PECH), les coefficients de diffusion de pore sont uniquement ceux qui ont été calculés pour les échantillons du Toarcien supérieur (DaTN1 01200, 01900, 02485 et 02958) ; l'échantillon DaTN1 00600 a été écarté car il a été prélevé dans l'EDZ (Excavation Disturbed Zone).

Selon toutes les méthodes d'estimation évoquées précédemment, l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de pore pour le chlorure est égal à 10^{-11} $m^2.s^{-1}$; compte tenu de la porosité géochimique (égale à 0,3 fois la porosité totale), ceci correspond en terme de coefficient de diffusion effectif à Tournemire à un ordre de grandeur de 10^{-12} $m^2.s^{-1}$.

Aussi, les données obtenues par le protocole PECH seront donc utilisées (cf. chapitres 7 et 8) comme valeurs initiales des coefficients de diffusion de pore du chlorure pour les modélisations.

5.4 Conclusion sur les coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure

5.4.1 Comparaison des coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure

La comparaison des différentes méthodes explorées montre une concordance des valeurs pour les coefficients de diffusion de pore du chlorure dans le Toarcien supérieur à Tournemire. Cependant, il faut rester prudent quant à l'utilisation de ces valeurs pour le paramètre D_p pour la modélisation à grande échelle.

Ces valeurs comme déjà précisé, reflètent des valeurs non directionnelles du coefficient de diffusion de pore.

Enfin, il ne faut pas négliger le fait que ces valeurs sont issues de travaux expérimentaux en laboratoire et que, par déconfinement ou effet d'échelle, la diffusion au sein de la couche peut être sensiblement différente. Ainsi, Valkiainen *et al.* (1992) montrent que les coefficients de diffusion utilisés lors de la modélisation du site de l'île de Hästholmen (Finlande) sont 20 fois plus élevés que les coefficients de diffusion obtenus en laboratoire. La raison suggérée pour comprendre la sous-estimation des coefficients de diffusion en laboratoire est que, à une échelle plus large, l'occurrence de microfractures supplémentaires augmente la porosité et le facteur de formation. Ceci est particulièrement vrai pour le granite.

Concernant l'évaluation des coefficients de diffusion de pore du deutérium, malgré le faible nombre de données et la variabilité des résultats, l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de pore est identique à celui du chlorure.

5.4.2 Influence de la porosité géochimique sur les coefficients de diffusion utilisés pour modéliser les transferts

Rôle de la porosité géochimique

Malgré leur coefficient de diffusion de pore se situant dans le même ordre de grandeur, ces traceurs, n'ont pourtant pas, en terme de flux, un comportement identique.

En effet, l'utilisation de la porosité accessible au traceur entraîne une différence de flux diffusifs pour ces deux traceurs. La porosité accessible c'est-à-dire la porosité géochimique a été considérée *a priori* pour le chlorure égale à 0,3 fois la porosité totale alors que pour le deutérium, la porosité géochimique a été prise comme égale à la porosité totale (cf. paragraphe 2.1.1). Ceci entraîne que le coefficient de diffusion effectif du chlorure est plus faible que celui du deutérium. En effet, pour le calcul des flux massiques pour chaque traceur, la porosité (différente pour chacun d'entre eux) va être prise en compte. Dans ce cas, le coefficient de diffusion effectif permet de comparer les flux de chacun des traceurs.

Bien que dans les faits, les données de diffusion introduites dans le programme METIS sont des coefficients de diffusion de pore, la représentation des coefficients de diffusion, permettant de comparer les comportements diffusifs des deux traceurs en terme de flux, sera faite au moyen des coefficients de diffusion effectifs.

A titre indicatif, le profil de ces coefficients effectifs pour le chlorure est représenté sur la figure 5.4.

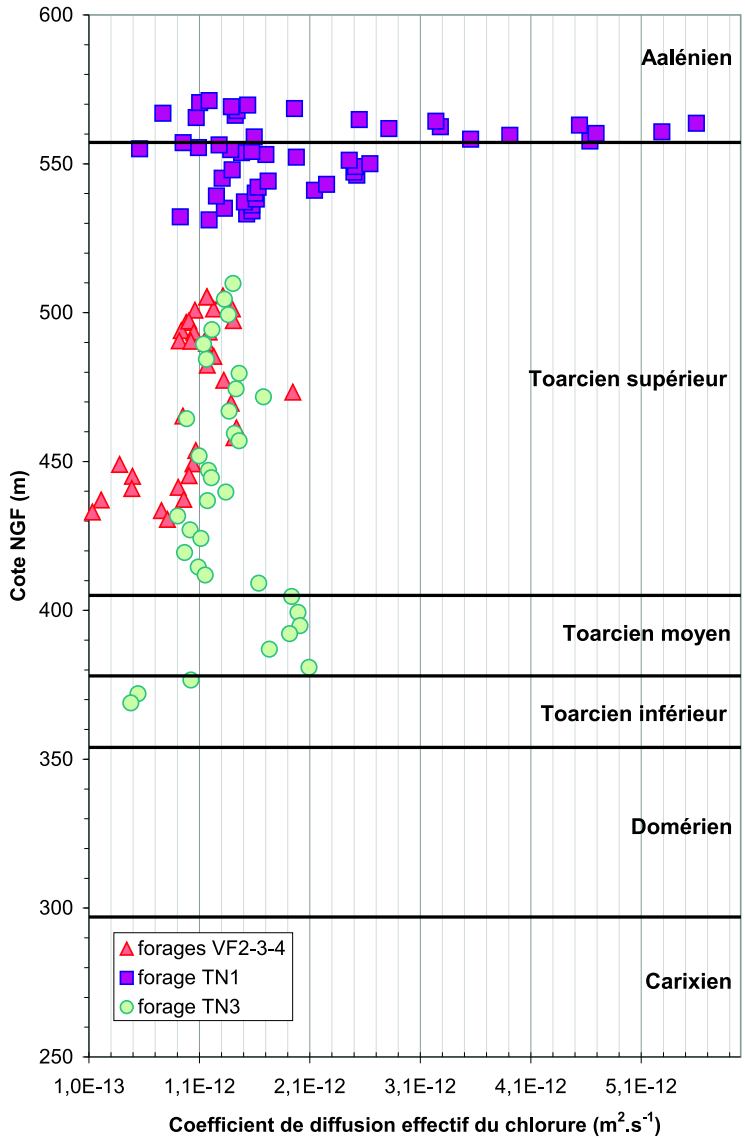


Figure 5.4: Coefficients de diffusion effectifs du chlorure à Tournemire

Estimation de la porosité géochimique du chlorure dans les argilites de Tournemire

Principe

L'objectif de cette expérience est d'obtenir la valeur du rapport $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}$ pour le matériau de Tournemire. Dans les expériences menées lors de la mise en place du protocole PECH, ce paramètre a été fixé (à 0,3) afin de déterminer la concentration en chlorure de la solution interstitielle des échantillons. Le principe mis en œuvre dans l'expérience suivante consiste à déterminer la valeur de la porosité géochimique en connaissant la concentration initiale en chlorure de la solution interstitielle.

Expérience

Pour cela, l'échantillon de roche a été introduit dans une solution salée de concentration en chlorure connue (550 mg.l^{-1}). Le suivi temporel en chlorure a permis de déterminer la concentration finale (à l'équilibre) à 543 ± 11 mg.l^{-1}.

Une fois l'équilibre obtenu, l'échantillon de roche a été introduit dans une solution d'eau distillée, et le suivi temporel de la concentration en chlorure de la solution ajoutée pour cette seconde équilibration a également été effectué (cf. figure 5.5).

Résultats et commentaires

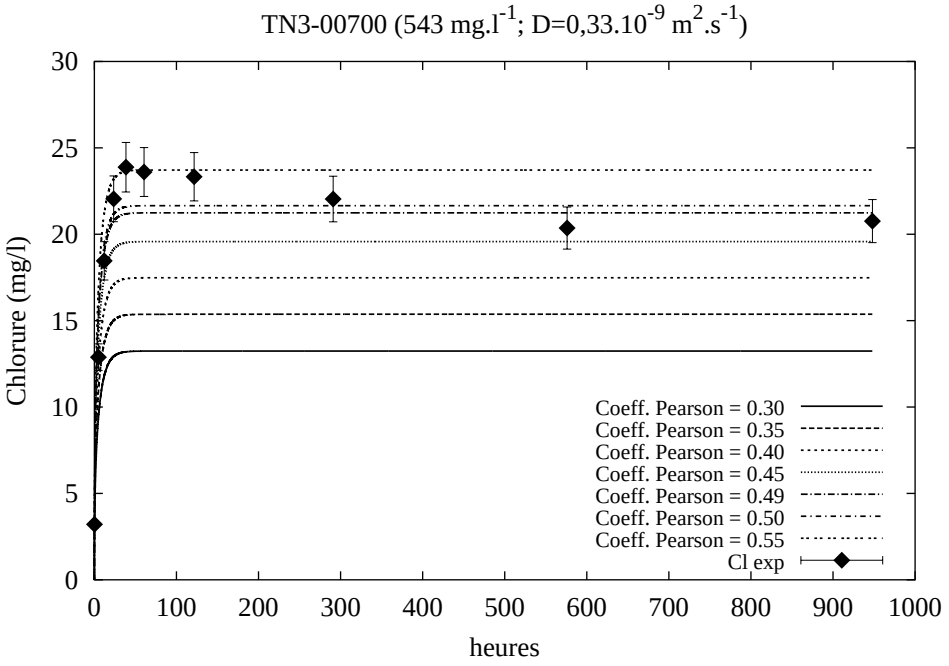


Figure 5.5: Modèles de mise à l'équilibre par diffusion selon différentes porosités géochimiques du chlorure pour l'échantillon TN3 00700

De la même façon que pour les manipulations où la concentration a été déterminée grâce aux modélisations, cette expérience a permis d'estimer la porosité géochimique pour l'échantillon TN3 00700 lors de cette seconde diffusion. Ainsi, le critère S (cf. paragraphe 3.3.2) a été minimisé pour une valeur de 2,609 avec 6 valeurs expérimentales reproduites par le modèle sur 10 données disponibles, pour une valeur de la porosité chimique égale à $0,49\,\omega_{\text{phys}}$.

Ce résultat est intéressant car il montre bien qu'après deux expériences d'équilibration, mettant en jeu des solutions aqueuses largement sous-saturées vis-à-vis de la calcite, la porosité chimique est supérieure à $0,3\,\omega_{\text{phys}}$. Lors de cette expérience de diffusion (et comme pour les expériences du protocole PECH — cf. chapitre 3), de la calcite a pu être dissoute et l'ouverture de pore a pu être provoquée. L'utilisation d'une eau en équilibre vis-à-vis de la calcite, lors des deux équilibrations successives, aurait permis d'avoir une

estimation de la porosité géochimique plus précise. Cependant, étant donné le taux de carbonates dans le matériau, il semble relativement improbable que les 20 % de différence entre les porosités géochimiques — considérée *a priori* à $0,3\,\omega_{\text{phys}}$ et calculée à $0,49\,\omega_{\text{phys}}$ — puissent être issus en totalité de la dissolution des carbonates.
Compte tenu de ces perturbations, on peut dire que pour l'échantillon TN3 00700, la porosité géochimique est inférieure à $0,49\,\omega_{\text{phys}}$.

Conclusion : valeur utilisée de la porosité géochimique

Cette unique tentative d'accès à la valeur de la porosité géochimique n'en permet qu'une estimation approximative. Le manque de travaux plus approfondis sur l'estimation du rapport pour les argilites de Tournemire ne permettent pas d'utiliser la valeur déterminée par l'expérience précédente. Aussi, les travaux qui suivent, conservent la valeur $\omega_{\text{géoch}} = 0,3\,\omega_{\text{phys}}$, retenue de l'étude bibliographique (cf. paragraphe 2.1.1).

Troisième partie

Les transferts de fluides à Tournemire

Chapitre 6

Teneurs en isotopes stables et en chlorure de l'eau interstitielle

6.1 Acquisition des données

L'acquisition des données de concentrations en chlorure et de teneurs en isotopes stables de l'eau interstitielle, en vue de la caractérisation et la modélisation des transferts de fluides, a été menée par les méthodes précédemment décrites ; la détermination des concentrations en chlorure a été effectuée par le protocole PECH (cf. chapitre 3) et l'analyse en isotopes stables de l'eau par distillation sous vide et spectrométrie de masse (cf. chapitre 4).

La présentation des données obtenues est suivie d'un commentaire global sur les résultats.

6.2 Données obtenues à partir des échantillons provenant des forages verticaux

6.2.1 Forages utilisés

Forages VF2, VF3 et VF4

Ces forages ont été effectués dans la galerie Est (cf. figure 6.1) ; ils sont situés au point métrique 690 dans le tunnel. Les forages VF2 et VF3 ont une profondeur de 20 mètres, et le forage VF4 a une profondeur de 80 mètres.

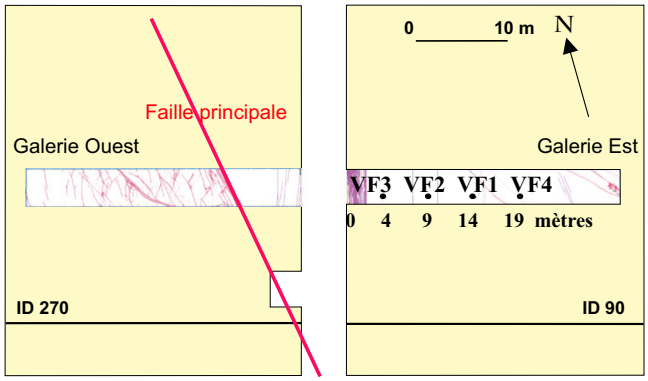


Figure 6.1: Localisation des forages VF2, VF3 et VF4

Les forages VF2, VF3 et VF4 se trouvent respectivement à 9, 4 et 19 mètres du tunnel. Les échantillons sur les forages VF ont été prélevés tous les 4 mètres.

Forages TN1 et TN3 : référence du profil

Les forages TN1 et TN3 se situent au point métrique 869 dans le tunnel. Les isotopes stables (Michelot et Errarhaoui, 2000) et le chlorure de l'eau interstitielle des échantillons provenant de ces forages ont été analysés.

Par ailleurs, les forages TN1 et TN3 ont été retenus comme référence pour comparer les données obtenues sur les échantillons provenant des différents forages. Des "cotes corrigées" de ces échantillons ont été calculées à partir des cotes NGF réelles, afin de reporter sur le transect des forages TN1 et TN3 les données correspondantes ; ceci permet ainsi de respecter la lithostratigraphie de chacun des échantillons.

Ces cotes corrigées ont été obtenues à partir des équations de droites établies au chapitre 1 (cf. figure 1.6).

Forages ID

De nombreuses données isotopiques utilisées dans cette étude sont issues de travaux antérieurs (Moreau-Le Golvan, 1997). Elles ont été obtenues sur les forages ID situés au point métrique 675,7, dans le tunnel.

6.2.2 Incertitudes sur les données

Incertitudes sur les données en chlorure

Les tableaux de résultats, exposés au paragraphe 6.2.3, donnent les concentrations en chlorure de la solution interstitielle obtenues grâce au protocole PECH. Les résultats sont exprimés en $mg.l^{-1}$ et les incertitudes ont été évaluées à 10 % de la concentration (cf. paragraphe 3.3.3).

Incertitudes sur les données en isotopes stables

Les tableaux suivants donnent les résultats analytiques des analyses isotopiques (exprimées en ‰ vs V-SMOW) obtenus pour le forage vertical TN1.

Les incertitudes analytiques (reproductibilité analytique) sur les données en deutérium et en oxygène-18 sont respectivement de 2 ‰ et 0,2 ‰.

Ne sont présentées que les analyses dont le rendement (en tenant compte de l'incertitude) est supérieur à 90 %.

6.2.3 Tableaux de résultats

Les échantillons surlignés en gris dans les tableaux de résultats qui suivent, sont les échantillons proches d'une fracture, c'est-à-dire distants de moins d'un mètre de celle-ci, d'après les logs géologiques des forages.

Dans le cas des forages ID, il s'agissait de fractures où la présence d'eau a été parfois remarquée.

Pour le forage TN1, il s'agit plus précisément de fissures, et dans ce cas, aucune venue d'eau n'a été signalée.

Pour le forage TN3, le log géologique indique généralement qu'il s'agit de microfissures bien que les zones comprises entre les cotes 04550-04710 cm, 11530-11960 cm et 12755-13070 cm soient fracturées.

Données en chlorure obtenues par le protocole PECH

Echantillon	Cote NGF (m)	Cote eq. (m)	Θ	ω_{phys}	ω_{geoch}	D_p Cl^- $(m^2.s^{-1})$	Cl^- $(mg.l^{-1})$	Critère S	nb de données simulées
VF2 00439	512,3	505,3	3,00%	7,5%	2,2%	$5{,}2.10^{-11}$	369	0,342	5/5
VF2 00848	508,2	501,2	2,98%	7,4%	2,2%	$5{,}5.10^{-11}$	322	0,168	5/5
VF2 01298	503,7	496,7	2,67%	6,7%	2,0%	$4{,}9.10^{-11}$	443	51,050	2/5
VF2 01574	500,9	494,0	2,55%	6,4%	1,9%	$4{,}9.10^{-11}$	611	0,406	5/5
VF2 01915	497,5	490,6	2,66%	6,6%	2,0%	$4{,}6.10^{-11}$	550	0,726	4/5
VF3 00444	512,2	505,3	2,99%	7,5%	2,2%	$5{,}2.10^{-11}$	347	0,273	5/5
VF3 00885	507,8	500,9	2,57%	6,4%	1,9%	$5{,}5.10^{-11}$	386	1,673	3/5
VF3 01250	504,2	497,2	2,73%	6,8%	2,0%	$4{,}9.10^{-11}$	462	0,237	5/5
VF3 01630	500,4	493,4	2,85%	7,1%	2,1%	$4{,}9.10^{-11}$	555	2,640	2/5
VF3 01929	497,4	490,4	2,97%	7,4%	2,2%	$4{,}6.10^{-11}$	371	0,546	4/5
VF4 00406	512,6	505,6	3,37%	8,4%	2,5%	$5{,}2.10^{-11}$	189	1,044	4/5
VF4 00845	508,2	501,3	3,39%	8,5%	2,5%	$5{,}5.10^{-11}$	162	1,565	4/5
VF4 01240	504,3	497,3	3,41%	8,5%	2,6%	$5{,}5.10^{-11}$	221	2,902	3/5
VF4 01618	500,5	493,5	3,23%	8,1%	2,4%	$4{,}9.10^{-11}$	340	3,600	2/4
VF4 02000	496,7	489,7	3,37%	8,4%	2,5%	$4{,}6.10^{-11}$	330	2,142	3/5
VF4 02440	492,3	485,3	3,49%	8,7%	2,6%	$4{,}7.10^{-11}$	293	1,015	3/5
VF4 02735	489,3	482,4	3,32%	8,3%	2,5%	$4{,}7.10^{-11}$	340	1,441	4/5
VF4 03240	484,3	477,3	2,99%	7,5%	2,2%	$5{,}9.10^{-11}$	384	1,204	3/5
VF4 03640	480,3	473,3	3,13%	7,8%	2,3%	$8{,}3.10^{-11}$	307	1,608	4/5
VF4 04010	476,6	469,6	3,24%	8,1%	2,4%	$5{,}7.10^{-11}$	352	0,891	4/5
VF4 04444	472,2	465,3	3,09%	7,7%	2,3%	$4{,}1.10^{-11}$	329	1,672	4/5
VF4 04840	468,3	461,3	3,24%	8,1%	2,4%	$5{,}9.10^{-11}$	341	0,504	4/5
VF4 05170	465,0	458,0	3,19%	8,0%	2,4%	$5{,}9.10^{-11}$	371	1,049	3/5
VF4 05600	460,7	453,7	3,31%	8,3%	2,5%	$4{,}3.10^{-11}$	506	4,009	2/5
VF4 06050	456,2	449,2	3,15%	7,9%	2,4%	$4{,}4.10^{-11}$	408	2,054	2/5
VF4 06070	456,0	449,0	3,15%	7,9%	2,4%	$1{,}6.10^{-11}$	495	1,860	8/13
VF4 06445	452,2	445,3	2,98%	7,5%	2,2%	$4{,}5.10^{-11}$	308	1,384	3/5
VF4 06465	452,0	445,1	3,13%	7,8%	2,3%	$2{,}1.10^{-11}$	519	1,200	7/12
VF4 06840	448,3	441,3	2,63%	6,6%	2,0%	$4{,}6.10^{-11}$	454	1,059	4/5
VF4 06875	447,9	441,0	3,11%	7,8%	2,3%	$2{,}1.10^{-11}$	530	1,390	7/12
VF4 07240	444,3	437,3	2,78%	6,9%	2,1%	$4{,}6.10^{-11}$	405	0,570	4/5
VF4 07260	444,1	437,1	3,11%	7,8%	2,3%	$9{,}0.10^{-12}$	531	1,570	10/13
VF4 07616	440,5	433,5	2,73%	6,8%	2,0%	$3{,}7.10^{-11}$	367	0,310	5/5
VF4 07670	440,0	433,0	2,50%	6,3%	1,9%	$7{,}0.10^{-12}$	496	0,740	10/13
VF4 07914	437,5	430,6	2,92%	7,3%	2,2%	$3{,}7.10^{-11}$	409	1,728	4/5

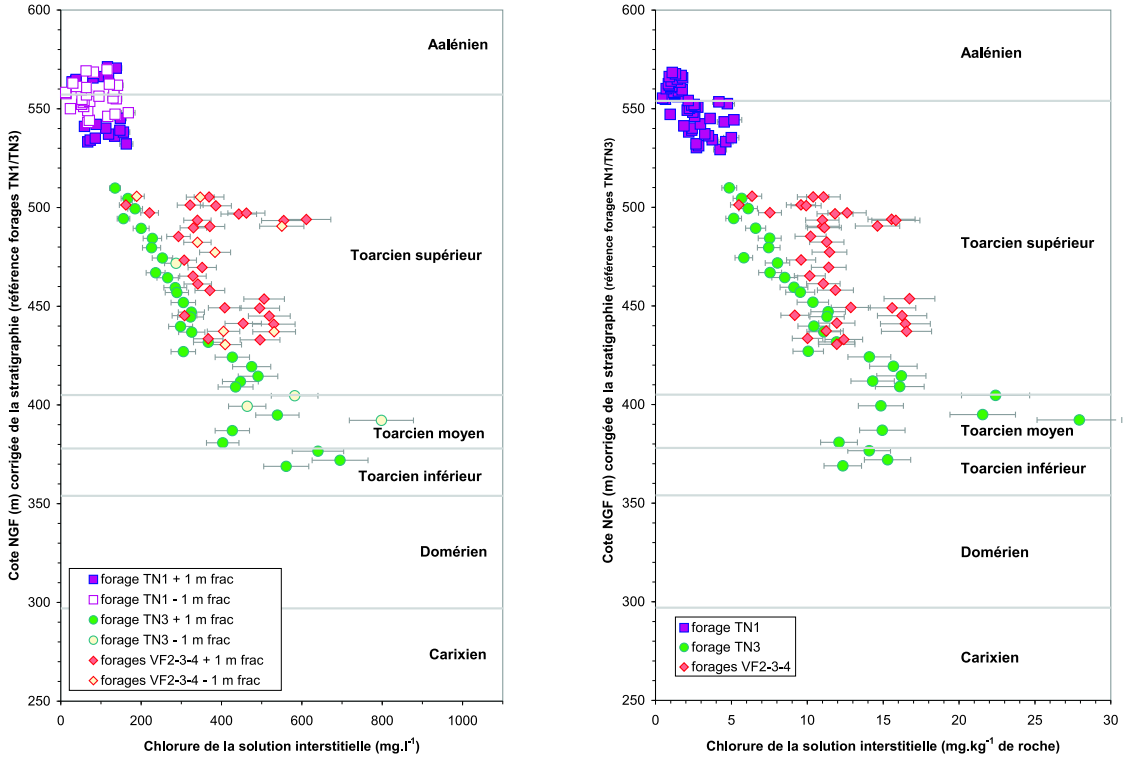
Tableau 6.1: Données en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons des forages VF2, VF3 et VF4
Ce tableau présente pour chaque échantillon des forages VF2, VF3 et VF4, la cote réelle et la cote corrigée de l'échantillon, la teneur en eau pondérale mesurée et la porosité calculée à partir de la teneur en eau, la porosité géochimique pour le chlorure. Il présente également le coefficient de diffusion de pore du chlorure et la concentration en chlorure de la solution interstitielle déterminés par les modélisations METIS. Sont également reportés le critère S des simulations et le nombre de données représentées par la simulation par rapport au nombre de données expérimentales disponibles à l'issue du protocole PECH

Echantillon	Cote NGF (m)	Θ	ω_{phys}	ω_{geoch}	D_p Cl^- $(m^2.s^{-1})$	Cl^- $(mg.l^{-1})$	Critère S	nb de données simulées
TN1 00600	531,2	3,6%	9,0%	2,7%	$4{,}40.10^{-11}$	99	0,07	2/3
TN1 00700	532,2	2,6%	6,5%	2,0%	$4{,}73.10^{-11}$	163	0,78	2/3
TN1 00800	533,2	4,0%	10,1%	3,0%	$5{,}07.10^{-11}$	67	0,12	2/3
TN1 00900	534,2	3,9%	9,7%	2,9%	$5{,}40.10^{-11}$	73	0,03	3/3
TN1 00992	535,1	3,1%	7,8%	2,3%	$5{,}71.10^{-11}$	86	0,98	1/3
TN1 01100	5336,2	3,5%	8,7%	2,6%	$6{,}07.10^{-11}$	134	9,18	1/3
TN1 01200	537,2	3,1%	7,9%	2,4%	$6{,}40.10^{-11}$	119	1,87	0/3
TN1 01300	538,2	3,2%	8,0%	2,4%	$6{,}73.10^{-11}$	156	1,19	1/3
TN1 01400	539,2	2,4%	5,9%	1,8%	$7{,}06.10^{-11}$	147	0,35	2/3
TN1 01500	540,2	2,9%	7,3%	2,2%	$7{,}39.10^{-11}$	112	0,04	2/3
TN1 01594	541,1	3,7%	9,3%	2,8%	$7{,}69.10^{-11}$	59	27,16	2/3
TN1 01695	542,1	2,7%	6,8%	2,0%	$8{,}03.10^{-11}$	88	2,33	1/3
TN1 01790	543,1	3,6%	9,0%	2,7%	$8{,}34.10^{-11}$	67	0,03	2/3
TN1 01900	544,2	2,6%	6,6%	2,0%	$8{,}70.10^{-11}$	71	1,41	1/3
TN1 02000	545,2	2,0%	5,0%	1,5%	$8{,}70.10^{-11}$	148	0,72	1/3
TN1 02100	546,2	3,9%	9,7%	2,9%	$8{,}70.10^{-11}$	117	2,51	1/3
TN1 02205	547,2	3,8%	9,6%	2,9%	$8{,}70.10^{-11}$	135	3,59	1/3
TN1 02280	548,0	2,1%	5,4%	1,6%	$8{,}70.10^{-11}$	168	0,56	1/3
TN1 02390	549,1	3,9%	9,6%	2,9%	$8{,}70.10^{-11}$	67	0,03	2/3
TN1 02485	550,0	4,1%	10,1%	3,0%	$8{,}70.10^{-11}$	24	0,70	2/3
TN1 02600	551,2	4,3%	10,8%	3,2%	$7{,}58.10^{-11}$	57	0,14	1/3
TN1 02705	552,2	4,0%	10,1%	3,0%	$6{,}56.10^{-11}$	52	0,08	3/3
TN1 02795	553,1	4,0%	10,0%	3,0%	$5{,}69.10^{-11}$	56	2,99	1/3
TN1 02855	553,7	3,9%	9,7%	2,9%	$5{,}10.10^{-11}$	72	0,53	1/3
TN1 02900	554,2	4,5%	11,3%	3,4%	$4{,}66.10^{-11}$	58	1,36	1/3
TN1 02958	554,8	4,5%	11,3%	3,4%	$4{,}10.10^{-11}$	53	0,09	0/3
TN1 02990	555,1	1,8%	4,6%	1,4%	$4{,}05.10^{-11}$	138	11,92	1/3
TN1 03030	555,5	3,6%	9,1%	2,7%	$4{,}00.10^{-11}$	130	4,35	1/3
TN1 03118	556,4	4,4%	11,0%	3,3%	$3{,}87.10^{-11}$	95	0,99	1/3
TN1 03190	557,1	3,4%	8,4%	2,5%	$3{,}77.10^{-11}$	64	0,15	1/3
TN1 03250	557,7	5,0%	12,6%	12,6%	$3{,}69.10^{-11}$	13	0,00	2/3
TN1 03310	558,3	4,0%	9,9%	9,9%	$3{,}60.10^{-11}$	12	0,25	0/3
TN1 03385	559,0	1,1%	2,8%	2,8%	$5{,}70.10^{-11}$	132	0,04	3/3
TN1 03440	559,6	2,2%	5,4%	5,4%	$7{,}24.10^{-11}$	51	0,14	2/3
TN1 03499	560,2	2,1%	5,3%	5,3%	$8{,}89.10^{-11}$	60	1,11	2/3
TN1 03559	560,8	2,0%	5,0%	5,0%	$1{,}06.10^{-10}$	63	0,10	2/3
TN1 03610	561,3	3,1%	7,8%	7,8%	$1{,}20.10^{-10}$	39	0,41	2/3
TN1 03670	561,9	1,1%	2,7%	2,7%	$1{,}05.10^{-10}$	141	0,23	2/3
TN1 03730	562,5	1,5%	3,6%	3,6%	$9{,}05.10^{-11}$	121	0,03	3/3
TN1 03785	563,0	2,4%	5,9%	5,9%	$7{,}70.10^{-11}$	30	0,49	0/3
TN1 03845	563,6	3,6%	9,0%	9,0%	$6{,}22.10^{-11}$	28	1,13	1/3
TN1 03915	564,3	2,9%	7,2%	7,2%	$4{,}50.10^{-11}$	37	1,80	1/3
TN1 03970	564,9	2,4%	5,9%	5,9%	$4{,}30.10^{-11}$	38	9,47	1/3
TN1 04040	565,6	1,1%	2,7%	2,7%	$4{,}04.10^{-11}$	80	0,07	1/3
TN1 04115	566,3	1,5%	3,8%	3,8%	$3{,}77.10^{-11}$	107	0,32	2/3
TN1 04180	567,0	0,9%	2,2%	2,2%	$3{,}54.10^{-11}$	119	0,46	2/3
TN1 04272	567,9	1,8%	4,5%	4,5%	$3{,}20.10^{-11}$	80	0,14	1/3
TN1 04340	568,6	2,2%	5,5%	5,5%	$3{,}57.10^{-11}$	81	0,16	2/3
TN1 04400	569,2	1,4%	3,6%	3,6%	$3{,}89.10^{-11}$	63	0,02	3/3
TN1 04455	569,7	1,5%	3,7%	3,7%	$4{,}18.10^{-11}$	115	0,14	2/3
TN1 04540	570,6	1,0%	2,4%	2,4%	$4{,}64.10^{-11}$	138	0,24	3/3
TN1 04607	571,2	1,0%	2,4%	2,4%	$5{,}00.10^{-11}$	116	0,35	2/3

Tableau 6.2: Données en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN1
Ce tableau présente pour chaque échantillon du forage TN1, la cote réelle de l'échantillon, la teneur en eau pondérale mesurée, la porosité calculée à partir de la teneur en eau et la porosité géochimique pour le chlorure. Il présente également le coefficient de diffusion de pore du chlorure et la concentration en chlorure de la solution interstitielle déterminés par les modélisations METIS. Sont également reportés le critère S des simulations et le nombre de données représentées par la simulation par rapport au nombre de données expérimentales disponibles à l'issue du protocole PECH

Echantillon	Cote NGF (m)	Θ	ω_{phys}	ω_{geoch}	D_p Cl^- $(m^2.s^{-1})$	Cl^- $(mg.l^{-1})$	Critère S	nb de données simulées
TN3 00969	509,9	3,6%	9,0%	2,7%	$5{,}2.10^{-11}$	135	0,840	7/10
TN3 01500	504,5	3,4%	8,5%	2,6%	$5{,}2.10^{-11}$	167	0,073	8/10
TN3 02020	499,3	3,3%	8,3%	2,5%	$5{,}5.10^{-11}$	185	0,036	10/10
TN3 02520	494,3	3,3%	8,3%	2,5%	$4{,}9.10^{-11}$	156	0,051	9/10
TN3 03010	489,4	3,3%	8,3%	2,5%	$4{,}6.10^{-11}$	200	0,098	9/10
TN3 03520	484,3	3,3%	8,3%	2,5%	$4{,}7.10^{-11}$	228	0,213	8/10
TN3 03994	479,6	3,3%	8,3%	2,5%	$5{,}9.10^{-11}$	226	0,057	9/10
TN3 04513	474,4	2,3%	5,8%	1,7%	$8{,}3.10^{-11}$	253	0,494	10/10
TN3 04778	471,8	2,8%	7,0%	2,1%	$8{,}0.10^{-11}$	287	0,405	8/10
TN3 05260	466,9	3,2%	8,0%	2,4%	$5{,}7.10^{-11}$	236	0,059	9/10
TN3 05514	464,4	3,2%	8,0%	2,4%	$4{,}1.10^{-11}$	266	0,180	7/10
TN3 06010	459,4	3,2%	8,0%	2,4%	$5{,}9.10^{-11}$	285	0,146	9/10
TN3 06256	457,0	3,3%	8,3%	2,5%	$5{,}9.10^{-11}$	289	0,057	10/10
TN3 06765	451,9	3,4%	8,5%	2,6%	$4{,}3.10^{-11}$	305	0,085	9/10
TN3 07250	447,0	3,5%	8,8%	2,6%	$4{,}5.10^{-11}$	325	0,097	9/10
TN3 07496	444,6	3,5%	8,8%	2,6%	$4{,}6.10^{-11}$	323	0,090	10/10
TN3 07980	439,7	3,5%	8,8%	2,6%	$5{,}1.10^{-11}$	298	0,197	9/10
TN3 08265	436,9	3,4%	8,5%	2,6%	$4{,}6.10^{-11}$	326	0,128	9/10
TN3 08780	431,7	3,3%	8,1%	2,4%	$3{,}7.10^{-11}$	367	0,153	8/10
TN3 09250	427,0	3,3%	8,3%	2,5%	$4{,}1.10^{-11}$	305	0,092	9/10
TN3 09535	424,2	3,3%	8,3%	2,5%	$4{,}5.10^{-11}$	427	0,095	9/10
TN3 10012	419,4	3,3%	8,3%	2,5%	$3{,}9.10^{-11}$	475	0,224	9/10
TN3 10500	414,5	3,3%	8,3%	2,5%	$4{,}4.10^{-11}$	491	0,114	10/10
TN3 10765	411,9	3,2%	8,0%	2,4%	$4{,}8.10^{-11}$	447	0,120	10/10
TN3 11040	409,1	3,7%	9,3%	2,8%	$5{,}9.10^{-11}$	435	0,283	10/10
TN3 11485	404,7	3,9%	9,6%	2,9%	$6{,}7.10^{-11}$	582	0,341	10/10
TN3 12018	399,4	3,2%	8,0%	2,4%	$8{,}3.10^{-11}$	464	0,272	9/10
TN3 12465	394,9	4,0%	10,0%	3,0%	$6{,}7.10^{-11}$	539	0,588	9/10
TN3 12735	392,2	3,5%	8,8%	2,6%	$7{,}3.10^{-11}$	798	1,420	9/10
TN3 13255	387,0	3,5%	8,8%	2,6%	$6{,}6.10^{-11}$	427	0,186	10/10
TN3 13870	380,8	3,0%	7,5%	2,3%	$9{,}3.10^{-11}$	403	0,168	9/10
TN3 14295	376,6	2,2%	5,5%	1,7%	$6{,}2.10^{-11}$	640	0,194	9/10
TN3 14752	372,0	2,2%	5,5%	1,7%	$3{,}3.10^{-11}$	695	0,313	9/10
TN3 15061	368,9	2,2%	5,5%	1,7%	$2{,}9.10^{-11}$	561	0,118	10/10

Tableau 6.3: Données en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN3
Ce tableau présente pour chaque échantillon du forage TN3, la cote réelle de l'échantillon, la teneur en eau pondérale mesurée, la porosité calculée à partir de la teneur en eau et la porosité géochimique pour le chlorure. Il présente également le coefficient de diffusion de pore du chlorure et la concentration en chlorure de la solution interstitielle déterminés par les modélisations METIS. Sont également reportés le critère S des simulations et le nombre de données représentées par la simulation par rapport au nombre de données expérimentales disponibles à l'issue du protocole PECH



(a) (b)

Figure 6.2: Concentration en chlorure de la solution interstitielle déterminée à l'aide du PECH, et ramenée au poids de roche

Les profils selon la cote NGF corrigée (cf. figure 6.2(a)) montrent un accroissement de la concentration en chlorure avec la profondeur dans le Toarcien. Ramenée au poids de roche (cf. figure 6.2(b)), la concentration en chlorure (de la solution interstitielle) s'accroît également, ce qui indique que cet accroissement n'est pas dû au fait que la teneur en eau intervienne lors du protocle PECH. Cependant, l'absence de données dans le Domérien et le Carixien ne permet pas de dire quelle est la forme générale du profil, et notamment si la concentration en chlorure diminue à proximité du Carixien.

La figure 6.3 rassemble les données en chlorure obtenues lors des études effectuées à Tournemire. Les données obtenues dans le cadre de cette étude montrent une augmentation importante de la concentration en chlorure localisée vers la cote 500 m NGF pour les forages VF2 et VF3.

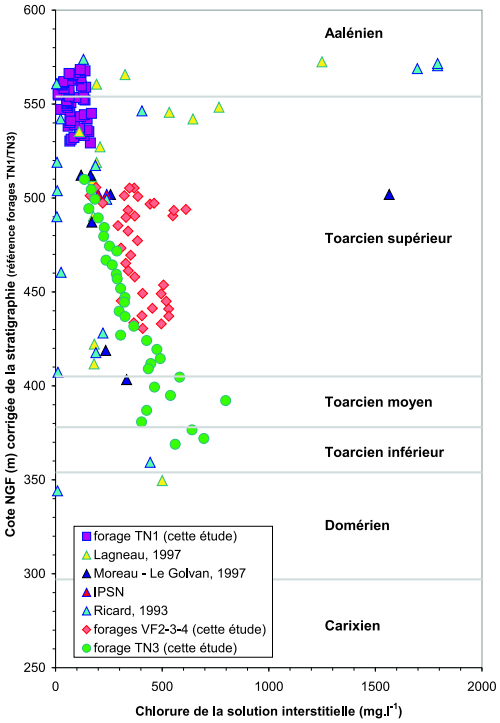


Figure 6.3: Données en chlorure de la solution interstitielle, toutes études confondues

Données en isotopes stables

Echantillon	Cote NGF (m)	Cote eq. (m)	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)	Echantillon	Cote NGF (m)	Cote eq. (m)	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)
ID-0 00360	526,0	510,0	-8,6	-62	ID-180 05160	465,1	457,5	-7,8	-54
ID-0 00780	530,2	514,2	-8,8	-62	ID-180 05600	460,7	453,1	-8,4	-54
ID-0 01175	534,2	518,2	-8,6	-63	ID-180 06380	452,9	445,3	-8,4	-53
ID-0 01560	538,0	522,0	-6,2	-56	ID-180 06790	448,8	441,2	-9,1	-54
ID-0 01700	539,4	523,4	-7,2	-61	ID-180 07195	444,7	437,2	-8,1	-50
ID-0 02040	542,8	526,8	-8,1	-66	ID-180 07600	440,7	433,1	-8,0	-53
ID-0 02425	546,7	530,7	-7,4	-61	ID-180 08403	432,6	425,1	-8,8	-54
ID-0 02810	550,5	534,5	-7,3	-61	ID-180 08800	428,7	421,1	-8,6	-58
ID-0 03165	554,1	538,1	-8,9	-61	ID-180 09200	424,7	417,1	-8,3	-53
ID-0 03615	558,6	542,6	-6,7	-59	ID-180 09600	420,7	413,1	-8,0	
ID-45 00385	524,2	508,2	-9,1	-60	ID-180 10370	413,0	405,4	-7,8	-55
ID-45 00440	524,6	508,6	-8,8	-65	ID-180 11598	400,7	391,5	-7,8	-52
ID-45 00800	527,2	511,1	-9,6	-63	ID-180 11980	396,6	387,7		-51
ID-45 01205	530,0	514,0	-9,3	-64	ID-180 12400	392,7	383,5		-57
ID-45 01620	533,0	516,9	-9,4	-63	ID-180 12800	388,7	379,5	-10,2	-57
ID-45 02385	538,4	522,3	-9,0	-64	ID-180 13205	384,6	370,8	-9,8	-60
ID-45 02800	541,3	525,3	-9,3	-68	ID-180 13600	380,7	366,8		-60
ID-45 03200	544,1	528,1	-8,0		ID-180 14400	372,7	358,8		-59
ID-45 03600	547,0	530,9	-8,7	-65	ID-180 14785	368,8	355,0	-9,6	-63
ID-45 03994	549,7	533,7	-4,9		ID-180 15200	364,7	350,8	-9,0	-56
ID-90 00490	519,7	512,1	-7,9	-62	ID-180 15605	360,6	346,8	-9,3	-60
ID-90 00800	519,7	512,1	-8,3	-61	ID-225 00430	514,2	506,7	-7,4	
ID-90 01200	519,7	512,1	-11,9		ID-225 00520	513,6	506,1	-7,4	-55
ID-90 01600	519,7	512,1	-8,5	-63	ID-225 00780	511,7	504,2	-7,9	-59
ID-90 02420	519,7	512,1	-8,1	-62	ID-225 01195	508,8	501,3	-7,8	-57
ID-90 02800	519,7	512,1	-7,8	-63	ID-225 01580	506,1	498,6	-8,8	-59
ID-90 03200	519,7	512,1	-7,7	-57	ID-225 02420	500,2	492,6	-8,4	-60
ID-90 03600	519,7	512,1	-7,7	-60	ID-225 02800	497,5	489,9	-8,4	-61
ID-135 00400	514,4	506,9	-9,0	-60	ID-225 03180	494,8	487,3	-8,2	-60
ID-135 00777	511,8	504,3	-8,2		ID-225 03600	491,8	484,3	-8,2	-59
ID-135 01200	508,8	501,3	-8,1		ID-270 00415	519,7	512,1	-8,7	-63
ID-135 01600	506,0	498,4	-8,5	-59	ID-270 00790	519,7	512,1	-7,8	
ID-135 02400	500,3	492,8	-8,8	-58	ID-270 01200	519,7	512,1	-6,5	-52
ID-135 02788	497,6	490,0	-7,5	-59	ID-270 01580	519,7	512,1	-7,1	-58
ID-135 03200	494,6	487,1	-7,5	-57	ID-270 02400	519,7	512,1	-8,4	-59
ID-135 03600	491,8	484,3	-8,6	-56	ID-270 02800	519,7	512,1	-7,0	-54
ID-180 00400	512,7	505,1	-8,3	-54	ID-270 03600	519,7	512,1	-7,1	-58
ID-180 00800	508,7	501,1	-8,0	-61	ID-315 00430	524,5	508,5	-7,6	-56
ID-180 01200	504,7	497,1	-7,9	-47	ID-315 00785	527,0	511,0	-9,0	-62
ID-180 01600	500,7	493,1	-8,9	-60	ID-315 01200	530,0	513,9	-6,1	-56
ID-180 02403	492,6	485,1	-8,2	-58	ID-315 01580	532,7	516,6	-8,6	-61
ID-180 02800	488,7	481,1	-8,4	-55	ID-315 02394	538,4	522,4	-8,6	-63
ID-180 03200	484,7	477,1	-7,5	-54	ID-315 03184	544,0	528,0	-5,3	-52
ID-180 03560	481,1	473,5	-8,2	-56	ID-315 03603	547,0	530,9	-5,7	
ID-180 04400	472,7	465,1	-8,3	-56	ID-315 04010	549,8	533,8	-8,2	
ID-180 04800	468,7	461,1	-8,5	-55					

Tableau 6.4: Données isotopiques de l'eau interstitielle des échantillons des forages ID
Ce tableau présente pour chaque échantillon des forages ID, la cote réelle et la cote corrigée de l'échantillon, ainsi que les teneurs en isotopes stables (δ^{18}O et δ^{2}H) de la solution interstitielle de l'échantillon

Echantillon	Cote NGF (m)	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)	Θ	Θ Extraction	Θ Etuvage	$\Delta\Theta$	Rendement distillation	ΔRend^{t}
TN1 00615	531,3	-10,4	-70	3,60%	3,3%	3,5%	0,1%	100%	4%
TN1 00715	532,3	-11,1	-72	2,61%	2,5%	2,6%	0,1%	100%	5%
TN1 00815	533,3	-10,4	-70	4,02%	3,7%	3,8%	0,1%	98%	4%
TN1 00915	534,3	-10,2	-72	3,89%	3,3%	3,5%	0,1%	113%	4%
TN1 01007	535,2	-10,0	-69	3,10%	3,4%	3,5%	0,1%	87%	3%
TN1 01115	536,3	-10,3	-73	3,46%	3,3%	3,5%	0,1%	99%	4%
TN1 01215	537,3	-10,4	-71	3,14%	3,4%	3,6%	0,1%	99%	4%
TN1 01315	538,3	-10,5	-68	3,20%	3,0%	3,2%	0,2%	96%	5%
TN1 01415	539,3	-10,3	-70	2,37%	2,3%	2,4%	0,1%	100%	6%
TN1 01515	540,3	-9,8	-66	2,90%	2,8%	2,9%	0,1%	97%	4%
TN1 01608	541,3	-10,2	-67	3,71%	3,6%	3,7%	0,1%	100%	4%
TN1 01710	542,3	-10,5	-71	2,71%	2,7%	2,7%	0,1%	100%	5%
TN1 01807	543,2	-9,1	-72	3,60%	3,3%	3,5%	0,1%	99%	4%
TN1 01915	544,3	-9,7	-76	2,64%	2,5%	2,6%	0,1%	100%	5%
TN1 02015	545,3	-9,9	-78	2,00%	2,0%	2,0%	0,1%	100%	7%
TN1 02115	546,3	-10,4	-80	3,87%	3,8%	3,9%	0,1%	100%	3%
TN1 02220	547,4	-11,0	-83	3,83%	3,4%	3,8%	0,1%	91%	3%
TN1 02295	548,1	-9,9	-73	2,14%	2,0%	2,1%	0,1%	104%	7%
TN1 02405	549,2	-10,0	-74	3,85%	3,7%	3,9%	0,1%	99%	3%
TN1 02505	550,2	-10,0	-75	4,25%	4,0%	4,2%	0,1%	99%	3%
TN1 02615	551,3	-10,2	-75	4,32%	4,2%	4,4%	0,1%	99%	3%
TN1 02720	552,4	-10,4	-77	4,02%	3,7%	3,8%	0,1%	101%	3%
TN1 02810	553,3	-10,3	-75	3,99%	3,7%	3,8%	0,1%	103%	4%
TN1 02870	553,9	-10,4	-75	3,87%	3,8%	3,8%	0,1%	102%	4%
TN1 02915	554,3	-10,6	-76	4,50%	4,3%	4,4%	0,1%	100%	3%
TN1 02975	554,9	-10,2	-78	1,84%	1,7%	1,8%	0,1%	102%	7%
TN1 03005	555,2	-10,3	-80	3,64%	3,3%	3,4%	0,1%	99%	4%
TN1 03093	556,1	-10,0	-74	4,4%	4,3%	4,4%	0,1%	101%	3%
TN1 03145	556,6	-11,0	-79	3,37%	3,1%	3,4%	0,1%	93%	4%
TN1 03205	557,2	-10,2	-73	5,03%	3,5%	3,6%	0,1%	99%	3%
TN1 03265	557,8	-10,2		3,95%	3,6%	3,6%	0,1%	99%	4%
TN1 03325	558,4	-9,2	-65	1,12%	1,1%	1,2%	0,1%	100%	12%
TN1 03399	559,2	-10,4	-70	2,16%	2,3%	2,4%	0,1%	96%	5%
TN1 03455	559,7	-9,8	-67	2,11%	2,1%	2,1%	0,1%	102%	7%
TN1 03515	560,3	-9,9	-67	2,00%	1,7%	1,8%	0,1%	102%	7%
TN1 03570	560,9	-10,8	-64	3,11%	1,5%	1,5%	0,1%	100%	9%
TN1 03630	561,5	-10,9	-67	1,14%	1,3%	1,4%	0,1%	100%	9%
TN1 03690	562,1	-11,0	-63	1,07%	1,1%	1,1%	0,1%	100%	13%
TN1 03750	562,7	-9,7	-63	1,45%	1,4%	1,4%	0,1%	103%	9%
TN1 03801	563,2	-9,8	-70	2,36%	2,3%	2,3%	0,1%	102%	6%
TN1 03871	563,9	-10,1	-67	3,60%	3,4%	3,4%	0,1%	100%	4%
TN1 03932	564,5	-10,5	-78	2,88%	2,5%	2,7%	0,1%	98%	5%
TN1 03985	565,0	-10,5	-71	2,37%	2,3%	2,4%	0,1%	98%	6%
TN1 04060	565,8	-9,6	-67	1,06%	1,2%	1,2%	0,1%	100%	10%
TN1 04133	566,5	-9,6	-68	1,51%	1,3%	1,4%	0,1%	103%	10%
TN1 04195	567,1	-10,4	-63	0,87%	1,0%	1,0%	0,1%	100%	15%
TN1 04287	568,0	-9,5	-67	1,80%	1,8%	1,9%	0,1%	100%	6%
TN1 04355	568,7	-9,6	-67	2,20%	2,1%	2,2%	0,1%	100%	7%
TN1 04415	569,3	-8,4	-69	1,43%	1,1%	1,1%	0,1%	114%	15%
TN1 04509	570,3	-9,6	-71	1,47%	1,5%	1,5%	0,1%	106%	11%
TN1 04590	571,1		-67	0,95%	1,1%	1,1%	0,1%	104%	14%

Tableau 6.5: Données isotopiques de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN1
Ce tableau présente pour chaque échantillon du forage TN1, la cote réelle de l'échantillon, les teneurs en isotopes stables (δ^{18}O et δ^{2}H) de la solution interstitielle de l'échantillon, ainsi que la teneur en eau pondérale de l'échantillon et le rendement de l'extraction de l'eau par distillation sous vide

Echantillon	Cote NGF (m)	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)	Θ	Echantillon	Cote NGF (m)	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)	Θ
TN3 00700	512,5	-10,1	-67	3,8%	TN3 08570	433,8	-9,2	-56	3,3%
TN3 01770	501,8	-9,2	-62	3,3%	TN3 09080	428,7	-9,0	-51	3,2%
TN3 02800	491,5	-8,9	-60	3,3%	TN3 09590	423,6	-9,2	-51	3,4%
TN3 03785	481,7	-9,4	-59	3,3%	TN3 10095	418,6	-9,5	-55	3,5%
TN3 04533	474,2	-9,0	-56	2,3%	TN3 10560	413,9	-9,1	-50	3,2%
TN3 05040	469,1	-9,1	-59	3,2%	TN3 11080	408,7	-9,0	-53	3,7%
TN3 05535	464,2	-9,3	-58	3,1%	TN3 11505	404,5	-9,5	-52	4,1%
TN3 06070	458,8	-9,2	-58	3,3%	TN3 12075	398,8	-8,1	-51	3,3%
TN3 06542	454,1	-8,7	-56	3,3%	TN3 12580	393,7	-8,7	-49	4,2%
TN3 07055	449,0	-9,3	-52	3,5%	TN3 13446	385,1	-8,0	-51	3,4%
TN3 07520	444,3	-9,3	-57	3,4%	TN3 13820	381,3	-9,0	-52	2,9%
TN3 08040	439,1	-9,1	-56	3,5%	TN3 14430	375,2	-9,3	-53	2,2%

Tableau 6.6: Données isotopiques de l'eau interstitielle des échantillons du forage TN3
Ce tableau présente pour chaque échantillon du forage TN3, la cote réelle de l'échantillon, et les teneurs en isotopes stables (δ^{18}O et δ^{2}H) de la solution interstitielle de l'échantillon. Il présente également la teneur en eau pondérale de l'échantillon

Les teneurs isotopiques des différents forages explorés ont été reportées sur la figure suivante dans un diagramme δ^{2}H vs δ^{18}O. Les données correspondant aux échantillons prélevés à moins d'un mètre d'une fracture reconnue sur les logs géologiques ont été distinguées de celles des échantillons prélevés à plus d'un mètre de ces fractures.

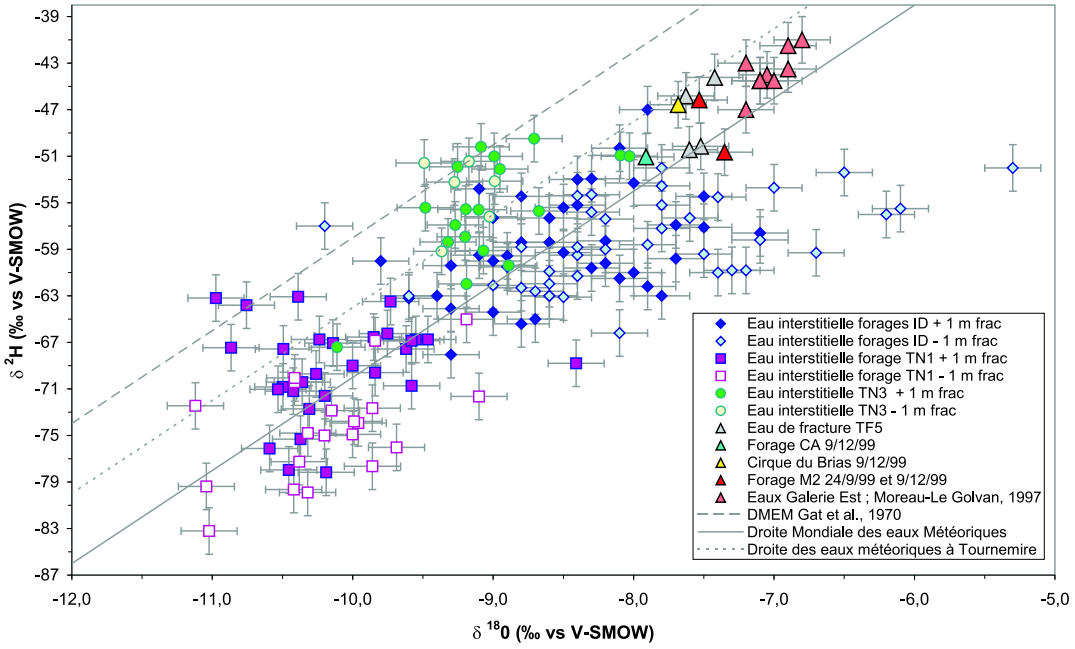


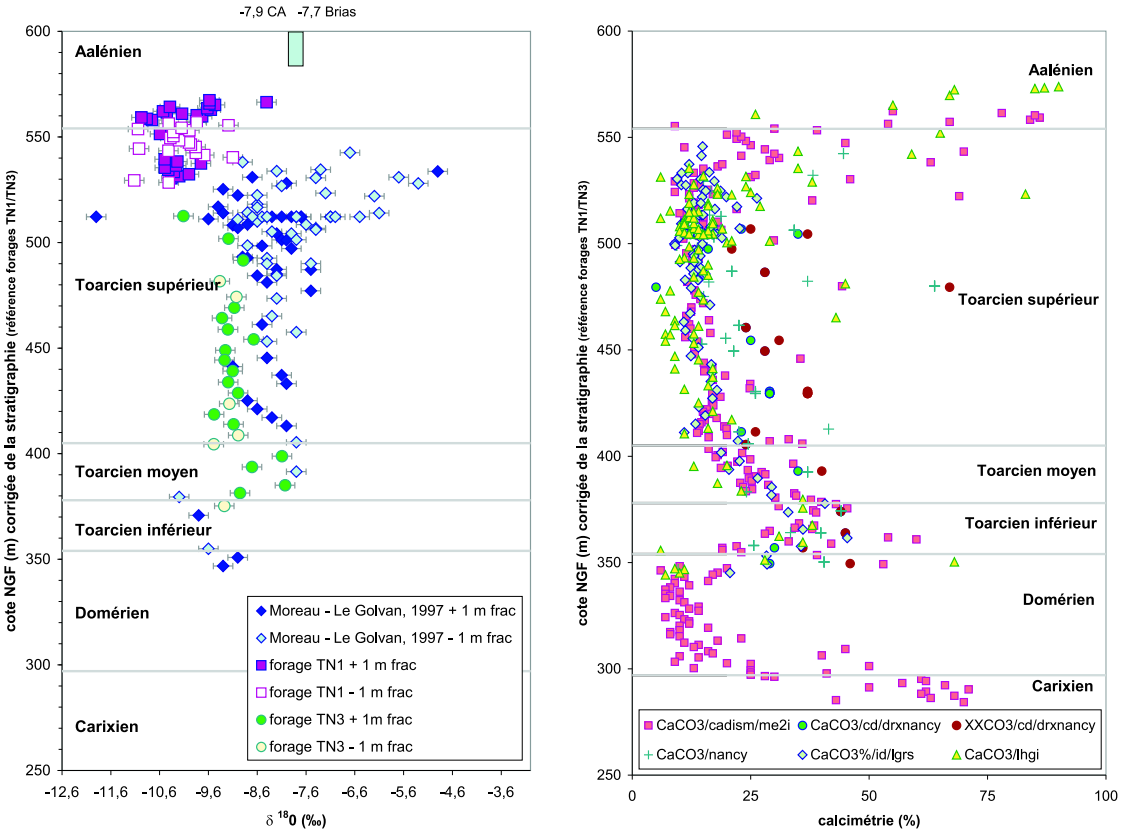
Figure 6.4: Diagramme deutérium vs oxygène-18 des eaux interstitielles des échantillons des forages ID, TN1, TN3 et des eaux libres récoltées dans le massif

Concernant les échantillons situés au-delà de 1 mètre d'une fracture, les données se situent aux alentours de la droite mondiale des eaux météoriques (cf. paragraphe 7.2.1) ce qui indique *a priori* une origine météorique dominante de l'eau interstitielle. Cependant, les eaux se distinguent les unes des autres selon les forages ; ainsi, les eaux des forages ID qui regroupent des eaux prélevées à des cotes recouvrant tout le profil sont nettement distinctes des eaux du forage TN1 et des eaux du forage TN3. De plus, les eaux de ces deux derniers forages, sont globalement situées au-dessus de la droite mondiale des eaux

météoriques alors que pour les forages ID, celles-ci sont situées de part et d'autre de cette droite. La figure 6.4 montre clairement que la population des teneurs isotopiques des eaux interstitielles provenant des échantillons des forages ID (point métrique 676) est différente de la population de celles obtenues à partir des forages TN1 et TN3 (point métrique 869). Ceci suggère que si la signature isotopique des eaux interstitielles est donnée par les aquifères encadrants, les modes de transmission de la signature isotopique des aquifères à la matrice diffèrent selon le point métrique considéré dans le tunnel.

Concernant les échantillons situés à moins de 1 mètre d'une fracture, les eaux interstitielles de ces échantillons pour les forages ID ont un excès en deutérium significativement plus faible que celles des échantillons situés au-delà de 1 mètre de la fracture. Les eaux des échantillons du forage TN1, proches des fractures, sont retrouvées globalement sous la droite mondiale des eaux météoriques, à proximité des eaux des échantillons éloignés des fractures du même forage. Pour le forage TN3, les eaux des échantillons situés à moins de 1 mètre d'une fracture se confondent avec les autres eaux du forage. La fracturation connue sur les forages ID semble générer un processus fractionnant pour les isotopes stables des eaux des échantillons à proximité des fractures. Ceci est net pour les forages ID, moins marqué pour le forage TN1, et non-décelable pour le forage TN3. Le processus fractionnant pour l'eau interstitielle à proximité des fractures est étudié au chapitre 7.

L'étude des isotopes stables de l'eau interstitielle sur les nombreux forages a permis d'obtenir les profils en oxygène-18 (cf. figure 6.5(a)) et deutérium (cf. figure 6.6) selon leur position dans la pile stratigraphique.



(a) (b)

Figure 6.5: Teneur en oxygène-18 et calcimétrie selon la cote NGF (calcimétrie d'après données IPSN)

Le profil en oxygène-18 obtenu à partir des différents forages est difficile à interpréter par un simple mécanisme de diffusion entre l'oxygène-18 de l'eau interstitielle de la matrice et celui de l'eau présente dans les aquifères sus et sous-jacent à cette formation. Bien qu'il y ait un net changement de l'évolution des teneurs en oxygène-18 de l'eau, entre l'Aalénien et le Toarcien, le profil reste globalement plat, excepté dans la partie supérieure du Toarcien supérieur avec les données des échantillons proches des fractures pour les forages ID, et un appauvrissement en isotopes lourds dans le Toarcien inférieur.

Les faibles teneurs en isotopes lourds de l'oxygène pour l'eau coïncident avec les fortes proportions de carbonates retrouvées dans l'Aalénien et dans le Toarcien inférieur (cf. figure 6.5(b)). Moreau-Le Golvan (1997) a montré que le profil d'oxygène-18 de l'eau interstitielle variait de façon antagoniste par rapport au profil de l'oxygène-18 des calcites matricielles. Ces variations sont particulièrement prononcées au niveau du Toarcien inférieur.

Ainsi, les teneurs en oxygène-18 peuvent être modifiées indépendamment des transferts de fluides par soit des artefacts analytiques (cf. effet "taille de grains"), soit des échanges entre l'oxygène de l'eau et celui des carbonates matriciels, et plus généralement l'oxygène des minéraux de la roche encaissante (constituant un grand réservoir d'oxygène). Ceci permet de conclure, que l'oxygène-18 n'est pas un traceur des transferts d'eau et donc que le profil d'oxygène-18 à Tournemire n'est pas représentatif d'un profil de diffusion.

Pour le profil en deutérium, il n'a pas été mis en évidence d'interactions eau/roche dont le signal géochimique dominerait celui de la diffusion. Le profil constitué des données précédentes et des nouvelles données de cette étude confirme la forme de cloche du profil déjà obtenu dans les études antérieures.

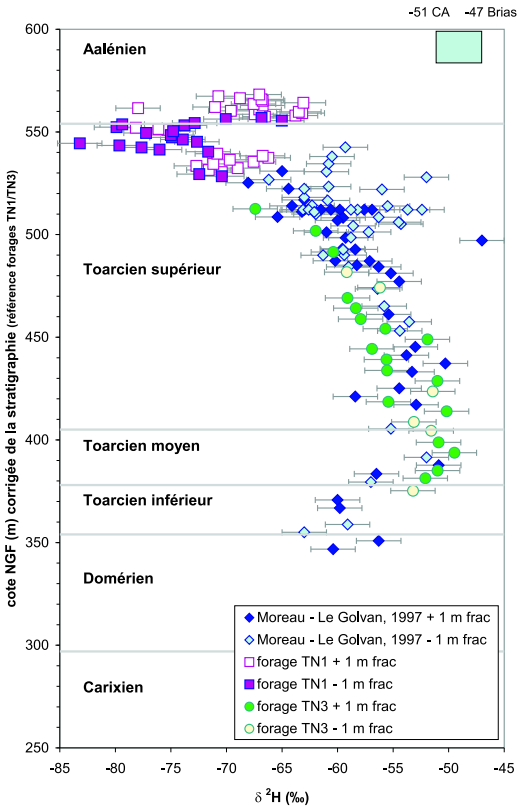


Figure 6.6: Teneur en deutérium de la solution interstitielle selon la cote NGF

6.3 Données obtenues à partir des échantillons provenant des forages horizontaux

6.3.1 Localisation des forages explorés

L'étude des transferts à proximité des fractures a été effectuée à partir des carottes provenant des forages horizontaux (TF1 et TF4 ; cf. graphique 6.7) recoupant des frac-

tures perpendiculairement. Ces fractures sont associées à l'épisode tectonique de la compression pyrénéenne. Elles sont respectivement orientées N170 et N130.

Le forage TF4 se trouve dans la zone "saine" (moins fracturée) du massif (partie Est). La fracture rencontrée par ce forage est d'épaisseur limitée. Elle est marquée par l'absence de matériau sur moins de 10 cm, constatée lors de l'extraction des carottes de ce forage. Les argilites du forage sont homogènes avec quelques rares fissures millimétriques colmatées par de la calcite.

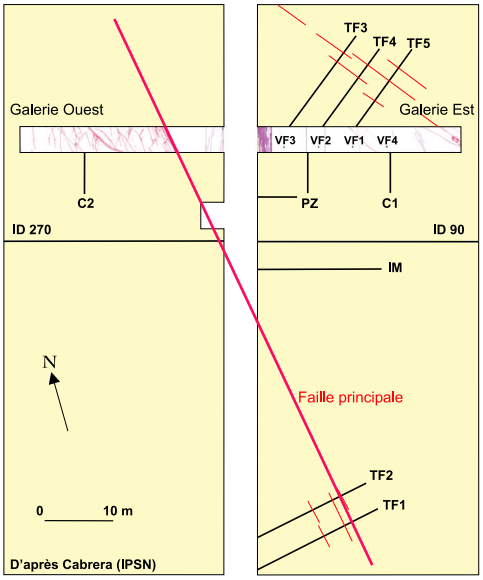


Figure 6.7: Les forages horizontaux dans le tunnel de Tournemire

Le forage TF1 recoupe la faille principale du massif. Cette faille (décrochante) sépare le massif en deux zones dites, fracturée pour la partie Ouest, et saine pour la partie Est. Les échantillons issus du forage TF1 ont été prélevés dans la zone non fracturée du massif (à partir de la cote 01432 cm jusqu'à la cote 01969 cm). La faille principale correspond à une zone d'environ 50 cm où le matériau est broyé (cotes 01380 – 01430 cm) mais la fracturation existe au-delà de cette zone broyée. En effet, entre les cotes 01070 et 01430 cm, une zone fortement bréchifiée a été relevée sur le log géologique de ce forage.

6.3.2 Tableaux de résultats

L'analyse de la solution interstitielle des carottes issues des forages TF1 et TF4 a été effectuée en isotopes stables (par la méthode distillation sous vide) et en chlorure (en utilisant le PECH).

Analyses en isotopes stables de la solution interstitielle

Les tableaux suivants donnent les résultats des analyses isotopiques (exprimées en ‰ vs V-SMOW) obtenus pour les forages horizontaux TF1 et TF4.

Ne sont présentées que les analyses dont le rendement de la distillation (en tenant compte de l'incertitude) est supérieur à 90 %.

Echantillon	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)	Distance à la fracture principale (cm)	Θ Extraction (%)	Θ Etuvage (%)	Rendement distillation (%)
TF1 01432	-9,9	-60,0	1	3,4±0,14	3,7±0,14	96±6
TF1 01438	-6,4	-55,5	6	3,1±0,18	3,2±0,18	100±8
TF1 01440	-9,7	-56,6	8	3,4±0,18	3,7±0,18	95±7
TF1 01446	-8,0	-59,3	14	3,3±0,15	3,4±0,15	98±6
TF1 01452	-9,7	-62,5	20	3,5±0,10	3,7±0,10	96±4
TF1 01459	-6,4	-61,4	27	3,0±0,19	3,1±0,19	100±9
TF1 01466	-10,4	-59,7	34	3,5±0,19	3,6±0,19	98±7
TF1 01467	-10,1	-62,3	35	3,5±0,16	3,6±0,16	98±6
TF1 01472		-49,7	40	3,0±0,22	3,2±0,22	100±10
TF1 01475	-5,6	-58,2	43	3,0±0,14	3,1±0,14	98±7
TF1 01480	-10,2	-62,0	48	3,2±0,13	3,6±0,13	91±5
TF1 01487		-54,5	55	2,9±0,23	3,0±0,23	100±11
TF1 01495	-6,5	-60,8	63	3,0±0,19	3,0±0,19	106±9
TF1 01504	-9,1	-59,0	72	3,4±0,20	3,6±0,20	95±8
TF1 01512	-7,5	-52,8	80	2,9±0,27	3,0±0,27	100±13
TF1 01520	-8,0	-60,4	88	3,2±0,19	3,4±0,19	100±8
TF1 01527	-6,3	-60,5	95	2,8±0,23	2,9±0,23	100±12
TF1 01537	-8,4	-58,4	105	3,1±0,22	3,2±0,22	103±10
TF1 01547	-9,5	-57,0	115	3,2±0,29	3,2±0,29	109±14
TF1 01562	-10,1	-60,1	130	3,3±0,27	3,5±0,27	104±11
TF1 01572	-9,8	-56,5	140	3,4±0,37	3,4±0,37	111±17
TF1 01598	-10,1	-65,8	166	3,5±0,09	3,6±0,11	96±4
TF1 01611	-9,5	-62,5	179	3,5±0,11	3,6±0,11	99±4
TF1 01633	-9,6	-63,0	201	3,5±0,10	3,7±0,10	97±4
TF1 01669	-9,6	-63,0	237	3,5±0,10	3,6±0,10	97±4
TF1 01701	-9,3	-62,3	269	3,5±0,10	3,7±0,10	95±4
TF1 01781	-10,2	-63,2	349	3,5±0,11	3,7±0,11	96±4
TF1 01891	-9,0	-60,4	559	3,3±0,09	3,4±0,09	98±4
TF1 01969	-9,8	-60,6	537	3,5±0,09	3,6±0,09	97±4

Tableau 6.7: Données isotopiques de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF1

Echantillon	δ^{18}O (‰)	δ^{2}H (‰)	Distance à la fracture principale (cm)	Θ Extraction (%)	Θ Etuvage (%)	Rendement distillation (%)
TF4 01095	-8,5	-61,7	13	2,7±0,11	2,8±0,11	94±6
TF4 01098	-8,8	-59,5	10	3,1±0,11	3,2±0,11	95±5
TF4 01100	-9,0	-58,9	8	3,0±0,11	3,2±0,11	95±5
TF4 01106	-8,2	-58,2	2	2,8±0,12	3,0±0,12	96±6
TF4 01124		-49,8	16	3,4±0,20	3,5±0,20	100±9
TF4 01125	-6,9	-55,6	17	3,3±0,19	3,4±0,19	97±8
TF4 01130	-6,8	-57,4	22	2,8±0,14	2,9±0,14	95±7
TF4 01135		-53,9	27	3,0±0,19	3,2±0,19	100±9
TF4 01140	-10,1	-61,8	32	3,3±0,11	3,5±0,11	95±4
TF4 01142	-10,6	-63,3	34	3,4±0,11	3,6±0,11	95±4
TF4 01148		-64,1	40	3,0±0,15	3,1±0,15	98±7
TF4 01155	-10,3	-62,3	47	3,3±0,10	3,5±0,10	96±4
TF4 01157	-9,7	-65,6	49	3,2±0,11	3,4±0,11	95±4
TF4 01162		-51,9	54	2,9±0,15	3,1±0,15	102±7
TF4 01168	-8,7	-62,1	60	3,2±0,23	3,3±0,23	100±10
TF4 01172	-6,3	-52,2	64	2,7±0,16	2,8±0,16	106±9
TF4 01178	-8,6	-59,8	70	3,2±0,20	3,3±0,20	103±9
TF4 01185	-9,3	-60,9	77	3,2±0,09	3,4±0,09	95±4
TF4 01187	-9,7	-62,0	79	3,4±0,12	3,5±0,12	97±5
TF4 01193	-6,0	-50,4	85	2,9±0,20	3,0±0,20	103±10
TF4 01197	-7,8	-58,6	89	2,7±0,18	3,0±0,18	89±8
TF4 01208	-8,3	-58,3	100	3,5±0,18	3,5±0,18	103±8
TF4 01218	-7,5	-48,5	110	3,4±0,24	3,4±0,24	100±10
TF4 01231	-9,9	-62,9	123	3,4±0,09	3,6±0,09	94±4
TF4 01261	-9,4	-61,0	153	3,3±0,11	3,4±0,11	97±5
TF4 01291	-9,4	-63,4	183	3,3±0,10	3,5±0,10	96±4
TF4 01321	-9,5	-63,7	213	3,5±0,10	3,6±0,10	100±5
TF4 01351	-9,6	-64,8	243	3,4±0,09	3,6±0,09	96±4
TF4 01376	-9,1	-61,3	268	3,4±0,11	3,5±0,11	99±5

Tableau 6.8: Données isotopiques de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF4

Analyses en chlorure de la solution interstitielle

Les incertitudes sur les concentrations déterminées par le protocole PECH (utilisant le code METIS) ont été évaluées à 10 % de la concentration (cf. page 93).

Echantillon	Distance à la fracture principale (cm)	rapport R/E (g.l^{-1})	Θ (%)	$[Cl^-]_{METIS}$ (mg.l^{-1})	Critère S	nombre de données dans l'incertitude
TF1 01435	3	1926,05	3,3	205	0,01	2/3
TF1 01447	15	2333,04	3,2	210	0,07	2/3
TF1 01460	28	1994,71	3,2	255	0,00	2/3
TF1 01476	44	2140,71	3,2	220	0,11	2/3
TF1 01483	51	1954,87	3,5	233	0,50	2/3
TF1 01496	64	2050,77	3,1	200	0,33	3/3
TF1 01505	73	2076,27	3,4	170	0,15	3/3
TF1 01515	83	2401,43	2,9	246	0,20	3/3
TF1 01528	96	2149,34	3,2	245	0,01	1/3
TF1 01538	106	1985,39	3,1	250	0,01	1/3
TF1 01548	116	2184,74	3,2	240	0,18	3/3
TF1 01573	141	2144,85	3,4	257	0,23	3/3
TF1 01578	146	1994,53	3,4	207	0,41	2/3
TF1 01634	202	2297,88	3,5	210	2,06	1/3
TF1 01702	270	2398,21	3,6	160	0,68	2/3
TF1 01893	461	2648,20	3,3	160	3,43	2/3
TF1 01971	539	2725,76	3,5	200	0,09	3/3

Tableau 6.9: Données en chlorure de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF1

Echantillon	Distance à la fracture principale (cm)	rapport R/E (g.l^{-1})	Θ (%)	$[Cl^-]_{METIS}$ (mg.l^{-1})	Critère S	nombre de données dans l'incertitude
TF4 01102	6	1997,31	3,6	210	0,41	2/3
TF4 01131	23	2106,07	2,9	236	0,50	2/3
TF4 01136	28	1892,71	2,9	290	1,40	2/3
TF4 01144	36	1818,76	3,4	194	0,18	3/3
TF4 01149	41	2120,14	3,5	185	0,67	2/3
TF4 01159	51	2194,11	3,4	210	0,07	3/3
TF4 01163	55	2324,69	2,9	240	0,37	1/3
TF4 01169	61	2296,37	3,4	210	1,32	1/3
TF4 01175	67	2006,91	3,2	193	0,13	3/3
TF4 01179	71	2242,62	3,2	220	0,57	3/3
TF4 01194	86	2144,53	2,9	220	0,16	3/3
TF4 01200	92	2363,03	2,7	240	0,82	2/3
TF4 01209	101	1881,19	3,5	210	0,88	2/3
TF4 01219	111	1778,66	3,4	230	0,83	2/3
TF4 01233	125	2569,72	3,4	210	1,72	2/3
TF4 01263	155	2479,78	3,3	190	0,10	3/3
TF4 01293	185	2566,84	3,3	210	0,97	2/3
TF4 01323	215	2663,02	3,5	210	2,41	0/3
TF4 01353	245	2102,22	3,4	210	1,05	2/3
TF4 01378	270	2556,17	3,4	214	2,20	1/3

Tableau 6.10: Données en chlorure de l'eau interstitielle et teneur en eau des échantillons du forage TF4

L'ensemble de ces données est commenté dans le chapitre suivant qui traite notamment des processus de transferts à proximité des fractures.

Chapitre 7

Caractérisation des transferts de fluides

7.1 Données en traceurs à différentes échelles

La présence d'eaux interstitielles riches en deutérium, au regard de la tendance générale des compositions isotopiques des eaux interstitielles obtenues à Tournemire, a été mise en évidence dans le Toarcien supérieur (Moreau-Le Golvan, 1997). Ainsi, le graphique 6.6 (cf. page 131), montre que dans la zone située entre l'Aalénien et le niveau du tunnel (cote NGF 517 m), de nombreux points s'écartent de la tendance générale du profil, tendance qui correspondrait à un mélange par diffusion pure. Moreau-Le Golvan (1997) a constaté que les eaux analysées correspondant à ces points étaient issues d'échantillons situés à moins d'un mètre d'une fracture (sur le log géologique). Les premières hypothèses (Lagneau, 1997) émises pour expliquer cet "enrichissement" en isotopes lourds de l'eau interstitielle à proximité des fractures proposaient soit, une remontée des eaux du centre de la formation par voie convective grâce à la présence de ces fractures, soit une infiltration préférentielle des eaux météoriques par ces fractures.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la solution interstitielle à proximité des fractures afin de vérifier que l'enrichissement isotopique de l'eau interstitielle est bien lié à la présence de fractures, et afin d'essayer de comprendre le rôle de celles-ci dans les transferts des traceurs localisés à proximité de ces fractures. Dans ce but, des forages horizontaux recoupant perpendiculairement des fractures ont été étudiés.

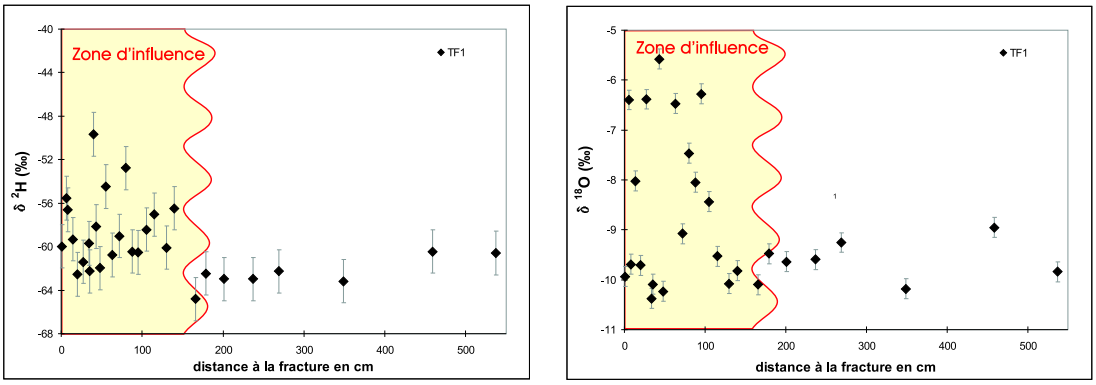
7.2 Analyse des profils de traceurs des forages horizontaux

Les données obtenues en chlorure et en isotopes stables de la solution interstitielle sont reportées dans les tableaux de résultats 6.7, 6.8, 6.9 et 6.10 du chapitre précédent.

7.2.1 Les isotopes des eaux interstitielles

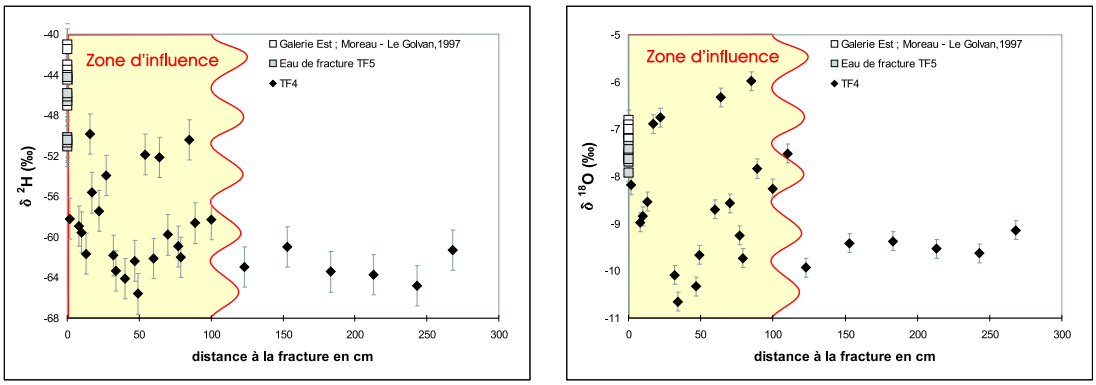
Profils des teneurs isotopiques de l'eau porale selon la distance à la fracture

Les données en isotopes stables de la solution interstitielle sont représentées en fonction de la distance à la fracture (cf. figures 7.1 et 7.2) ; ces profils permettent de mettre en évidence l'hétérogénéité des données à proximité ($\simeq$ 1,5 m) de la fracture. Les signaux en deutérium et en oxygène-18, sont en effet très dispersés jusqu'à environ 1,5 m de la fracture, pour les forages TF1 et TF4.



(a) Deutérium (b) Oxygène-18

Figure 7.1: Diagrammes des teneurs en isotopes stables de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF1 en fonction de la distance à la fracture



(a) Deutérium (b) Oxygène-18

Figure 7.2: Diagrammes des teneurs en isotopes stables de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4 en fonction de la distance à la fracture

Ainsi, dans cette zone, les teneurs isotopiques de l'eau interstitielle varient respectivement de 14 ‰ (valeur sur TF4) et 4 ‰ (valeur sur TF1) pour le deutérium et l'oxygène-18.

Signature isotopique des eaux interstitielles

Droites Locales et Mondiales des eaux Météoriques

Dans un diagramme deutérium vs oxygène-18, la Droite Mondiale des eaux Météoriques d'équation $\delta^2 H = 8.\delta^{18}O + 10$ (Craig, 1961)[1] correspond à la moyenne arithmétique des données isotopiques sur les eaux météoriques recensées par l'AIEA. Dansgaard (1964) définit d, l'excès en deutérium comme $d = \delta^2 H - 8.\delta^{18}O$.

Cet excès en deutérium est fonction des conditions de production de la vapeur atmosphérique, et donc de l'origine des masses d'air. Un excès en deutérium peut donc

[1] Cette équation de droite est une bonne approximation (Rozanski *et al.*, 1993) de l'équation reprécisée en $\delta^2 H = 8.17(\pm 0.07).\delta^{18}O + 11.27(\pm 0.65)$ par Rozanski *et al.* (1992).

être déterminé pour une zone géographique, ce qui permet de définir une droite locale des eaux météoriques.

Ainsi, la Droite des eaux Météoriques de l'Est Méditerranéen (DMEM) connaît un excès en deutérium allant jusqu'à 22 ‰ (Gat et Carmi, 1970).

Compte tenu de la position géographique et du climat actuel de la région des Causses, la Droite Locale des eaux Météoriques de Tournemire se situe entre la DMM et la DMEM. En effet, l'analyse des eaux des sources et captages connectés aux aquifères karstiques de Tournemire (en particulier au niveau de la faille du Cernon) montre un excès maximal en deutérium de +16 ‰ (Moreau-Le Golvan, 1997) ; ces eaux sont censées refléter les précipitations actuelles car les transferts au sein du karst sont présumés rapides limitant ainsi le changement du signal isotopique de ces eaux. Ce fort excès en deutérium reflète l'influence climatique créée par la proximité de la Mer Méditerranée.

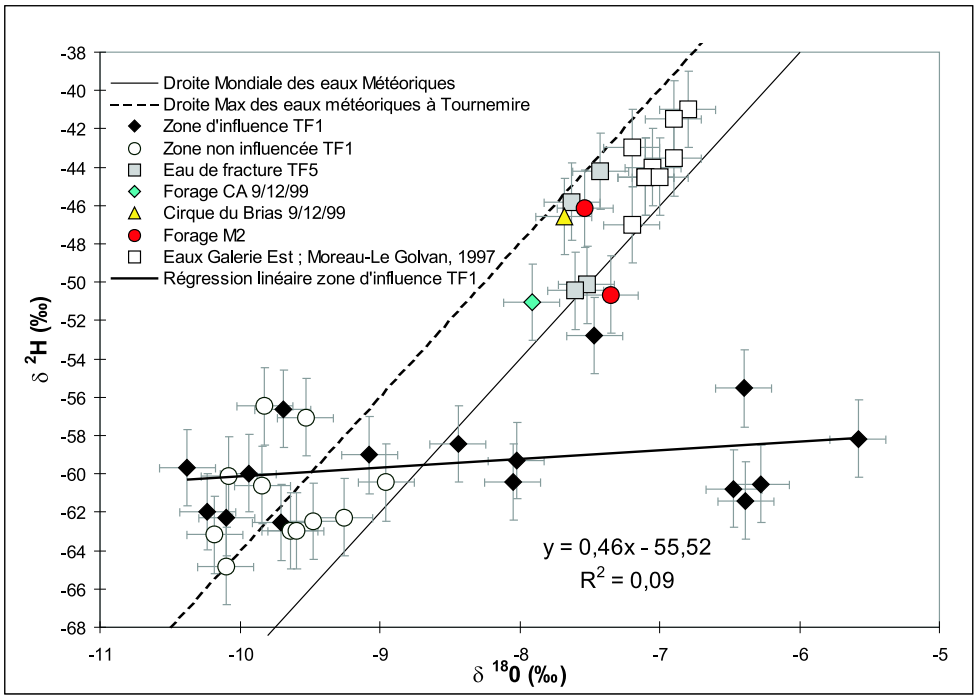


Figure 7.3: Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF1

La configuration des données est identique à celle exposée par Moreau-Le Golvan (1997). On constate d'après les figures 7.3 et 7.4 que, pour le forage TF1 comme pour le forage TF4, les points de données sont répartis de part et d'autre de la Droite Mondiale des eaux Météoriques (DMM).

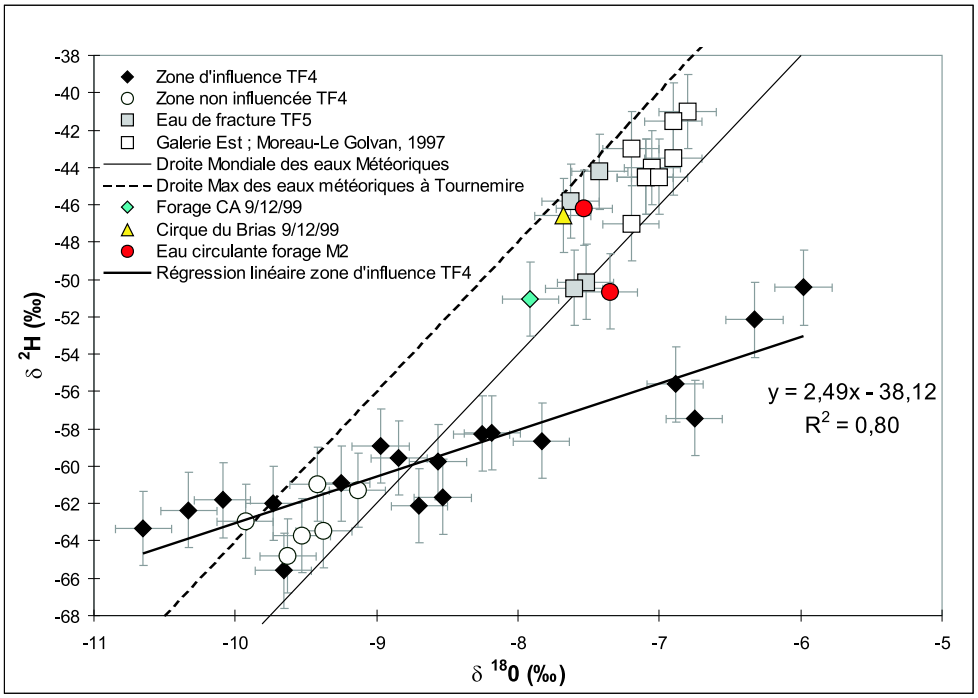


Figure 7.4: Diagramme deutérium vs oxygène-18 de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4

Signification des points de données placés à gauche de la DMM

Comme cela a été expliqué précédemment (cf. paragraphe 4.1.2), la position des points de données à gauche de la DMM est difficilement explicable dans le cadre des modèles actuels qui ne proposent que le seul processus d'évaporation secondaire — rencontré lors du recyclage de vapeur continentale — pour expliquer de telles données (Clark et Fritz, 1997). L'histoire géologique du massif n'indiquant pas une continentalité marquée (c'est-à-dire une faible distance à la mer) et prolongée du site de Tournemire, ce processus ne semble pas être à l'origine des teneurs plaçant les points à gauche de la DMM.

Une autre hypothèse expliquant que les données se trouvent à gauche de la DMM (cf. figures 7.3 et 7.4) serait une diminution de la teneur en oxygène-18 due à l'effet "taille de grains" causé par la distillation sous vide. Cependant, cet effet "taille de grains" ne semble pas expliquer le phénomène observé puisque aucun artefact sur le deutérium n'est connu et qu'il existe pourtant une relation linéaire entre les teneurs en oxygène-18 et les teneurs en deutérium des échantillons du forage TF4 (cf. figure 7.4).

Relation liant les teneurs isotopiques de l'eau porale dans la zone proche de la fracture

En considérant la figure 7.3, la relation linéaire entre les teneurs en oxygène-18 et les teneurs en deutérium des échantillons du forage TF1 est nettement moins bonne. *A contrario*, pour le forage TF4 (figure 7.4), les points s'alignent selon une droite de régression de pente 2,5 ($R^2 = 0,80$).

Ce résultat est à rapprocher des travaux effectués par Moreau-Le Golvan (1997) (cf. figure 7.5).

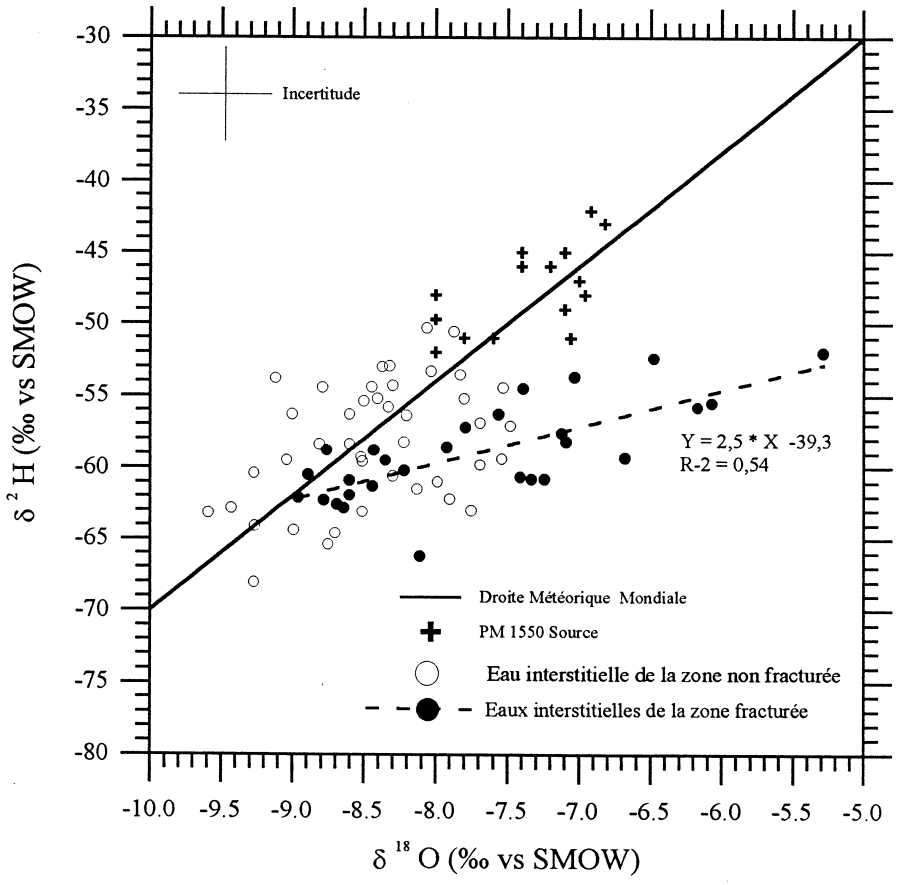


Figure 7.5: Diagramme deutérium vs oxygène-18 des eaux interstitielles des échantillons (forages ID) des zones saine et fracturée (Moreau-Le Golvan, 1997)

La relation trouvée à l'échelle du massif sur les eaux interstitielles de la zone fracturée (forages ID) est tout à fait similaire à celle déterminée dans la présente étude sur les eaux interstitielles du forage TF4. Ceci suggère que le processus ayant généré le signal d'enrichissement isotopique sur le forage TF4, à l'échelle métrique, pourrait être identique au processus ayant provoqué l'enrichissement en isotopes lourds des eaux (à proximité des fractures) étudiées sur l'ensemble de la pile sédimentaire, et en particulier dans la partie supérieure du Toarcien supérieur.

7.2.2 Profils des concentrations en chlorure de l'eau interstitielle selon la distance à la fracture

Les profils de concentrations en chlorure sur les forages TF1 et TF4 sont reportés sur les figures 7.6 et 7.7.

Malgré quelques lacunes de mesures pour le forage TF1, dues à l'échantillonnage et au conditionnement difficile des carottes, les profils de données en chlorure (obtenues par le protocole PECH) ont été établis. Le signal en chlorure pour ces forages est difficile à interpréter du fait de l'incertitude sur ces données.

En effet, pour le forage TF1, il semble que la concentration en chlorure soit légèrement supérieure dans la zone à proximité de la fracture par rapport à l'eau interstitielle dans la matrice (au-delà de 1,5 m), mais le faible nombre de données dans cette dernière zone ne permet pas d'être catégorique.

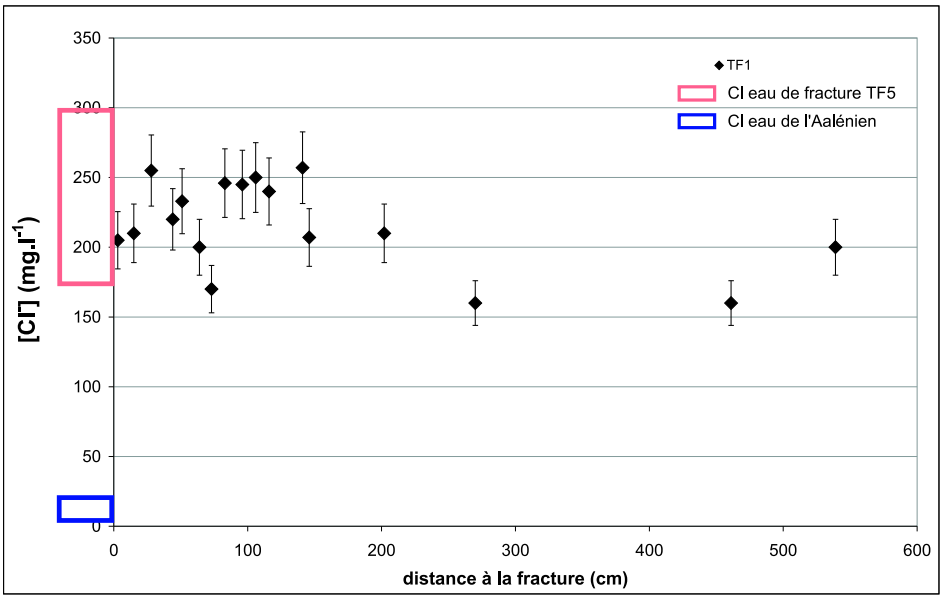


Figure 7.6: Profil de concentration en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF1 en fonction de la distance à la fracture

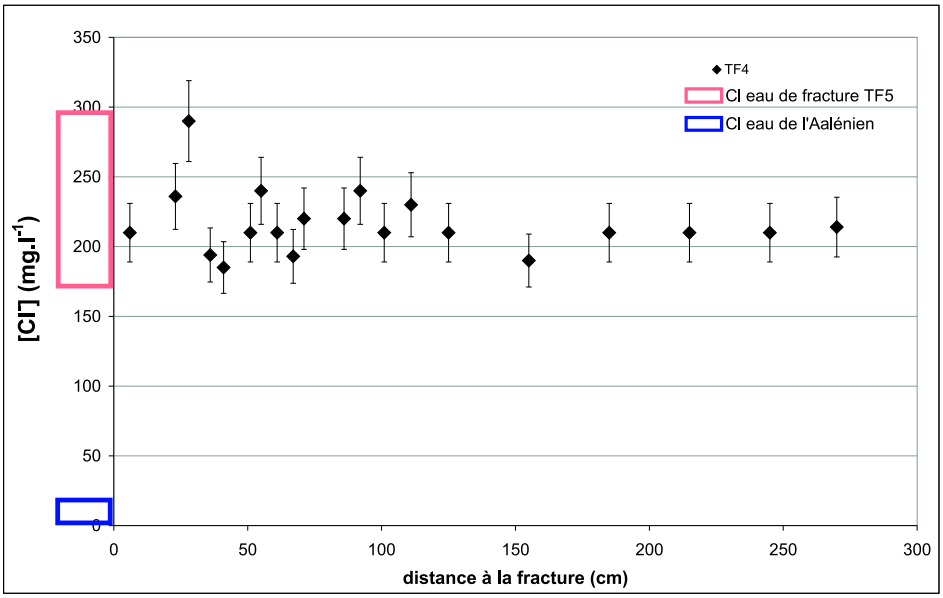


Figure 7.7: Profil de concentration en chlorure de l'eau interstitielle des échantillons du forage TF4 en fonction de la distance à la fracture

Pour le forage TF4, le signal en chlorure dans la zone dite non influencée par la fracture est très stable, et la concentration est d'environ 210 mg.l^{-1}. Dans la zone dite

influencée par la fracture, le signal en chlorure est dispersé entre 185 et 290 mg.l^{-1}, mais compte tenu des incertitudes sur les mesures, il est également impossible pour le forage TF4, d'affirmer que la concentration en chlorure de la solution interstitielle à proximité de la fracture est significativement différente de celle de la zone située au-delà de 1,5 mètre de la fracture.

Sur les graphiques 7.6 et 7.7 ont été reportées les concentrations en chlorure relevées dans les aquifères et dans les eaux de fractures provenant du forage TF5 (forage à proximité du forage TF4, dont la fracture recoupée est associée au même réseau de fractures que celle du forage TF4).

Les concentrations en chlorure mesurées dans la zone à proximité de la fracture ne sont pas plus faibles que celles mesurées dans la zone dite non influencée. Ceci semble écarter l'hypothèse d'un mélange entre les eaux interstitielles et des eaux provenant des aquifères qui circuleraient dans les fractures. Cependant, la bonne concordance entre les teneurs en chlorure des eaux interstitielles et celles des eaux de fractures peut simplement refléter un équilibre local par diffusion entre ces deux types de solution. Il est donc impossible de préjuger de la teneur en chlorure initiale des eaux de fractures ; leur teneur actuelle pouvant refléter cette équilibration par diffusion.

7.3 Discussion des processus de transferts de fluides à proximité des fractures

Les différentes hypothèses concernant les transferts de fluides à Tournemire suggérées par les profils de traceurs horizontaux sont discutées dans les paragraphes suivants.

Si les analyses en isotopes stables montrent que les eaux de fractures possèdent une signature isotopique de type météorique suggérant une origine allochtone (provenant des aquifères), les analyses en chlorure des eaux de fractures montrent des teneurs tout à fait similaires à celles retrouvées dans la matrice, suggérant une origine autochtone. Ces deux indications *a priori* contradictoires rendent difficile l'interprétation des transferts de fluides à proximité des fractures. Il s'agit donc de comprendre l'origine des eaux de fractures.

7.3.1 L'évaporation

Un des processus envisagé pour expliquer l'enrichissement en isotopes lourds de la solution interstitielle des échantillons prélevés à proximité des fractures peut être l'évaporation. En effet, ce processus permettant l'évaporation préférentielle des isotopes légers génère un enrichissement de la solution résiduelle. Ceci suppose que la solution initiale corresponde à la solution matricielle retrouvée au-delà de 1,5 m après la fracture.

La figure 7.8 (d'après Clark et Fritz (1997)) montre que pour des conditions extrêmement sèches (proche de 0 % d'humidité), la pente de la droite d'évaporation est de 3,9. Or, la pente de la droite déterminée, dans un diagramme δ^2H en fonction de δ^{18}O, pour les données de la zone d'influence de la fracture du forage TF4 n'est que de 2,5 (cf. figure 7.4). Il semble donc que le processus subit à proximité des fractures ne soit pas l'évaporation, et ceci est d'autant moins envisageable qu'actuellement, le réseau de fractures auquel appartient la fracture du forage TF4, contient de l'eau. En effet, la

fracture du forage TF4 ne produit pas d'eau et n'est pas circulante elle-même, mais à proximité, celle du forage TF5 en produit (présence d'un packer). Même si ce réseau n'était pas saturé , il est difficile d'envisager que la phase gazeuse qui y serait représentée soit considérablement désaturée en vapeur d'eau.

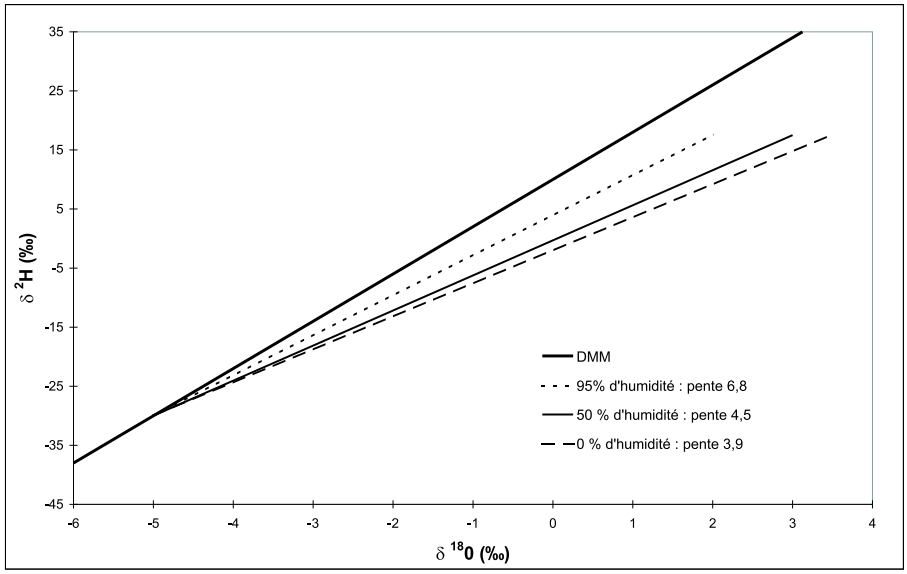


Figure 7.8: Rôle de l'évaporation sur les isotopes stables de l'eau selon les conditions d'humidité relative (d'après Clark et Fritz (1997))

7.3.2 Mélange avec un fluide d'origine météorique

L'origine de la perturbation du signal isotopique à proximité des fractures pourrait être due à la présence d'un fluide présent (pour le forage TF4) ou ayant été présent (pour le forage TF1) dans la fracture.

Le tableau suivant (cf. tableau 7.1) rassemble les principales mesures en chlorure et en isotopes stables des eaux libres récoltées dans le massif de Tournemire.

Certains échantillons d'eaux s'écoulant des fractures de la galerie Est (aux points GE 2670 et GE 2510) ont été analysés. Les mesures en isotopes stables de ces prélèvements montrent que ces eaux appartiennent au même ensemble que les eaux issues du forage TF5 (cf. figure 7.4). Ceci suggère donc que les données acquises sur les eaux de la galerie Est sont représentatives des eaux présentes dans la fracture du forage TF4, fracture très proche de celle rencontrée par le forage TF5.

Mélange avec une eau météorique actuelle

Les graphiques 7.3 et 7.4 reportant les mesures en isotopes stables de l'eau interstitielle des forages TF1 et TF4 permettent de constater que les points représentatifs des échantillons situés à proximité de la fracture ne se distribuent pas selon une droite reliant, d'une part, le pôle de l'eau interstitielle de la zone dite non influencée, et d'autre part, le pôle des eaux actuelles des aquifères.

Echantillon	δ^2H (‰ vs V-SMOW)	δ^{18}O (‰ vs V-SMOW)	[Cl$^-$] (mg.l^{-1})
Cirque du Brias 9/12/99 (Aalénien)[1]	-47	-7,7	7,7
forage CA 9/12/99[1]	-51	-7,9	7,3
forage CA[2]			3,6
forage DC	-52[3]	-8[3]	<10[2]
faille du Cernon[2]			3,58
faille du Cernon 09/03/99[3]	-48	-7,5	
faille du Cernon 15/07/99[3]	-50	-7,5	
faille du Cernon 23/12/99[3]	-49	-7,5	
Eau galerie Est[4]	-41	-6,8	
”	-41	-6,9	
”	-43	-7,2	
”	-43	-6,9	
”	-44	-7,0	
”	-44	-7,1	
”	-44	-7,1	
”	-44	-7,0	
”	-47	-7,2	
forage TF5 18/01/99[1]	-44	-7,4	247,2
forage TF5 21/01/99[3]	-46,3	-7,0	
forage TF5 07/05/99[3]	-46,5	-7,5	
forage TF5 15/07/99[1]	-50	-7,5	294,7
forage TF5 23/09/99[3]	-47,0	-7,4	
forage TF5 23/09/99[1]	-50	-7,6	
forage TF5 09/12/99[1]	-46	-7,6	225,8
forage TF5 25/01/00[3]	-47,6	-7,4	
forage M2 04/06/99[3]	-46,8	-7,4	
forage M2 24/09/99[1]	-51	-7,4	191,9
forage M2 03/11/99[3]	-46,6	-7,5	
forage M2 9/12/99[1]	-46	-7,5	204,2
forage M2 23/12/99[3]	-46,1	-7,4	

Tableau 7.1: Teneurs en isotopes stables et concentration en chlorure des eaux libres

Ceci montre que le processus à l'origine de l'enrichissement isotopique de l'eau interstitielle à proximité des fractures ne peut être un mélange simple (à deux pôles) entre l'eau interstitielle de la matrice et l'eau actuelle provenant d'un aquifère.

Mélange avec une eau météorique ancienne

Contrairement aux teneurs isotopiques des eaux météoriques modernes, bien décrites grâce au réseau de mesure AIEA/OMM, et notamment aux teneurs isotopiques des précipitations jusqu'à 200000 ans, reconstituées grâce aux glaces de Vostok, les teneurs en isotopes stables des eaux météoriques plus anciennes sont mal connues. Il n'est donc pas exclu que les points des échantillons situés à proximité de la fracture se distribuent selon une droite reliant d'une part le pôle des eaux interstitielles du massif et d'autre part un pôle d'eaux météoriques anciennes, non-situées sur la DMM. Cependant, sous cette hypothèse, les profils en chlorure des forages horizontaux ne sont pas expliqués.

[1] Ce document
[2] IPSN
[3] Michelot et Errarhaoui (2000)
[4] Moreau-Le Golvan (1997)

Si ce second pôle est une eau météorique (même ancienne), elle aurait dû être faiblement chargée en chlorure et donc générer une dilution en chlorure à proximité de la fracture. Ce signal n'apparaissant pas, ceci permet, soit de réfuter cette hypothèse, soit de suggérer que ce signal de dilution en chlorure à proximité de la fracture a été résorbé par la diffusion reconnue comme dominante à l'échelle du massif.

Par ailleurs, une eau météorique percolant le long des fractures pourrait se charger en chlorure en dissolvant par exemple des inclusions fluides salées se trouvant dans les calcites de fractures. La présence de solutions salées (environ 20 % en équivalent poids de NaCl) dans les inclusions fluides des calcites de fractures provenant de l'Hettangien et du Carixien a été mise en évidence (Peyaud *et al.*, 1999). Cependant, pour les inclusions fluides dans les calcites de fractures du Toarcien, la mesure de salinité des solutions correspondantes n'a pu être effectuée pour le moment (du fait que ces inclusions fluides sont monophasées, et donc difficiles à analyser).

L'absence d'informations quant à la salinité des inclusions fluides des calcites au niveau des fractures étudiées ne permet donc pas de conclure sur une hypothétique libération de ces inclusions fluides par dissolution des calcites de fractures due à la circulation de fluides météoriques (dans ces fractures).

7.3.3 Mélange avec un fluide salé

La présence de chlorure en forte concentration dans les eaux des fractures entraîne une difficulté certaine à impliquer les eaux météoriques des aquifères dans les processus de transfert de fluides à proximité des fractures.

Les hypothèses faisant intervenir des fluides salés allochtones ne sont donc pas à exclure *a priori*.

Intrusion d'un fluide salé

La présence des couches triasiques à proximité du Toarcien et du Domérien (cf. figure 1.2) et d'un conduit hydraulique important (faille du Cernon) à l'interface, permet de supposer que les échanges entre les deux compartiments pourraient exister (ou avoir existé ; la faille du Cernon ayant rejoué de nombreuses fois dans son histoire).

Les relations entre ces deux compartiments sont méconnues. Actuellement, les écoulements dans le massif ne semblent pas les mettre en relation. Cependant, les transferts de fluides d'un compartiment (côté nord, Trias) à l'autre (côté sud, Toarcien et Domérien), s'ils ont lieu, ont pu correspondre par le passé — lors de basculements du bassin des Causses, par exemple — à des écoulements d'eaux lessivant les niveaux triasiques vers les zones perméables du compartiment sud, qui correspondent aux limites Aalénien/Toarcien et Domérien/Carixien.

L'absence de contraintes temporelles et de connaissance sur le fonctionnement hydrogéologique de la zone de la faille du Cernon ne permet pas de conclure sur cette hypothèse. Les arguments isotopiques (sur les isotopes du strontium) présentés par Michel (1999) qui suggèrent l'absence de circulations et paléocirculations de fluides via un réseau de fractures connecté aux aquifères sauf au niveau de la faille du Cernon, viennent confirmer que cette hypothèse demande à être étayée.

Outre la présence de niveaux triasiques à proximité des couches du Toarcien et Domérien, et étant donné que des périodes de l'histoire géologique du massif, et plus

généralement de la région des Causses, restent méconnues, d'autres hypothèses d'intrusion de fluides salés ne sont pas à exclure pour expliquer les fortes concentrations de chlorure dans les eaux de fractures.

Mobilisation du fluide d'un niveau inférieur du massif

Les profils de traceurs à l'échelle du massif présentés au chapitre précédent, montrent par leur forme en cloche qu'actuellement, les concentrations au centre de la formation (Toarcien inférieur et Domérien) sont plus importantes qu'au niveau du Toarcien supérieur et ce, aussi bien pour le deutérium que pour le chlorure.

La remontée des eaux de ces niveaux à concentrations plus élevées vers le Toarcien supérieur est une hypothèse supplémentaire pour expliquer les profils de traceurs des forages horizontaux. Ces eaux, chargées en chlorure et relativement riches en isotopes lourds, ont pu lors de leur venue au niveau des zones observées (forages TF1 et TF4) générer des transferts de traceurs par diffusion : les eaux de fractures et les eaux matricielles se sont équilibrées en chlorure et en isotopes stables.

Le moteur proposé de cette remontée des eaux est la présence de surpressions au niveau du Toarcien et du Domérien qui ont entraîné les fluides vers la partie supérieure du profil (Toarcien supérieur), lors de la fracturation liée à la compression pyrénéenne.

Cette hypothèse de remontée de fluides fait l'objet d'une modélisation et d'une discussion, au chapitre 8 (cf. page 194).

7.3.4 Production locale d'eau dans la fracture par ultrafiltration

Principe de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration est un processus mis en évidence en conditions de laboratoire (Coplen et Hanshaw, 1973), où les teneurs isotopiques des solutions initiale et finale de filtration s'alignent sur une droite (cf. figure 7.9). Les données du forage TF4 qui s'alignent selon une droite avec une pente relativement proche de celle obtenue par Coplen et Hanshaw (1973), font penser que ce processus pourrait être à l'origine du signal isotopique des eaux interstitielles à proximité des fractures. Coplen et Hanshaw (1973) ont mis en évidence, en laboratoire, le fractionnement isotopique d'une solution aqueuse au sein d'un disque d'argile (montmorillonite à 35 % de porosité faisant office de membrane) induit par advection (application d'une différence de pression de 100 bars). Sur un diagramme ^{2}H vs ^{18}O, la droite de régression entre ces teneurs isotopiques des solutions initiale et ultrafiltrée est de pente 3,1 (exemple avec une solution initiale d'eau météorique sur la figure 7.9).

Les solutions résiduelle et ultrafiltrée se trouvent respectivement enrichie et appauvrie en isotopes lourds par rapport à la solution initiale. Le mécanisme majeur du processus de filtration est attribué aux différentes liaisons de la molécule d'eau selon les isotopes, produisant des différences de taux de transport pour les espèces isotopiques (Coplen et Hanshaw, 1973). Phillips et Bentley (1987) ne contestent pas ce mécanisme mais lui préfèrent le fractionnement entre l'eau libre et l'eau des sphères d'hydratation des cations. Ce fractionnement est dû à une surconcentration des cations issus de l'exclusion des anions (appelée exclusion de Donnan (Horseman *et al.*, 1996)) par le rapprochement des charges négatives des argiles.

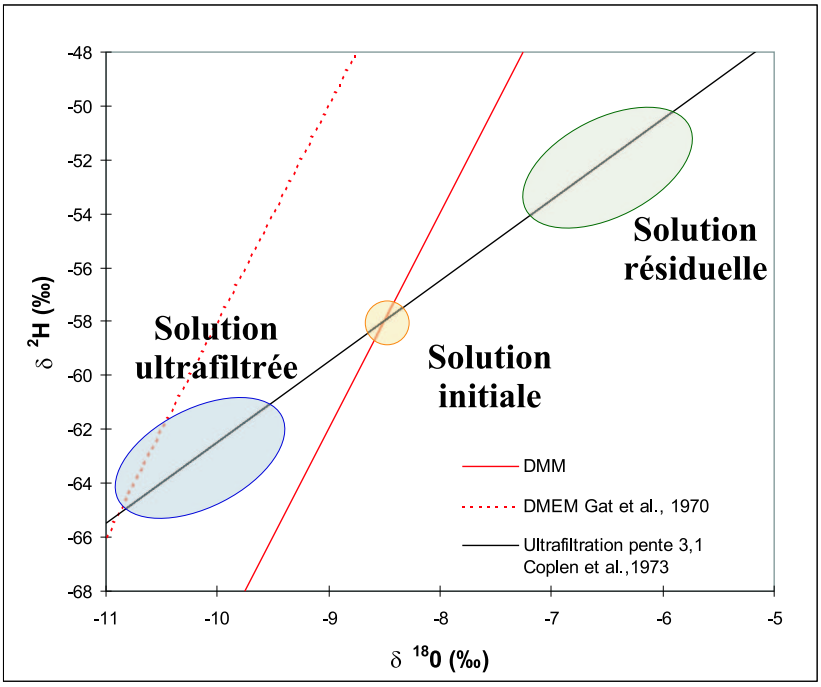


Figure 7.9: Influence de l'ultrafiltration sur la composition isotopique des solutions résiduelle et ultrafiltrée d'une solution initiale météorique

La diffusion moléculaire ne jouerait qu'un rôle mineur dans le processus d'ultrafiltration ; pour une diffusion moléculaire pure, la pente aurait une valeur de 0,5 (Coplen et Hanshaw, 1973).

Comme le montre la figure 7.4 (page 138), les données du forage TF4 sont alignées selon une droite de pente proche de celle de l'ultrafiltration. Si l'on considère les valeurs isotopiques de la zone dite "non influencée" (c'est-à-dire au-delà de 1,5 m à partir de la fracture), elles sont nettement inférieures (appauvries en isotopes lourds) à celles trouvées dans la zone proche de la fracture.

Proposition de scénario pour le processus d'ultrafiltration

Le processus d'ultrafiltration, s'il a lieu au niveau des fractures de Tournemire, nécessite la présence d'un gradient hydraulique pour expliquer la pente de la droite de 2,5. La mise en œuvre de cette convection peut être envisagée selon deux scénarios : soit par fracturation hydraulique, soit par fracturation tectonique.

Le scénario de mise en pression de l'aquifère inférieur, créant une fracturation et changeant les propriétés de la matrice à proximité de la fracture est favorable à l'hypothèse d'ultrafiltration puisqu'il permet d'obtenir une solution enrichie en isotopes lourds dans la zone à proximité de la fracture par rapport à l'eau retrouvée dans la zone dite non influencée.

Cependant, ce scénario mettant en jeu une fracturation hydraulique semble difficilement envisageable à Tournemire. En effet, la fracturation est généralement associée aux épisodes de mouvements tectoniques et n'est probablement pas d'origine hydraulique.

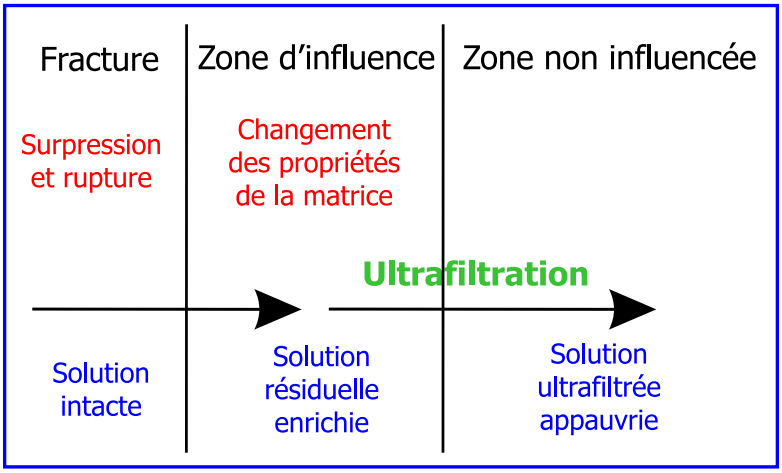


Figure 7.10: Scénario d'ultrafiltration par fracturation hydraulique

Contrairement à l'hypothèse de l'origine hydraulique pour le processus d'ultrafiltration, le scénario d'ultrafiltration liée à un épisode de fracturation tectonique est envisageable pour expliquer l'enrichissement en isotopes stables des eaux interstitielles à proximité des fractures.

La fracturation tectonique, engendrant la création d'un gradient hydraulique, permettrait à l'eau d'être alors expulsée de la matrice vers la fracture. Cependant, la zone proche de la fracture ne jouerait le rôle de membrane que si la porosité dans cette zone devenait plus faible qu'avant l'événement. Ceci ne permettrait alors pas aux isotopes lourds de traverser cette zone aussi rapidement que les isotopes légers.

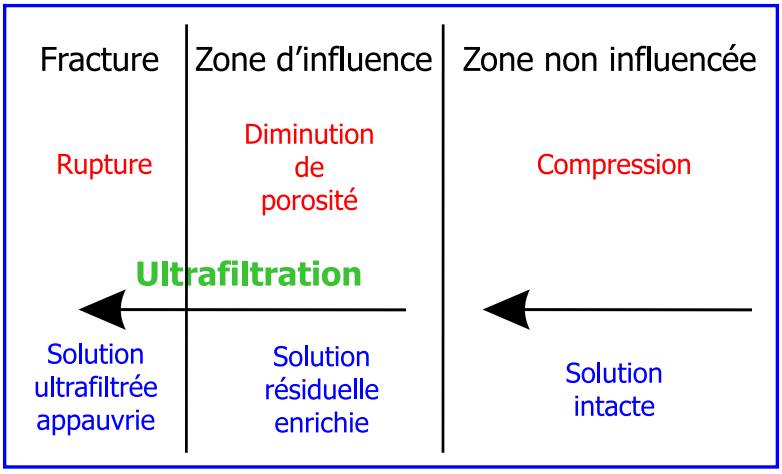


Figure 7.11: Scénario d'ultrafiltration par fracturation tectonique

La diminution de porosité à proximité de la zone de rupture (fracture) ne pouvant probablement pas intervenir en cas d'extension, seule la tectonique en compression est susceptible de générer la configuration nécessaire à la mise en place d'un processus d'ultrafiltration (cf. figure 7.11).

Discussion sur le processus d'ultrafiltration

La suggestion de l'ultrafiltration reste pourtant très hypothétique. En effet, en l'état actuel des connaissances, le mécanisme physico-chimique de l'ultrafiltration n'est pas clairement déterminé. De plus, il apparaît difficile d'estimer les paramètres nécessaires à un tel processus, d'autant plus que la diffusion (qui est le moteur principal des transferts à l'échelle du massif) a dû réduire le signal original créé par le processus à proximité des fractures, ce qui suggère que le signal observé actuellement ne correspond pas au signal original généré par ce processus.

7.4 Caractérisation des transferts de fluides : conclusion

Il n'a pas été possible de déterminer précisément quel processus de transfert de fluides est à l'origine de l'enrichissement isotopique à proximité des fractures, ce qui n'a donc pas permis de préciser l'origine des fluides de fracture. Cependant, on peut émettre plusieurs hypothèses qui se distinguent en deux principaux types de transferts de fluides ; d'une part, les transferts qui impliquent le domaine extérieur au massif étudié et d'autre part, les transferts internes au massif.

7.4.1 Transferts impliquant l'extérieur du massif étudié

Connexion aux aquifères

Sur le graphique 7.12 sont réportés les points représentant les signatures isotopiques des eaux interstitielles des échantillons provenant des forages TN1, TN3, TF4 et ID. Dans ce diagramme, il apparaît deux catégories de forages pour lesquelles le comportement isotopique des eaux diffèrent.

- La première catégorie regroupe les forages TN1 et TN3, pour lesquels les points dessinent des nuages compacts dont le centre de gravité se place approximativement sur la Droite Mondiale des eaux Météoriques.
- La seconde catégorie regroupe les forages TF4 et ID. Les nuages de points pour ces forages sont plus allongés, avec une dispersion des données en oxygène-18 plus importante qu'en deutérium. A l'opposé de la première catégorie, ces nuages ne s'alignent pas selon la DMM.

La différence connue entre ces deux groupes de forages est la fracturation. En effet, pour les forages TN1 et TN3, quelques fissures seulement ont été relevées sur les carottes, mais généralement celles-ci n'ont pas délivré d'eau libre. A l'inverse, les forages ID sont fortement fracturés et de nombreuses venues d'eau au niveau des fractures ont été relevées. La fracture étudiée du forage TF4 était sèche, mais de l'eau a pu être récoltée dans la fracture voisine rencontrée par le forage TF5.

- Pour le premier groupe de forages, l'alignement des nuages de points avec le DMM peut être expliqué par le fait que la signature des eaux interstitielles de ces forages est contrôlée, par la signature isotopique de l'eau des aquifères, transmise en l'absence de fracture par un processus de diffusion.
- Pour le second groupe de forages, les nuages de points ne s'alignant pas avec la DMM, il est difficile de concevoir qu'il n'y a qu'un simple mélange entre les pôles

eau interstitielle de la formation argileuse et eau de fracture provenant des aquifères. En effet, l'incohérence apparente existant sur les eaux de fracture montrant une signature isotopique de type météorique actuelle conjointe à une signature en chlorure s'apparentant à celle de l'eau de la matrice, n'a pu être expliquée par un simple mélange.

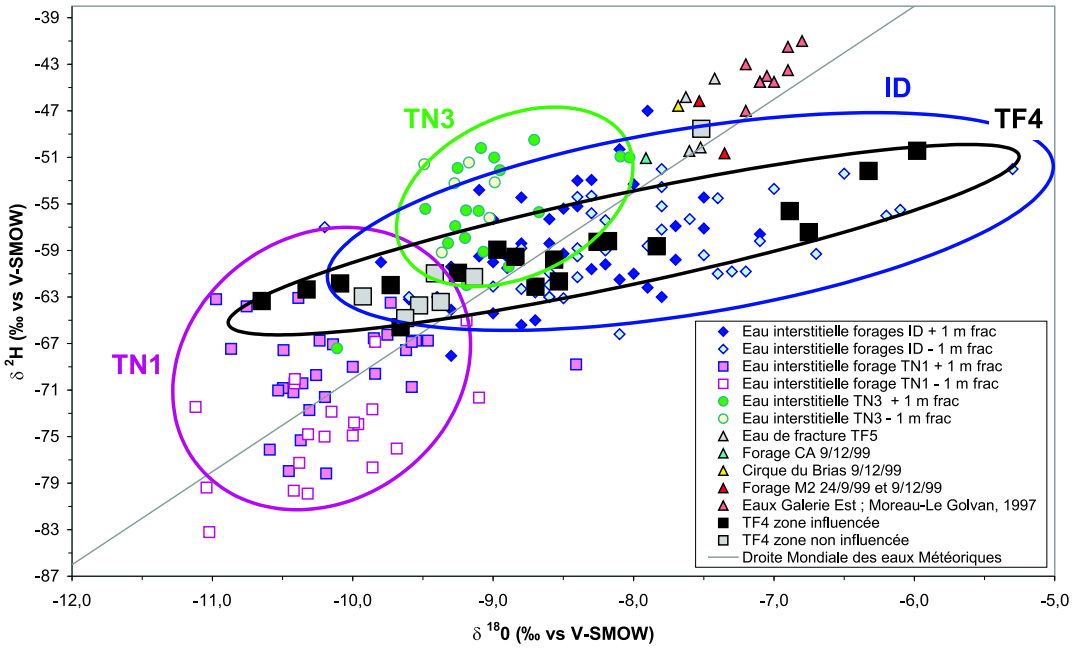


Figure 7.12: Diagramme deutérium vs oxygène-18 des eaux interstitielles des échantillons des forages ID, TN1, TN3, TF4 et des eaux libres récoltées dans le massif
Les barres d'incertitudes analytiques ont été supprimées afin de favoriser la lisibilité du graphique ; ces incertitudes sont de 0,2 ‰ pour l'oxygène-18 et de 2 ‰ pour le deutérium

Toutefois, une connexion par la fracturation entre la formation et l'aquifère supérieur a pu avoir lieu par le passé. L'arrivée dans la fracture d'une eau météorique très riche en isotopes lourds (lors de climats très chauds) et de faible concentration en chlorure, aurait permis au contact de la matrice de générer un mélange diffusif. Alors les nuages de points représentant la matrice à ce niveau ont pu s'aligner initialement sur la DMM, entre les signatures isotopiques de la solution interstitielle initiale et de l'eau météorique initiale. L'eau présente dans la fracture, s'est elle peu à peu aussi équilibrée avec celle de la matrice (donnant les teneurs isotopiques relevées actuellement) et expliquant alors les concentrations similaires en chlorure dans la matrice et dans les fractures. Cet équilibre est effectivement atteint pour le deutérium et le chlorure, alors qu'il se trouve perturbé pour l'oxygène-18 par des réactions géochimiques provoquant un fractionnement isotopique. Sous cette hypothèse, la pente de la droite représentant les rapports isotopiques des eaux interstitielles à proximité des fractures reflète alors le taux de rééquilibration ; l'équilibre final correspondant à une droite horizontale.

Les résultats ne sont donc pas en faveur de l'hypothèse d'une connexion actuelle par la fracturation de la formation argileuse avec les aquifères. Cependant, ces constatations ne permettent pas d'écarter catégoriquement l'hypothèse d'une telle connexion passée pour les forages ID et TF4.

Intrusion d'un fluide externe salé

L'intrusion d'un fluide salé dans le domaine imperméable du massif de Tournemire est une hypothèse qui permet d'expliquer les concentrations élevées en chlorure dans les eaux de fractures. Elle permet de plus, de justifier l'absence de mélange à deux pôles entre l'eau interstitielle et les eaux météoriques. Cette hypothèse est confortée par la présence de la faille du Cernon qui peut jouer le rôle d'un conduit hydraulique important. Cette hypothèse est de plus envisageable du fait de la proximité de dépôts triasiques.

Cependant, les modes de transferts de ces fluides salés sont inconnus actuellement ; la méconnaissance du fonctionnement hydrogéologique de la faille ainsi que des mouvements de l'eau à l'échelle du bassin sédimentaire au cours de l'histoire géologique du massif, ne permettent pas de proposer un scénario de lessivage des niveaux triasiques et de transport des fluides salés.

7.4.2 Transferts internes au massif

Transfert de fluides entre les couches imperméables

Les transferts de fluides au sein des couches imperméables peuvent se produire à l'occasion d'une fracturation et de l'existence d'une surpression dans le milieu. Les transferts de fluides à l'échelle de la couche, étant dominés par la diffusion, les concentrations en traceurs (deutérium et chlorure) dans l'eau interstitielle sont plus élevées au centre de la formation, et lors de la fracturation, l'eau du centre de la formation peut être entraînée vers la partie supérieure du Toarcien.

Cette hypothèse explique bien qualitativement les profils horizontaux obtenus en isotopes stables et les concentrations en chlorure des eaux de fractures.

Production locale de fluide

Le moteur générant cette production de fluide ne peut être qu'hydraulique puisqu'un seul type d'eau (l'eau matricielle) est considéré. Cette production pourrait avoir lieu lors de la fracturation due à un événement tectonique (Muir Wood, 1994) ; une compression de la matrice engendrerait un important gradient de charge hydraulique (entre la matrice et la zone de fracture) et ce gradient de charge serait alors favorable à la manifestation du processus d'ultrafiltration. Cette hypothèse pourrait expliquer l'absence de variation des concentrations en chlorure, le long des profils des forages horizontaux — cf. figure 7.7 — comparé à ceux obtenus pour les isotopes stables de la solution interstitielle — cf. figure 7.2.

Cependant, le processus physico-chimique de l'ultrafiltration reste à préciser pour expliquer le fractionnement même des molécules d'eau sous l'effet de la diffusion et de la convection.

Chapitre 8

Modélisations des transferts de traceurs

8.1 Objectifs des modélisations des transferts de traceurs

Compte tenu des profils verticaux obtenus en deutérium et en chlorure, ainsi que des données pour les coefficients de diffusion de ces deux traceurs, on se propose de tester par la modélisation, selon les différents scénarios de conditions aux limites du système pour ces traceurs (cf. paragraphe 2.2.3), certaines des hypothèses émises dans le chapitre précédent concernant les processus de transferts de traceurs à Tournemire. Etant donné que l'hypothèse de l'intrusion de fluides salés d'origine externe et que celle de l'ultrafiltration ne sont pas contraintes — soit dans le temps, soit par l'absence de précision quant au processus lui-même — les modélisations présentées dans ce chapitre sont donc limitées aux hypothèses de la diffusion pure, de la connexion par la fracturation d'une partie des couches imperméables avec les aquifères, et de l'hypothèse de transferts internes en présence de fractures, au sein des couches imperméables.

Les modélisations présentées dans cette étude ont pour but de proposer et quantifier des processus permettant de représenter les profils des traceurs, dans leur forme générale, ainsi que d'expliquer les particularités développées dans le chapitre précédent à savoir, l'enrichissement en isotopes lourds de l'eau interstitielle à proximité des fractures mais également les fortes concentrations en chlorure des eaux porales des forages VF2 et VF3 — par rapport à celles du forage VF4 — alors que ces trois forages se situent dans la galerie Ouest, au même point métrique dans le tunnel.

8.2 Mise en œuvre des modèles

8.2.1 Structure du domaine : maillage associé

Les maillages utilisés pour la représentation des couches du massif de Tournemire sont des maillages fixes.

La construction d'un maillage d'éléments finis recommande que ses éléments soient à peu près uniformes pour que la convergence numérique soit bonne. Vu la relative simplicité géométrique du système du massif de Tournemire (couches stratigraphiques subhorizontales), les couches sont considérées dans les modèles comme horizontales. Les mailles qui constituent les maillages sont des éléments à quatre noeuds (rectangulaires). Des segments (éléments à deux noeuds) sont utilisés pour la représentation des disconti-

nuités de type fracture (cf. paragraphe 2.1.2). En pratique et pour chaque élément, $\frac{\Delta x}{\Delta y}$ doit être inférieur ou égal à 5.

Le maillage à partir duquel ont été réalisées les simulations représente le profil synthétisé à partir des différentes données projetées au niveau du point métrique 869 suivant la transformation des cotes NGF présentée sur la figure 1.6 (cf. page 23). Il présente des cotes extrêmes de 297 m NGF (limite Carixien/Domérien) et 570 m NGF.

Les limites entre les différents niveaux stratigraphiques sont données dans le tableau suivant :

limite	cote NGF (m)
Toarcien supérieur/Aalénien	557,2
tunnel	519,5
Toarcien moyen/Toarcien supérieur	405,2
Toarcien inférieur/Toarcien moyen	377,6
Domérien/Toarcien inférieur	354,5
Carixien/Domérien	296,9

Tableau 8.1: Cotes NGF des limites stratigraphiques au point métrique 869

Si le modèle géométrique représentant le système géologique du massif est fixe au cours du temps, le maillage quant à lui, est spécifique à chacun des problèmes considérés. Ainsi, il va différer selon que, seuls les transferts verticaux sont considérés (problème en une dimension) ou que les transferts verticaux et horizontaux sont considérés, comme par exemple pour l'étude de la variation des concentrations de traceurs à proximité des fractures (problème en deux dimensions).

Modèle à une dimension

Dans le cas de l'étude des transferts uniquement verticaux, une simple colonne a été représentée. Les mailles sont régulières ; il s'agit de quadrilatères représentant 1 m $\times$ 1 m. Le maillage est alors constitué de 273 éléments et de 548 noeuds.

Modèle à deux dimensions

Un modèle à deux dimensions a été utilisé pour la modélisation des transferts de fluides comprenant des transferts horizontaux. Ce modèle a été utilisé pour prendre en compte la présence de fractures dans le milieu et pour rendre compte de l'impact de la fracturation à différentes distances du plan de fracture sur la composition en traceur de l'eau interstitielle dans le milieu. En effet, les fractures, considérées verticales dans les modèles, court-circuitant deux zones distinctes dans le massif, permettent aux fluides de se déplacer par convection entre ces deux zones. Ceci engendre des variations de concentrations des traceurs de l'eau interstitielle, notamment dans la direction transversale à la fracture (c'est-à-dire horizontale). L'utilisation d'un modèle à deux dimensions permet de visualiser ces variations.

Deux domaines seront considérés pour ces modélisations : un domaine de 15 mètres de large et un domaine de 500 mètres de large. Dans le cas du domaine de 15 mètres

de large, le maillage comporte 3822 éléments et 4110 noeuds, les mailles représentent 1 m × 1 m. Dans le cas du domaine de 500 mètres de large, le maillage comporte 27027 éléments et 27400 noeuds, les mailles représentent 5 m de large × 1 m de haut.

Quel que soit le cas, le nombre des segments est égal à la hauteur (en mètres) de la fracture verticale représentée.

8.2.2 Paramètres initiaux des modèles

Compte tenu de l'information disponible donnée par les mesures de porosité, le Toarcien supérieur a été divisé en trois sous-couches sur lesquelles les paramètres ont été considérés indépendamment les uns des autres. La partie inférieure du Toarcien supérieur (appelée toado) va de la cote 405 m NGF à 470 m NGF ; la partie moyenne du Toarcien supérieur (appelée toami) va de la cote 470 m NGF à 530 m NGF, et la partie supérieure du Toarcien supérieur (appelée toaup) va de la cote 530 m NGF à 557 m NGF.

Porosités

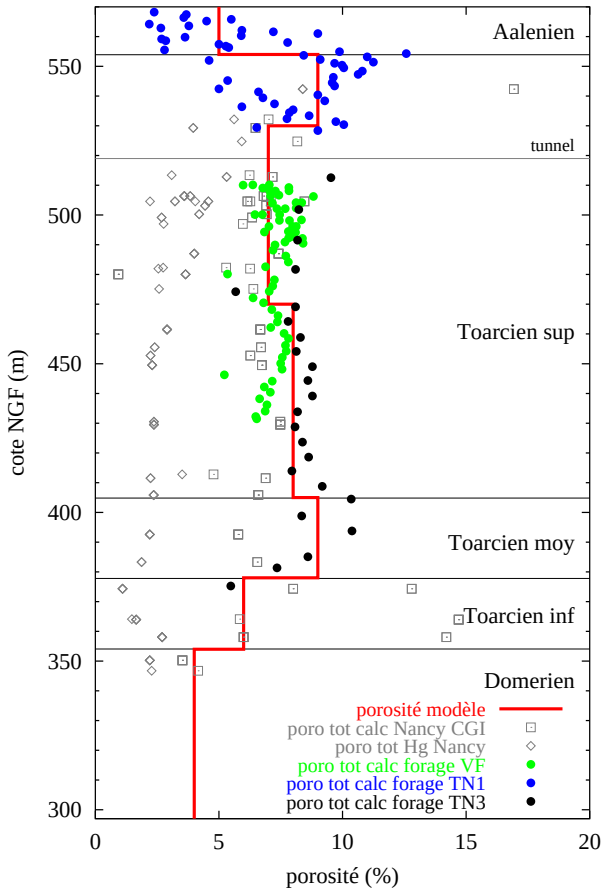


Figure 8.1: Porosité selon les couches géologiques à Tournemire : valeurs mesurées et valeurs retenues pour la modélisation

Les valeurs des porosités utilisées par le modèle pour les différents niveaux sont les suivantes :

```
poro_aal    = 5.%
poro_toaup  = 9.%
poro_toami  = 7.%
poro_toado  = 8.%
poro_toamoy = 9.%
poro_toainf = 6.%
poro_dom    = 4.%
```

Ainsi, en retenant la méthode d'obtention de la porosité par le calcul de la teneur en eau pondérale, la porosité a été considérée égale à 9 % dans la partie haute du Toarcien

supérieur, à 7 % dans sa partie moyenne et à 8 % dans sa partie basse. Les porosités proposées sur la figure précédente correspondent aux porosités actuelles du site de Tournemire. Elles sont utilisées pour toutes les modélisations prenant en compte les propriétés physiques actuelles du site.

Ces valeurs considérées comme représentatives du milieu ont été prises comme fixes c'est-à-dire non paramétriques.

Coefficients de diffusion

De façon identique à la porosité, les coefficients de diffusion sont appliqués indépendamment à chaque couche et le Toarcien est divisé en trois sous-couches. C'est le calage de ces paramètres qui permet de proposer des modélisations des profils de traceurs. Pour le chlorure, les valeurs des coefficients de diffusion sont déterminées par calage des modèles, en considérant les valeurs initiales déterminées expérimentalement (cf. figure 5.4, page 116).

8.2.3 Conditions initiales des modèles

Quels que soient les traceurs considérés, les concentrations observées de ces traceurs en fonction de la profondeur se distribuent selon des profils en cloche. Comme les propriétés du site de Tournemire l'imposent, la diffusion moléculaire dont le moteur se trouve être le contraste entre les concentrations dans la formation peu perméable et celles des aquifères qui l'encadrent, est le processus essentiel des transferts de traceur.

L'absence de marqueurs indiscutables de la solution initiale dans la formation peu perméable ne permet pas de dire avec certitude quel était le type de la solution présente, à l'état initial des simulations.

Compte tenu de l'historique des événements géologiques du site de Tournemire, l'hypothèse de "l'eau de mer" semble *a priori* la plus probable. Cette hypothèse consiste à supposer que la solution initiale se trouvant au sein de la formation peu perméable est une solution marine qui s'est trouvée piégée dans les sédiments.

Cette hypothèse, plus largement développée au paragraphe 2.2.3 (page 61), suppose que la teneur initiale en deutérium est de 0 ‰ et que celle en chlorure est de 2.10^4 mg.l^{-1} ; ces valeurs correspondant aux teneurs moyennes obtenues pour une eau océanique actuelle.

traceur	"eau de mer"
deutérium (‰ vs V-SMOW)	0
oxygène-18 (‰ vs V-SMOW)	0
chlorure (mg.l^{-1})	2.10^4

Tableau 8.2: Concentrations initiales de traceur dans l'eau de la formation peu perméable

8.2.4 Conditions aux limites des modèles

Conditions aux limites pour le transport

Les travaux visant à proposer les conditions aux limites du système pour le transport sont développés au paragraphe 2.2.3. Trois scénarios de conditions aux limites pour le transport ont été retenus.

Temps (ka)				Scénario I			Scénario II			Scénario III		
				H^2	O^{18}	Cl^-	H^2	O^{18}	Cl^-	H^2	O^{18}	Cl^-
de	-53000	à	-36000				-33	-5,3		-79	-7,4	
de	-36000	à	-25200				-16	-3,2		-74	-6,7	
de	-25200	à	-16200				-33	-5,3		-79	-7,4	
de	-16200	à	-5300				+40	+3,7		-56	-4,5	
de	-5300	à	-5000				+68	+7,3		-47	-3,4	
de	-5000	à	-2100				-116	-16, 0		-106	-10,8	
de	-2100	à	-2000				+1	-1,1		-68	-6,0	
de	-2000	à	-1800				-116	-16,0		-106	-10,8	
de	-1800	à	-1200				-16	-3,2		-74	-6,7	
de	-1200	à	-700	-50	-7,9	5	-128	-17,1	5	-109	-11,1	5
de	-700	à	-660				-27	-4,5		-79	-7,4	
de	-660	à	-350				-128	-17,1		-109	-11,1	
de	-350	à	-300				-33	-5,3		-79	-7,4	
de	-300	à	-200				-128	-17,1		-109	-11,1	
de	-200	à	-160				-45	-6,7		-82	-7,8	
de	-160	à	-120				-128	-17,1		-109	-11,1	
de	-120	à	-80				-33	-5,3		-79	-7,4	
de	-80	à	-10				-128	-17,1		-109	-11,1	
de	-10	à	-1				-45	-6,7		-82	-7,8	
de	-1	à	nos jours				-50	-7,9		-50	-7,9	

Tableau 8.3: Scénarios des conditions aux limites des modèles de transport
Ce tableau représente pour différentes phases de changements climatiques, les teneurs en deutérium, en oxygène-18 et en chlorure de l'eau des précipitations, selon les trois scénarios proposés. Le scénario I propose des valeurs invariantes dans le temps pour les isotopes stables de l'eau et pour le chlorure. Les scénarios II et III proposent des valeurs invariantes pour le chlorure, et des valeurs reconstituées respectivement par les relations de Dansgaard (1964) et Huneau (2000), pour les isotopes stables de l'eau des précipitations

Le scénario I propose que, au cours du temps, les conditions aux limites du système sont restées identiques. Le scénario II est basé sur la relation de Dansgaard (1964), relation qui est malheureusement valable uniquement pour les précipitations modernes. Le scénario III est basé sur une relation peu éprouvée, obtenue récemment à partir de l'étude des gaz nobles (Huneau, 2000). Les valeurs observées dans l'environnement sont utilisées pour le dernier millénaire.

Conditions aux limites hydrodynamiques

Les modélisations de transport des traceurs prenant en compte uniquement le processus de diffusion ne tiennent évidemment pas compte des conditions hydrodynamiques du système.

Pour les modélisations où l'écoulement est considéré, les conditions hydrodynamiques varient au cours du temps. Les conditions aux limites du système ont été estimées d'après les deux grandes étapes d'érosion et de baisse du niveau des eaux qui ont été identifiées depuis l'exondation du massif.

De -53 Ma à -20 Ma, le régime est considéré hydrostatique dans les couches du Dogger.

La période allant du Burdigalien (-20 Ma) au Villafranchien (-3 Ma) correspond à une phase d'érosion — due à l'exhaussement général du Massif Central et de ses bordures — entraînant la baisse régulière du niveau marin de base. L'indication sur le taux d'érosion est donnée par la perte de hauteur de relief entre le Cénomanien et l'actuel. Ce dénivelé correspond à 700 mètres ce qui équivaut à un taux moyen d'érosion de 7,3 m.Ma^{-1}. Durant cette période, la série des couches géologiques du massif de Tournemire allant jusqu'à l'Aalénien est considérée comme étant à l'état hydrostatique. L'érosion se produisant à cette période sur le massif entraîne la diminution identique de la charge hydraulique pour les deux épontes. Le maintien de l'égalité de charges entre les deux épontes entraîne qu'en l'absence de surpressions dans le domaine considéré, l'écoulement dans le système est nul.

La période allant du Villafranchien (-3 Ma) à nos jours, correspond à une baisse franche du niveau des eaux due à l'abaissement du niveau de la mer. C'est durant cette période que les vallées actuelles ont été dessinées. La charge de l'aquifère supérieur, considéré comme perché pendant cette période, est maintenue à sa valeur actuelle (602 m). La charge de l'aquifère inférieur diminue jusqu'à sa valeur actuelle de 463 m. Le taux de baisse de la charge hydraulique durant cette période est considéré constant et est alors de l'ordre de 45 m.Ma^{-1}. Ce taux de baisse de la charge hydraulique est très élevé par rapport à un taux d'érosion (généralement compris entre 4,6 et 7,2 m.Ma^{-1} (Daniels et Hammer, 1992)) ; il prend en compte à la fois le taux d'érosion et la forte baisse du niveau marin durant cette période.

8.2.5 Calage des modèles

Quelles que soient les modélisations entreprises, chacun des deux profils de traceurs (en deutérium et en chlorure) a été calé séparément, en agissant sur les coefficients de diffusion. Comme il s'agit de deux traceurs dont les caractéristiques (notamment les coefficients de diffusion) diffèrent, le jeu de paramètres convenant pour l'une des séries ne sera pas adapté à la seconde.

Toutes les données des tableaux du paragraphe 6.2.3 ont été utilisées pour permettre le calage des paramètres. Rappelons que les profils simulés correspondent aux données projetées sur la pile sédimentaire reconstituée.

Déroulement du calage

Le calage des modèles est effectué en confrontant les données expérimentales disponibles au résultat numérique des modélisations.

Le calage consiste à optimiser la modélisation de façon à ce que l'écart entre les données observées (mesures géochimiques dans la présente étude) et le résultat modélisé soit le plus faible possible, selon les conditions initiales et les conditions imposées au cours du temps dans le modèle. Afin de quantifier cet écart, le choix d'un critère numérique est nécessaire.

Critère de calage

Le critère choisi est un critère quadratique utilisé classiquement. Il s'agit de minimiser pour la $i^{\text{ème}}$ couche, la somme s_i des écarts entre chacune des données expérimentales et la donnée simulée correspondante.

$$s_i = \frac{1}{n_i} \sum_{1}^{n_i} (C_{mes})^{-2} (C_{mes} - C_{mod})^2$$

où n_i est le nombre de données expérimentales pour la couche i.

Le terme $(C_{mes})^{-2}$ est utilisé de façon à travailler sur l'erreur relative. Il permet d'améliorer la restitution des petites sorties et de comparer chacun des critères de chaque couche ainsi que les critères obtenus sur une même couche pour des traceurs différents.

La qualité d'une modélisation, avec un traceur déterminé, peut être appréciée par le critère S.

$$S_{\text{traceur}} = \sum_{1}^{i} s_i$$

où i est le nombre total de couches stratigraphiques modélisées.

n_i varie si les données à proximité des fractures ont ou n'ont pas été considérées, et selon le traceur choisi.

Optimisation du calage

D'un point de vue pratique, pour chaque donnée expérimentale, la cote de cette donnée est approchée au mètre le plus proche. Dans le profil des données simulées, au dernier pas de temps, la valeur de la concentration (ou teneur) modélisée à la cote correspondante est comparée à la donnée expérimentale.

Le critère s_i est calculé sur chaque couche. L'ajustement des paramètres se fait dans un premier temps des couches situées le plus au centre de la formation peu perméable vers les bords de celle-ci. L'ajustement est ensuite effectué par tâtonnements, du fait de l'influence des couches entre elles aussi bien pour les paramètres que pour les concentrations obtenues.

8.2.6 Examen de la cohérence des modèles

Déroulement de la validation des modèles

La cohérence des modèles présentés a été considérée sous deux points de vue.

Disposant de deux séries de données (deutérium et oxygène-18) dont le comportement est censé retracer directement celui de l'eau, un calage des modélisations à des valeurs de coefficients de diffusion identiques pour ces deux séries de données aurait pu renseigner sur la validité de ce calage. Cependant, ceci n'est pas possible du fait du comportement géochimique de l'oxygène-18 (cf. paragraphe 6.2.3). En ce sens, il ne peut être alors utilisé pour confirmer ou infirmer les scénarios de diffusion proposés.

Seuls les profils des deux séries de données en deutérium et en chlorure sont donc représentatifs de la diffusion. Mais les comportements diffusifs de ces deux traceurs sont sensiblement différents (coefficients de diffusion dans l'eau pure et porosité accessible différents) ; la critique des modélisations a donc été effectuée en observant la proportionnalité des coefficients de diffusion obtenus sur les différentes couches modélisées. Sans oublier de regarder l'écart du modèle aux données expérimentales, cette proportionnalité renseigne sur la cohérence du système de fonctionnement proposé.

Le critère associé à l'observation de cette proportionnalité est appelé dans cette étude l'"indice de cohérence".

Indice de cohérence

Les paramètres essentiels au calage des modèles sont principalement les coefficients de diffusion. Les paramètres tels que le coefficient d'emmagasinement ou bien la conductivité hydraulique ne sont pas pris en compte à ce niveau de l'étude.

Le critère de cohérence se base sur la comparaison des coefficients de diffusion utilisés pour caler les profils du deutérium et du chlorure. Il s'agit de comparer $\frac{D_e\,{}^2H}{D_e\,Cl^-}$ à l'issue du calage, à la valeur de $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}\frac{D_0\,{}^2H}{D_0\,Cl^-}$.

Pour l'Aalénien, $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}$=1. La valeur expérimentale (cf. page 108) de $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}\frac{D_0\,{}^2H}{D_0\,Cl^-}$ vaut 1,72 et la valeur théorique calculée (à partir de la relation de Stockes-Einstein) est de 0,83.

Pour les couches argileuses, $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}$=0,3. La valeur expérimentale de $\frac{\omega_{\text{géoch}}}{\omega_{\text{phys}}}\frac{D_0\,{}^2H}{D_0\,Cl^-}$ vaut 0,58 et la valeur théorique calculée (à partir de la relation de Stockes-Einstein) est de 0,24 (cf. page 108).

Comme cela a été précédemment souligné, le comportement des deux traceurs considérés à l'égard de la diffusion est sensiblement différent. En l'occurrence, le critère numérique exposé ici, ne prend pas en compte la différence de tortuosité existant entre ces deux traceurs (cf. page 48) ; aussi, ce critère doit être considéré comme indicatif mais non concluant.

8.3 Quelques considérations et calculs préalables

8.3.1 Propriétés de l'écoulement dans le système

Densité de l'eau constante

Malgré de forts contrastes de concentration en chlorure aux limites du système, la densité de l'eau a été considérée constante sur la totalité du profil.

La convection à grande échelle

Le calcul du nombre de Péclet donné par exemple par de Marsily (1994) effectué pour le matériau non fracturé de Tournemire montre bien qu'en l'absence de fracture, la

diffusion moléculaire est le processus majeur et que l'écoulement peut être négligé.

$$P_e = \frac{U.\sqrt{k}}{\omega_e\, D_0} = \frac{K\frac{\Delta h}{\Delta z}\sqrt{\frac{\mu K}{\rho g}}}{\omega_e\, D_0} \simeq \frac{0{,}5.10^{-14}.10^{-19}}{0,07\,.\,10^{-9}} = 7.10^{-24}$$

Soit $Log_{10}(P_e) = -23$, ce qui correspond bien au domaine de diffusion pure.

En revanche, en présence de fractures (à perméabilité plus élevée que celle de la matrice), la convection à grande échelle peut devenir alors non négligeable.

La convection naturelle

La présence d'une répartition non uniforme de la température ou de la salinité dans un milieu poreux peut entraîner un gradient spatial de la densité du fluide, ce qui est susceptible de conduire à un mouvement du fluide, indépendamment du fait que le fluide est entraîné par variation de charge. Ce phénomène appelé convection naturelle peut alors provoquer des variations de module et de direction de la vitesse.

La convection naturelle, qui semble négligeable du fait des faibles contrastes de température (mais aussi des faibles perméabilités qui peuvent la limiter), ne sera pas prise en compte dans les travaux qui suivent.

La dispersion

La dispersion cinématique exprime la dispersion de la matière due à la non-uniformité de la distribution des vitesses des particules (ou substances dissoutes), lors du contournement des grains de solides alors que ces particules empruntent des trajets de longueurs différentes. La dispersion cinématique est donc proportionnelle à la vitesse du fluide ; le flux dispersif s'exprime par :

$$\phi = -\begin{pmatrix} a_L & 0 & 0 \\ 0 & a_T & 0 \\ 0 & 0 & a_T \end{pmatrix} U\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,C$$

Ceci signifie que la vitesse de l'écoulement du fluide joue un rôle majeur sur le flux dispersif.

Plus précisément à Tournemire, les écoulements sont de façon générale très limités du fait des faibles perméabilités et des faibles gradients de charges (cf. 8.3.1). La dispersion cinématique ne sera donc pas prise en compte dans les travaux qui suivent. Seule la composante diffusive de la dispersion sera considérée.

8.3.2 Evaluation de l'impact hydrogéologique de la faille du Cernon

Ce calcul préliminaire a pour objectif d'évaluer l'impact de la faille du Cernon sur le transport au sein du massif. Le schéma de fonctionnement tel qu'il est conceptualisé pour cette évaluation est très simplifié. Seule la diffusion moléculaire est considérée.

Tenant compte de la prépondérance des transferts diffusifs dans le massif, l'évaluation de l'impact de la faille du Cernon se fait par le calcul de la distance d'influence de la

diffusion dans le massif. La distance caractéristique de la diffusion est donnée (Lichtner, 1991) par :

$$x = \sqrt{D_p.t}$$

Pour ce calcul, la zone de la faille du Cernon étant très bréchifiée, le coefficient de diffusion de pore du chlorure le plus élevé, parmi les mesures disponibles, a été considéré ($1{,}2.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$) ; l'initialisation du processus diffusif étant datée de 53 millions d'années, la distance (à partir de la faille du Cernon) affectée par la diffusion est alors de 450 mètres.

Cette estimation, bien qu'elle ne prenne pas en compte l'impact de la convection, considéré dans un premier temps minoritaire, surestime la distance affectée par la diffusion, du fait du fort coefficient de diffusion choisi, qui n'est sans doute pas identique sur toute la distance considérée. Ceci permet de conclure que les forages exploités dans cette étude se situant à environ 680 mètres de la faille du Cernon ne sont pas atteints actuellement par le phénomène de diffusion horizontale engendré par la faille du Cernon et, qu'en conséquence, les variations de concentrations en traceurs à une même cote entre les différents forages n'ont pas pour origine la diffusion horizontale à l'échelle du massif.

8.3.3 Test de la diffusion pure

L'objectif de ce test est de vérifier que la diffusion peut être le moteur principal des transferts de fluides à l'échelle du massif. Ce travail avait déjà été effectué par Lagneau (1997) mais il présentait des modélisations portant sur des périodes de 125 Ma. Ce test a donc pour objet de tenter d'évaluer l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion pour chacun des traceurs dans le cas de transfert de fluides uniquement par diffusion pure, sur 53 Ma et dans le cadre de l'hypothèse initiale de l'"eau de mer piégée".

Les modélisations pour ce test sont menées sur un maillage à une dimension. Toutes les données disponibles ont été utilisées pour les phases de calage et de validation.

Choix du scénario pour les conditions sur les concentrations de traceurs aux limites du système

Scénario I irréalisable La constatation de l'impossibilité de modéliser les différents profils de traceurs avec le scénario I des conditions aux limites s'impose immédiatement ; en effet, quelles que soient les données de concentrations initiales des couches du Toarcien et du Domérien, la teneur isotopique imposée à -50 ‰ en deutérium ne permet pas d'obtenir les concentrations mesurées de nos jours qui atteignent des valeurs aussi faibles que -80 ‰.

Scénario I bis Un scénario I bis, avec des conditions aux limites fixes dans le temps et correspondant aux données extrêmes mesurées de nos jours dans les aquifères, a été utilisé. Ces concentrations utilisées aux limites du système sont de -80 ‰ en deutérium et 5 $mg.l^{-1}$ en chlorure.

Modélisation du scénario I bis

Pour le test de la diffusion pure (scénario I bis), les conditions aux limites du système (choisies arbitrairement égales aux données extrêmes mesurées de nos jours) ne correspondant pas aux données mesurées à ces limites ; en conséquence, le coefficient de diffusion

des traceurs pour l'Aalénien a été choisi volontairement élevé de façon à ce que pour la partie supérieure du profil, ces données correspondent aux valeurs mesurées à l'interface Aalénien/Toarcien supérieur (bien que, dans le modèle, elles soient imposées au niveau du karst circulant de l'Aalénien c'est-à-dire la frontière supérieure du maillage).

Les profils de traceurs modélisés

La modélisation de la diffusion pure pour le deutérium permet, en ajustant les coefficients de diffusion, de bien rendre le profil de données expérimentales. Hormis la couche de l'Aalénien (avec un critère s de 0,035), la reproduction des données du deutérium est excellente ($s < 0{,}007$).

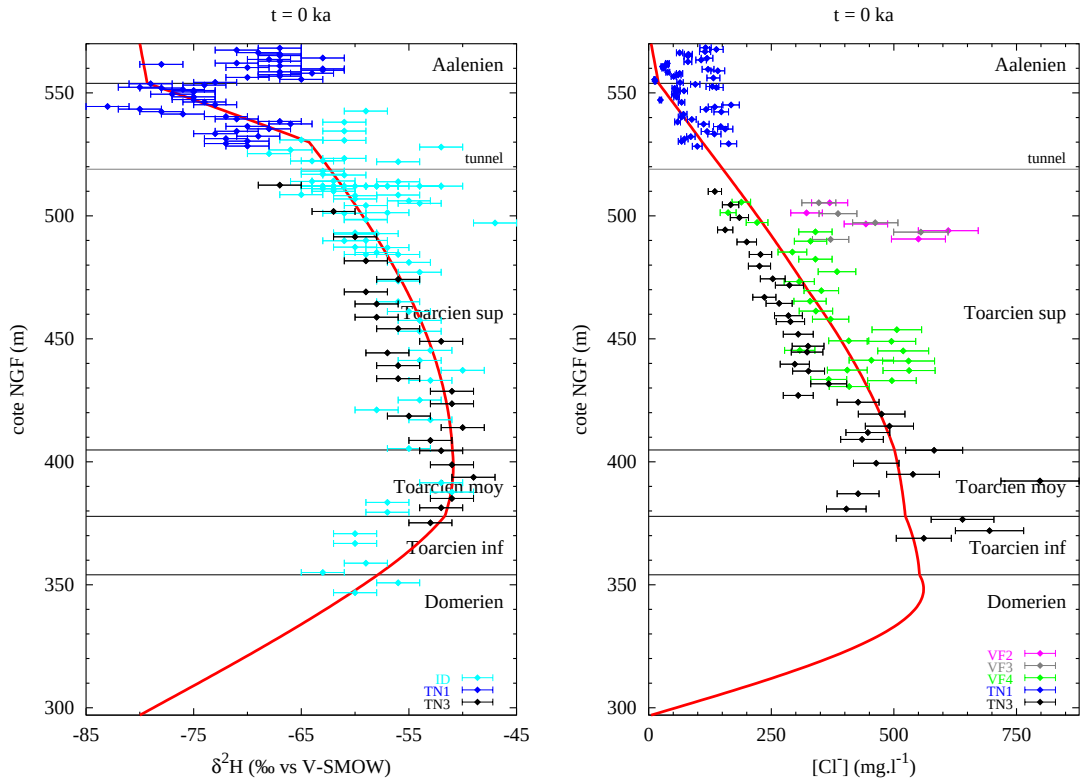


Figure 8.2: Scénario I bis — calage 1 : profils en δ^2H et Cl^-, en diffusion pure

De façon identique au profil en deutérium, le calage des coefficients de diffusion permet de bien retracer le profil de données en chlorure. Comme pour le deutérium, les données en chlorure de l'Aalénien sont très mal représentées alors que les données des autres couches sont bien rendues par la modélisation. On peut noter tout de même que pour le Toarcien supérieur, le critère s vaut 0,130 pour les données en chlorure alors qu'il ne vaut que 0,004 pour le profil en deutérium. Ceci traduit en fait, sur ce niveau, une dispersion plus importante des données en chlorure (et donc la difficulté accrue à les représenter), par rapport à celle des données en deutérium.

Les coefficients de diffusion calés

La figure suivante représente les coefficients de diffusion effectifs de chaque traceur, utilisés pour la modélisation que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales obtenues

sur les échantillons. Il s'agit des valeurs des coefficients de diffusion effectifs dans la direction verticale. Pour rappel, les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion pour le chlorure sont des valeurs non directionnelles.

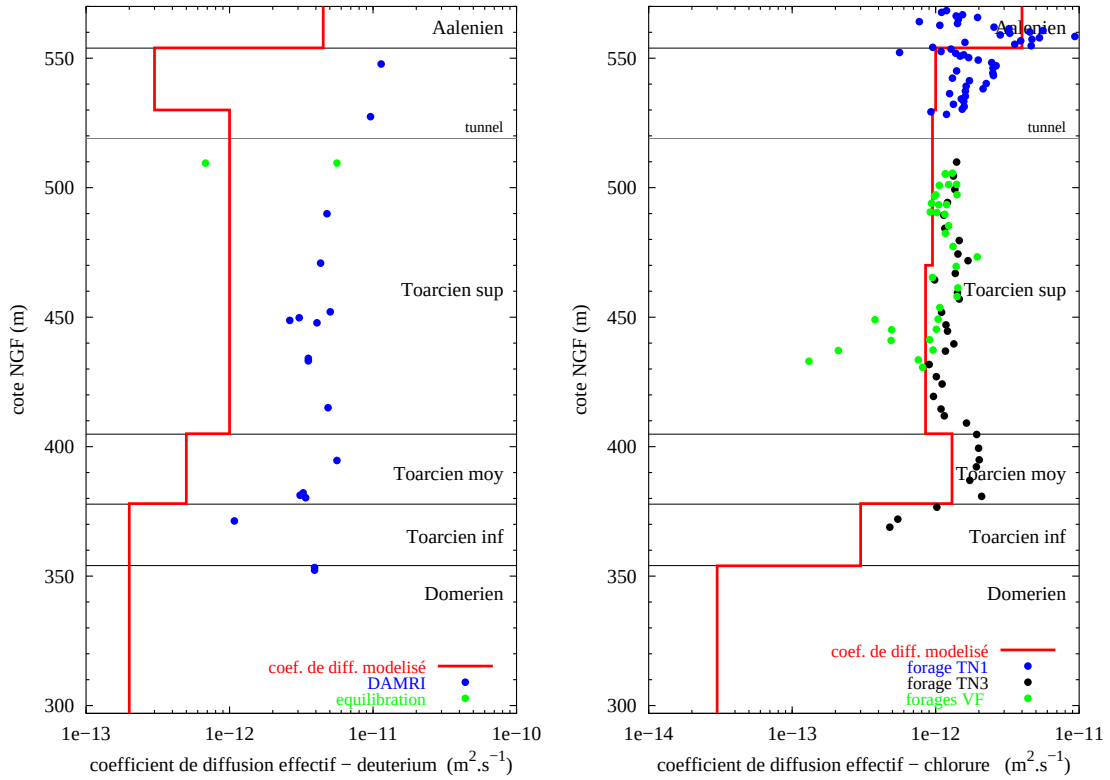


Figure 8.3: Scénario I bis — calage 1 : coefficients de diffusion du ^2H et Cl^-

Les valeurs des coefficients de diffusion effectifs calés pour cette simulation sont données dans l'édition des résultats qui suit.

```
Deutérium

diff_aal = 45E-13 m2.s-1
diff_toaup = 3E-13 m2.s-1
diff_toami = 10E-13 m2.s-1
diff_toado = 10E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 5E-13 m2.s-1
diff_toainf = 2E-13 m2.s-1
diff_dom = 2E-13 m2.s-1

Domerien Critere s  = 0.001347
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s  = 0.006452
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s  = 0.002431
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s  = 0.004365
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s  = 0.034832
         Nb donnees = 21

S =  0.04942
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s  = 0.028964
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s  = 0.048243
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s  = 0.130308
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s  = 0.610620
         Nb donnees = 22

S = 0.81813
```

La cohérence du modèle

La figure suivante présente le critère de cohérence pour cette simulation, tel qu'il est défini dans le paragaphe 8.2.6.

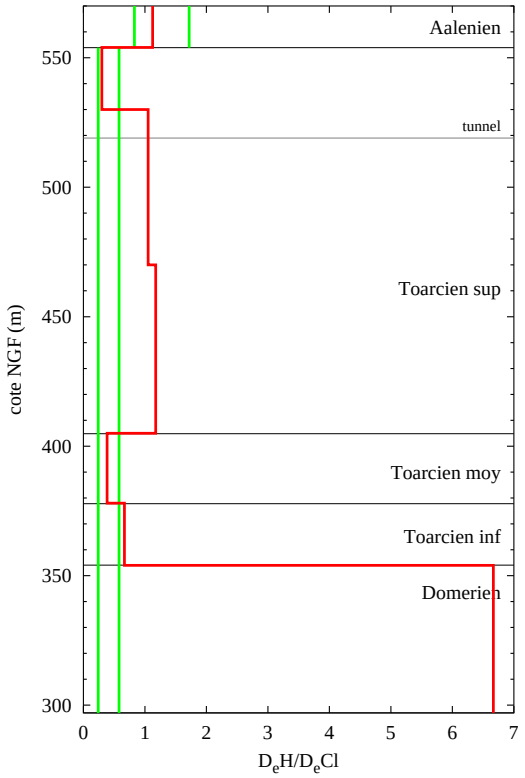


Figure 8.4: Scénario I bis — calage 1 : critère de cohérence

Dans le cas du scénario I bis, prenant en compte des conditions d'entrée arbitraires et fixes pour les deux traceurs, le critère de cohérence est, pour toutes les couches hormis le Domérien, inférieur à 2. Ceci montre que l'ordre de grandeur des valeurs calées pour les coefficients de diffusion des deux traceurs est à peu près identique, ce qui a été précisé au chapitre 5 (page 115).

Pour la couche du Domérien un facteur 7 intervient entre les coefficients de diffusion des traceurs, ce qui correspond quasiment à un ordre de grandeur de différence. Mais compte tenu de l'absence de données (aussi bien en terme de teneurs qu'en terme de coefficients de diffusion obtenus expérimentalement), il est difficile de proposer un calage plus précis. Ceci suggère cependant que l'hypothèse proposée à cette limite du système (Domérien/Carixien), retenue dans cette simulation, semble inadaptée.

En conclusion, les modélisations effectuées montrent, comme cela était attendu, que la diffusion rend compte de l'allure générale des profils de traceurs observés, et que l'hypothèse de l'eau de mer comme eau piégée dans les couches peu perméables lors de la sédimentation est vraisemblable. En effet, pour les chlorures, les coefficients de diffusion issus du calage du modèle de diffusion sont tout à fait dans l'ordre de grandeur de ceux déterminés expérimentalement en laboratoire. En revanche, pour le deutérium, dans cette modélisation préliminaire, les coefficients de diffusion du deutérium calés sont

sous-estimés de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux coefficients de diffusion expérimentaux disponibles ; notre interprétation est que les conditions aux limites invariantes dans le temps que nous avons choisies arbitrairement dans les aquifères pour ce traceur sont incompatibles avec le profil de diffusion observé. Compte tenu de ce fait, des scénarios de variations des teneurs en deutérium selon les grands changements climatiques seront appliqués aux conditions aux limites du système pour les modélisations ultérieures présentées dès le paragraphe 8.4.

Le scénario I bis ne permet donc pas de conclure sur la nature exacte des transferts de fluides qui ont pu se produire à Tournemire mais permet uniquement de montrer que la diffusion agissant comme leur moteur principal des transferts est compatible avec l'échelle de temps considérée.

8.3.4 Influence de la qualité de représentation des données sur le calage des coefficients de diffusion

Dans un souci d'obtenir une meilleure reconstitution des données sur les couches du Toarcien moyen pour le deutérium et du Toarcien inférieur pour le chlorure, un second calage des coefficients a été effectué. Les profils de traceurs obtenus sont représentés sur la figure 8.5.

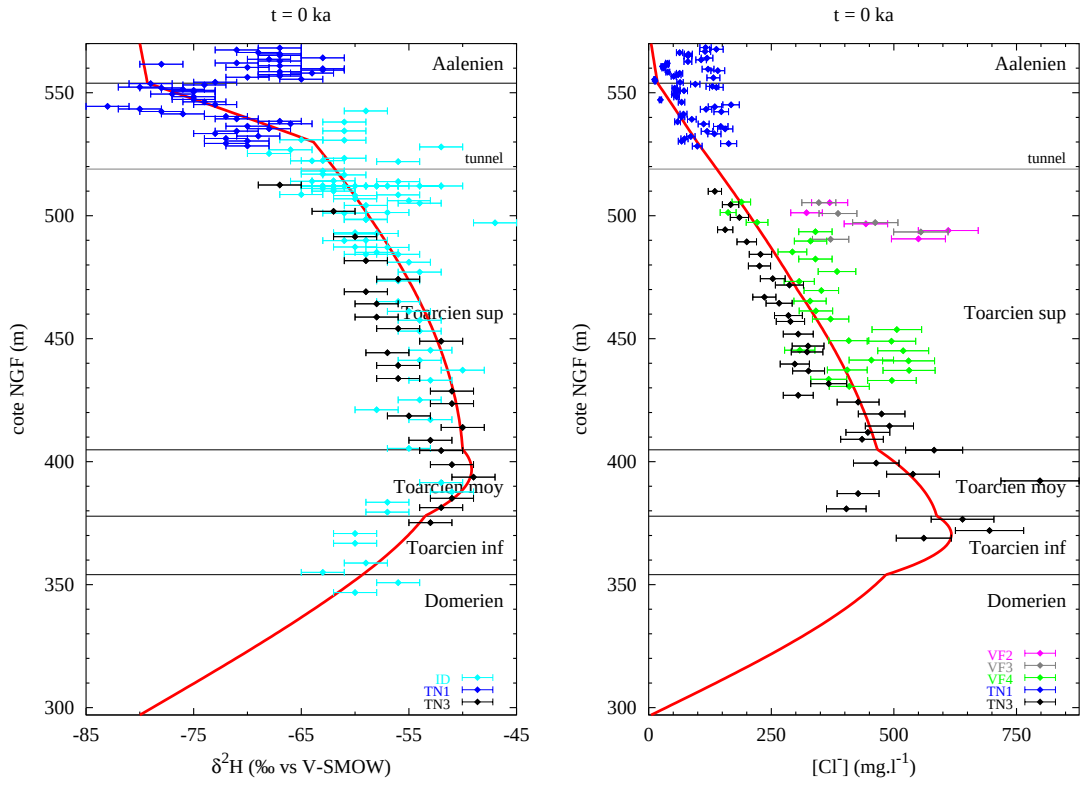


Figure 8.5: Scénario I bis — calage 2 : profils en δ^2H et Cl^-, en diffusion pure

Pour le deutérium, le critère s du Toarcien moyen a été très légèrement diminué ainsi que le critère S représentant globalement la qualité de la modélisation. Contrairement

au deutérium, pour le chlorure, la diminution du critère s pour le Toarcien inférieur a entraîné une augmentation du critère S par rapport au premier calage.

```
Deutérium

diff_aal = 45E-13 m2.s-1
diff_toaup = 3E-13 m2.s-1
diff_toami = 10E-13 m2.s-1
diff_toado = 10E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 0.8E-13 m2.s-1
diff_toainf = 2E-13 m2.s-1
diff_dom = 2E-13 m2.s-1

Domerien Critere s  = 0.003200
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s  = 0.003401
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s  = 0.002412
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s  = 0.004531
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s  = 0.034779
         Nb donnees = 21

S =  0.04832
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toami = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 7.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 1.5E-13 m2.s-1
diff_toainf = 0.25E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.8E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s  = 0.009251
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s  = 0.075305
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s  = 0.128092
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s  = 0.620897
         Nb donnees = 22

S = 0.83354
```

Les profils de coefficients de diffusion calés pour une meilleure reconstitution des données sont reportés sur la figure suivante.

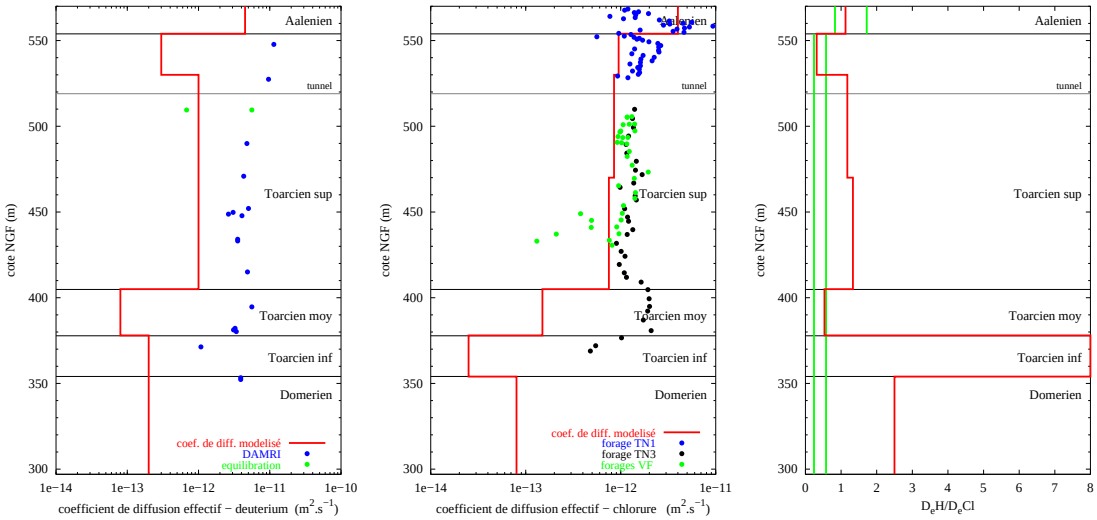


Figure 8.6: Scénario I bis — calage 2 : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence

La très légère amélioration de la représentation des données sur certains niveaux entraîne une forte variation des coefficients de diffusion. En particulier, les coefficients de diffusion calés pour le chlorure sont, sur les couches du Toarcien moyen et inférieur, très éloignés du profil de données obtenu expérimentalement, contrairement à ce qui est obtenu avec le premier calage. Ceci peut être attribué au faible nombre de données en chlorure et à leur relative dispersion sur la couche du toarcien inférieur.

8.4 Modélisation des transferts avec conditions aux limites évolutives et propriétés physiques actuelles du site

Avant de présenter les modélisations faisant intervenir des variations de porosité du site au cours du temps, les résultats présentés dans un premier temps considèrent que la porosité est restée constante au cours du temps.

Les modélisations qui suivent considèrent les scénarios II et III (de conditions aux limites du système pour les traceurs) qui ont été déterminés à l'aide de la reconstitution paléoenvironnementale du bassin des Causses.

8.4.1 Transport par diffusion pure sans fracturation

La modélisation des transferts de traceurs par le processus de diffusion pure avec des conditions pour les traceurs suivis aux limites fixes — scénario I bis (cf. paragraphe 8.3.3) — permet de conclure que le moteur principal de ces transferts est la diffusion moléculaire. Les modélisations en diffusion pure avec les scénarios II et III pour les conditions des traceurs aux limites du système sont exposées ci-dessous.

Scénario II

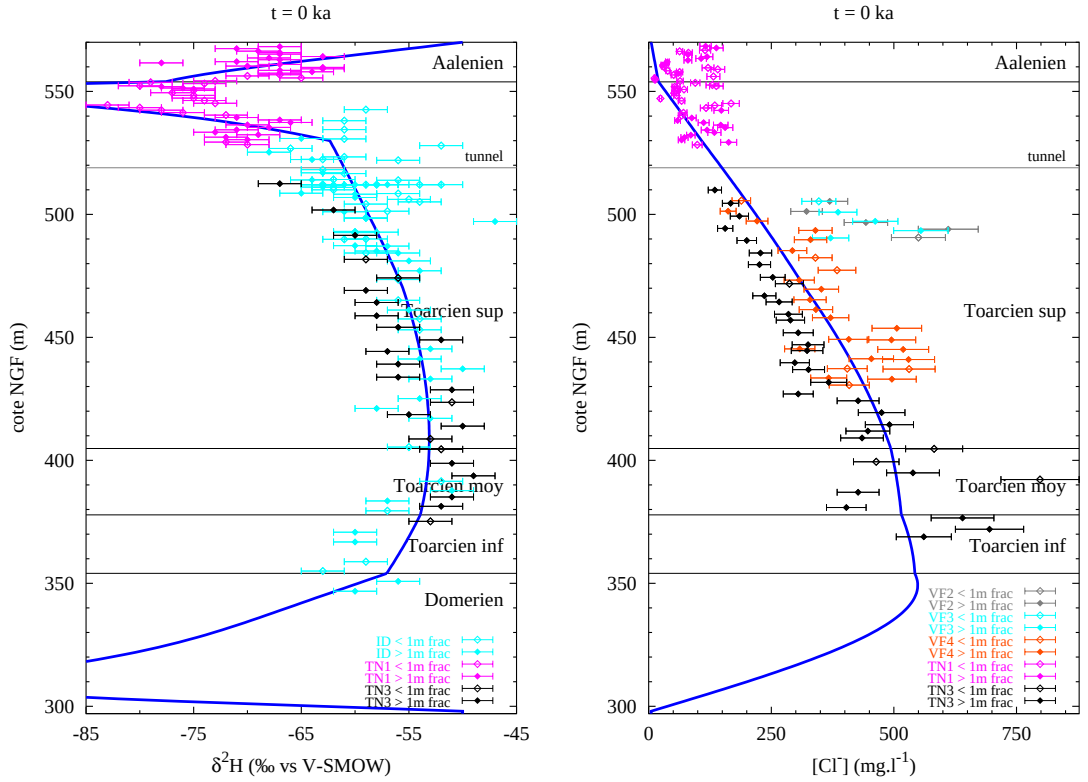


Figure 8.7: Diffusion pure, sans fracturation — Scénario II : profils en $\delta\,^2$H et Cl^-

Le profil en deutérium a été calé en ajustant les coefficients de diffusion. Globalement, ce profil représente bien les données expérimentales. Cependant, il est à noter que les données de la partie supérieure du Toarcien supérieur ne sont pas mieux reconstituées que dans les scénarios précédents.

```
Deutérium

diff_aal = 260E-13 m2.s-1
diff_toaup = 22.5E-13 m2.s-1
diff_toami = 200E-13 m2.s-1
diff_toado = 250E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 200E-13 m2.s-1
diff_toainf = 100E-13 m2.s-1
diff_dom = 22.5E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.001182
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.006292
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.002209
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.010631
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.013714
         Nb donnees = 21

S = 0.03403
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13.E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3.E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.028964
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.048243
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.130308
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.610620
         Nb donnees = 22

S = 0.81813
```

Les coefficients de diffusion utilisés sont reportés sur la figure 8.8.

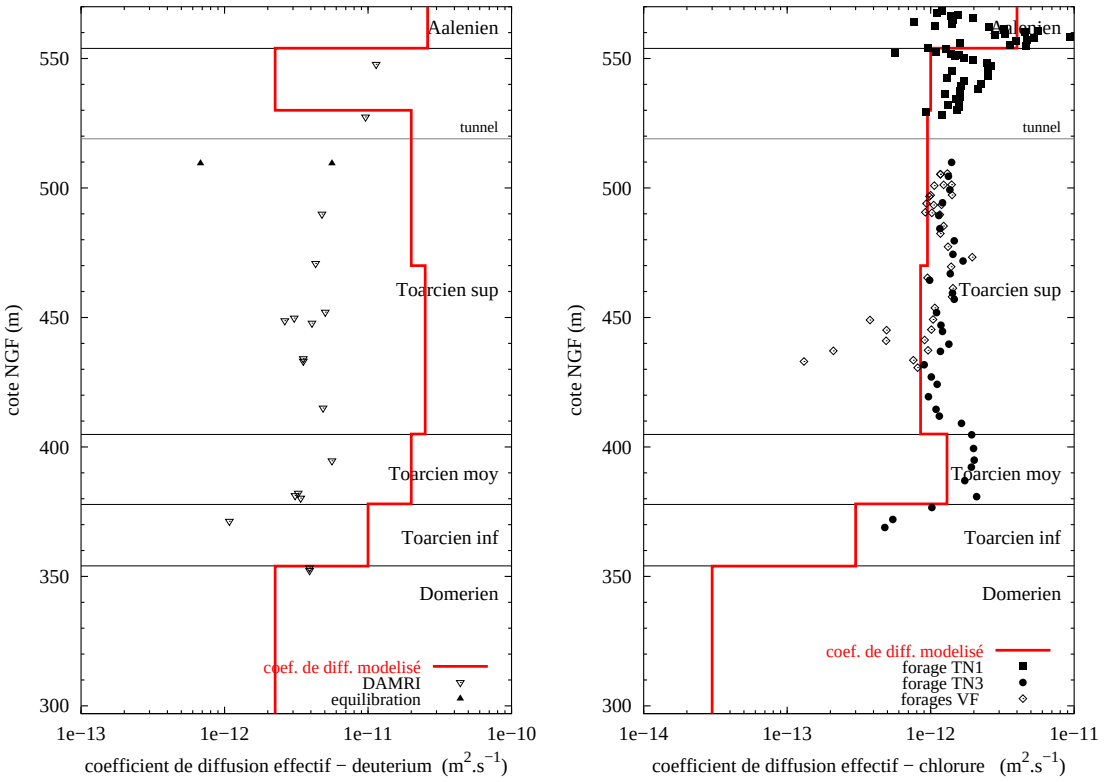


Figure 8.8: Diffusion pure, sans fracturation — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^{-}

Concernant le deutérium, le coefficient de diffusion de ce traceur est globalement surévalué excepté dans la partie supérieur du Toarcien supérieur où il est sous-évalué.

Les conditions aux limites pour le chlorure étant fixes dans le temps, le calage des coefficients de diffusion est identique à celui obtenu lors de la simulation du scénario I bis.

Afin d'évaluer la cohérence du modèle utilisant le second scénario de conditions aux limites du système pour les traceurs, le rapport des coefficients de diffusion effectifs du deutérium et du chlorure a été tracé selon le profil vertical représentant la cote NGF dans le massif.

Le tracé du rapport de ces deux coefficients de diffusion donne la variation avec la profondeur de la tortuosité de chacun des deux traceurs pour chacune des couches individualisées par la modélisation (cf. paragraphe 8.2.6).

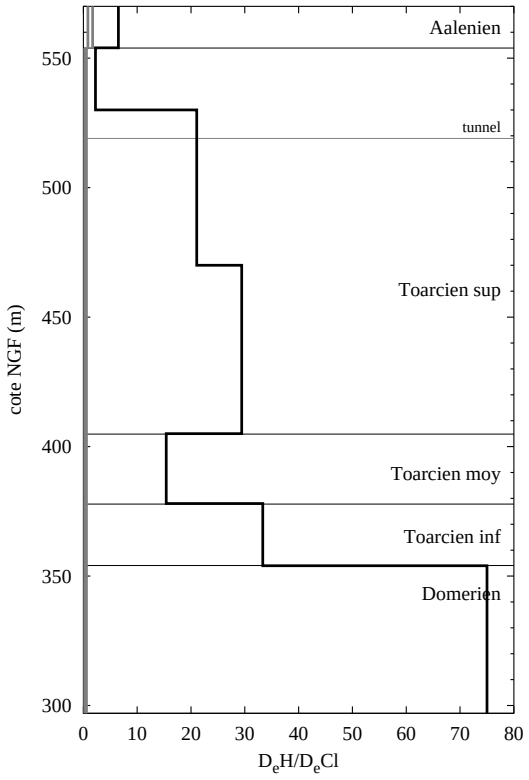


Figure 8.9: Diffusion pure, sans fracturation — Scénario II : critère de cohérence

Ce tracé (figure 8.9) permet de constater que la zone où le rapport est le plus élevé est celle du Domérien c'est-à-dire pour la couche où les données expérimentales, en deutérium comme en chlorure, sont peu abondantes. La valeur quantitative du rapport est assez peu indicatrice mais son importance relative dans le Domérien est à imputer à un calage très peu contraint pour cette couche.

Scénario III

De façon identique au second scénario de données en traceurs aux limites du système, les données expérimentales sont, pour le troisième scénario, globalement bien représentées par la modélisation. Plus localement, pour la partie supérieure du Toarcien supérieur, la représentation des teneurs en deutérium est difficile.

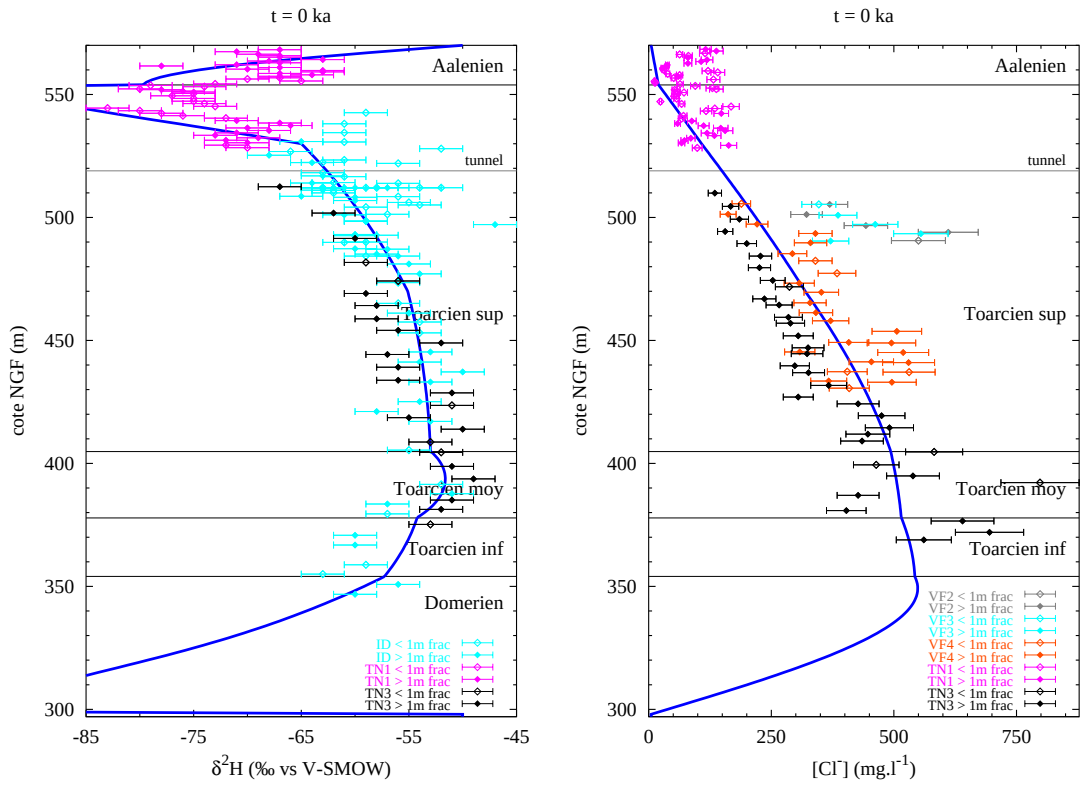


Figure 8.10: Diffusion pure, sans fracturation — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^-

```
Deutérium

diff_aal = 650E-13 m2.s-1
diff_toaup = 3E-13 m2.s-1
diff_toami = 17.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 35E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 1E-13 m2.s-1
diff_toainf = 5E-13 m2.s-1
diff_dom = 2E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.001206
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.004993
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.001663
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.011536
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.017236
         Nb donnees = 21

S = 0.03663
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13.E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3.E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.028964
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.048243
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.130308
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.610620
         Nb donnees = 22

S = 0.81813
```

Les coefficients de diffusion du deutérium utilisés pour la modélisation du profil de teneur en deutérium de la solution interstitielle montre contrairement à ceux obtenus pour le second scénario que, hormis la partie inférieure du Toarcien supérieur, tous les coefficients de diffusion modélisés sous-évaluent les coefficients de diffusion obtenus en laboratoire.

Comme pour le scénario II, les conditions aux limites pour le chlorure étant fixes dans le temps, le calage des coefficients de diffusion est identique à celui obtenu lors de la simulation du scénario I bis.

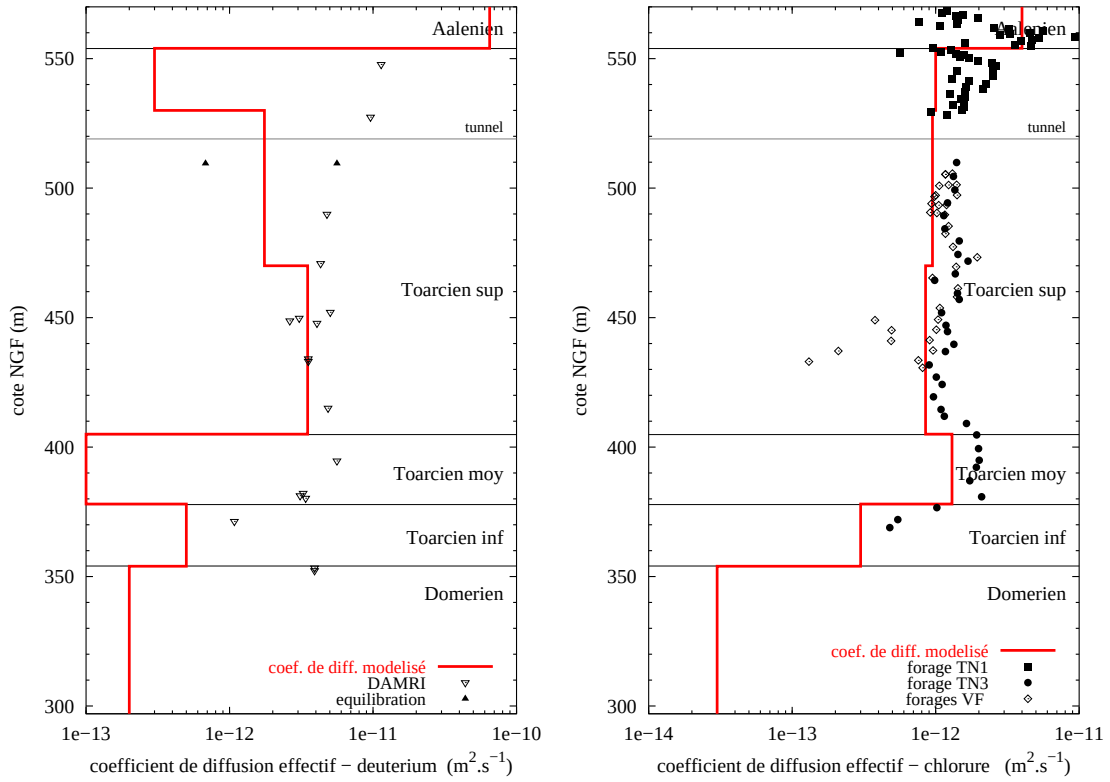


Figure 8.11: Diffusion pure, sans fracturation — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^{-}

Par ailleurs, le tracé des rapports de coefficients de diffusion des deux traceurs étudiés montre pour ce troisième scénario, une très forte valeur pour l'Aalénien (cf. figure 8.12).

Cependant, par rapport au second scénario la valeur du rapport des coefficients de diffusion observée pour le Domérien est beaucoup moins élevée et se rapproche des valeurs observées pour les autres couches du massif.

Conclusion

Ces modélisations des deux scénarios de conditions évolutives, simulant les transferts par diffusion pure permettent de confirmer que ces deux scénarios peuvent expliquer la tendance générale des profils de traceurs. Cependant, dans les deux cas, des difficultés ont été rencontrées aux limites du système.

D'une part, pour la limite Aalénien/Toarcien supérieur, la reconstitution des données

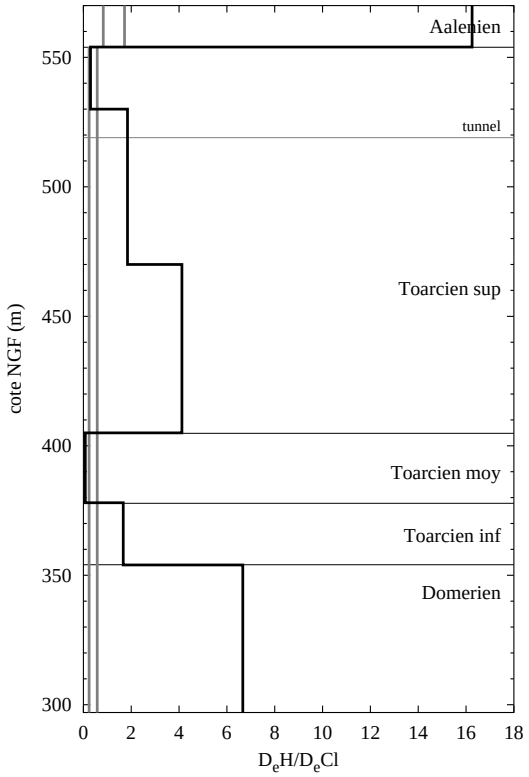


Figure 8.12: Diffusion pure, sans fracturation — Scénario III : critère de cohérence

est difficile si on se limite à un processus diffusif.

D'autre part, pour la limite Domérien/Carixien, les coefficients de diffusion sont incertains. Le scénario II propose un coefficient de diffusion en deutérium "conforme" à ceux obtenus expérimentalement mais le rapport des coefficients de diffusion des deux traceurs montre une forte valeur suggérant donc une trop faible valeur pour le coefficient de diffusion du chlorure (cf. figure 8.7).

Ces coefficients de diffusion modélisés peuvent être modifiés par la fracturation. Compte tenu de la fracturation importante rencontrée en limite Aalénien/Toarcien supérieur, un écoulement local de l'aquifère jusqu'à cette limite doit être considéré.

Par ailleurs, pour le Domérien, compte tenu que la zone d'alimentation du Carixien est assez éloignée du point modélisé (PM 869), un décalage temporel des données d'entrée au niveau du Domérien devrait être envisagé ; pour cela, il serait intéressant d'estimer les vitesses de circulation de l'eau dans le Carixien.

8.4.2 Couplage du transport et de l'écoulement sans fracturation

Ecoulement dans le système

Conditions de charge hydraulique aux limites du système

Le scénario des conditions de charges hydrauliques aux limites du système précisé au paragraphe 8.2.4 propose un écoulement limité aux 3 derniers millions d'années. Pour

des raisons de découpage des phases du calcul résultant des variations de conditions aux limites, cet écoulement est considéré, dans la modélisation du transport et de l'écoulement couplés, de 2,1 Ma à l'actuel. Les charges hydrauliques imposées aux limites du système sont considérées constantes à chaque phase. Les valeurs des charges imposées ont été obtenues en considérant une baisse de charge de 46,33 m.Ma^{-1} pour l'aquifère inférieur, comme cela est illustré par la figure suivante.

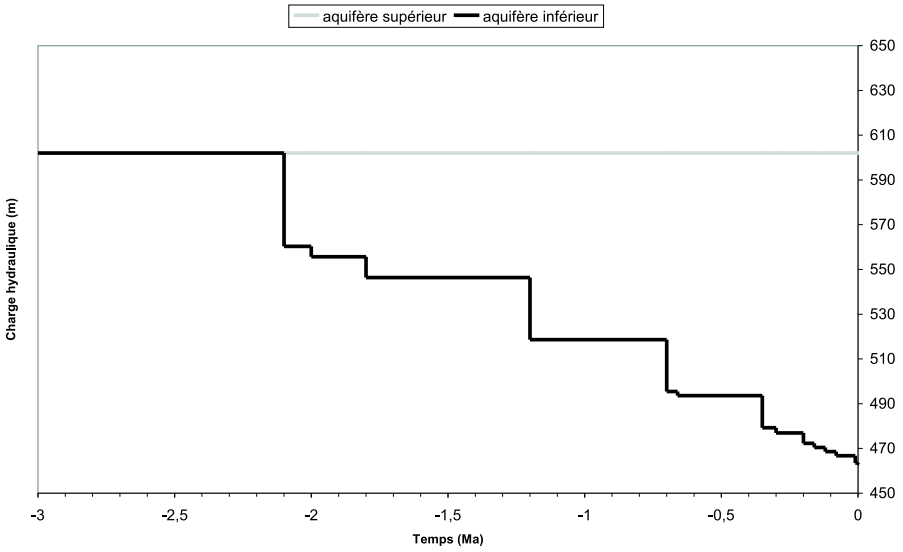


Figure 8.13: Scénario de conditions de charge hydraulique aux limites du système

Evolution de la charge hydraulique dans le système

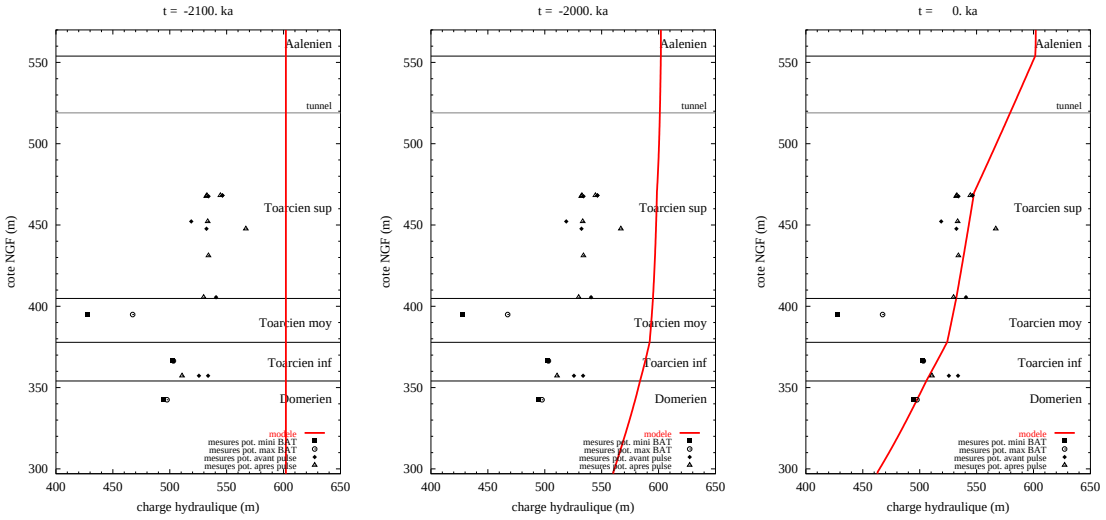


Figure 8.14: Charges hydrauliques à -2,1, -2 Ma et à l'actuel

Coefficient d'emmagasinement

Les coefficients d'emmagasinement spécifique utilisés sont de l'ordre de 5.10^{-6} m^{-1}.

Perméabilité

Compte tenu du scénario adopté pour l'écoulement, les perméabilités verticales ont été calées pour chaque couche, afin que la simulation de l'écoulement reproduise les valeurs des charges hydrauliques actuelles. Les résultats sont exprimés sur la figure suivante ; les perméabilités sont comprises entre 10^{-14} et 10^{-15} $m.s^{-1}$ et restent dans la large plage des valeurs de perméabilités mesurées.

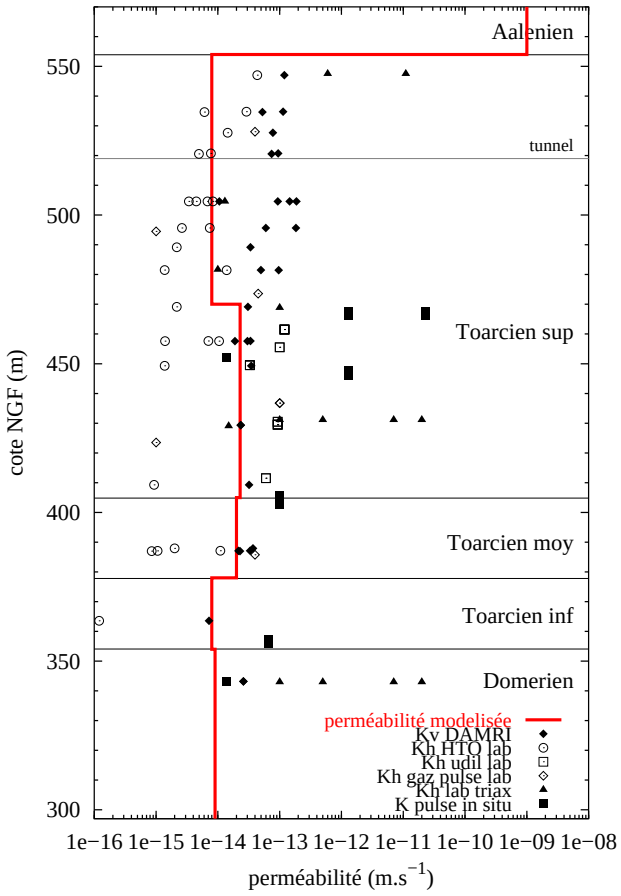


Figure 8.15: Perméabilité (calée) selon les couches géologiques à Tournemire, comparées aux observations

Les valeurs des perméabilités calées, utilisées par le modèle pour les différents niveaux sont les suivantes :

```
perm_aal    = 1E-9 m.s-1
perm_toaup  = 0.8E-14 m.s-1
perm_toami  = 0.8E-14 m.s-1
perm_toado  = 2.3E-14 m.s-1
perm_toamoy = 2E-14 m.s-1
perm_toainf = 0.8E-14 m.s-1
perm_dom    = 0.9E-14 m.s-1
```

Le profil des coefficients de perméabilité obtenus par calage, pour représenter les profils de charges (cf. paragraphe précédent) montre que la perméabilité obtenue dans la partie supérieure du Toarcien supérieur est moins élevée que pour sa partie inférieure, et ce, malgré une forte fracturation connue dans la zone au-dessus du tunnel. Ceci est sans doute dû à l'absence de mesure de charge hydraulique dans cette partie, ce qui n'a pas permis de contraindre suffisamment la modélisation.

Le calcul de la perméabilité moyenne est donné pour un écoulement transversal aux couches par la relation suivante (de Marsily, 1994) où e_i est l'épaisseur de la couche i et K_i sa perméabilité :

$$K_{\text{moyen}} = \frac{\Sigma e_i}{\Sigma \frac{e_i}{K_i}}$$

Ce calcul donne $K_{\text{moyen vertical}} = 8{,}8.10^{-15}$ m.s^{-1} comme valeur de la perméabilité moyenne sur les couches du Toarcien et du Domérien. Il en résulte que la vitesse verticale de Darcy actuelle est de $4{,}8.10^{-15}$ m.s^{-1} soit 15 cm.Ma^{-1}.

Transport dans le système

Pour tester l'influence de l'écoulement sur le transport, les coefficients de diffusion utilisés correspondent à ceux obtenus lors des modélisations en diffusion pure.

Scénario II

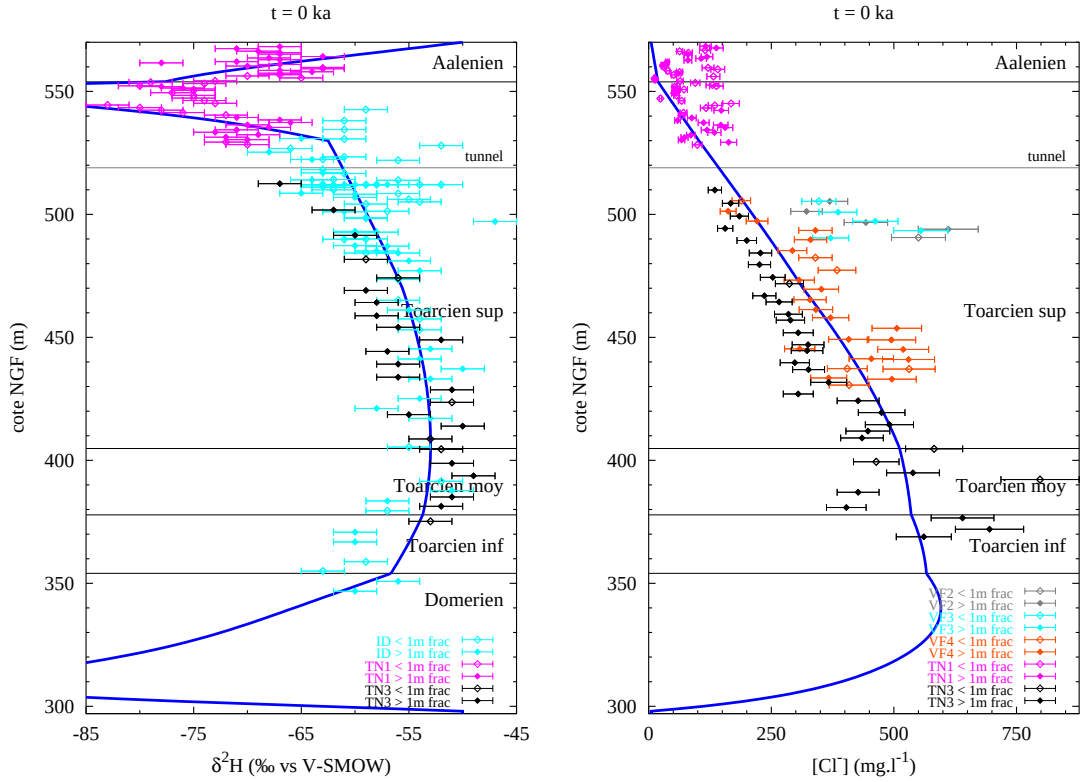


Figure 8.16: Couplage écoulement - transport, sans fracturation — Scénario II : profils en δ^2H et Cl^-

```
Deutérium

diff_aal = 260E-13 m2.s-1
diff_toaup = 22.5E-13 m2.s-1
diff_toami = 200E-13 m2.s-1
diff_toado = 250E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 200.E-13 m2.s-1
diff_toainf = 100E-13 m2.s-1
diff_dom = 22.5E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.001252
         Nb donnees = 2
Toa-inf Critere s  = 0.005834
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.002451
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.010836
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.013753
         Nb donnees = 21

S = 0.03412
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.023818
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.051449
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.130863
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.616153
         Nb donnees = 22

S = 0.82228
```

Scénario III

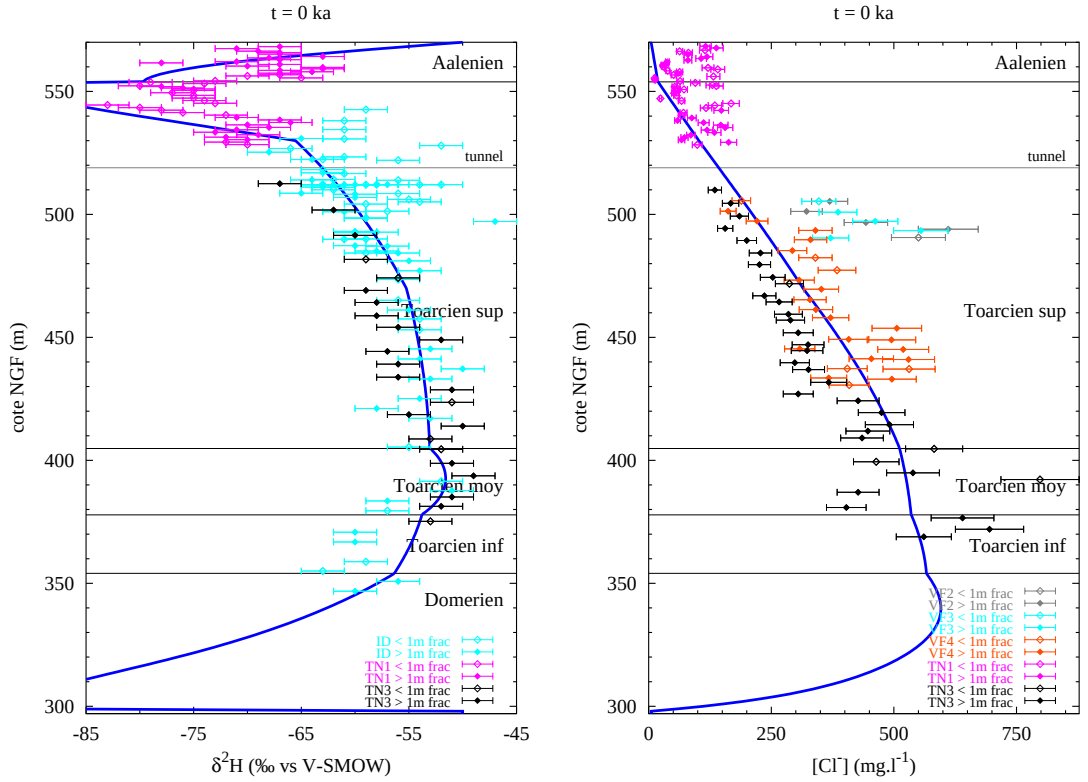


Figure 8.17: Couplage écoulement - transport, sans fracturation — Scénario III : profils en δ^2H et Cl^-

```
Deutérium

diff_aal = 650E-13 m2.s-1
diff_toaup = 3E-13 m2.s-1
diff_toami = 17.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 35E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 1E-13 m2.s-1
diff_toainf = 5E-13 m2.s-1
diff_dom = 2E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.000453
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.006369
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.001780
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.012281
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.017242
         Nb donnees = 21

S = 0.03812
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.023818
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.051449
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.130863
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.616153
         Nb donnees = 22

S = 0.82228
```

Conclusion

En conservant les coefficients de diffusion obtenus par calage des modèles en diffusion pure, les profils de traceurs en tenant compte de l'écoulement sont quasiment inchangés. On observe un léger bombement des profils de traceurs vers la base du profil. Ceci confirme qu'en l'absence de fracture, les transferts de traceurs sont très largement diffusifs, conformément au calcul du nombre de Péclet (cf. paragraphe 8.3.1).

8.4.3 Transport par diffusion pure avec une fracturation dans l'Aalénien

La fracturation à Tournemire est principalement due à la compression pyrénéenne dont le paroxysme est daté vers -42 Ma. La fracture introduite dans l'Aalénien apparaît donc à cette date dans le modèle. Pour cela, une phase supplémentaire de calcul est imposée à METIS ; la première phase — pendant laquelle les conditions de traceurs aux limites du système sont constantes — allant de -53 à -36 Ma est subdivisée en deux phases allant respectivement de -53 à -42 Ma et de -42 à -36 Ma.

Les fractures peuvent être caractérisées par leur orientation, leur ouverture et la distance qui les séparent les unes des autres. Afin de représenter la fracturation dans le massif de Tournemire, deux types de fracture ont été modélisées :

- une fracture verticale de 50 cm d'épaisseur, avec une occurrence tous les 1000 mètres : cette fracture peut représenter une fracture du type de la fracture principale de Tournemire qui recoupe le massif en deux blocs.
- une fracture verticale de 5 cm d'épaisseur, avec une occurrence tous les 30 mètres : cette fracture peut représenter la fracturation plus généralement rencontrée dans le massif.

La présence de la fracture est simulée dans un maillage en deux dimensions, par des éléments joints (éléments à deux noeuds), placés verticalement au niveau où l'on souhaite représenter la fracturation. Les limites verticales du modèle restent des limites à flux nuls ce qui implique l'existence d'une fracture image symétrique de la première. Ainsi, pour modéliser ces deux types de réseaux (infinis) de fracture, les éléments joints représentent :

– dans le premier cas, une demi-fracture de 25 cm dans un maillage représentant horizontalement 500 mètres
– dans le second cas, une demi-fracture de 2,5 cm dans un maillage représentant horizontalement 15 mètres.

La concentration dans la fracture pour les modèles qui suivent est imposée ; les concentrations en traceur dans la fracture correspondent aux concentrations des différents scénarios testés décrites au paragraphe 8.2.4. Compte tenu que la fracture — représentée dans l'Aalénien pour les modèles qui suivent — se voit affecter une concentration imposée, et étant donné le très faible impact de l'écoulement sur le transport des traceurs (cf. paragraphe précédent), celui-ci n'a pas été pris en compte dans un premier temps ; la fracture joue alors un rôle de court-circuit entre le sommet de l'Aalénien représenté et la base de la fracture (au niveau de l'interface Aalénien/Toarcien supérieur).

Scénario II

Fracture de 50 cm - occurrence de 1000 m

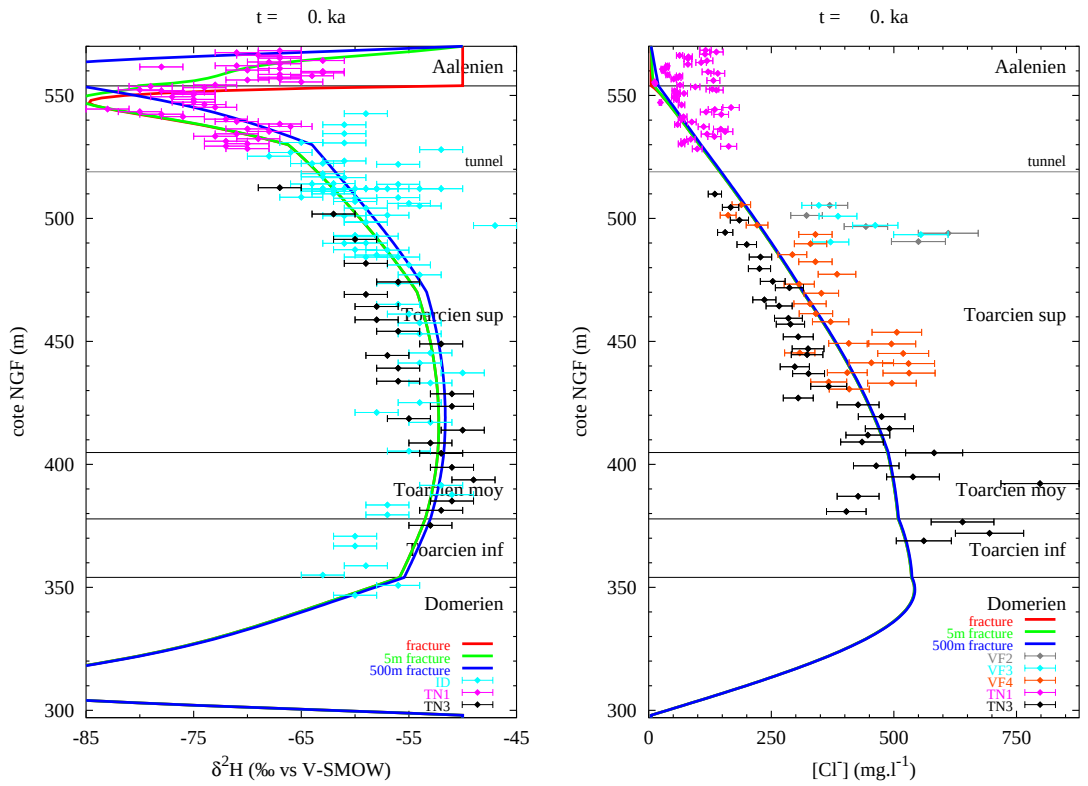


Figure 8.18: Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario II : profils en δ^2H et Cl^- Cette figure représente les profils modélisés en δ^2H et Cl^-, pour les points se situant dans la fracture, et horizontalement à 5 mètres et 500 mètres de la fracture

La présence de la fracturation dans l'Aalénien permet de mieux expliquer le profil de données en deutérium dans cette couche. *A contrario*, le profil de données en chlorure dans l'Aalénien n'est pas mieux rendu par la modélisation en introduisant la fracture à

ce niveau ; les hétérogénéités lithologiques que constituent les nodules de calcaire dans l'Aalénien et la partie supérieure du Toarcien supérieur pourraient être la source des perturbations des concentrations en chlorure.

```
Deutérium

diff_aal = 30E-13 m2.s-1
diff_toaup = 40E-13 m2.s-1
diff_toami = 125E-13 m2.s-1
diff_toado = 250E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 200E-13 m2.s-1
diff_toainf = 150E-13 m2.s-1
diff_dom = 25E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.000343
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.008154
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.001944
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.004919
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.088984
         Nb donnees = 21

S = 0.10434
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.035781
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.045970
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.127739
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.612004
         Nb donnees = 22

S = 0.82149
```

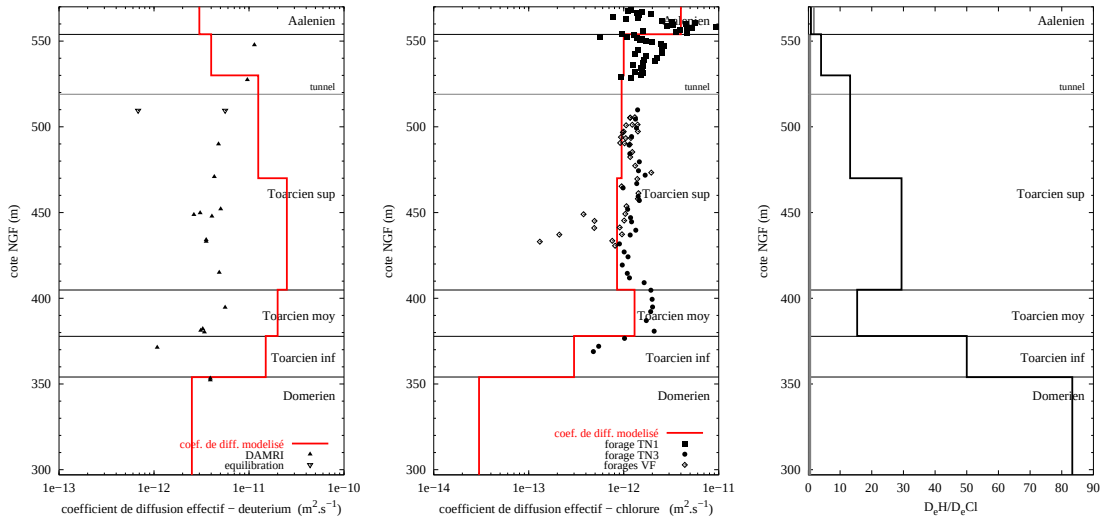


Figure 8.19: Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence

Le profil de coefficients de diffusion modélisés pour le chlorure montre, comme pour les modélisations en diffusion pure et sans fracturation, une bonne concordance avec les données obtenues expérimentalement.

En revanche, pour le deutérium, les coefficients de diffusion modélisés sont généralement surestimés par rapport aux données expérimentales sauf pour le Domérien et la partie supérieure du Toarcien supérieur. En effet, pour la partie supérieure du Toarcien supérieur, le coefficient de diffusion modélisé est légèrement sous-estimé ; la surestimation globale des coefficients de diffusion pour le deutérium suggère que la fracturation dans le massif, hormis pour la partie supérieure du Toarcien supérieur, pourrait jouer un rôle

de conduit et diminuerait alors l'importance de la diffusion à ces niveaux.

De plus, pour le Domérien, le coefficient de diffusion modélisé est dans le même ordre de grandeur que l'unique donnée disponible à ce niveau ; mais étant donné le calage pour le coefficient de diffusion du chlorure, cette configuration entraîne une forte valeur pour le critère de cohérence à ce niveau. Comme cela a été remarqué précédemment pour les modélisations en l'absence de fracturation, cette forte valeur du critère de cohérence dans le Domérien peut être induite par un calage du coefficient de diffusion du chlorure très peu contraint du fait de l'absence de données en traceurs sur cette couche.

Fracture de 5 cm - occurrence de 30 m

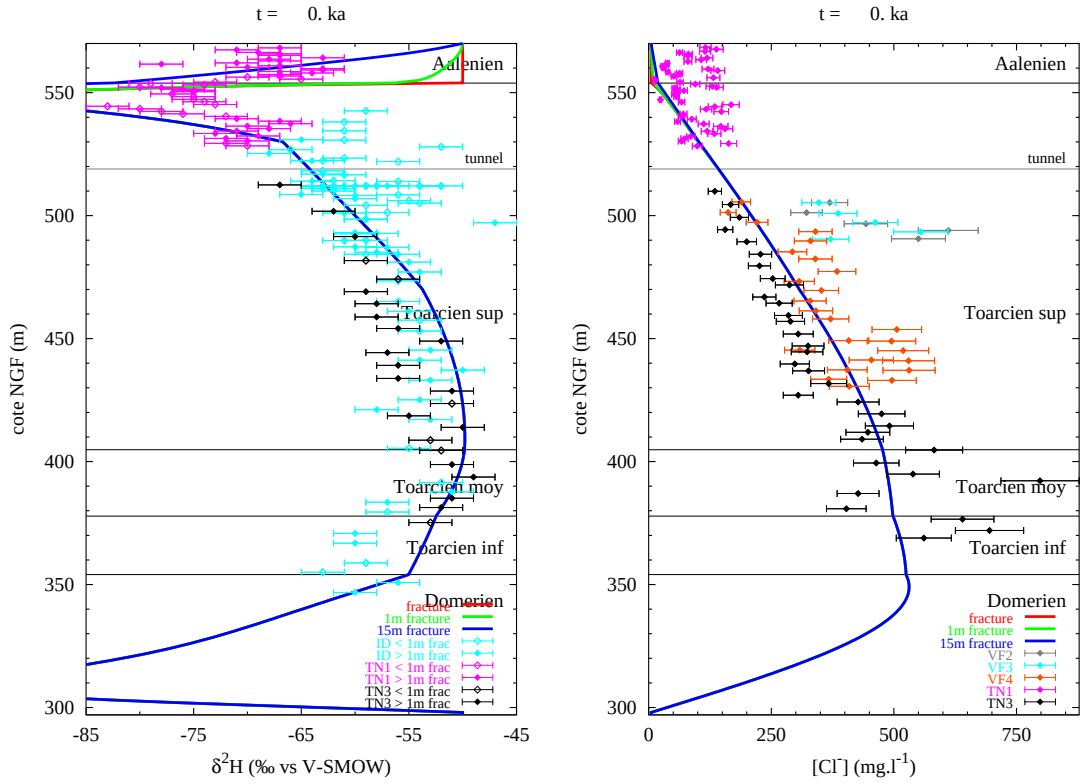


Figure 8.20: Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario II : profils en δ^2H et Cl^- Cette figure représente les profils modélisés en δ^2H et Cl^-, pour les points se situant dans la fracture, et horizontalement à 1 mètre et 15 mètres de la fracture

Pour les modélisations mettant en jeu un réseau de fractures d'épaisseur 5 cm et d'occurrence de 30 m, les conclusions sont identiques à celles des modélisations pour un réseau de fractures d'épaisseur 50 cm et d'occurrence 1000 m.

```
Deutérium

diff_aal = 85E-13 m2.s-1
diff_toaup = 25E-13 m2.s-1
diff_toami = 110E-13 m2.s-1
diff_toado = 160E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 70E-13 m2.s-1
diff_toainf = 125E-13 m2.s-1
diff_dom = 21.5E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.000214
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.009424
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.002233
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.014355
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.019166
         Nb donnees = 21

S = 0.04539
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.042417
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.045183
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.127113
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.616661
         Nb donnees = 22

S = 0.83137
```

Cependant, les critères de cohérence des modélisations obtenus sont ici meilleurs pour le calage des coefficients de diffusion du deutérium. En revanche, la dispersion des données pour un même niveau est moins bien expliquée ; en effet, pour les modélisations précédentes (cf. figure 8.18), une différence de concentration est notée à un même niveau selon la distance séparant le point observé et le point métrique auquel est placé la fracture, ce qui n'est pas le cas pour une fracture de 5 cm d'épaisseur (cf. figure 8.20).

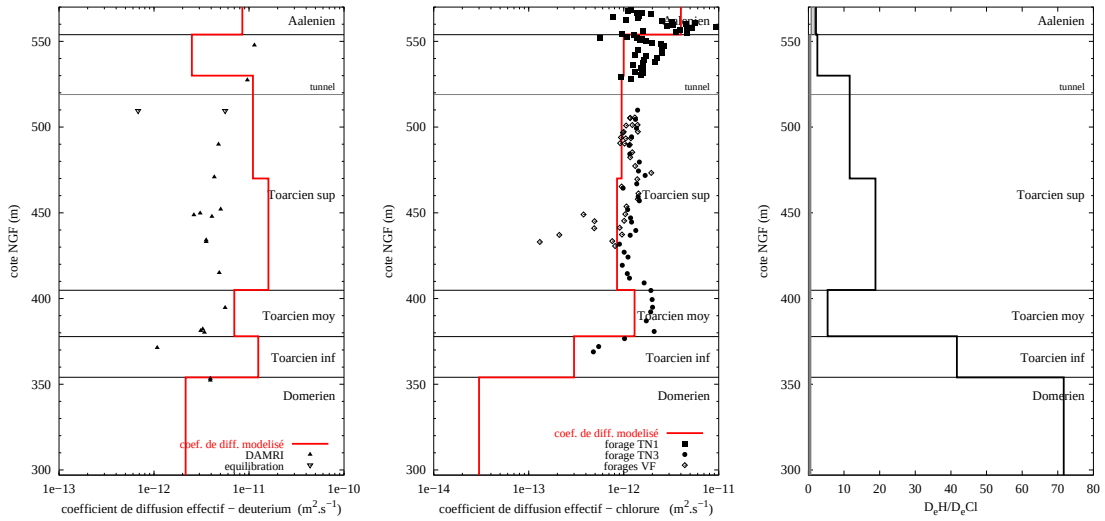


Figure 8.21: Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence

Scénario III

Fracture de 50 cm - occurrence de 1000 m

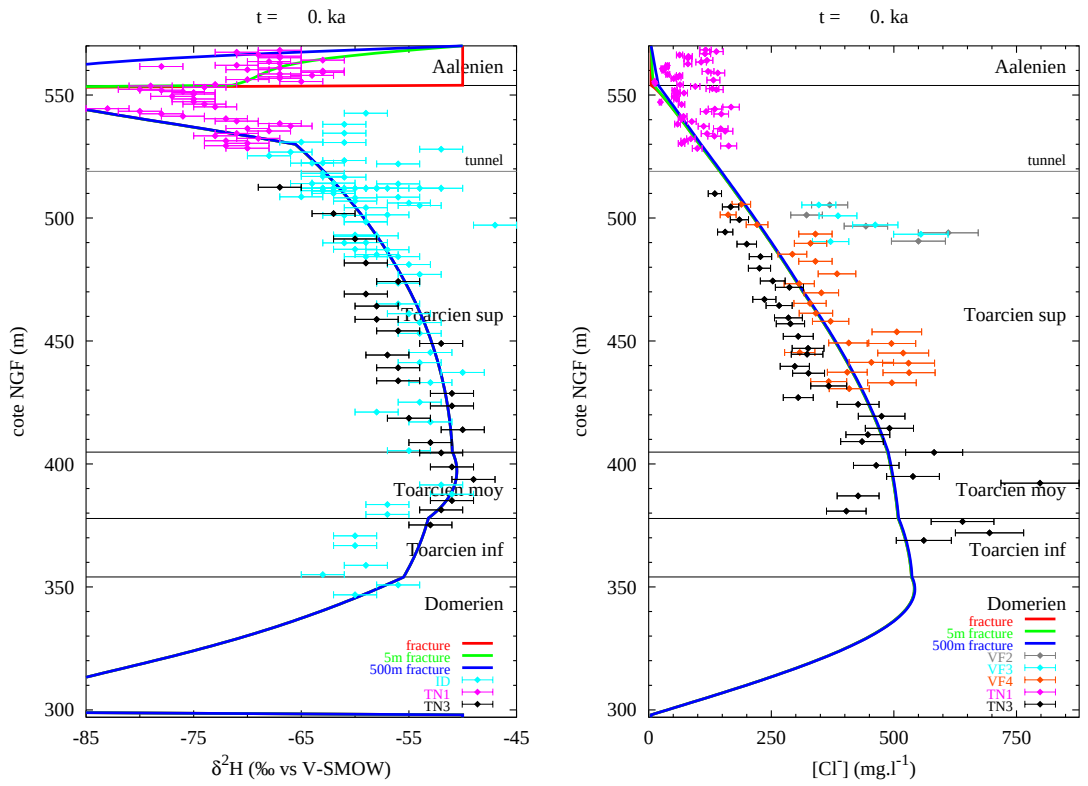


Figure 8.22: Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario III : profils en δ^2H et Cl^-
Cette figure représente les profils modélisés en δ^2H et Cl^-, pour les points se situant dans la fracture, et horizontalement à 5 mètres et 500 mètres de la fracture

La modélisation du transport, prenant en compte le scénario III de conditions aux limites pour les traceurs, avec une fracturation verticale de 50 cm d'épaisseur tous les 1000 m, montre contrairement au scénario II, que les coefficients de diffusion du deutérium modélisés sont inférieurs à ceux obtenus expérimentalement pour toutes les couches considérées.

```
Deutérium

diff_aal = 200E-13 m2.s-1
diff_toaup = 3E-13 m2.s-1
diff_toami = 15E-13 m2.s-1
diff_toado = 15E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 1.5E-13 m2.s-1
diff_toainf = 7.5E-13 m2.s-1
diff_dom = 2E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.000262
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.008127
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.001869
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.012361
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.086259
         Nb donnees = 21

S = 0.10888
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.035781
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.045970
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.127739
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.612004
         Nb donnees = 22

S = 0.82149
```

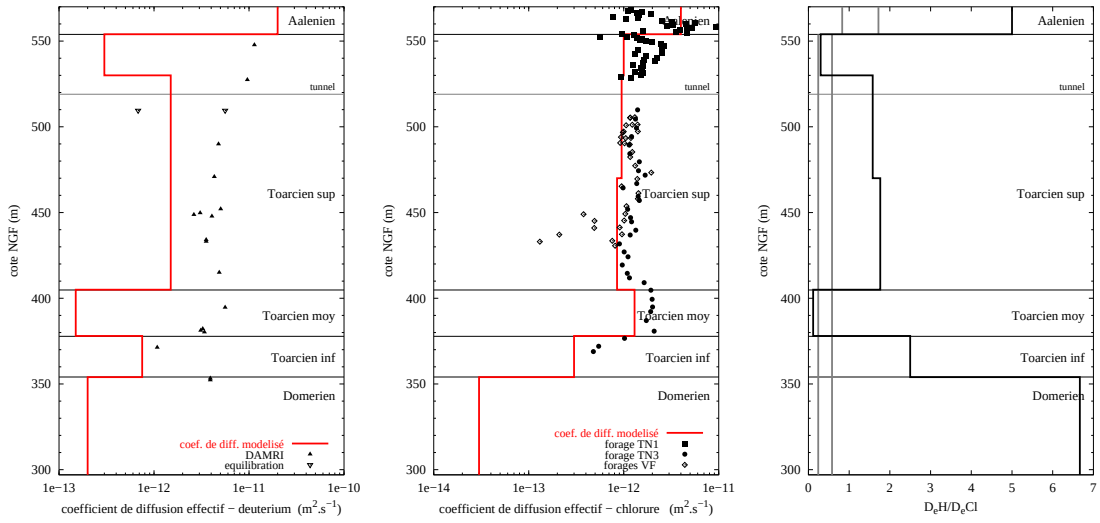


Figure 8.23: Diffusion pure, avec fracture de 50 cm dans l'Aalénien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence

Dans ce cas, la fracturation du milieu peu perméable ne peut donc être proposée pour expliquer le contraste entre les coefficients de diffusion modélisés et expérimentaux.

Si le scénario III de conditions aux limites est considéré comme représentant l'historique réel des conditions aux limites pour les traceurs, les écarts entre données expérimentales et valeurs modélisées pour les coefficients de diffusion du deutérium peuvent être attribués aux différences de conditions de confinement que connaît le matériau en laboratoire et dans le milieu naturel.

Fracture de 5 cm - occurrence de 30 m

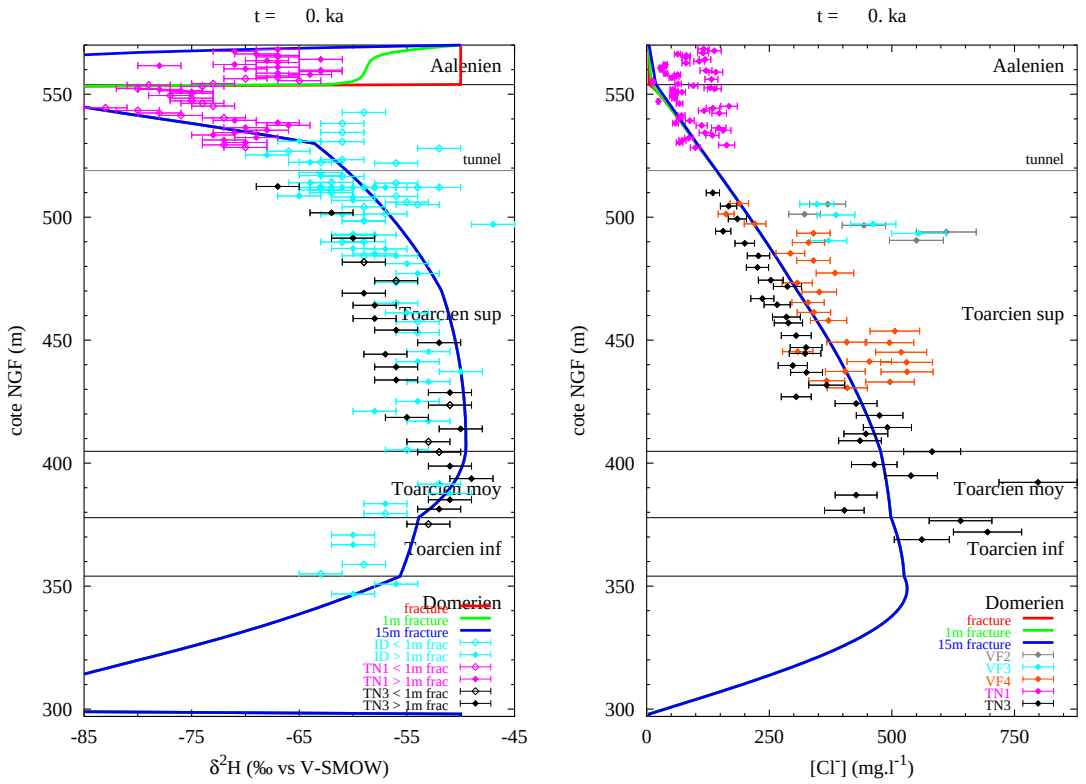


Figure 8.24: Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^- Cette figure représente les profils modélisés en $\delta\,^2$H et Cl^-, pour les points se situant dans la fracture, et horizontalement à 1 mètre et 15 mètres de la fracture

```
Deutérium

diff_aal = 50E-13 m2.s-1
diff_toaup = 2.5E-13 m2.s-1
diff_toami = 11E-13 m2.s-1
diff_toado = 17.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 2.5E-13 m2.s-1
diff_toainf = 15E-13 m2.s-1
diff_dom = 2.5E-13 m2.s-1

Domerien Critere s = 0.000292
         Nb donnees = 2
Toa-inf  Critere s = 0.007137
         Nb donnees = 5
Toa-moy  Critere s = 0.001814
         Nb donnees = 9
Toa-sup  Critere s = 0.012855
         Nb donnees = 118
Aalenien Critere s = 0.139352
         Nb donnees = 21

S = 0.16145
```

```
Chlorure

diff_aal = 40E-13 m2.s-1
diff_toaup = 10E-13 m2.s-1
diff_toami = 9.5E-13 m2.s-1
diff_toado = 8.5E-13 m2.s-1
diff_toamoy = 13E-13 m2.s-1
diff_toainf = 3E-13 m2.s-1
diff_dom = 0.3E-13 m2.s-1

Domerien Critere s non calcule
         0 donnée
Toa-inf  Critere s = 0.042417
         Nb donnees = 3
Toa-moy  Critere s = 0.045183
         Nb donnees = 6
Toa-sup  Critere s = 0.127113
         Nb donnees = 89
Aalenien Critere s = 0.616661
         Nb donnees = 22

S = 0.83137
```

Les remarques concernant les coefficients de diffusion du deutérium pour le scénario III, sont identiques pour les deux types de réseaux de fractures modélisés. Dans les deux cas, les critères de cohérence obtenus sont "meilleurs" pour le scénario III que pour le

scénario II ; en effet, le rapport des coefficients de diffusion du deutérium et du chlorure est globalement plus faible pour le scénario III, ce qui indique un comportement diffusif plus proche pour les deux traceurs, pour ce scénario.

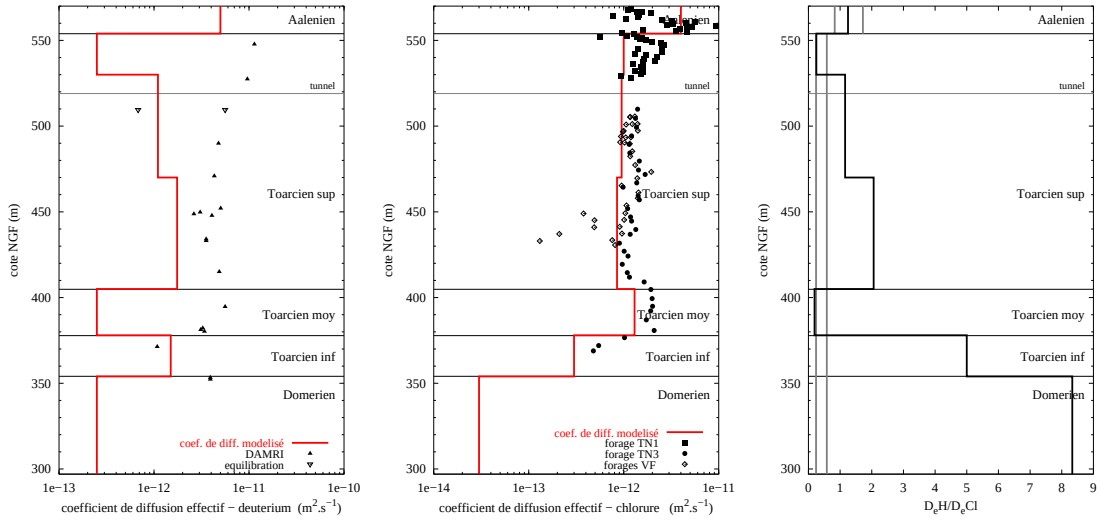


Figure 8.25: Diffusion pure, avec fracture de 5 cm dans l'Aalénien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^- et critère de cohérence

8.4.4 Les transferts de traceurs avec prise en compte des propriétés physiques actuelles du site

Les travaux de modélisations présentés ont permis de montrer qu'en l'absence de fracture dans les couches imperméables, les transferts de traceurs sont régis principalement par la diffusion moléculaire et que l'écoulement ne prend qu'une très faible part au déplacement de ces traceurs.

La modélisation des transferts de traceurs naturels en introduisant un réseau fracturé dans l'Aalénien permet de mieux reconstituer les profils de traceurs dans l'Aalénin que ce soit avec le scénario II ou le scénario III de conditions aux limites. Cependant, selon le scénario testé, les coefficients de diffusion modélisés diffèrent et leur concordance avec les données expérimentales varie.

Ainsi, pour le scénario II, les valeurs modélisées pour le coefficient de diffusion du deutérium sont supérieures aux données expérimentales ce qui suggère la présence de fracture au sein du milieu peu perméable. Le cas de figure d'une fracturation dans les couches du Toarcien est étudié au paragraphe 8.5.4.

Par ailleurs, et sans l'intervention de fracture au sein des couches peu perméables, les résultats des modélisations semblent plus cohérents pour le scénario III. En effet, les critères de cohérence des modélisations suivant ce scénario sont moins élevés suggérant un comportement des deux traceurs plus homogène. De plus, pour le scénario III, les résultats permettant d'obtenir des modélisations avec des critères de calage plus faibles — c'est-à-dire avec une reconstitution meilleure des données expérimentales — sont obtenus pour le réseau de fractures de 50 cm d'épaisseur et d'occurrence 1000 m.

8.5 Modélisation des transferts avec conditions aux limites et propriétés physiques évolutives du site

8.5.1 Etat hydro-mécanique du système

Sous-compaction et surpression

Lors d'un enfouissement rapide (avec un taux de sédimentation élevé — de l'ordre de 0,1 à 1 mm.an^{-1}), des surpressions peuvent se développer dans les sédiments argileux. Dans ce cas, l'eau ne peut être expulsée et le sédiment se comporte anormalement. La pression dans les pores devient ainsi supérieure à la pression hydrostatique (dite normale) et le fluide supporte une part de la charge qui aurait dû normalement être supportée par le sédiment. Le sédiment est ainsi dit sous-compacté et la surpression de l'eau interstitielle est constatée.

Cet effet de surpression peut aussi être accentué par d'autres processus tels que la tectonique locale, la réduction de la porosité résultant de la diagénèse minérale des argiles et/ou la maturation de la matière organique et la production d'hydrocarbures (Bethke, 1986 ; Jeans, 1994 ; Burrus, 1997).

Dans le cas du massif de Tournemire, Lagneau (1997) a envisagé qu'à l'exondation du massif il subsistait une surpression de 2 MPa dans le milieu, et que la relaxation de cette surpression constituait le moteur de la circulation des fluides du centre de la formation vers ses épontes, ce qui expliquait en partie les écarts en deutérium constatés dans cette partie du profil. Bien que la modélisation basée sur cette hypothèse représentait effectivement une tendance à l'enrichissement isotopique au voisinage d'une fracture, les résultats étaient cependant relativement éloignés des observations. En effet, les distances horizontales caractéristiques de l'enrichissement isotopique de la solution interstitielle (allant jusqu'à 100 mètres pour cette modélisation) sont nettement plus faibles dans la réalité (environ 1 mètre, cf. chapitre 7).

Cette surpression de 2 MPa (Lagneau, 1997) a été estimée à partir de simulations de compaction, utilisant une relation liant la porosité et la contrainte effective, permettant d'obtenir les faibles porosités connues sur le site de Tournemire. Cette relation a été utilisée indépendamment de toute description de comportement connue pour un matériau.

Dans la présente étude, la simulation de la compaction selon un scénario géologique plus détaillé et en revenant aux lois classiques (cf. paragraphe 2.3) de compaction, n'a pas permis de représenter fidèlement les porosités observées et n'a pas révélé de surpression dans le système considéré. Cependant, l'absence de certitudes concernant la pile sédimentaire au Crétacé ne permet pas de proposer avec exactitude l'histoire géodynamique du massif et donc ne permet pas d'exclure totalement l'hypothèse de l'existence de surpressions dans le massif. L'hypothèse de transferts fluides internes au massif présentée au paragraphe 7.4.2) est développée dans les paragraphes qui suivent.

Expulsion de l'eau par la compaction

Lors de l'exondation du système, l'expulsion de l'eau contenue dans les couches peu perméables par la compaction a pu se faire de façon hétérogène aux interfaces entre les couches peu perméables et les aquifères (Carixien/Domérien et Toarcien supérieur/Aalénien) du fait de la fracturation préférentielle à ces niveaux. Ces hétérogénéités se mani-

festent par des flux variables aux interfaces mais ne modifient pas pour autant les concentrations en traceurs des eaux. Les profils de traceurs ne sont donc pas la conséquence directe de la compaction.

8.5.2 Rôle joué par la compaction sur l'état du système

La compaction des roches a pour effet de modifier complètement les propriétés du milieu. Ainsi, le comportement des fluides dans le milieu s'en trouve également affecté.

La description mathématique de l'écoulement et du transport fait appel à un certain nombre de grandeurs physiques qui sont relativement dépendantes les unes des autres. La résolution des équations décrivant mathématiquement l'écoulement et le transport nécessite cependant une énumération séparée de chacun de ces paramètres. Ainsi, il est possible de faire varier séparément dans METIS, la porosité, le coefficient d'emmagasinement, la perméabilité, les coefficients de diffusion ...

Dans le cas de milieux géologiques largement étudiés où ces paramètres n'atteignent pas des valeurs extrêmes, il est relativement aisé de déterminer des relations générales qui relient ces grandeurs physiques. Dans le cas de Tournemire, les valeurs qui décrivent les propriétés de ce milieu sont tout à fait inhabituelles, ce qui entraîne une relative méconnaissance des relations décrivant les paramètres entre eux et de la rhéologie du matériau.

Les différentes études menées sur les argilites de Tournemire ont permis de mieux comprendre le comportement actuel de ce matériau. Malheureusement, l'évolution temporelle des propriétés du milieu est difficile à appréhender ; ceci explique notamment la difficulté de proposer un scénario de compaction avec les lois utilisées classiquement pour ce type d'analyse.

Cette section propose un scénario d'évolution des grandeurs physiques utilisées pour la description de l'écoulement et du transport, en présence d'un processus de compaction du milieu.

Prise en charge par METIS de l'évolution temporelle des paramètres

La mise en œuvre du code METIS a été effectuée en procédant au découpage du calcul par phases. Les phases du calcul sont définies par les différentes phases des conditions aux limites du système pour les traceurs. Outre ces changements, les propriétés du milieu changent également à chaque phase ; elles sont cependant considérées constantes au sein de chacune des phases.

Porosité

La manifestation première de la compaction est la diminution de la porosité au cours du temps.

Pour établir une évolution de la porosité au cours du temps à Tournemire, la porosité initiale du matériau constitué d'argiles et de calcaires a été considérée égale à 70 % et la porosité finale (actuelle) a été considérée égale à 7 %. Afin d'avoir une valeur de porosité intermédiaire (vers 50 Ma), la simulation avec le code NEWBAS a été considérée (cf. paragraphe 2.2.1) ; la porosité à cette date correspond à environ 25 %. Le taux de

perte de porosité diminuant avec le temps, une relation exponentielle a été appliquée arbitrairement (cf. figure 8.26) : $\omega(t) = (6,25.10^{-5}t^2 - 1,2510^{-2}t + 0,7)exp(-10^{-5}t)$.

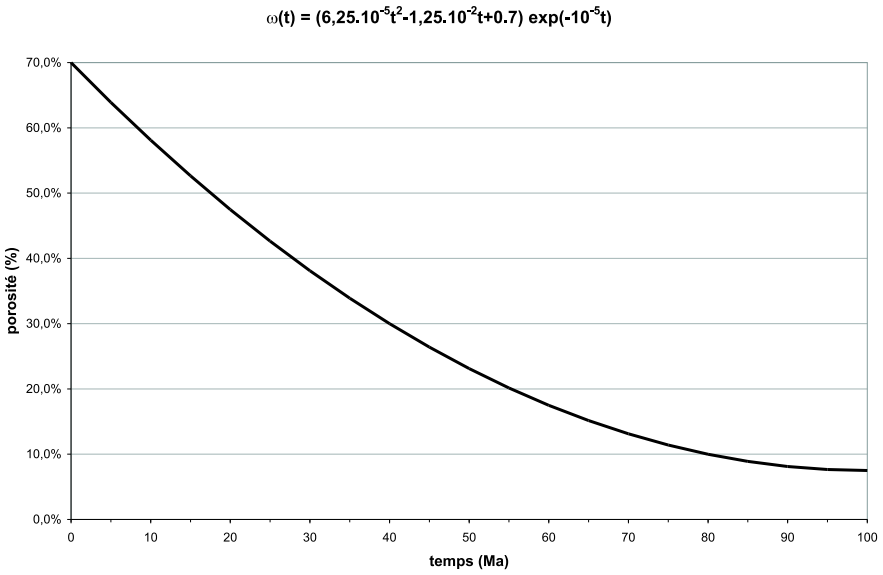


Figure 8.26: Relation proposée de la porosité en fonction du temps

Les simulations proposées prennent en comptent les 53 derniers millions d'années. Le découpage du calcul en phases est irrégulier ; les phases sont définies par les changements des conditions aux limites du système pour les traceurs (détaillés précédemment).

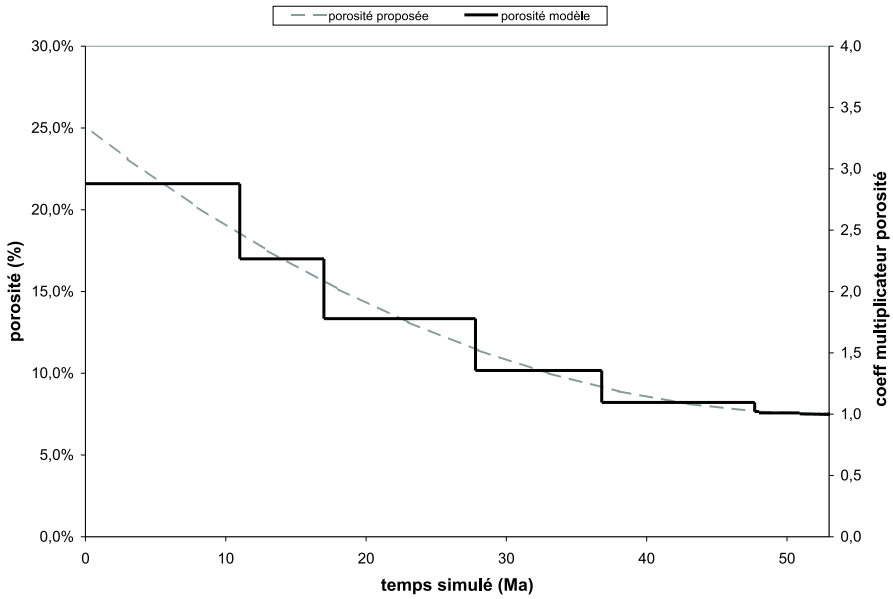


Figure 8.27: Coefficient multiplicateur de la valeur finale de la porosité pour chaque couche géologique, appliqué à la porosité à chaque phase

La relation proposée pour l'évolution de la porosité a été déterminée pour une couche dont la porosité finale est de 7 %. Cependant, les couches du massif qui sont modélisées ont des porosités finales (actuelles) qui diffèrent de 7 %. Pour ces couches, un coefficient multiplicateur de la valeur finale de la porosité de la couche considérée a été appliqué à chaque phase, pour conserver une évolution proportionnelle de la porosité des couches entre elles (cf. figure 8.27).

Coefficient d'emmagasinement spécifique

Sous l'effet du tassement du milieu poreux au cours du temps, le coefficient d'emmagasinement subit également une évolution. Pour les milieux géologiques étudiés classiquement, le coefficient de compressibilité de la roche est généralement considéré constant. Pour les argiles, les observations sur divers sites montrent que la porosité selon l'enfouissement varie quasi-linéairement par morceaux. Ces ruptures de pentes seraient associées à des changements des mécanismes de compaction à l'échelle du grain (Burrus, 1997). On peut donc penser que la compressibilité même de ce type de milieu est fonction de l'enfouissement, donc du temps et peut ainsi être reliée à la porosité.

Le coefficient d'emmagasinement spécifique diminue avec le temps, d'une valeur initiale de $8{,}5.10^{-3}$ m^{-1} à la valeur finale $2{,}9.10^{-6}$ m^{-1}. La relation a été obtenue en considérant la valeur intermédiaire du coefficient d'emmagasinement spécifique ($S_s = 3.10^{-4}$ m^{-1}), vers 50 Ma, obtenue par la simulation de la compaction avec le code NEWBAS (cf. paragraphe 2.2.1).

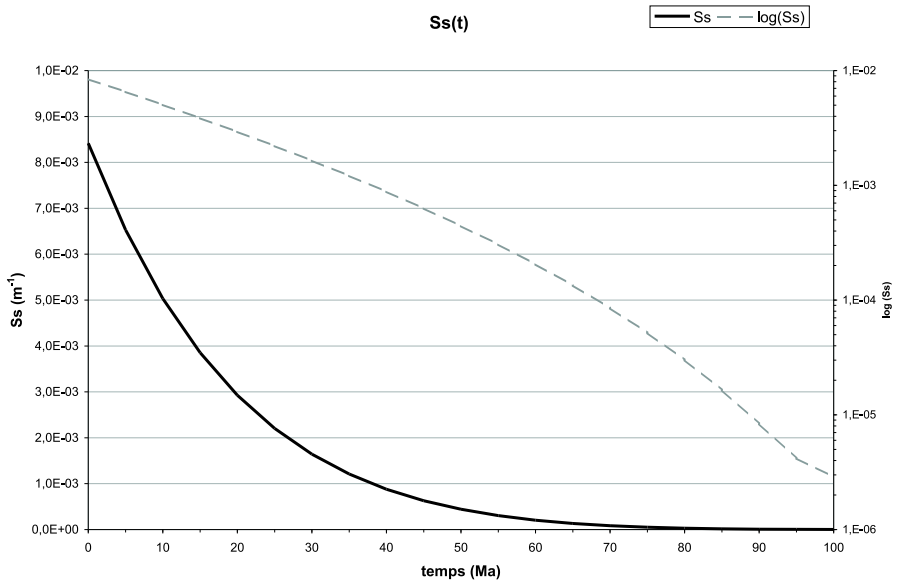


Figure 8.28: Relation proposée du coefficient d'emmagasinement spécifique en fonction du temps

De la même façon que pour la porosité, un coefficient multiplicateur de la valeur finale du coefficient d'emmagasinement spécifique d'une couche considérée a été appliqué à chaque phase, pour conserver une évolution proportionnelle du coefficient d'emmagasinement spécifique des couches entre elles.

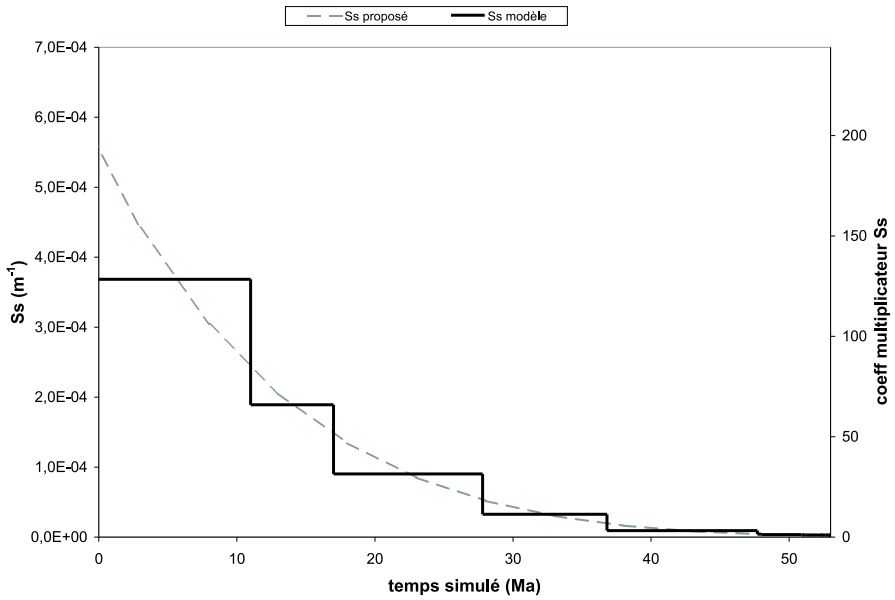


Figure 8.29: Coefficient multiplicateur de la valeur finale du coefficient d'emmagasinement spécifique pour chaque couche géologique, appliqué au coefficient d'emmagasinement spécifique à chaque phase

Perméabilité

Les pressions anormales relevées dans de nombreux bassins peuvent résulter, entre autres, d'un déséquilibre de compaction où la charge sédimentaire tend à forcer l'eau interstitielle vers la surface, mais la faible perméabilité des sédiments entrave cette expulsion. Ceci tend à montrer que le matériau très tôt après son dépôt est en mesure d'acquérir la propriété de faible perméabilité.

La perméabilité des couches argileuses (argilites et marnes) a donc été volontairement choisie relativement faible (de l'ordre de 10^{-14} m.s^{-1}), pour les travaux de modélisation qui suivent. De plus, elle a été considérée constante au cours du temps.

Coefficients de diffusion

L'évolution de la porosité implique un changement des valeurs de coefficient de diffusion. En effet, les coefficients de diffusion effectifs des traceurs considérés prennent en compte la porosité du matériau. Il est également très difficile d'envisager l'évolution temporelle ce paramètre qui est fonction de la porosité mais également de la tortuosité.

Les modèles proposés dans les paragraphes qui suivent considèrent que le coefficient de diffusion de pore est resté constant au cours du temps.

Structure fixe du domaine

La compaction d'un bassin sédimentaire par l'augmentation du poids de la colonne lors de la sédimentation conduit à des modifications géométriques au cours du temps. Le propos de ce chapitre étant de modéliser les transferts de traceurs au sein du massif

de Tournemire au cours du temps, la connaissance de la variation géométrique même du bassin est donc d'importance.

Les travaux de Bruel (2000) sur la modélisation de la géodynamique du massif (exposés au paragraphe 2.2.1, page 56) montrent qu'à l'exondation du massif, la compaction due à des effets purement mécanique serait terminée. Ceci implique que pour les modélisations restant dans le cadre des lois classiques de compaction, la représentation géométrique du massif est effectuée à l'aide d'un maillage fixe, non évolutif avec le temps.

Le maillage correspondant à ces modélisations est identique à celui utilisé dans les modélisations précédentes mais pour simuler la compaction les paramètres de porosité et de coefficient d'emmagasinement évoluent en fonction du temps (cf. paragraphe 8.5.2). Cependant, nous avons considéré une variation de la porosité sous l'effet d'un mécanisme incertain (probablement géochimique) pour expliquer les valeurs actuelles de porosités observées. Par souci de simplification, nous avons considéré que cette variation de porosité n'entraînait pas de déformation de la pile sédimentaire.

8.5.3 Ecoulement dans le système

Perméabilité

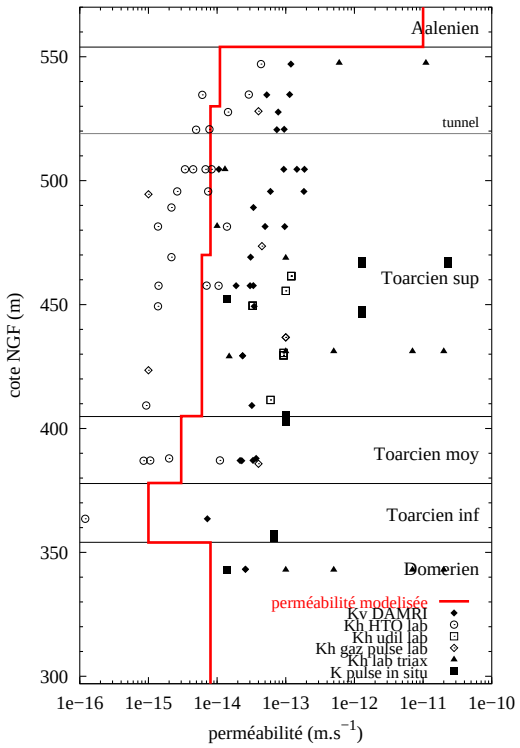


Figure 8.30: Perméabilité selon les couches géologiques à Tournemire, utilisée pour les modélisations prenant en compte la compaction

Les valeurs des perméabilités calées, utilisées par le modèle pour les différents niveaux sont les suivantes :

```
perm_aal    = 1E-9 m.s-1
perm_toaup  = 0.8E-14 m.s-1
perm_toami  = 0.8E-14 m.s-1
perm_toado  = 2.3E-14 m.s-1
perm_toamoy = 2E-14 m.s-1
perm_toainf = 0.8E-14 m.s-1
perm_dom    = 0.9E-14 m.s-1
```

La figure précédente reproduit le profil des perméabilités de matrice calées, après calage du modèle hydrodynamique sur la base du profil de charges observées actuellement et d'une cinétique adéquate de la résorption de la surpression. La perméabilité des éléments

représentant la fracture est identique à celle de la matrice, jusqu'à l'instant 11 Ma de la simulation. A cet instant, la fracture est alors considérée comme telle et sa perméabilité s'en trouve changée ; elle a été fixée à 10^{-7} m.s^{-1}.

Conditions de charge hydraulique aux limites du système

Comme pour les modélisations ne prenant pas en compte de variations des propriétés physiques du site, les charges hydrauliques aux limites du système sont considérées constantes et égales à 602 m pendant les 50 premiers millions d'années simulées. La variation de la charge de l'aquifère inférieur est considérée sur les 3 derniers millions d'années, de la même façon que pour les simulations précédentes de l'écoulement (cf. figure 8.13).

Evolution de la charge hydraulique dans le système : relaxation de la pression

Fracture de 50 cm - occurrence 1000 m

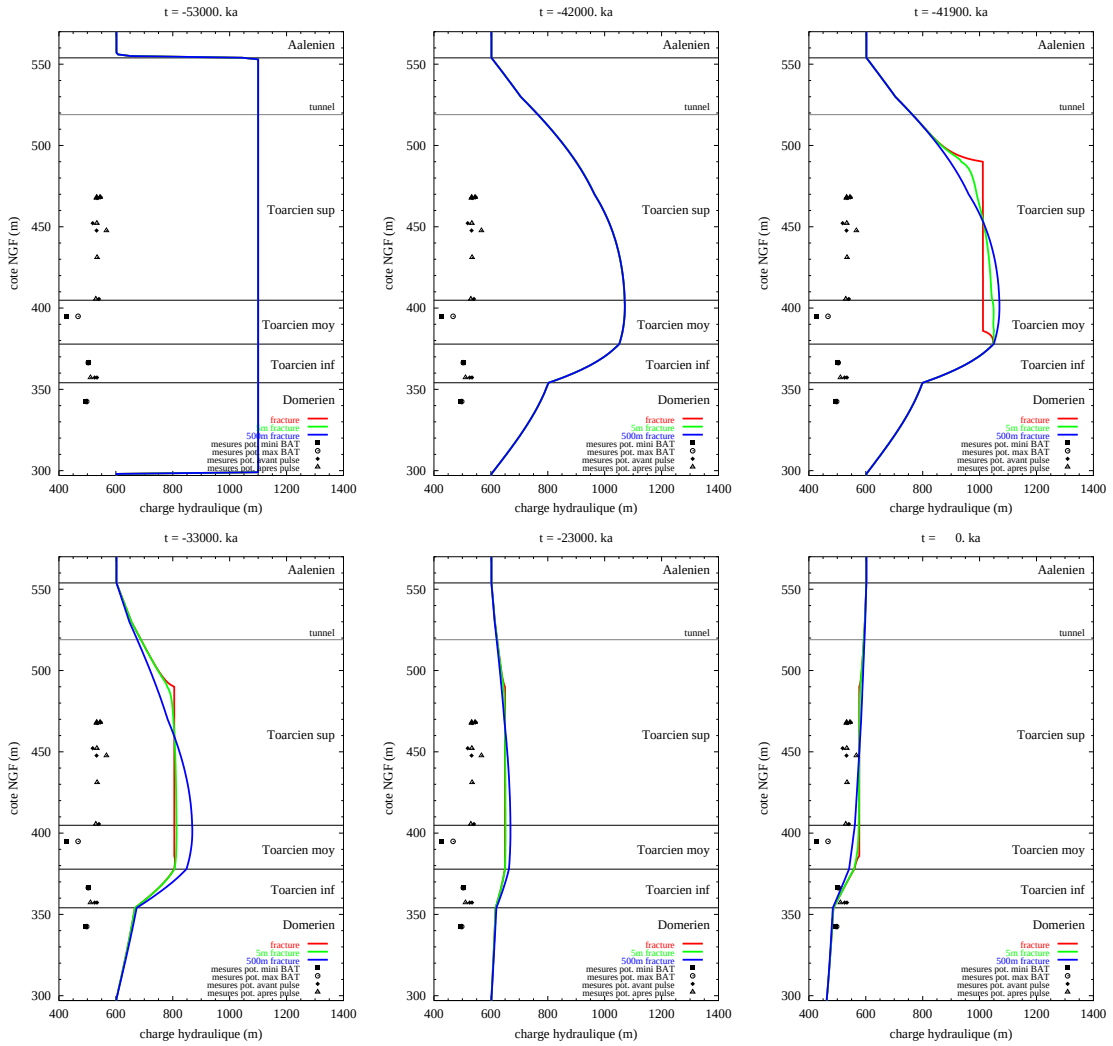


Figure 8.31: Charges hydrauliques à -53, -42, -41,9, -33, -23 Ma et à l'actuel — fracture de 50 cm d'épaisseur dans le Toarcien supérieur et le Toarcien moyen

Fracture de 5 cm - occurrence 30 m

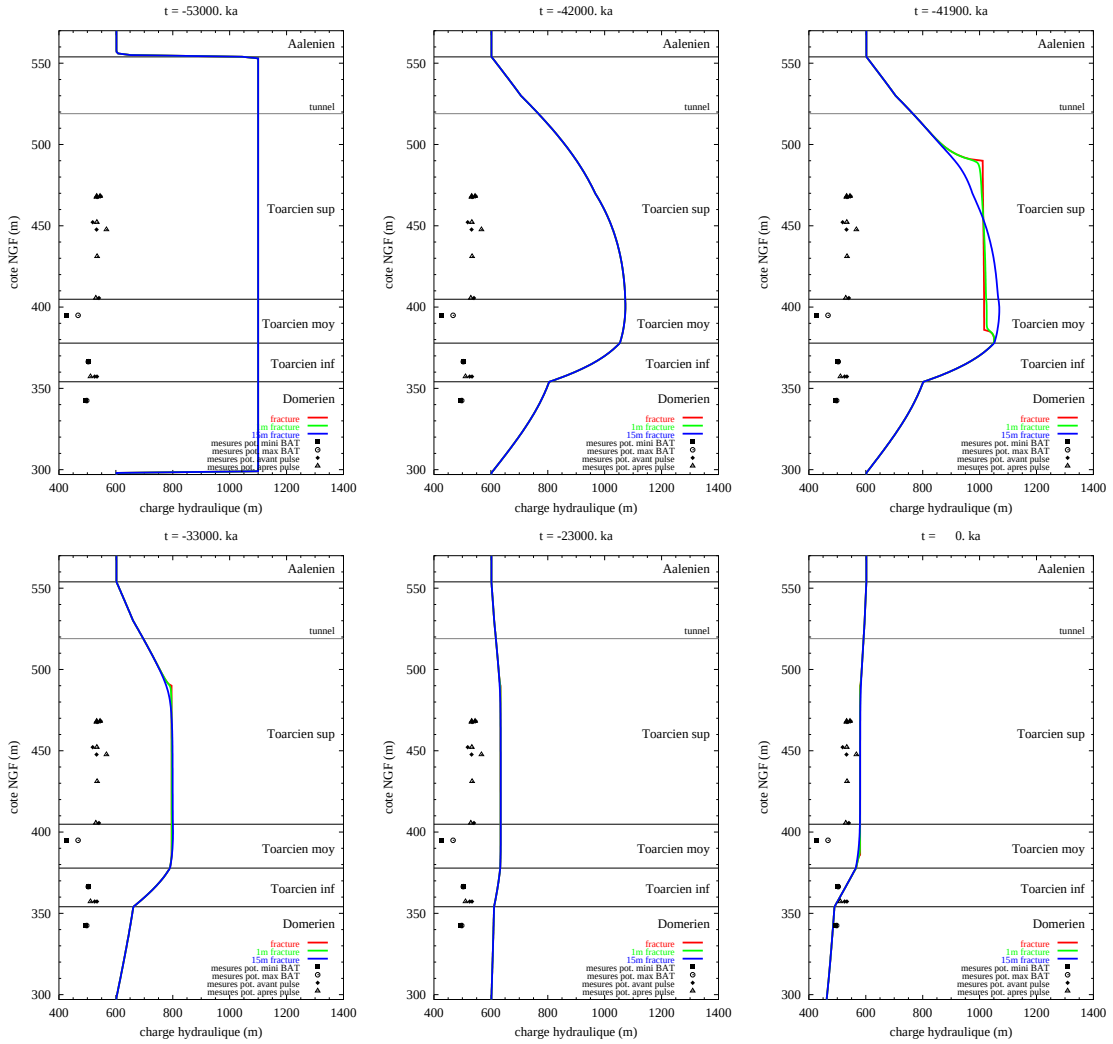


Figure 8.32: Charges hydrauliques à -53, -42, -41,9, -33, -23 Ma et à l'actuel — fracture de 5 cm d'épaisseur dans le Toarcien supérieur et le Toarcien moyen

Surpression initiale

On a considéré à l'instant initial, que le dépôt des couches supérieures à celles du Toarcien a entraîné une augmentation de la pression correspondant à une surcharge hydraulique de 500 m d'eau (soit une surpression de 5 MPa) uniforme dans les couches imperméables (Toarcien et Domérien). Compte tenu que la charge hydraulique de l'aquifère est fixée à 602 m, la charge hydraulique initiale appliquée aux couches peu perméables est donc de 1100 m.

Ceci suppose que pour aboutir à cet état, le système a été considéré totalement clos d'un point de vue hydraulique (cf. paragraphe précédent). Au début de la simulation (instant 0), cette surpression commence à se relaxer par les limites horizontales du système (Aalénien/Toarcien supérieur et Domérien/Carixien). A -42 Ma (instant 11 Ma de la simulation), une fracture due à la compression pyrénéenne est introduite dans le système.

Fracturation

La fracturation sera considérée comme étant une rupture instantanée (à -42 Ma) de la matrice dans le Toarcien supérieur/Toarcien moyen. Les éléments joints seront placés dans le maillage, pour que la fracture représentée se situe entre les cotes 386 et 490 m.

Comme pour les modélisations ne prenant pas en compte de variations des propriétés physiques du site, deux types de réseaux de fractures seront étudiés. Leur représentation dans le modèle sera effectuée de la même façon (cf. paragraphe 8.4.3).

La porosité associée aux zones de fractures est de 9 % et la perméabilité introduite est de 10^{-9} m.s^{-1} (ce qui est très important par rapport à la perméabilité de matrice).

Couplage de la compaction et du modèle d'écoulement

Etant donné que les variations de la porosité et du coefficient d'emmagasinement sont prises en compte dans le modèle par de forts changement à chacune des phases de calcul et que la relation proposée dans ce travail liant ces deux paramètres reste relativement spéculative, la vérification de la concordance entre la diminution du volume poreux (imposée au modèle) et les volumes d'eau expulsés aux épontes du système (calculés par le modèle d'écoulement) a été entreprise.

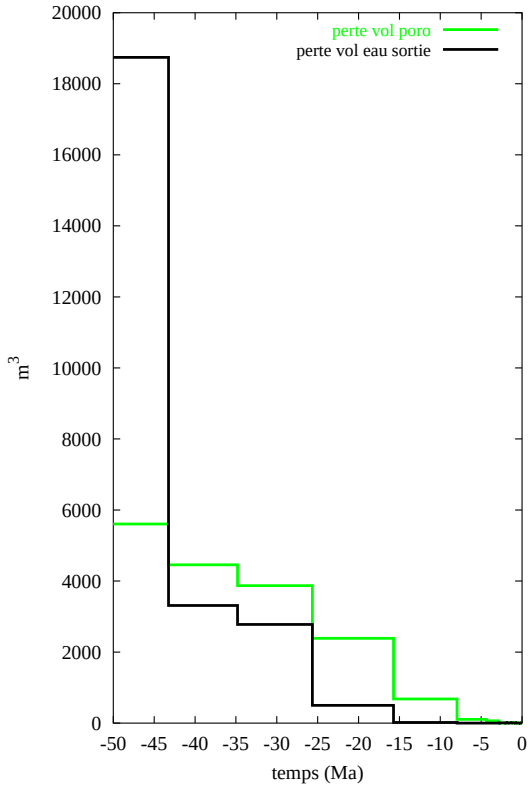


Figure 8.33: Comparaison des volumes d'eau expulsés aux épontes du système par phase de calcul — fracture de 50 cm d'épaisseur

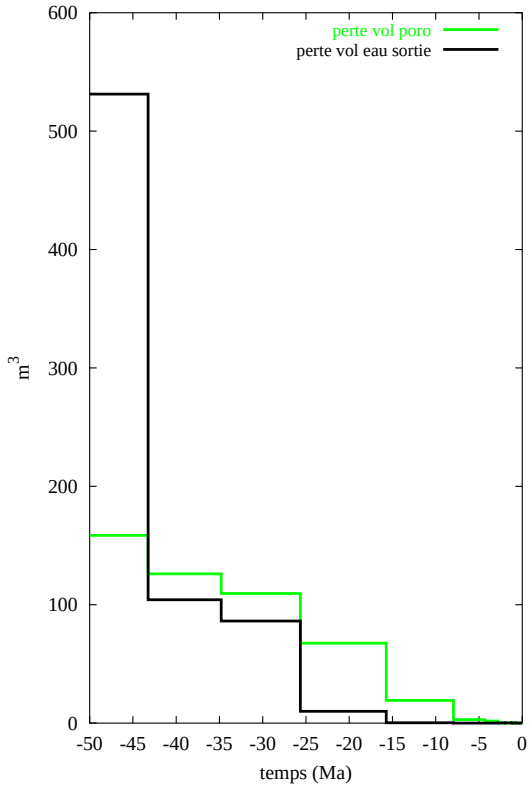


Figure 8.34: Comparaison des volumes d'eau expulsés aux épontes du système par phase de calcul — fracture de 5 cm d'épaisseur

Pour les deux types de réseaux de fractures représentés, les volumes d'eau sont très importants en début de simulation. L'introduction de la fracture à -42 Ma génère une baisse des volumes d'eau expulsés aux épontes. En cumulant à chaque phase de calcul, les volumes d'eau expulsés aux épontes, la comparaison avec la perte de porosité à chacune

des phases montre un comportement similaire (proportionnel) pour les simulations des deux types de réseaux de fractures (cf. figures 8.33 et 8.34). Les volumes d'eau perdus aux épontes du système sont beaucoup plus élevés en début de simulation que la perte de porosité, et inversement dès la seconde phase de calcul, ils sont sous-estimés par le calcul par rapport à la perte de porosité. Dans les deux cas de figure, le volume d'eau total expulsé aux épontes (sur l'ensemble de la simulation) reste supérieur à la perte de porosité entre l'instant initial et l'instant final.

Outre le fait que la relation proposée liant le coefficient d'emmagasinement spécifique et la porosité soit spéculative, le fait que le coefficient d'emmagasinement dans ces simulations ne soit pas couplé à la variation de la charge hydraulique génère des incohérences dans le calcul. A l'issue de ces constatations, les calculs qui suivent doivent donc être plutôt utilisés pour une interprétation qualitative des résultats. Rappelons qu'un calcul hydromécanique complet aurait été plus rigoureux.

8.5.4 Couplage du transport et de l'écoulement avec fracturation

Les modélisations du transport des traceurs prenant en compte la compaction qui suivent sont présentées pour les scénarios II et III de conditions aux limites pour les traceurs et pour les deux types de réseaux de fractures évoqués au paragraphe 8.4.3.

Scénario II

Fracture de 50 cm - occurrence de 1000 m

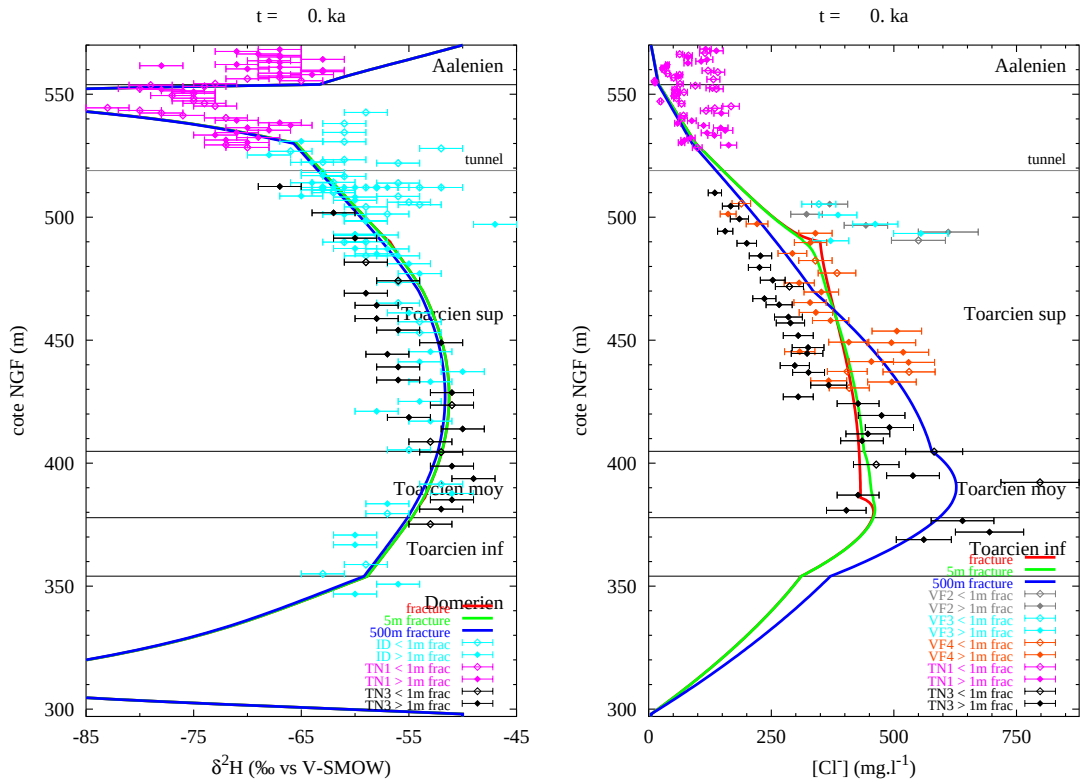


Figure 8.35: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario II : profils en δ^2H et Cl^-

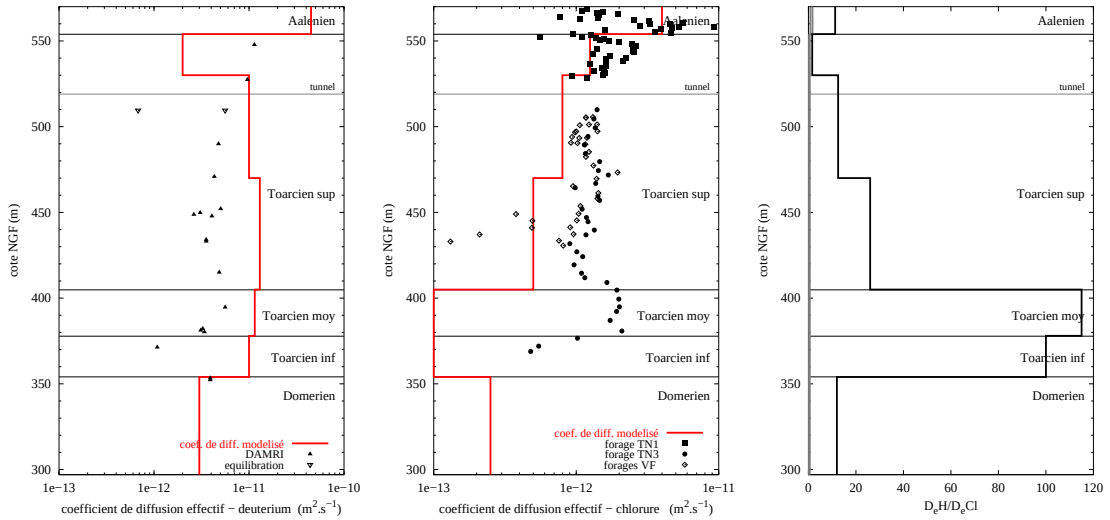


Figure 8.36: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence

Fracture de 5 cm - occurrence de 30 m

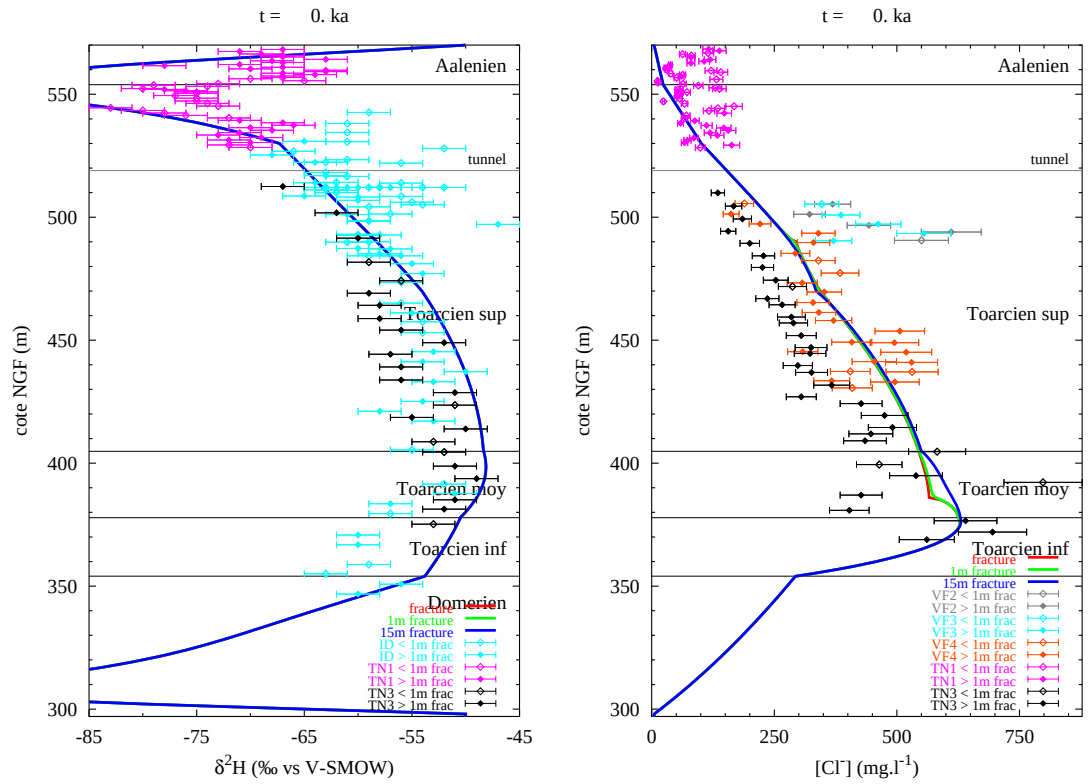


Figure 8.37: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario II : profils en δ^2H et Cl^-

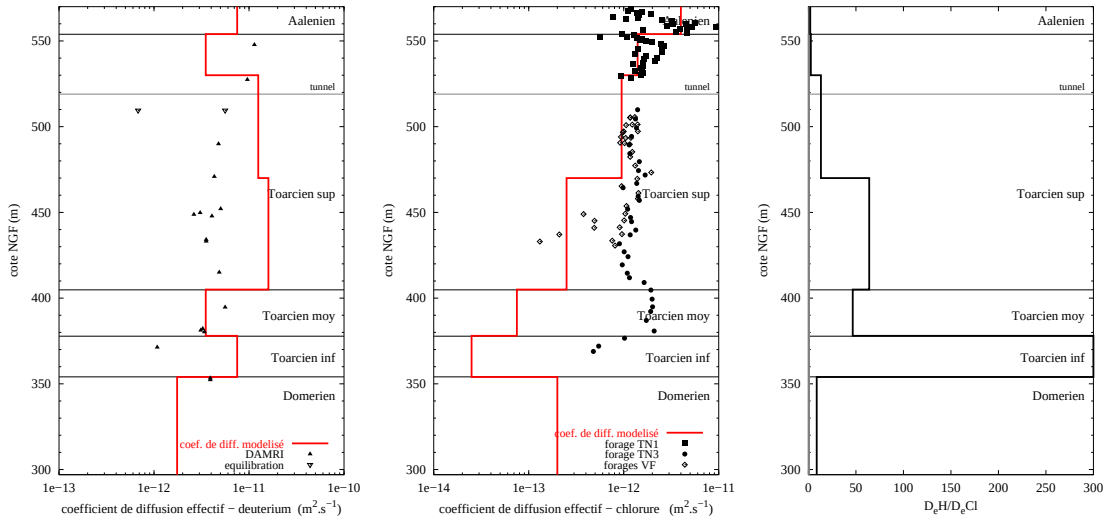


Figure 8.38: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario II : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence

Scénario III

Fracture de 50 cm - occurrence de 1000 m

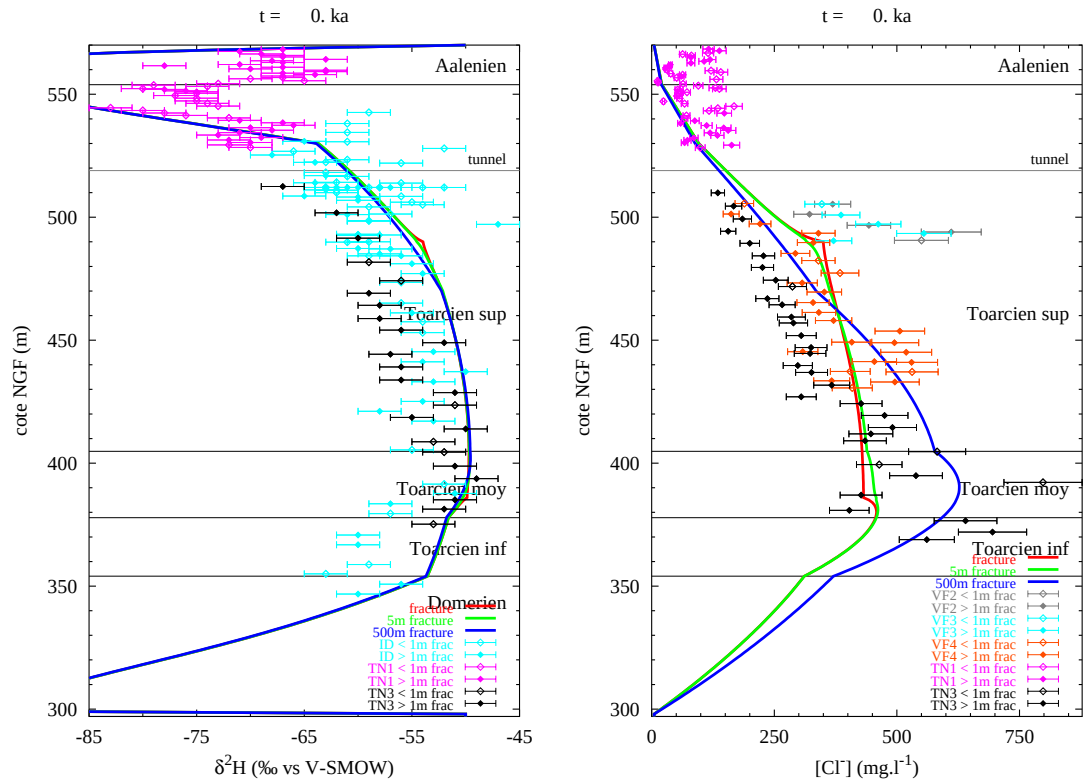


Figure 8.39: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario III : profils en $\delta\,^2$H et Cl^-

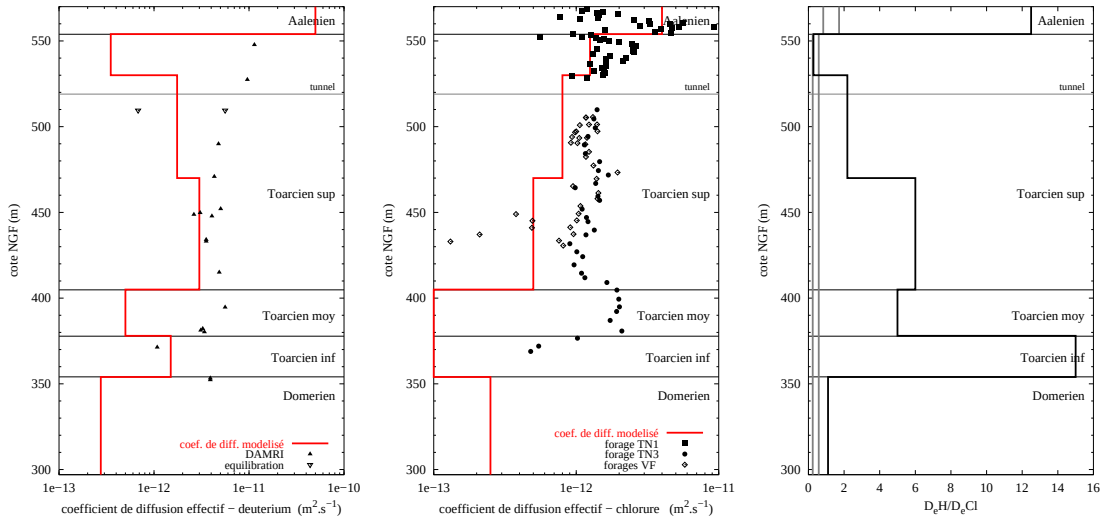


Figure 8.40: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 50 cm dans le Toarcien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence

Fracture de 5 cm - occurrence de 30 m

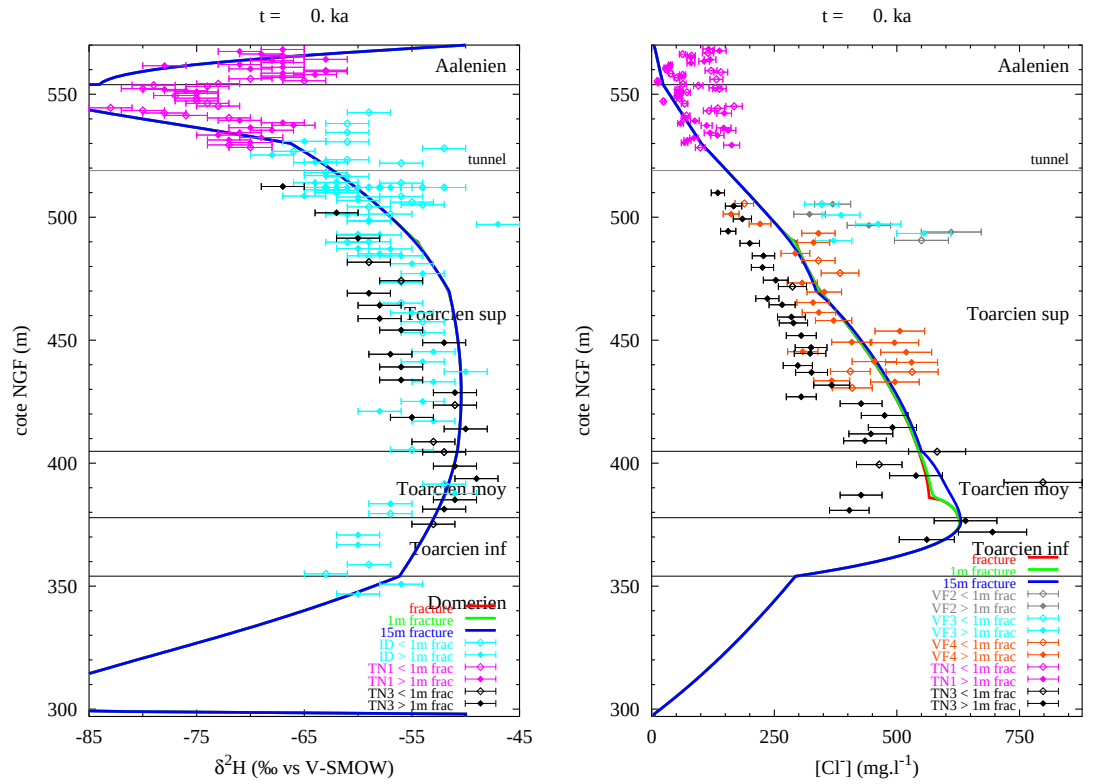


Figure 8.41: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario III : profils en δ^2H et Cl^-

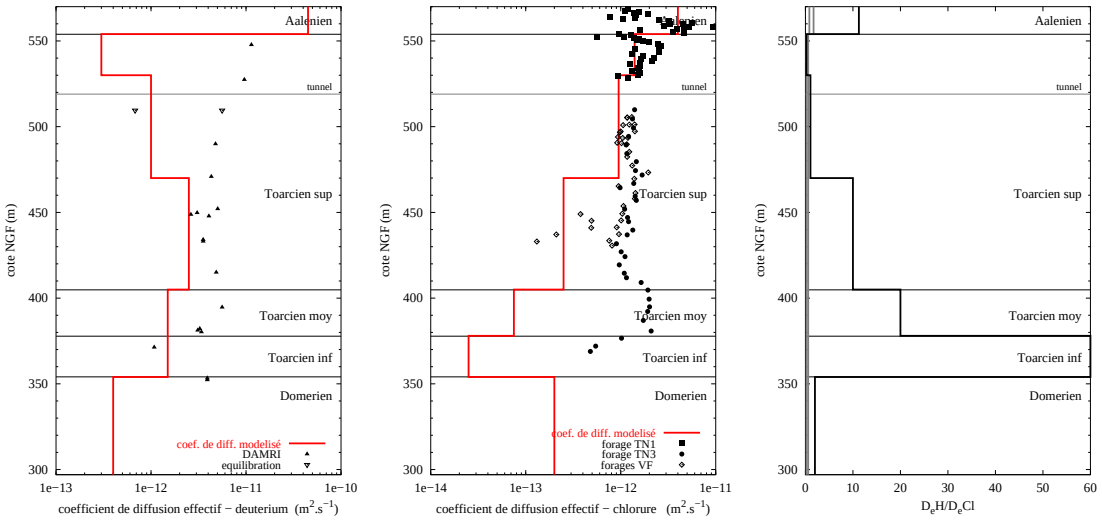


Figure 8.42: Couplage écoulement - transport avec compaction et fracture de 5 cm dans le Toarcien — Scénario III : coefficients de diffusion du ^{2}H et Cl^-, et critère de cohérence

8.5.5 Les transferts de traceurs avec prise en compte de propriétés physiques évolutives du site

L'interprétation qualitative des modélisations présentées précédemment suggère que les hétérogénéités locales de concentrations de traceur peuvent être expliquées, pour le chlorure, par des circulations convectives du centre de la formation vers la partie supérieure du profil. Il est toutefois nécessaire, dans ces modélisations, d'appliquer des coefficients de diffusion plus faibles que les coefficients de diffusion obtenus expérimentalement pour que l'hétérogénéité des concentrations persiste après 42 Ma.

De plus, en utilisant les scénarios II et III de conditions aux limites pour le deutérium, cette tendance est très peu marquée. Pour le deutérium, un léger enrichissement en isotope lourds de l'eau située à proximité de la fracture (jusqu'à environ 5 mètres) est noté pour une fracture de 50 cm et en utilisant le scénario III.

Ceci correspondrait au cas de figure de la faille principale du site de Tournemire. Or les observations montrent un enrichissement isotopique de l'eau interstitielle à proximité de fractures de moindre épaisseur.

Il ne faut cependant pas rejeter cette hypothèse ; il serait intéressant de reprendre ces modélisations avec un code de calcul couplant le coefficient d'emmagasinement spécifique et la variation de charge hydraulique.

8.6 Conclusion sur la modélisation des transferts

La modélisation du transport de traceurs par la diffusion moléculaire/ionique montre que ce processus est prépondérant. Le test des scénarios II et III qui prennent en compte les conditions aux limites évolutives pour les traceurs aux limites du système montre que généralement c'est le scénario III qui permet de représenter les profils de concentrations de traceurs avec des coefficients de diffusion calés les plus proches des coefficients de diffusion expérimentaux. Toutefois, c'est lorsque la condition aux limites pour le deutérium est

fixe (et arbitraire) que la qualité du calage des coefficients de diffusion est la meilleure.

Les variations réelles aux limites du système en deutérium ont donc pu être du même type que celles proposées par le scénario III, avec une même alternance dans le temps mais vraisemblablement des variations de teneur moins contrastées d'une période à l'autre.

La représentation d'hétérogénéités du milieu dans les modèles n'a pu malheureusement se faire que pour le cas des fractures. Des hétérogénéités comme les nodules calcaires par exemple sont difficilement conceptualisables dans le modèle. Les variations locales des propriétés (comme la porosité par exemple) peuvent être introduites facilement dans le modèle, mais sont difficilement caractérisables.

L'introduction de la fracturation dans l'Aalénien a permis de mieux représenter les profils de traceurs de cette couche. En revanche, les modélisations représentant la fracturation dans les couches peu perméables n'ont pas permis de rendre compte des hétérogénéités de concentrations de traceurs. Pour le deutérium, seule la modélisation d'une fracture d'épaisseur 50 cm a permis de mettre en évidence un enrichissement en isotopes lourds de l'eau interstitielle située à proximité des fractures mais les distances horizontales influencées ne reflètent pas les observations. De plus, ces modélisations pour le deutérium comme pour le chlorure ne permettent pas un calage des coefficients de diffusion conforme aux valeurs expérimentales. L'utilisation d'un code de calcul couplant le coefficient d'emmagasinement spécifique et la variation de la charge hydraulique, ainsi qu'une connaissance plus poussée de l'évolution des propriétés du matériau pourrait vraisemblablement permettre d'améliorer la qualité des résultats de ces modélisations.

Conclusion

Basé sur des connaissances géochimiques et sur l'observation de profils de traceurs naturels, le travail présenté montre la complémentarité des outils que sont les traceurs naturels et la modélisation numérique pour la caractérisation et la quantification des transferts de fluides dans les milieux à faible porosité et faible perméabilité. Plusieurs avancées aussi bien d'ordre expérimental que relatives à la connaissance du fonctionnement hydrogéologique du massif ont pu être réalisées.

Sur le plan expérimental, le développement d'une méthode d'acquisition des concentrations et des coefficients de diffusion des chlorures dans la solution interstitielle a été effectué (protocole PECH). Cette nouvelle méthode lie mesures chimiques (chromatographie ionique), connaissance de la matrice (analyses par microsonde ionique), analyse statistique (analyse en composantes principales) et modélisation de la diffusion des chlorures dans des échantillons de roche (utilisation du code METIS).

Par ailleurs, la méthode de distillation sous vide proposée par d'autres auteurs — pour l'extraction de l'eau des roches en vue de la mesure de la teneur en deutérium par spectrométrie de masse — a pu être qualifiée. Cette dernière méthode a donc été utilisée pour de nouvelles données en deutérium.

L'acquisition des données a été effectuée sur de nombreux forages. Le développement du protocole PECH a permis d'obtenir les concentrations en chlorure de la solution interstitielle sur un profil vertical synthétique d'environ 200 mètres et selon deux forages horizontaux.

Des données supplémentaires en isotopes stables ont permis d'enrichir des profils verticaux obtenus lors d'études précédentes. Deux profils en deutérium et oxygène-18 complètent aussi les profils en chlorure des forages horizontaux.

Les nouvelles données acquises dans cette étude permettent de confirmer la forme en cloche du profil en deutérium. Pour le profil de données en chlorure, de l'Aalénien au Toarcien inférieur, la concentration en chlorure de la solution interstitielle croît avec la profondeur. L'absence de données dans le Domérien et Carixien (partie inférieure) ne permet pas de confirmer catégoriquement la forme en cloche de ce profil ; cependant, cette forme en cloche peut être envisagée, étant donné que la limite inférieure correspond à un aquifère karstique, où l'eau présente est faiblement concentrée en chlorure.

L'observation des profils de traceurs selon les forages horizontaux, recoupant perpendiculairement des fractures, montre cependant que la fracturation génère des perturbations sur les traceurs de la solution interstitielle de la matrice à proximité des discontinuités. Pour les fractures observées, l'eau interstitielle se trouve plus riche en isotopes lourds sur une distance de 1 mètre à 1,5 mètre à partir du plan de fracture, que l'eau

interstitielle des échantillons se trouvant plus loin dans la matrice. Cette observation indique l'existence de transferts locaux de traceurs, liés à la fracturation et aux fluides de fracture.

La synthèse de l'histoire paléohydrogéologique présentée dans cette étude a permis de proposer un scénario plausible pour le transport des traceurs et l'écoulement des fluides dans le massif de Tournemire. Bien que des transferts de fluides précoces antérieurs à l'exondation du massif aient été mis en évidence par des travaux récents (concernant pour le moment l'Hettangien), l'histoire paléohydrogéologique propose que le contact connu actuellement entre des eaux météoriques et les eaux matricielles des couches imperméables du massif de Tournemire ait débuté il y a 53 millions d'années, lors des prémices de la compression pyrénéenne ; ceci autorise à placer le début du transport des traceurs à cette date. Par ailleurs, la fracturation à Tournemire est maintenant bien connue et révèle que la plupart des fractures postérieures à cette époque ont été générées par les mouvements tectoniques de la compression pyrénéenne, il y a 42 millions d'années.

Les restitutions des variations de températures, par l'étude des paléoenvironnements, ont permis d'obtenir deux scénarios des teneurs en isotopes lourds des eaux météoriques, en utilisant les relations de Dansgaard (1964) et Huneau (2000). Ces deux scénarios traduits en conditions aux limites pour les traceurs ont donc été utilisés pour modéliser les transferts.

La caractérisation et la modélisation des **transferts de traceurs à l'échelle du massif** a, dans un premier temps, été effectuée grâce aux profils de concentrations des traceurs dans les forages verticaux et aux scénarios des conditions aux limites du système. La modélisation du transport des traceurs, en diffusion pure, avec des conditions invariables dans le temps aux limites du système, a confirmé, comme le suggérait la courbe en cloche des traceurs, que la diffusion moléculaire est bien le processus de transport prépondérant dans le massif de Tournemire. En effet, les valeurs modélisées des coefficients de diffusion, en particulier pour le chlorure, sont tout à fait en accord avec les données expérimentales. Ceci est un argument fort en faveur de transferts de fluides convectifs limités, à l'échelle du massif.

En appliquant les deux scénarios de conditions évolutives aux limites du système, les modélisations permettent également de reproduire les profils de traceurs mais le calage — bien que plus cohérent pour le scénario qui est issu de la relation de Huneau (2000) — entraîne des disparités entre les coefficients de diffusion modélisés et les données expérimentales, pour le deutérium. De plus, l'introduction de la fracturation dans l'Aalénien a permis de mieux représenter le profil de données du deutérium à l'interface Aalénien/Toarcien supérieur. Cependant, les hétérogénéités de concentration en chlorure à ce niveau, probablement liées à la présence de nodules calcaires, n'ont pu être représentées.

Les hétérogénéités de concentrations en traceurs à un même niveau de la pile sédimentaire, peuvent être liées à une variation locale des propriétés du milieu telles que la porosité ou la perméabilité, et qui peut se matérialiser par une fracture. Ainsi, les hétérogénéités de concentrations en traceurs, observées sur les profils issus des forages horizontaux, associées à la proximité des fractures peuvent être expliquées par des transferts locaux. Les hypothèses proposées pour expliquer ces **transferts de traceurs à**

proximité des fractures impliquent pour les unes, des fluides extérieurs au massif et pour les autres des fluides d'origine interne au massif.

Ainsi, pour les transferts de fluides ayant une origine allochtone, l'hypothèse d'une intrusion de fluides salés est envisagée car les concentrations en chlorure de la solution interstitielle et des fluides de fractures sont relativement semblables, et ces fluides de fractures sont largement plus salés que l'eau des aquifères encadrant la formation imperméable. Cependant, l'histoire paléohydrogéologique du massif, connue actuellement, ne permet pas de contraindre cette hypothèse dans le temps et dans l'espace, et par conséquent la modélisation d'une telle hypothèse n'a pas pu être réalisée.

L'hypothèse d'une connexion ancienne par la fracturation des couches argileuses avec les aquifères impliquant des eaux météoriques anciennes riches en isotopes lourds, et des processus géochimiques contrôlant la teneur en oxygène-18 dans la matrice, a pu être suggérée pour les forages ID et TF1/TF4.

Par ailleurs, une des hypothèses de transferts internes dans le massif suggère une production locale de fluide par expulsion de l'eau de matrice vers la fracture lors d'événements tectoniques mettant en jeu un processus d'ultrafiltration. Le mécanisme physico-chimique de l'ultrafiltration est actuellement mal expliqué, et de ce fait, cette hypothèse n'a pu être testée par la modélisation.

Une seconde hypothèse pour des transferts de fluides internes dans le massif, expliquant les hétérogénéités des concentrations de traceurs à proximité des fractures, est une remontée d'eau par voie convective (dans les fractures) du centre de la formation (où les concentrations sont les plus élevées) vers la partie supérieure du Toarcien supérieur. Cette hypothèse a été testée mais les calculs entrepris ne permettant pas de coupler de manière complète la compaction et l'écoulement, les résultats restent qualitatifs. Pour les deux scénarios de conditions aux limites des traceurs, les coefficients de diffusion, obtenus par calage du modèle, pour obtenir les profils de traceurs sont trop élevés pour qu'un contraste de signature isotopique persiste suffisamment longtemps à proximité des fractures. Par contre, le signal en chlorure persiste plus longtemps. Cette hypothèse demande donc à être étayée avec un calcul couplé complet.

En conclusion, les hypothèses que nous avons retenues et qui cadrent avec l'histoire géologique du massif, amènent à la conclusion que les transferts de traceurs sont principalement diffusifs. Cependant, cette conclusion pourrait être remise en cause s'il s'avérait que l'intrusion de fluides salés pouvait également se replacer dans l'histoire géologique du massif. Il faudrait alors réviser les modalités de transferts devant la nécessité de prendre en compte un nouveau terme source pour le chlorure.

L'étude des transferts de fluides liés à la présence de fractures montre la possibilité de transferts internes au massif. L'hypothèse de la mise en jeu d'un processus d'ultrafiltration propose des transferts sur des distances limitées à quelques mètres, mais cette hypothèse devra être testée pour savoir si les distances affectées ne sont pas beaucoup élevées lors du processus, puis réduites sous l'effet de la diffusion (reconnue à l'échelle du massif). Par ailleurs, le rôle des transferts convectifs au sein des couches imperméables doit être confirmé, par un modèle numérique plus couplé prenant en compte l'historique de la variation de la porosité (qu'il n'est actuellement pas possible de décrire au moyen des lois de compaction classiquement utilisées). Toutefois, l'influence de fractures internes au massif semble relativement limitée.

Ce travail attribue donc aux argilites et marnes de Tournemire de bonnes propriétés

de confinement car les déplacements convectifs d'eau y sont très lents, et n'impliquent que de faibles perturbations sur la distribution des solutés dans l'eau interstitielle à l'échelle du massif par rapport à un profil globalement diffusif le long de la pile sédimentaire.

Les perspectives de ce travail sont multiples.

Concernant les traceurs étudiés, il apparaît que les lacunes de données dans la partie inférieure des profils (en particulier pour celui du chlorure) limitent les interprétations en terme de transfert de fluides. L'investigation dans cette partie du massif semble donc indispensable à la connaissance de la composition de l'eau interstitielle et de celle des eaux (de l'aquifère inférieur et des éventuelles fractures présentes dans le Domérien).

De plus, cette étude bien que proposant des transferts de fluides différents selon que la matrice soit fracturée ou non, ne permet pas de conclure (en utilisant les isotopes et le chlorure de l'eau porale) sur les différents modes de transferts de fluides. Des mesures chimiques récentes portant sur l'eau des fractures à différents points dans le tunnel montrent deux chimismes distincts. L'étude associée de la chimie de ces eaux (comprenant les majeurs mais aussi les isotopes du sulfate et les gaz rares) et des modèles de transport apportera des éléments de réponse supplémentaires à la caractérisation des différents modes de transferts de fluides rencontrés.

Par ailleurs, afin de contraindre l'hypothèse sur l'intrusion de fluides salés, il apparaît nécessaire d'axer les recherches futures sur le comportement hydrogéochimique de la faille du Cernon et de l'aquifère inférieur (zones à proximité des couches salifères du Trias). Concernant l'hypothèse d'une évolution autochtone de fluide par ultrafiltration, des travaux visant à la détermination du processus physico-chimique à l'origine du fractionnement isotopique de l'eau pourraient être entrepris en vue de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Une réflexion sur les interactions fluide/roche en terme de fractionnement isotopique (diffusion de Knudsen, différenciation des liaisons de Van der Waals), des analogies avec les membranes synthétiques et/ou le fractionnement du méthane dans les milieux géologiques (domaine pétrolier) ainsi que des travaux en laboratoire sur le matériau de Tournemire (analyse de solutions ultrafiltrée et résiduelle, après un passage forcé de l'eau dans un échantillon de roche) permettraient de clarifier cet éventuel processus.

Cette étude a permis de montrer la sensibilité des scénarios de conditions aux limites du système pour les modèles mis en œuvre. Il semble donc important d'accroître les connaissances sur ces scénarios. Ceci pourrait être entrepris par le test, sur d'autres sites, des relations utilisées pour l'établissement des scénarios proposés dans cette étude.

L'utilisation de modèles d'écoulement et de transport nécessite d'approfondir la connaissance du comportement mécanique du matériau de Tournemire (lors de la compaction mécanique et géochimique) et des propriétés (passées) qui en découlent (telles que la porosité, le coefficient d'emmagasinement...). En outre, les simulations des transferts de fluides se heurtent à des limites liées aux outils numériques eux-mêmes ; l'emploi futur d'outils en cours de développement couplant la compaction, l'écoulement, le transport voire la chimie permettront de tester quantitativement des hypothèses de transferts actuellement non confirmées.

Ce travail illustre la multidisciplinarité des recherches nécessaire à l'avancement de la connaissance sur les propriétés de confinement des milieux géologiques ; les travaux

de recherche fondamentale, techniques (notamment en laboratoire), de développement de méthodes (analytiques et numériques), ainsi que la synthèse de l'ensemble restent indispensables.

Bibliographie

Alabouvette, B., C. Azema, Y. Bodeur, et S. Debrand-Passard (1984). Le Crétacé supérieur des Causses. *Géologie de la France 12*, 67–73.

Ambert, M. et P. Ambert (1995). Karstification des plateaux et encaissement des vallées au cours du Néogène et du Quaternaire dans les Grands Causses méridionaux (Larzac, Blandas). *Géologie de la France 4*, 37–50.

Araguás-Araguás, L., K. Rozanski, R. Gonfiantini, et D. Louvat (1995). Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. *Journal of Hydrology 168*, 159–171.

Baertschi, P. (1976). Absolute oxygen-18 content of Standard Mean Ocean Water. *Earth and Planetary Science Letters 31*, 341–344.

Bao, H. et P. L. Koch (1998). A dramatic shift in the oxygen isotope composition of continental surface waters in the early Oligocene ; evidence from goethite coatings on fossils. In *Geological Society of America, 1998 annual meeting*, Volume 30–7, p. 220 — Abstracts with Programs. Boulder.

Barbecot, F., C. Marlin, E. Gibert, et L. Dever (2000). Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Applied Geochemistry 15*(6), 791–805.

Barbreau, A. et J.-Y. Boisson (1993). Caractérisation d'une formation argileuse — Résultats obtenus à partir du tunnel de Tournemire. Rapport d'avancement n°1 CCE-CEA n° FI 2WCT91 0115, Commissariat à l'Energie Atomique — Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire.

Barescut, J. C. et J.-L. Michelot (1997). Constraints on transport in the Tournemire clay site. *Journal of Contaminant Hydrology 26*, 71–79.

Bear, J. (1988). *Dynamics of fluids in porous media.* Dover Edition. 764 pages.

Beaudoing, G., S. Moutin, M. Launay, et B. Dubing (1996). Coefficients de diffusion et de perméation (dP=1,5 MPa) d'eau à travers des échantillons d'argile du site de Tournemire. Rapport technique 94/447/IM, DAMRI/CEA.

Belmouhoub, R. (1996). *Modélisation tridimensionnelle hydro-thermo-mécanique d'un bassin au cours de son histoire géologique.* Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis — A theoretical approach.* Princeton series in geochemistry. Princeton University Press. 241 pages.

Bethke, C. M. (1986). Inverse hydrologic analysis of the distribution and origin of Gulf Coast-type geopressured zones. *Journal of Geophysical Research 91*(B6), 6535–6545.

Blanc, J.-J. (1997). Géodynamique et histoire du karst — application au sud-est de la France. *Quaternaire 8*(2–3), 91–105.

Boisson, J.-Y. (1995). Etude de l'écoulement dans un massif argileux — laboratoire souterrain de Tournemire. Rapport d'avancement n°2 CCE-CEA n° FI 2WCT91-0115 et avenant n°1, Commissariat à l'Energie Atomique — Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire.

Boisson, J.-Y. (1996). Caractérisation d'une formation argileuse — Etude des transferts au laboratoire à partir des argilites du tunnel de Tournemire. Rapport d'avancement n°3 CCE-CEA n° FI 2WCT91-0115 et avenants n°1 et 2, Commissariat à l'Energie Atomique — Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire.

Boisson, J.-Y., J. Cabrera, L. Bertrand, et J.-F. Heitz (1998). Mesures de très faibles perméabilités in situ et en laboratoire, sur les argilites de Tournemire (Aveyron) — Méthodologies comparées et effet d'échelle. *Bulletins de la Société Géologique de France 169*(4), 1–4.

Boisson, J.-Y., J. Cabrera, et L. De Windt (1998a). Etude des écoulements dans un massif argileux, laboratoire souterrain de Tournemire. Rapport technique EUR 18338, Commission Européenne, Luxembourg.

Boisson, J.-Y., J. Cabrera, et L. De Windt (1998b). Investigating faults and fractures in argillaceous Toarcian formation at the IPSN Tournemire research site. In *Fluid flow through faults and fractures in argillaceous formations ; proceedings of a joint NEA/EC workshop*, p. 207–222. OECD/NEA (Organisation for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency) Working Group on Measurement and Physical Understanding of Groundwater Flow Through Argillaceous Media (Clay Club).

Bonin, B. (1998). Deep geological disposal in argillaceous formations : studies at the Tournemire test site. *Journal of Contaminant Hydrology 35*, 315–330.

Boudreau, B. P. (1996). The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta 60*(16), 3139–3142.

Boyle, E. A. (1997). Cool tropical temperatures shift the global δ^{18}O-T relationship : an explanation for ice core δ^{18}O — borehole thermometry conflict ? *Geophysical Research Letters 24*(3), 273–276.

Brooks, C. E. P. (1951). *Compendium of meteorology*, Chap. Geological and historical aspects of climatic change, p. 1004–1018. American Meteorology Society.

Bruel, D. (2000). Communication personnelle.

Burrus, J. (1997). *Contribution à l'étude du fonctionnement des systèmes pétroliers : apport d'une modélisation bi-dimensionnelle.* Thèse, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Cabrera, J. (1992). Etude structurale des milieux granitiques, schisteux et argileux et les relations avec la perméabilité. Rapport technique, CEA-IPSN.

Castro, M. C., P. Goblet, E. Ledoux, S. Violette, et G. de Marsily (1998). Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris basin. 2 Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resources Research 34*(10), 2467–2483.

Cave, M. R., S. Reeder, D. C. Entwistle, P. A. Blackwell, J. K. Trick, J. Wragg, et S. R. Burden (1997). Chemical characterisation of squeezed pore-waters and aqueous

leachates in shales from the Tournemire tunnel, France. Technical report WI/97/6C, British Geological Survey.

Clark, I. D. et P. Fritz (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology* (1st ed.). Lewis Publishers. 311 pages.

Coleman, M. L., T. J. Sheperd, J. J. Durham, J. E. Rouse, et G. R. Moore (1982). Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Analytical Chemistry 54*(6), 993–995.

Cook, P. G., W. M. Edmunds, et C. B. Gaye (1992). Estimating paleorecharge and paleoclimate from unsaturated zone profiles. *Water Resources Research 28*(10), 2721–2731.

Coplen, T. B. et B. B. Hanshaw (1973). Ultrafiltration by a compacted clay membrane-I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta 37*, 2295–2310.

Cordier, E. et P. Goblet (1999). *Programme METIS — Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé — Notice d'emploi.* Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. LHM/RD/99/18.

Craig, H. (1961). Standard for reporting concentration of deuterium and oxygene-18 in natural waters. *Science 113*, 1833–1834.

Daniels, R. B. et R. D. Hammer (1992). *Soil geomorphology*, Chap. 11. Rates of denudation. Wiley. 236 pages.

Dansgaard, W. (1964). Stable isotope in precipitation. *Tellus XVI*, 435–468.

de Marsily, G. (1986). *Quantitative hydrogeology.* Academic Press.

de Marsily, G. (1994). *Hydrogéologie : comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants.* Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

de Sloovere, P. et H. Mazeas (1988). Tunnel de Tournemire - Géologie. Rapport technique 4-148, IPSN/ME2I.

De Windt, L., J. Cabrera, et J.-Y. Boisson (1999). Etude géochimique des propriétés de confinement de la formation argileuse de Tournemire. Rapport technique DPRE/SERGD/99/17, Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire.

Derruau, M. (1973). *Symposium Jean Jung : Géologie, géomorphologie et structure profonde du Massif Central français*, Chap. Sur la morphologie du Massif Central, p. 33–44. Plein Air Service.

Desaulniers, D. E., J. A. Cherry, et P. Fritz (1981). Origin, age and movement of pore water in argillaceous quaternary deposits at four sites in southwestern Ontario. *Journal of Hydrology 50*, 231–257.

Dorf, E. (1960). Climatic changes of the past and present. *American scientist 48*(3), 341–364.

Douglas, R. G. et Savin (1975). Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky Rise and other sites in the North Pacific Ocean. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 32*, 509–520.

Douglas, R. G. et F. Woodruff (1981). *The oceanic lithosphere*, Volume 7 of *The Sea ; ideas and observations on progress in the study of the seas*, Chap. 29 Deep-sea benthic foraminifera, p. 1233–1327. John Wiley and sons.

Dubois, P. (1985). Notes karstologiques sur les Grands Causses. Rapport technique 19, Bulletin de la société géologique Languedocienne. 3–4.

Duplessy, J.-C., J. Moyes, et C. Pujol (1980). Deep water formation in the North Atlantic Ocean during the last ice age. *Nature 286*, 479–481.

Dykhuizen, R. C. (1992). Diffusive matrix fracture coupling including the effects of flow channeling. *Water Resources Research 28*(9), 2447–2450.

Epstein, S. et T. Mayeda (1953). Variation of O (super 18) content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta 4*(5), 213–224.

Falck, W. E., A. H. Bath, et P. J. Hooker (1990). Long term solute migration profiles in clay sequences. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft 141*, 415– 426.

Fletcher, P. et G. Sposito (1989). The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Minerals 24*, 375–391.

Foucault, A. et J.-F. Raoult (1984). *Dictionnaire de géologie*. Masson.

Frakes, L. A. (1979). *Climate throughout geologic time*. Elsevier.

France-Lanord, C. et C. Guilmette (2000). Caractérisation des eaux interstitielles dans les échantillons de référence d'argilites des sites du Mont Terri et de Tournemire : test d'analyse isotopique H et O par déshydratation sous vide. In *GdR FORPRO : Caractérisation des eaux interstitielles dans les échantillons argileux de référence des sites souterrains du Mont Terri et de Tournemire*. Action 99.I.

Gat, J. R. et I. Carmi (1970). Evolution of the isotopic composition of the atmospheric waters in Mediterranean Sea aera. *Journal of Geophysical Research 75*, 3039–3048.

Goblet, P. (1981). *Modélisation du transferts de masse et d'énergie en aquifère*. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris — Université Pierre et Marie curie (Paris VI).

Goblet, P. (1989). *Programme METIS — Simulation d'écoulement et de transport miscible en milieu poreux et fracturé — Notice de conception*. Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. LHM/RD/89/23.

Groen, J., J. Velstra, et A. Meesters (2000). Salinization processes in paleowaters in coastal sediments of Suriname : evidence from δ^{37}Cl analysis and diffusion modelling. *Journal of Hydrology 234*, 1–20.

Guiot, J. (1987). Late Quaternary climatic change in France estimated from multivariate pollen time series. *Quaternary Research 28*, 100–118.

Gvirtzman, H. et S. M. Gorelick (1991). Dispersion and advection in unsaturated porous media enhanced by anion exclusion. *Nature 352*, 793–795.

Hagemann, R., G. Nief, et E. Roth (1970). Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus XXII*(6), 712–715.

Harrington, G. A., A. J. Love, et A. L. Herczeg (2001). Relative importance of physical and geochemical processes affecting solute distributions in a clay aquitard. In R. Cidu (Ed.), *Proceedings of the 10th international symposium on water-rock interaction*, Volume 1, p. 177–180. Swets and Zeitlinger.

Hendry, M. J. et L. I. Wassenaar (2000). Controls on the distribution of major ions in pore waters of a thick surficial aquitard. *Water Resources Research 36*(2), 503–513.

Hendry, M. J., L. I. Wassenaar, et T. Kotzer (2000). Chloride and chlorine isotopes (^{36}Cl and δ^{37}Cl) as tracers of solute migration in a thick, clay-rich aquitard system. *Water Resources Research 36*(1), 285–296.

Hendry, M. J. et L. I. Wassenar (1999). Implications of the distribution of deuterium in pore waters for groundwater flow and the timing geologic events in a thick aquitard system. *Water Resources Research 35*(6), 1751–1760.

Homand, F. et F. Villiéras (1996). Etude des propriétés physiques de marnes de Tournemire. Rapport technique, Laboratoire de Géomécanique Institut National Polytechnique de Lorraine Ecole Nationale Supérieure de Géologie.

Horseman, S. T., J. J. W. Higgo, J. Alexander, et J. F. Harrigton (1996). Water, gas and solute movement through argillaceous media. Technical report CC-96/1, OECD/NEA (Organisation for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency) Working Group on Measurement and Physical Understanding of Groundwater Flow Through Argillaceous Media (Clay Club).

Huang, W.-L., J. M. Longo, et D. P. Pevear (1993). An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay Minerals 41*(2), 162–177.

Huneau, F. (2000). *Fonctionnement hydrogéologique et archive paléoclimatique d'un aquifère profond méditerranéen.* Thèse, Université d'Avignon.

Jaenicke-Rössler, K. (1999). Caractérisation de deux échantillons d'argile du site de Tournemire. Analyse thermique, spectrométrie de masse. Rapport technique final B1205, Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe.

Jeans, C. V. (1994). Clay diagenesis, overpressure and reservoir quality : an introduction. *Clay Minerals 29*, 415–424.

Johannesson, K. H. et M. J. Hendry (2000). Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta 64*(9), 1493–1509.

Jusserand, C. (1980). Extraction de l'eau interstitielle des sédiments et des sols. Comparaison des valeurs de l'oxygène-18 par différentes méthodes, premiers résultats. *Catena 7*, 87–96.

Kitano, Y. (Ed.) (1975). *Geochemistry of water*, Chap. Stable isotopes in precipitation, p. 160–192. Number 16 in Benchmark papers in geology. Hutchinson and Ross.

Kozaki, T., N. Saito, A. Fujishima, S. Sato, et H. Ohashi (1998). Activation energy for diffusion of chloride ions in compacted sodium montmorillonite. *Journal of Contaminant Hydrology 35*, 67–75.

Lagneau, V. (1997). Mesure et modélisation de la migration de traceurs dans les argilites toarciennes de Tournemire. D.E.A, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Lawrence, J. R. et M. Taviani (1988). Extreme hydrogen, oxygen and carbon isotope anomalies in pore waters and carbonates of sediments and basalts from the Norwegian Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta 52*, 2077–2083.

Ledoux, E. et P. Viennot (1991). Laboratoire souterrain de Tournemire — Etude de l'effet d'échelle de l'écoulement dans un massif argileux — Modélisation préliminaire de dimensionnement. Rapport technique LHM/RD/91/98, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Li, Y.-H. et S. Gregory (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta 38*, 703–714.

Lichtner, P. C. (1991). *Diffusion, atomic ordering, and mass transport : selected topics in geochemistry*, Volume 8 of *Advances in Physical Geochemistry*, Chap. The quasi-stationary state approximation to fluid/rock reaction. Springer.

Louvat, D., J.-L. Michelot, et J.-F. Aranyossy (1999). Origin and residence time of salinity in the Äspö groundwater system. *Applied Geochemistry 14*(7), 917–925.

Lu, G., T. Adatte, G. Keller, et N. Ortiz (1998). Abrupt climatic, oceanographic and ecologic changes near the Paleocene-Eocene transition in the deep Tethys basin ; the Alademilla section, Suthern Spain. *Eclogae Geologicae Helvetiae 91*(2), 293–306.

Luo, X. (1994). *Modélisation des surpressions dans les bassins sédimentaires et des phénomènes associés*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

Mennessier, G. et P. Collomb (1983). Carte géologique de la France 1/50000 — Millau Larzac Ouest-Roquefort. Feuille n°935. Bureau de Recherches Géologiques et Minières. Notice explicative (1984) par Guy Mennessier avec la collaboration de Astruc J. G., Bambier A., Collomb P., Galharague J. et Roche J., 32 pages.

Meybeck, M. (1984). *Les fleuves et le cycle géochimique des éléments*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris-VI).

Michel, O. (1999). *Caractérisation isotopique Rb/Sr et Pb/Pb des roches totales, des minéraux de remplissage de fracture et des eaux de formations sédimentaires jurassiques de Tournemire (Aveyron, France) : implications sur les interactions eau/roche passées et actuelles*. Thèse, Université Montpellier II.

Michelot, J.-L. et K. Errarhaoui (2000). Compléments d'analyses isotopiques sur les fluides issus de la formation de Tournemire. Rapport intermédiaire, Université Paris-Sud.

Michelot, J.-L., A. Filly, et D. Patriarche (2000). Extraction des eaux porales des carottes du Mont Terri et de Tournemire : mesure de leurs teneurs en isotopes stables. In *GdR FORPRO : Caractérisation des eaux interstitielles dans les échantillons argileux de référence des sites souterrains du Mont Terri et de Tournemire*. Action 99.I.

Moline, G. R., C. R. Knight, et R. Ketcham (1997). Laboratory measurement of transport processes in a fractured limestone/shale saprolite using solute and colloid tracers. In *Geological Society of America, 1997 annual meeting*, Volume 29 ; 6, p. 370. Geological Society of America.

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, Université Paris-Sud.

Moreau-Le Golvan, Y., J.-L. Michelot, et J.-Y. Boisson (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.

Muir Wood, R. (1994). Earthquakes, strain-cycling and the mobilization of fluids. In J. Parnell (Ed.), *Geofluids : origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*, Volume 78, p. 85–98. London : Geological Society Special Publication.

Nolin, L. (1997). *Influence des anions sur la rétention des radioéléments par des matériaux argileux*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

Ochs, M., M. Boonekamp, H. Wanner, H. Sato, et M. Yui (1998). A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite. *Radiochimica Acta 82*, 437–443.

O'Connell, S., M. A. Chandler, et R. Ruedy (1996). Implications for the creation of warm saline deep water ; Late Paleocene reconstructions and global climate model simulations. *Geological Society of America Bulletin 108*, 270–284.

OECD/NEA (1991). *Evacuation des déchets radioactifs : peut-on évaluer la sûreté à long terme ?* OECD/NEA (Organisation for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency).

OECD/NEA (1995). *Fondements environnementaux et éthiques de l'évacuation géologique*. OECD/NEA (Organisation for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency).

Oeschger, H. et I. M. Mintzer (1993). *Confronting climate change ; risk, implications and responses*, Chap. Lessons from the ice cores : rapid climate changes during the last 160,000 years, p. 55–64. Cambridge University Press.

Pearson, F. J. (1998). Geochemical and other porosity types in clay-rich rocks. In G. B. Arehart et J. R. Hulston (Eds.), *Proceedings of the 9th international symposium on water-rock interaction*, p. 259–262. Balkema.

Pearson, F. J. (1999). What is the porosity of a mudrock ? In A. C. Aplin, A. J. Fleet, et J. H. S. Macquaker (Eds.), *Muds and mudstones : physical and fluid flow properties*, Volume 158, p. 9–21. London : Geological Society Special Publication.

Pearson, R. (1964). *Animals and plants of the Cenozoic era : some aspects of the faunal and floral history of the last sixty millions years*, Chap. Isotope dating and further climatology, p. 91–108. Butterworths scientific publications.

Peyaud, J.-B., B. Orberger, et M. Pagel (1999). Diagénèse des shales et paléocirculation des fluides sur le site de Tournemire. Rapport technique annuel 4060 8B046310/ES, Laboratoire de Géochimie des Roches Sédimentaires — UMR Orsayterre — Université Paris-Sud.

Philippot, A.-C. (1995). Etude isotopique, carbone-13 et oxygène-18 des minéraux de fractures dans les argilites toarciennes de Tournemire. D.E.A, Université Paris-Sud.

Philippot, A.-C., J.-L. Michelot, et C. Marlin (2000). A palaeohydrogeological study of the Mol site, Belgium (PHYMOL project) — rapport spécifique n°3 : analyse des isotopes stables et des gaz nobles. Rapport technique DOC RTD/55/2000 - FR, Commission Européenne — Direction Générale de la Recherche.

Phillips, F. M. et H. W. Bentley (1987). Isotopic fractionation during ion filtration : I. theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta 51*, 683–695.

Pocachard, J., D. Mourzagh, et B. Dubing (1998). Etude de la diffusion de l'iode et de l'eau tritiée à travers des échantillons du site de Tournemire. Rapport technique 98.07/JP/CR, DAMRI/CEA.

Raimbault, L. (2000). Images ioniques des argilites de Tournemire $^{35}Cl^-$, $^{31}P^-$, $^{19}F^-$, $^{1}H^-$, $^{16}O^-$, $^{28}Si^-$, $^{32}S^-$, $^{12}C^-$. Rapport technique LHM/RD/00/35, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Rübel, A. et C. Sonntag (2001). Profiles of noble gases and stable isotopes across the Opalinus Clay at Mont Terri, Switzerland. In R. Cidu (Ed.), *Proceedings of the 10th international symposium on water-rock interaction*, Volume 2, p. 1367–1370. Swets and Zeitlinger.

Rübel, A. P. (2000). *Stofftransport in undurchlässigen Gesteinsschichten- Isotopenuntersuchungen im grund- und porenwasser*. Thèse, Heidelberg University.

Ricard, P. (1993). *Etude isotopique des fluides interstitiels et des minéraux de fracture dans les argilites toarciennes de Tournemire (Aveyron).* Thèse, Université Paris-Sud.

Robinson, R. A. et R. H. Stokes (1959). *Electrolyte solutions. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes* (2nd ed.). London : Butterworths. 559 pages.

Rouire, J. et C. Rousset (1980). *Causses, Cévennes, Aubrac — Guides géologiques régionaux.* Masson.

Rozanski, K. (1985). Deuterium and oxygen-18 in European groundwaters — Links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 52*, 349–363.

Rozanski, K., L. Araguás-Araguás, et R. Gonfiantini (1992). Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science 258*, 981–985.

Rozanski, K., L. Araguás-Araguás, et R. Gonfiantini (1993). *Climate change in continental isotopic records*, Volume 78 of *Geophysical Monography*, Chap. Isotopic patterns in modern global precipitation, p. 1–36. Washington DC, United States : American Geophysical Union.

Sacchi, E., J.-L. Michelot, et H. Pitsch (2000). Porewater extraction from argillaceous rocks for geochemical characterisation — methods and interpretation. Technical report, OECD/NEA (Organisation for Economic Co-operation and Development/Nuclear Energy Agency) Working Group on Measurement and Physical Understanding of Groundwater Flow Through Argillaceous Media (Clay Club).

Sato, H., T. Kohara, M. Yui, et N. Sasaki (1992). Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. *Journal of Nuclear Science and Technology 29*(9), 873–882.

Sauzéat, E., F. Villiéras, M. François, et M. Pelletier (2000). Distribution et caractéristiques de l'eau interstitielle des argilites : essai méthodologique sur l'exemple de Tournemire et Mont Terri. In *GdR FORPRO : Caractérisation des eaux interstitielles dans les échantillons argileux de référence des sites souterrains du Mont Terri et de Tournemire.* Action 99.I.

Savin, S. M., R. G. Douglas, et F. G. Stehli (1975). Tertiary marine paleotemperatures. *Geological Society of America Bulletin 86*, 1499–1510.

Savoye, S. (1998). *L'apport de la géochimie du chlore à la connaissance de l'origine de la salinité des eaux souterraines en milieu granitique.* Thèse, Université Paris-Sud.

Sawhney, B. L., J. Y. Parlange, et N. C. Turner (1976). Determination of soil water diffusivity for anisotropic stratified soils. *Soil Science Society of America Journal 40*(1), 7–9.

Schœller, M. (1961). Calcul du bilan des nappes d'eau des "Sables des Landes" en utilisant la teneur en chlore de l'eau des nappes et celle de l'eau de pluie. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences de Paris 253*(15), 1598–1599.

Shackelford, C. D. et D. E. Daniel (1991). Diffusion in saturated soil. I : Background. *Journal of Geotechnical Engineering 117*(3), 467–484.

Shackelford, C. D., D. E. Daniel, et H. M. Liljestrand (1989). Diffusion of inorganic chemical species in compacted clay soil. *Journal of Contaminant Hydrology 4*(3), 241–273.

Sheppard, S. M. F. et H. Gilg (1996). Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals 31*, 1–24.

Sibai, M., F. Homand, et J. P. Henry (1993). Sondage CD du tunnel de Tournemire — Caractérisation des argilites. Rapport technique, CEA-IPSN Laboratoire de mécanique du solide — Département Mécanique des Matériaux Fragiles et des Structures de l'EUDIL.

Simon-Coinçon, R. (2000). Communication personnelle.

Simon-Coinçon, R. et J.-M. Schmitt (1999). Evolution géologique et histopire paléoenvironnementale du bassin des Grands Causses. Rapport technique LHM/RD/99/52, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Sloan, L. C. et C. Morrill (1998). Orbital forcing and Eocene continental temperatures. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 144*, 21–35.

Stone, W. J. (1992). Paleohydrological implications of some deep soilwater chloride profiles, Murray Basin, South Australia. *Journal of Hydrology 132*, 201–223.

Trappeniers, N. J., C. J. Gerritsma, et P. H. Oosting (1965). The self-diffusion coefficient of water, at 25°C, by means of spin-echo technique. *Physics Letters 18*(3), 256–257.

Tyler, S. W., J. B. Chapman, S. H. Conrad, D. P. Hammermeister, D. O. Blout, J. J. Miller, M. J. Sully, et J. M. Ginanni (1996). Soil-water flux in the southern Great Basin, United States : temporal and spatial variations over the last 120,000 years. *Water Resources Research 32*(6), 1481–1499.

Valkiainen, M., M. Olin, et K. Uusheimo (1992). Postglacial land uplift and concentration profiles of anions in granite bedrock. In Y. K. Kharaka et A. S. Maest (Eds.), *Proceedings of the 7th international symposium on water-rock interaction*, Volume 1, Low temperature environments, p. 851–854. Balkema.

Waber, H. N., S. K. Frape, et A. Gautschi (2001). Cl-isotopes as indicator for a complex paleohydrogeology in Jurassic argillaceous rocks, Switzerland. In R. Cidu (Ed.), *Proceedings of the 10th international symposium on water-rock interaction*, Volume 2, p. 1403–1406. Swets and Zeitlinger.

Waber, N. H. (2001). Sondierbohrung benken : Untersuchungsbericht [benken borehole : investigation report]. Chap. Hydrochemie. Technical report NTB 00–01, NAGRA, Wettingen, Switzerland.

Wang, J. H. (1965). Self-diffusion coefficients of water. *Journal of Physical Chemistry 69*, 4412.

Wang, J. H., C. V. Robinson, et I. S. Edelman (1953). Self-diffusion and structure of liquid water. iii measurement of the self-diffusion of liquid water with H^2, H^3 and O^{18} as tracers. *Journal of American Chemical Society 75*, 466–470.

Wassenaar, L. I. et M. J. Hendry (2000). Mechanisms controlling the distribution and transport of ^{14}C in a clay-rich till aquitard. *Ground Water 38*(3), 343–349.

Yan, X.-P., R. Kerrich, et M. J. Hendry (2000a). Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Saskatchewan, Canada : implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chemical Geology 158*, 53–79.

Yan, X.-P., R. Kerrich, et M. J. Hendry (2000b). Trace element geochemistry of a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Chemical Geology 164*, 93–120.

Annexes

Chapitre A

Dimensionnement des expériences de diffusion par la modélisation

Afin de savoir si les manipulations de diffusion simple sont envisageables, on a procédé à leur modélisation en utilisant le code METIS.

A.1 Paramètres utilisés pour la modélisation

Le dimensionnement des expériences de diffusion a été une des premières étapes de ce travail.

L'utilisation des paramètres tels que le coefficient de diffusion du chlorure a été effectuée à l'aide de données préexistantes (Beaudoing *et al.*, 1996) du site de Tournemire (tortuosité et coefficient de diffusion de l'eau tritiée assimilé à celui du deutérium).

De même, les données de porosités utilisées sont les données issues des expériences de détermination des coefficients de diffusion (Beaudoing *et al.*, 1996).

A.1.1 Le coefficient de diffusion de pore

Calcul des D_0 du chlorure et du deutérium

On calcule grâce à l'équation (2.2) (cf. paragraphe 2.1.3), le coefficient de diffusion D_0 dans l'eau pure du deutérium et du chlorure à 25°C :

- D_0 du deutérium = $2.13 \,.\, 10^{-9}$ m^2.s^{-1}
- D_0 du chlorure = $1.36 \,.\, 10^{-9}$ m^2.s^{-1}

avec à 25°C, $\mu = 0.8903$ cp soit $0.8903 \,.\, 10^{-3}$ kg.m^{-1}.s^{-1}
et $r_H = 1.15$ Å, $r_{Cl} = 1.80$ Å.

D_p du deutérium

Des mesures de coefficient de diffusion effectif ont été effectuées par le Département des Applications et de la Métrologie des Rayonnements Ionisants (CEA) sur une dizaine d'échantillons (Beaudoing *et al.*, 1996). Ces mesures de coefficients de diffusion ont été effectuées pour l'eau tritiée. On considère ici qu'elles sont applicables au deutérium.

D'après l'équation (2.1) (cf. paragraphe 2.1.3), connaissant la porosité ω_e et le coefficient D_e de ^{2}H et prenant R, le coefficient de retard de l'espèce, égal à 1, les valeurs des coefficients D_p de ^{2}H ont été calculées pour chacun des échantillons étudiés par Beaudoing *et al.* (1996). Elles sont exprimées dans le tableau ci-dessous. Connaissant le D_0, ces mesures ont permis de calculer la tortuosité telle qu'elle est exprimée dans l'équation (2.1) pour ces mêmes échantillons.

Cote NGF (m)	Réf. Echant.	Porosité (%)	D_p ^{2}H (10^{-11} m^2.s^{-1})	Tortuosité
561.4	ID000/03967	14.7	7.76	5.24
545.1	ID000/02340	12.3	7.81	5.22
495.9	ID180/02000	7.9	6.04	5.94
475.8	ID180/04007	7.1	6.07	5.92
456.0	ID180/05990	8.4	5.99	5.96
436.1	ID180/07983	7.9	4.48	6.89
416.0	ID180/09990	10.6	4.58	6.82
396.1	ID180/11980	10.7	5.23	6.38
355.9	ID180/16000	6.5	6.02	5.95

Tableau A.1: Coefficients de diffusion de pore du deutérium et tortuosités

D_p du chlorure

On considère ici, en première approximation, que la tortuosité du milieu est indépendante de l'espèce considérée. Donc connaissant le D_0 d'une espèce chimique, on peut calculer son D_p sachant quelle est la tortuosité du milieu.

Ainsi, grâce à l'équation (2.1), on peut déterminer le D_p du chlorure connaissant le D_0 calculé au paragraphe A.1.1 soit $D_0 = 1.36\,.10^{-9}$ m^2.s^{-1}.

Cote NGF (m)	Réf. Echant.	Porosité (%)	Tortuosité	D_p Cl (10^{-11} m^2.s^{-1})
561.4	ID000/03967	14.7	5.24	4.95
545.1	ID000/02340	12.3	5.22	4.99
495.9	ID180/02000	7.9	5.94	3.86
475.8	ID180/04007	7.1	5.92	3.88
456.0	ID180/05990	8.4	5.96	3.82
436.1	ID180/07983	7.9	6.89	2.86
416.0	ID180/09990	10.6	6.82	2.93
396.1	ID180/11980	10.7	6.38	3.34
355.9	ID180/16000	6.5	5.95	8.62

Tableau A.2: Coefficients de diffusion de pore du chlorure

Les échantillons sur lesquels les mesures de coefficients de diffusion ont eu lieu, étaient peu nombreux. Dans une première approximation, les coefficients de diffusion de pore sur tout le profil ont été évalués par interpolation linéaire des données des tableaux A.1 et A.2, et ce pour chaque faciès stratigraphique majeur rencontré.

Les coefficients de diffusion de pore du chlorure et du deutérium sont reportés sur le tableau A.3.

Cote NGF (m)	D_p ^{2}H (10^{-11}m^2.s^{-1})	D_p Cl (10^{-11}m^2.s^{-1})	Lithologie
568.7-535.0	7.78	4.97	Alternance marno-calcaire
535.0-446.0	6.03	3.85	Argilites à nodules, argilites micacées
446.0-413.2	4.53	2.89	Argilites grises, argilites gris-bleu
413.2-387.2	5.23	3.34	Marnes noires (1 donnée)
387.2-367.0	5.62	3.59	Marnes grises (0 donnée)
367.0-308.3	6.02	3.84	Marnes noires (1 donnée)

Tableau A.3: Coefficients de diffusion de pore interpolés selon la lithologie

A.1.2 Les porosités

Les porosités totales exprimées dans le tableau ci-dessous ont été déterminées en moyennant sur chaque couche considérée les données de porosités déterminées par Beaudoing *et al.* (1996).

Cote NGF (m)	Nb de données	Porosité totale (%)
568.7-535.0	2	13.5
535.0-446.0	3	8.16
446.0-413.2	2	9.25
413.2-387.2	1	10.7
387.2-367.0	0	8.6
367.0-308.3	1	6.5

Tableau A.4: Les porosités totales interpolées selon la lithologie

Il est à noter que les porosités issues de ces travaux n'ont été utilisées que pour le dimensionnement des expériences et n'ont pas été retenues par la suite, du fait de leur surévaluation. En effet, des artefacts expérimentaux sur le perçage des disques expérimentaux aurait entraîné cette surestimation.

Cependant, ces artefacts n'ont pas joué sur la détermination des coefficients de diffusion de l'eau tritiée.

A.2 Configuration de l'échantillon pour la modélisation

A.2.1 Schéma initial envisagé

On considère un échantillon de 6.0 cm de diamètre et de 15 cm de haut. Le volume de l'échantillon est de 424 cm^3. Le matériau a une densité moyenne de 2.5 ; l'échantillon a une masse de 1.06 kg. A 8 % de teneur volumique en eau, on a donc 34 cm^3 d'eau interstitielle. Selon le schéma suivant, en présence de 467 cm^3 d'eau ultra-pure, le rapport roche/eau vaut 2270 g.l^{-1}.

La valeur élevée du rapport roche/eau permettra lors des prélèvements de minimiser l'incertitude sur la mesure effectuée. En effet, aux valeurs élevées de rapport roche/eau, une faible variation du rapport roche/eau entraîne une faible variation de la quantité en

chlorure extraite alors qu'aux faibles valeurs de rapport roche/eau, une faible variation du rapport entraîne une forte variation de la quantité extraite (Moreau-Le Golvan, 1997).

En conséquence et puisque l'on souhaite suivre la diffusion en prélevant régulièrement de l'eau, on doit se placer aux rapports roche/eau élevés.

Pour les chlorures, les conditions initiales sont de 150 ppm de chlorure dans l'échantillon, valeur moyenne ayant été évaluée préalablement à cette étude dans les argilites, et 0 ppm dans la solution aqueuse. Dans le tableau ci-dessous sont reportés les coefficients de diffusion de pore du chlorure et les porosités utilisés pour la modélisation (données présentées page iii) ainsi que les temps de mise à l'équilibre calculés pour chacun des types de faciès rencontrés :

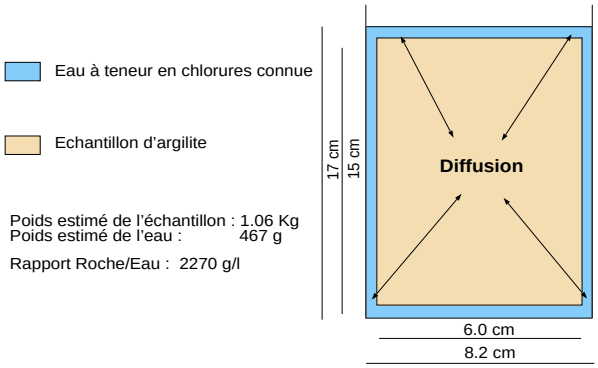


Figure A.1: Schéma initial envisagé

Stratigraphie	Cote NGF	Equilibre (semaines)	D_p (10^{-11} m^2.s^{-1})	Porosité (%)
Toarcien supérieur	568.7-535.0	27	4.97	13.5
Toarcien supérieur	535.0-446.0	35	3.85	8.16
Toarcien supérieur	446.0-413.2	47	2.89	9.25
Toarcien moyen	413.2-387.2	40	3.34	10.7
Toarcien inférieur	387.2-367.0	38	3.59	8.6
Domérien	367.0-308.3	36	3.84	6.5

Tableau A.5: Temps de mise à l'équilibre du schéma initial pour les chlorures

Afin de déterminer le temps nécessaire à la mise à l'équilibre, nous avons procédé à la simulation de cette expérience de diffusion qui a montré une extrême lenteur du processus de diffusion.

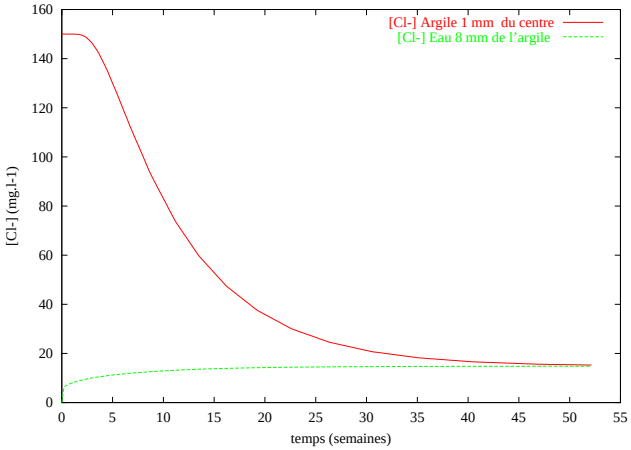


Figure A.2: Schéma initial : équilibre pour un échantillon du Toarcien supérieur

Ainsi, pour une carotte de 15 cm de hauteur et de 3 cm de rayon, la modélisation montre que l'équilibre chimique pour les chlorures n'est atteint qu'au bout de 47 semaines et ce, avec un rapport roche/eau de 2270 g.l^{-1} (cf. figure A.2).

Remarque

Pour déterminer le temps de mise à l'équilibre, on a considéré les concentrations au centre de la carotte et dans la solution aqueuse. On estime que celles-ci sont identiques lorsqu'elles diffèrent de 0.9 mg.l^{-1} et moins. Cette valeur correspond à l'erreur analytique de la mesure de concentration en chlorure par chromatographie ionique d'une solution concentrée à 20 ppm (ordre de grandeur de la concentration finale obtenue après diffusion).

Ce schéma appliqué aux argilites de Tournemire permet d'atteindre l'équilibre chimique au bout de 6 à 11 mois après l'immersion dans la solution aqueuse.

Compte tenu des résultats de ces simulations, on peut dire que les manipulations de diffusion ne sont pas réalisables dans des délais acceptables.

Le temps de mise à l'équilibre chimique étant trop long, les manipulations selon ce schéma ne sont pas envisageables.

A.2.2 Second schéma envisagé

La diminution du temps de mise à l'équilibre, en restant au rapport roche/eau identique passe par l'augmentation de la surface de contact entre le solide et la solution aqueuse ajoutée.

Les paramètres du second schéma sont les suivants ; le rapport roche/eau reste inchangé soit 2270 g.l^{-1} et les caractéristiques géométriques sont données ci-contre. Il s'agit ici de la coupe d'une demi-carotte (le modèle est à symétrie radiale).

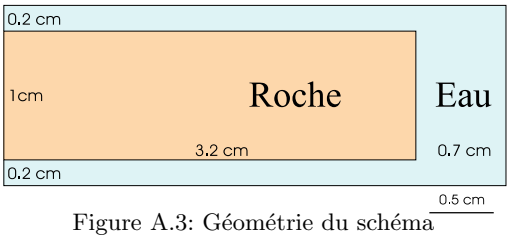


Figure A.3: Géométrie du schéma

Stratigraphie	Cote NGF	Equilibre (semaines)	D_p (10^{-11}m^2.s^{-1})	Porosité (%)
Toarcien supérieur	568.7-535.0	5	4.97	13.5
Toarcien supérieur	446.0-413.2	10	2.89	9.25

Tableau A.6: Temps de mise à l'équilibre du second schéma pour les chlorures

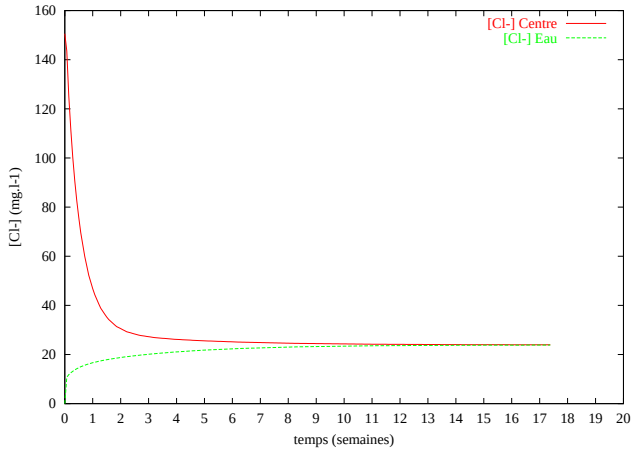


Figure A.4: Second schéma : équilibre pour un échantillon du Toarcien supérieur

Les temps de mise à l'équilibre dans le cas du second schéma envisagé sont nettement réduits : entre 5 et 10 semaines.

A partir de ce second schéma, nous avons envisagé des manipulations réalisables avec des argilites de Tournemire ayant une épaisseur de matériau comparable afin d'obtenir des temps de diffusion similaires à ceux calculés dans le cas de ce second schéma.

A.3 Conclusion du dimensionnement des expériences de diffusion

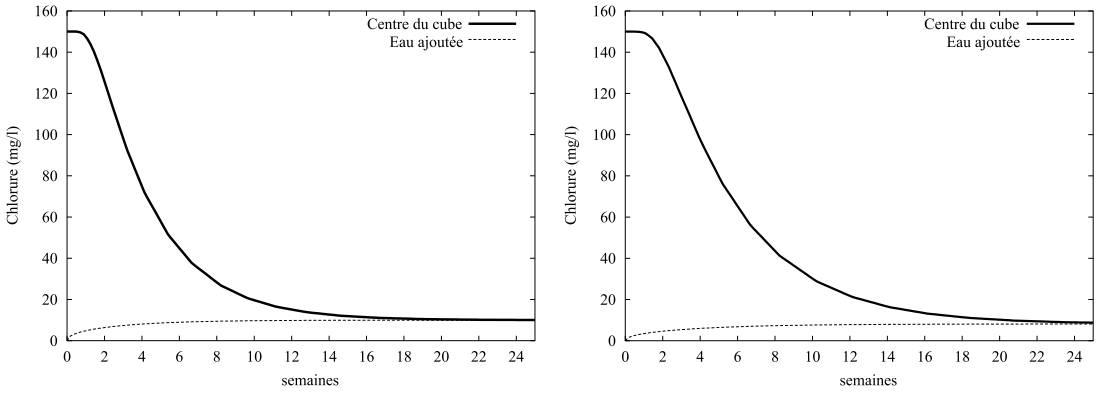
Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre diffusif, la simulation sur les échantillons PECH étudiés a été effectuée.

Les conditions initiales données sont de 150 ppm de chlorure pour la solution interstitielle et de 0 ppm pour l'eau rajoutée.

Dans le tableau suivant sont reportés les résultats de la modélisation ainsi que les coefficients de diffusion utilisés :

Echantillon	D_p ($m^2.s^{-1}$)	$\omega_\Theta(\%)$	Temps d'équilibration (semaines)
VF4 06875	3,85. 10^{-11}	7.78	18
VF4 07670	2,89. 10^{-11}	6.25	24

Tableau A.7: Estimation du temps de mise à l'équilibre



(a) VF4 06875 (b) VF4 07670

Figure A.5: Temps évalué pour atteindre l'équilibre avec un D_p estimé

Les temps de mise à l'équilibre sont compris entre 18 et 24 semaines pour un rapport roche/eau de 2270 g.l^{-1}.

Chapitre B

Données pour la mise au point du PECH

B.1 Dosages chromatographiques des manipulations PECH

B.1.1 Résultats analytiques

Incertitudes sur les dosages

Type d'échantillon	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Blanc	0.01	0.06	0.02	0.12	0.1	-	0.07	0.01	0.03	0.02	0.35
Granu	0.2	0.9	0.02	0.03	20	0.01	18	0.4	0.94	0.52	1.53
Diffu	0.2	0.9	0.05	0.17	18	0.01	20	0.6	0.87	1.28	2.14
Remacere	0.1	0.25	0.005	0.18	24	0.01	12	0.4	2.25	1.98	3.21

Tableau B.1: Incertitudes absolues en $mg.l^{-1}$ sur les dosages bruts

Dosages des manipulations de diffusion simple

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Blanc MIDI Diffu 20-5	1.8	0.8	0.35	1.4	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 27-5	2.3	0.7	0.37	1.3	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 10-6	2.7	1.0	0.25	1.7	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 24-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 8-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 29-7	5.6	1.1	0.19	1.8	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 19-8	5.7	0.9	0.15	1.6	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 9-9	6.0	0.8	0.08	1.7	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 30-9	6.2	0.7	0.00	1.8	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 28-10	3.6	0.7	0.00	1.6	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 25-11	3.5	0.7	0.00	1.9	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Diffu 16-12	3.6	0.8	0.00	1.9	1	0.00	0	0.1	0.2	0	5
Blanc MIDI Diffu 13-01	3.6	0.8	0.00	1.9	1	0.00	0	0.1	0.3	0	6
Blanc MIDI Diffu 03-09	7.5	0.4	< 0.02	1.4	1	< 0.02	0	0.0	0.1	0	2
Diffu VF4 06070/20-5	1.3	10.7	0.65	0.8	114	0.01	126	0.7	2.7	1	3
Diffu VF4 06070/27-5	1.6	10.5	0.42	0.8	172	0.02	165	0.8	4.0	2	6
Diffu VF4 06070/10-6	1.4	9.6	0.20	0.8	214	0.03	215	1.1	5.2	4	8
Diffu VF4 06070/24-6	1.5	10.7	0.18	0.8	294	0.04	258	1.4	6.5	6	12
Diffu VF4 06070/8-7	1.1	8.7	0.07	0.9	279	0.05	289	1.3	7.2	7	15
Diffu VF4 06070/29-7	1.3	10.8	0.00	1.9	393	0.06	335	2.1	9.8	10	17
Diffu VF4 06070/19-8	1.1	9.6	0.00	17.8	427	0.06	355	1.9	10.5	12	17
Diffu VF4 06070/9-9	1.0	12.0	0.20	50.1	509	0.07	429	2.4	12.5	11	32
Diffu VF4 06070/30-9	0.9	11.7	0.20	85.4	551	0.07	450	2.3	13.0	13	36
Diffu VF4 06070/28-10	1.1	12.4	0.18	155.2	607	0.08	477	1.6	13.3	16	53
Diffu VF4 06070/25-11	0.0	9.4	0.00	171.3	602	0.08	439	1.1	12.5	24	42
Diffu VF4 06070/16-12	0.5	11.8	0.00	218.3	747	0.07	430	1.0	13.3	25	55
Diffu VF4 06070/13-01	0.7	12.7	0.00	246.0	804	0.12	472	1.4	14.0	29	53

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Diffu VF4 06070/03-09	< 0.2	9.8	< 0.2	227.0	978	< 0.15	366	< 0.15	12.6	28	35
Diffu VF4 06465/20-5	1.1	11.2	0.68	0.8	234	0.02	182	1.0	4.9	4	10
Diffu VF4 06465/27-5	1.4	12.0	0.38	0.9	346	0.03	241	1.5	6.6	5	10
Diffu VF4 06465/10-6	1.5	11.7	0.19	1.0	434	0.04	289	1.8	8.9	7	14
Diffu VF4 06465/24-6	1.5	11.9	0.16	0.7	516	0.05	333	2.2	10.3	11	21
Diffu VF4 06465/8-7	1.4	22.2	0.00	1.2	590	0.05	357	2.3	11.3	13	20
Diffu VF4 06465/29-7	1.4	11.6	0.00	1.2	675	0.07	378	2.6	13.0	16	24
Diffu VF4 06465/19-8	1.4	11.8	0.00	2.5	757	0.07	407	2.8	15.6	19	29
Diffu VF4 06465/9-9	1.3	10.1	0.00	7.2	617	-	-	-	-	-	-
Diffu VF4 06465/30-9	1.3	11.5	0.00	24.8	901	0.09	512	3.2	17.2	19	51
Diffu VF4 06465/28-10	1.6	13.7	0.00	52.1	982	0.10	513	3.2	17.3	22	60
Diffu VF4 06465/25-11	0.6	11.7	0.00	59.0	1033	0.15	476	2.8	16.6	31	60
Diffu VF4 06465/16-12	1.1	12.9	0.00	66.6	1158	0.13	468	2.4	17.3	32	74
Diffu VF4 06465/13-01	0.9	13.0	0.00	71.9	1273	0.15	513	3.2	19.1	38	77
Diffu VF4 06465/03-09	< 0.25	9.9	< 0.25	80.2	1411	< 0.2	463	2.8	19.9	38	61
Diffu VF4 06875/20-5	1.1	11.5	0.60	0.9	98	0.00	110	0.7	2.7	2	7
Diffu VF4 06875/27-5	1.8	12.3	0.43	1.0	159	0.02	163	0.8	4.2	2	7
Diffu VF4 06875/10-6	1.9	12.1	0.24	0.8	222	0.03	220	1.2	5.4	4	8
Diffu VF4 06875/24-6	1.7	11.9	0.00	0.6	282	0.04	268	1.4	6.8	6	12
Diffu VF4 06875/8-7	1.8	11.0	0.00	0.9	339	0.05	306	1.7	7.8	8	16
Diffu VF4 06875/29-7	1.3	10.8	0.00	0.6	417	0.06	347	1.9	9.4	12	19
Diffu VF4 06875/19-8	1.3	11.0	0.00	0.7	494	0.07	379	2.3	11.0	15	21
Diffu VF4 06875/9-9	1.2	13.4	0.00	0.8	636	-	-	-	-	-	-
Diffu VF4 06875/30-9	1.3	14.1	0.00	0.9	723	0.07	457	2.9	13.1	15	42
Diffu VF4 06875/28-10	1.3	14.1	0.00	0.3	793	0.08	487	3.2	14.5	18	82
Diffu VF4 06875/25-11	0.0	11.5	0.00	0.3	844	0.14	447	2.6	13.4	28	54
Diffu VF4 06875/16-12	0.4	12.5	0.00	0.6	960	0.10	460	2.9	13.9	28	53
Diffu VF4 06875/13-01	3.6	19.2	0.00	6.7	1080	0.13	478	3.2	14.9	33	78
Diffu VF4 06875/03-09	< 0.25	8.4	< 0.25	< 0.25	1217	< 0.2	655	7.7	25.8	51	71
Diffu VF4 07260/20-5	1.1	10.1	0.60	0.9	82	0.01	103	0.6	2.9	1	6
Diffu VF4 07260/27-5	1.9	11.0	0.41	1.0	145	0.01	136	0.9	2.9	2	7
Diffu VF4 07260/10-6	1.9	11.1	0.26	0.9	220	0.02	211	1.2	4.9	3	8
Diffu VF4 07260/24-6	1.7	10.7	0.00	0.7	287	0.04	263	1.4	6.6	5	13
Diffu VF4 07260/8-7	1.6	10.4	0.11	0.9	343	0.05	227	1.3	5.8	6	12
Diffu VF4 07260/29-7	1.5	10.2	0.00	0.8	426	0.05	339	2.0	9.5	11	16
Diffu VF4 07260/19-8	1.3	10.3	0.00	0.9	511	0.06	356	2.0	10.5	13	28
Diffu VF4 07260/9-9	1.6	13.2	0.00	0.7	668	0.08	430	2.9	12.7	13	35
Diffu VF4 07260/30-9	1.6	13.4	0.00	0.4	727	0.07	450	3.2	13.3	14	40
Diffu VF4 07260/28-10	1.8	12.7	0.00	0.7	815	0.08	470	3.1	13.6	16	49
Diffu VF4 07260/25-11	0.9	13.1	0.00	1.2	857	0.07	418	2.9	15.0	23	44
Diffu VF4 07260/16-12	1.4	11.8	0.00	1.2	959	0.11	430	2.7	13.3	24	42
Diffu VF4 07260/13-01	1.1	13.0	0.00	3.4	1083	0.13	443	3.1	13.6	27	60
Diffu VF4 07260/03-09	< 0.25	8.3	< 0.25	7.3	1333	< 0.2	351	4.5	13.7	25	47
Diffu VF4 07670/20-5	1.0	7.6	0.54	0.9	70	0.00	103	0.6	2.4	2	5
Diffu VF4 07670/27-5	1.5	8.6	0.41	1.0	136	0.02	153	0.7	3.8	2	7
Diffu VF4 07670/10-6	1.5	8.9	0.20	1.1	221	0.04	225	1.2	5.3	5	9
Diffu VF4 07670/24-6	1.4	8.2	0.26	1.0	288	0.04	286	1.6	7.4	8	12
Diffu VF4 07670/8-7	1.3	8.2	0.12	1.1	342	0.05	315	1.7	8.4	12	15
Diffu VF4 07670/29-7	1.5	10.2	0.00	0.8	426	0.07	355	2.1	10.4	16	18
Diffu VF4 07670/19-8	1.0	8.1	0.00	0.8	474	0.07	374	2.3	11.6	20	23
Diffu VF4 07670/9-9	0.9	10.7	0.00	0.6	620	0.07	425	2.9	13.1	17	27
Diffu VF4 07670/30-9	0.9	10.3	0.00	0.4	711	0.07	445	2.9	13.2	18	33
Diffu VF4 07670/28-10	1.1	10.6	0.00	0.4	800	0.08	442	3.0	13.4	21	55
Diffu VF4 07670/25-11	0.0	8.9	0.00	0.9	844	0.08	406	2.7	12.5	30	30
Diffu VF4 07670/16-12	1.1	8.6	0.00	0.7	934	0.08	406	2.6	13.1	33	49
Diffu VF4 07670/13-01	0.9	9.7	0.00	0.7	1096	0.09	436	3.0	14.1	39	63
Diffu VF4 07670/03-09	< 0.25	8.2	< 0.25	< 0.25	1465	< 0.2	378	5.3	15.5	38	45

Tableau B.2: Dosages des manipulations de diffusion ($mg.l^{-1}$)

Dosages des manipulations de macération

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Blanc MIDI Granu 14-5	0.0	0.8	0.54	0.7	1	0.00	0	0.0	0.2	0.1	6
Blanc MIDI Granu 16-5	0.0	0.7	0.48	1.0	1	0.00	0	0.0	0.2	0.1	6
Blanc MIDI Granu 18-5	0.2	0.8	0.21	1.4	1	0.00	0	0.0	0.2	0.1	6
Blanc MIDI Granu 20-5	0.0	0.7	0.09	1.5	1	-	-	-	-	-	-
Blanc MIDI Granu 22-5	0.0	0.8	0.02	1.9	1	0.00	0	0.0	0.3	0.1	6
Blanc MIDI Granu 25-5	0.0	0.7	0.00	2.0	1	0.00	0	0.0	0.3	0.1	6
Blanc MIDI Granu 29-5	0.0	0.7	0.00	1.4	1	0.00	0	0.0	0.2	0.1	6
Blanc MIDI Granu 2-6	0.0	0.8	0.00	1.6	1	0.00	0	0.0	0.3	0.1	6
Blanc MIDI Granu 3-6	0.0	0.9	0.00	1.6	1	0.00	0	0.0	0.1	0.1	6
Blanc MIDI Granu 4-6	-	-	-	-	-	0.00	0	0.0	0.1	0.0	3
Granu VF4 06070-A/14-5	1.9	10.9	0.64	0.7	110	0.00	156	0.8	6.2	2.7	52

A suivre. . .

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Granu VF4 06070-A/16-5	2.0	11.2	0.70	0.4	160	0.00	186	0.8	5.3	1.5	10
Granu VF4 06070-A/18-5	2.0	11.7	0.56	0.3	209	0.00	204	0.8	5.9	2.3	8
Granu VF4 06070-A/20-5	1.9	12.2	0.25	0.4	244	0.00	226	0.9	6.4	2.8	16
Granu VF4 06070-A/22-5	1.8	12.6	0.14	0.7	289	0.00	239	1.0	7.1	3.2	13
Granu VF4 06070-A/25-5	1.8	13.5	0.00	0.4	348	0.00	233	0.9	6.9	3.4	13
Granu VF4 06070-A/29-5	1.1	11.0	0.00	0.2	356	0.00	259	1.2	8.0	4.4	13
Granu VF4 06070-A/3-6	0.9	10.3	0.00	0.0	397	0.00	297	0.9	9.5	5.3	16
Granu VF4 06070-B/14-5	2.2	12.4	0.63	1.0	145	0.00	181	0.7	5.5	1.9	25
Granu VF4 06070-B/16-5	2.2	12.6	0.58	0.4	191	0.00	210	0.9	6.5	2.1	10
Granu VF4 06070-B/18-5	2.1	12.4	0.00	0.2	231	0.00	218	0.9	6.8	2.6	9
Granu VF4 06070-B/20-5	1.9	12.3	0.00	0.3	250	0.00	237	1.0	7.2	3.1	13
Granu VF4 06070-B/22-5	2.1	12.9	0.00	0.6	305	0.00	234	1.3	7.9	3.5	13
Granu VF4 06070-B/25-5	1.8	13.4	0.00	0.6	342	0.00	266	1.3	8.9	4.0	10
Granu VF4 06070-B/29-5	1.4	11.3	0.00	0.2	366	0.00	267	1.3	9.2	4.6	14
Granu VF4 06070-B/3-6	1.2	9.9	0.00	0.0	371	0.00	287	0.8	9.9	5.3	16
Granu VF4 06070-C/14-5	2.5	12.7	0.60	0.9	156	0.00	192	1.0	6.5	1.7	7
Granu VF4 06070-C/16-5	2.4	13.0	0.36	0.2	207	0.00	205	0.9	7.2	2.4	8
Granu VF4 06070-C/18-5	2.3	13.2	0.00	0.3	244	0.00	235	1.2	8.7	2.7	11
Granu VF4 06070-C/20-5	2.2	13.7	0.00	0.4	289	0.00	251	1.2	11.4	3.4	17
Granu VF4 06070-C/22-5	2.1	14.0	0.00	0.7	316	0.00	253	1.3	9.6	3.6	13
Granu VF4 06070-C/25-5	1.8	13.7	0.00	0.4	366	0.00	270	1.5	10.7	4.4	15
Granu VF4 06070-C/29-5	1.3	11.1	0.00	0.0	386	0.00	291	1.7	11.0	5.1	15
Granu VF4 06070-C/3-6	1.3	11.6	0.00	0.0	428	0.00	305	1.0	11.5	5.6	14
Granu VF4 06070-D/14-5	2.7	12.5	0.59	0.9	182	0.00	189	1.1	7.1	1.9	10
Granu VF4 06070-D/16-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Granu VF4 06070-D/18-5	2.2	12.8	0.00	0.4	254	0.00	224	1.2	10.4	3.0	14
Granu VF4 06070-D/20-5	2.3	23.2	0.00	0.2	328	0.00	261	1.1	11.0	4.3	47
Granu VF4 06070-D/22-5	1.9	13.3	0.00	0.3	343	0.00	258	1.3	10.3	4.2	17
Granu VF4 06070-D/25-5	1.8	14.8	0.00	0.8	420	0.00	284	1.4	12.4	5.4	35
Granu VF4 06070-D/29-5	1.4	12.0	0.00	0.2	427	0.00	300	1.5	13.0	5.7	16
Granu VF4 06070-D/3-6	1.1	12.2	0.00	0.0	495	0.00	304	2.4	13.5	6.9	24
Granu VF4 06070-E/14-5	2.9	12.8	0.74	1.0	177	0.00	181	1.3	8.9	1.7	7
Granu VF4 06070-E/16-5	2.7	13.7	0.68	0.4	226	0.00	214	1.1	9.6	2.9	11
Granu VF4 06070-E/18-5	2.3	13.9	0.00	0.3	269	0.00	234	1.2	10.8	3.7	15
Granu VF4 06070-E/20-5	2.0	14.9	0.00	0.3	315	0.00	258	1.3	11.9	4.2	12
Granu VF4 06070-E/22-5	1.9	15.9	0.00	0.4	372	0.00	281	1.4	12.8	5.5	15
Granu VF4 06070-E/25-5	1.7	16.2	0.00	0.4	460	0.00	317	1.0	16.0	9.5	81
Granu VF4 06070-E/29-5	1.1	13.2	0.00		520	0.00	348	1.7	17.5	9.7	65
Granu VF4 06070-E/3-6	1.1	13.9	0.00	0.0	578	0.00	349	1.8	17.1	9.6	41
Granu VF4 06465-A/14-5	1.4	10.2	0.67	0.7	249	0.03	248	1.2	10.0	2.9	11
Granu VF4 06465-A/16-5	1.4	10.8	0.58	0.5	335	0.04	323	1.1	12.0	5.0	14
Granu VF4 06465-A/18-5	1.4	10.4	0.16	0.0	400	0.04	295	1.4	10.8	5.1	14
Granu VF4 06465-A/20-5	1.2	10.9	0.00	0.2	426	0.04	312	1.5	11.1	5.8	17
Granu VF4 06465-A/22-5	1.4	10.4	0.00	0.0	486	0.04	332	1.6	12.2	6.8	23
Granu VF4 06465-A/25-5	1.3	10.2	0.00	0.0	516	0.05	339	1.7	13.6	7.2	21
Granu VF4 06465-A/29-5	1.1	10.1	0.00	0.0	548	0.06	354	1.9	13.8	8.2	22
Granu VF4 06465-A/3-6	1.1	10.5	0.00	0.0	606	0.05	369	1.7	14.3	8.9	22
Granu VF4 06465-B/14-5	1.4	10.0	0.65	0.6	279	0.03	254	1.4	10.5	3.8	10
Granu VF4 06465-B/16-5	1.3	10.4	0.63	0.3	379	0.04	303	1.5	13.1	5.7	19
Granu VF4 06465-B/18-5	1.3	10.8	0.17	0.0	449	0.05	331	1.8	13.8	6.4	18
Granu VF4 06465-B/20-5	1.2	10.8	0.00	0.0	484	0.08	347	1.9	17.5	7.8	24
Granu VF4 06465-B/22-5	1.4	10.9	0.00	0.0	545	0.07	360	2.0	16.2	8.1	24
Granu VF4 06465-B/25-5	1.2	10.0	0.00	0.0	575	0.06	356	2.0	16.3	8.7	24
Granu VF4 06465-B/29-5	1.0	10.0	0.00	0.0	599	0.05	382	2.2	17.5	9.8	26
Granu VF4 06465-B/3-6	1.1	10.2	0.00	0.0	669	0.04	390	1.8	16.2	11.0	27
Granu VF4 06465-C/14-5	1.5	9.0	0.56	0.6	333	0.05	301	1.6	13.5	4.5	14
Granu VF4 06465-C/16-5	1.4	9.6	0.49	0.2	400	0.04	302	1.8	14.5	5.7	20
Granu VF4 06465-C/18-5	1.4	10.6	0.15	0.0	475	0.05	319	1.7	14.8	5.9	19
Granu VF4 06465-C/20-5	1.4	11.0	0.00	0.0	525	0.05	345	2.2	17.5	7.1	24
Granu VF4 06465-C/22-5	1.3	10.6	0.00	0.0	587	0.06	345	2.1	17.8	8.2	28
Granu VF4 06465-C/25-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Granu VF4 06465-C/29-5	1.2	10.7	0.00	0.0	674	0.07	391	2.4	19.2	10.2	27
Granu VF4 06465-C/3-6	1.3	11.3	0.00	0.0	742	0.04	386	1.8	17.9	11.2	26
Granu VF4 06465-D/14-5	1.7	9.3	0.59	0.5	357	0.04	277	1.9	13.6	4.2	13
Granu VF4 06465-D/16-5	1.5	9.7	0.48	0.2	410	0.04	305	1.8	15.4	5.4	20
Granu VF4 06465-D/18-5	1.4	10.3	0.18	0.0	479	0.05	331	2.1	16.4	6.2	19
Granu VF4 06465-D/20-5	1.3	11.1	0.00	0.1	528	0.06	344	2.3	17.8	7.1	19
Granu VF4 06465-D/22-5	1.4	9.6	0.00	0.0	537	0.06	351	1.9	16.7	7.6	25
Granu VF4 06465-D/25-5	1.4	10.3	0.00	0.0	629	0.06	376	2.3	19.6	9.1	24
Granu VF4 06465-D/29-5	1.3	12.9	0.00	0.0	756	0.07	398	2.4	22.0	10.7	27
Granu VF4 06465-D/3-6	1.1	10.6	0.00	0.0	743	0.06	412	2.3	20.6	13.0	38
Granu VF4 06465-E/14-5	1.9	8.5	0.64	0.6	293	0.03	243	1.5	13.6	3.4	14
Granu VF4 06465-E/16-5	1.6	10.4	0.54	0.2	373	0.04	248	1.6	13.9	4.7	19
Granu VF4 06465-E/18-5	1.4	11.6	0.15	0.0	482	0.06	318	1.9	18.2	7.4	23

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Granu VF4 06465-E/20-5	1.3	12.0	0.00	0.2	573	0.06	361	1.7	21.2	10.5	33
Granu VF4 06465-E/22-5	1.4	11.8	0.00	0.0	615	0.08	386	2.2	21.0	9.8	25
Granu VF4 06465-E/25-5	1.3	12.3	0.00	0.0	676	0.08	393	2.3	21.9	11.6	34
Granu VF4 06465-E/29-5	1.1	11.7	0.00	0.0	710	0.08	421	2.6	23.8	12.9	33
Granu VF4 06465-E/3-6	0.8	11.3	0.00	0.0	780	0.05	412	2.2	22.4	14.8	35
Granu VF4 06875-A/14-5	2.0	11.3	0.75	0.6	101	0.00	139	0.8	4.1	0.7	5
Granu VF4 06875-A/16-5	2.1	11.1	0.75	0.2	160	0.00	164	0.6	4.8	1.7	7
Granu VF4 06875-A/18-5	1.8	10.6	0.43	0.6	184	0.00	191	1.0	5.6	2.3	10
Granu VF4 06875-A/20-5	1.6	10.8	0.23	0.2	214	0.03	198	1.2	6.1	2.7	10
Granu VF4 06875-A/22-5	1.6	11.4	0.00	0.1	264	0.03	219	1.2	6.6	2.9	13
Granu VF4 06875-A/25-5	1.3	11.3	0.00	0.0	297	0.03	235	1.2	7.7	3.6	12
Granu VF4 06875-A/29-5	1.3	11.0	0.00	0.0	355	0.03	257	1.4	8.1	4.0	12
Granu VF4 06875-A/3-6	1.0	9.1	0.00	0.0	389	0.03	327	1.0	10.0	6.0	20
Granu VF4 06875-B/14-5	2.3	11.3	0.68	0.6	128	0.00	149	0.8	4.7	1.2	5
Granu VF4 06875-B/16-5	2.2	11.3	0.49	0.2	180	0.00	184	1.1	5.8	1.9	7
Granu VF4 06875-B/18-5	1.9	11.0	0.00	0.5	194	0.00	195	1.0	6.3	2.4	8
Granu VF4 06875-B/20-5	1.8	11.1	0.00	0.1	253	0.02	207	1.1	6.8	2.7	10
Granu VF4 06875-B/22-5	1.6	11.1	0.00	0.0	275	0.03	229	1.1	7.5	2.9	11
Granu VF4 06875-B/25-5	1.0	7.7	0.00	0.0	216	0.03	220	1.1	6.6	3.2	11
Granu VF4 06875-B/29-5	1.4	10.6	0.00	0.0	328	0.03	252	1.3	8.2	3.8	12
Granu VF4 06875-B/3-6	1.2	11.2	0.00	0.0	399	0.03	305	1.0	9.9	5.2	17
Granu VF4 06875-C/14-5	2.6	11.4	0.53	0.6	164	0.00	164	1.1	5.7	1.1	7
Granu VF4 06875-C/16-5	2.4	11.0	0.34	0.2	203	0.02	195	1.3	6.8	2.2	9
Granu VF4 06875-C/18-5	2.3	11.2	0.00	0.0	235	0.02	198	1.2	7.5	2.5	13
Granu VF4 06875-C/20-5	1.8	10.9	0.00	0.0	263	0.03	217	1.2	8.0	2.8	17
Granu VF4 06875-C/22-5	1.8	10.5	0.00	0.0	278	0.03	226	1.4	8.3	3.0	12
Granu VF4 06875-C/25-5	1.8	11.3	0.00	0.0	322	0.03	246	1.3	9.4	3.8	14
Granu VF4 06875-C/29-5	1.4	11.5	0.00	0.0	351	0.03	206	1.2	7.1	3.3	10
Granu VF4 06875-C/3-6	1.3	11.1	0.00	0.0	384	0.03	298	1.2	10.7	5.8	25
Granu VF4 06875-D/14-5	2.8	10.0	0.50	0.7	163	0.00	114	0.9	4.0	0.9	4
Granu VF4 06875-D/16-5	2.7	10.9	0.38	0.3	209	0.02	176	1.2	6.7	2.0	10
Granu VF4 06875-D/18-5	1.9	10.3	0.16	0.1	234	0.02	199	1.2	7.9	2.6	11
Granu VF4 06875-D/20-5	2.0	11.5	0.00	0.1	271	0.02	217	1.3	8.0	2.8	10
Granu VF4 06875-D/22-5	1.9	11.8	0.00	0.0	294	0.03	232	1.3	9.2	3.0	12
Granu VF4 06875-D/25-5	1.5	10.5	0.00	0.0	295	0.03	243	1.4	10.1	3.7	14
Granu VF4 06875-D/29-5	1.5	11.6	0.00	0.0	342	0.04	258	1.6	10.1	4.4	14
Granu VF4 06875-D/3-6	1.2	11.8	0.00	0.0	410	0.03	311	1.1	12.5	6.5	42
Granu VF4 06875-E/14-5	3.2	10.3	0.53	0.7	156	0.03	151	1.3	7.1	1.2	7
Granu VF4 06875-E/16-5	2.6	11.9	0.40	0.5	205	0.02	184	1.3	9.0	2.4	9
Granu VF4 06875-E/18-5	2.2	16.7	0.22	1.4	240	0.02	207	1.4	9.2	3.0	11
Granu VF4 06875-E/20-5	1.6	12.2	0.00	0.0	405	0.04	277	1.8	14.1	4.6	24
Granu VF4 06875-E/22-5	1.5	12.7	0.00	0.0	401	0.03	274	1.7	12.6	5.4	17
Granu VF4 06875-E/25-5	1.3	12.2	0.00	0.0	477	0.04	313	1.9	14.8	7.1	20
Granu VF4 06875-E/29-5	1.0	11.9	0.00	0.0	496	0.06	337	2.1	17.0	8.6	20
Granu VF4 06875-E/3-6	0.9	13.2	0.00	0.0	605	0.03	396	1.8	20.6	11.7	38
Granu VF4 07260-A/16-5	2.7	12.1	0.76	0.6	133	0.01	151	0.0	4.4	1.4	8
Granu VF4 07260-A/18-5	2.1	10.6	0.66	0.2	164	0.02	176	0.7	5.7	1.8	8
Granu VF4 07260-A/20-5	2.0	11.0	0.47	0.2	208	0.02	187	0.7	6.0	2.2	10
Granu VF4 07260-A/22-5	1.9	10.7	0.14	0.1	239	0.02	209	0.8	6.7	2.5	7
Granu VF4 07260-A/25-5	1.4	10.4	0.00	0.0	264	0.03	215	0.8	6.5	3.0	10
Granu VF4 07260-A/29-5	1.5	10.4	0.00	0.0	296	0.03	239	1.3	8.0	3.8	12
Granu VF4 07260-A/2-6	1.3	10.9	0.00	0.0	357	0.04	256	1.4	8.2	4.3	12
Granu VF4 07260-A/4-6	1.2	10.2	0.00	0.0	388	0.03	286	1.5	8.9	5.6	31
Granu VF4 07260-B/16-5	2.5	11.2	0.68	0.5	149	0.02	156	0.8	6.1	1.5	7
Granu VF4 07260-B/18-5	2.1	11.3	0.50	0.2	202	0.02	169	0.9	5.6	2.0	10
Granu VF4 07260-B/20-5	2.1	10.6	0.10	0.0	217	0.02	196	1.0	6.6	2.2	8
Granu VF4 07260-B/22-5	1.9	10.9	0.00	0.1	255	0.03	212	1.1	7.1	2.7	10
Granu VF4 07260-B/25-5	1.6	9.7	0.00	0.2	262	0.03	215	1.1	6.9	2.6	9
Granu VF4 07260-B/29-5	1.5	10.6	0.00	0.0	325	0.03	234	1.2	7.9	3.5	11
Granu VF4 07260-B/2-6	1.4	10.7	0.00	0.0	358	0.05	260	1.5	9.4	4.3	12
Granu VF4 07260-B/4-6	1.3	9.9	0.00	0.0	380	0.04	299	1.1	9.5	5.9	20
Granu VF4 07260-C/16-5	2.4	10.9	0.58	0.6	171	0.02	153	0.9	5.5	1.4	6
Granu VF4 07260-C/18-5	2.3	11.0	0.47	0.2	201	0.02	138	0.7	4.9	1.7	6
Granu VF4 07260-C/20-5	2.2	11.3	0.23	0.1	227	0.03	189	1.0	6.6	2.3	7
Granu VF4 07260-C/22-5	2.0	10.7	0.00	0.2	252	0.02	205	0.7	7.5	2.9	10
Granu VF4 07260-C/25-5	1.8	11.1	0.00	0.3	284	0.04	222	1.1	8.1	3.0	11
Granu VF4 07260-C/29-5	1.7	11.1	0.00	0.2	314	0.03	160	0.9	5.7	2.4	10
Granu VF4 07260-C/2-6	1.7	11.4	0.00	0.2	364	0.04	249	1.5	10.1	3.9	12
Granu VF4 07260-C/4-6	1.4	11.0	0.00	0.4	367	0.03	291	1.0	10.2	5.8	40
Granu VF4 07260-D/16-5	2.6	11.5	0.45	0.6	185	0.01	97	0.9	4.1	1.0	5
Granu VF4 07260-D/18-5	2.4	11.3	0.38	0.7	212	0.03	185	0.7	7.3	1.9	7
Granu VF4 07260-D/20-5	2.4	11.2	0.17	0.0	264	0.03	202	0.7	8.1	2.6	21
Granu VF4 07260-D/22-5	2.2	11.3	0.00	0.0	273	0.03	209	0.8	7.8	2.5	11
Granu VF4 07260-D/25-5	1.7	10.6	0.00	0.2	292	0.03	226	1.0	9.0	3.4	9

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Granu VF4 07260-D/29-5	1.8	12.7	0.00	0.2	363	0.04	246	1.2	9.8	4.4	11
Granu VF4 07260-D/2-6	1.5	11.8	0.00	0.0	423	0.03	256	1.2	16.6	5.4	29
Granu VF4 07260-D/4-6	1.3	11.0	0.00	0.0	415	0.04	315	1.1	12.4	6.6	22
Granu VF4 07260-E/16-5	2.6	10.3	0.44	0.6	171	0.02	163	1.0	8.1	2.1	10
Granu VF4 07260-E/18-5	2.3	11.7	0.36	0.2	266	0.02	180	0.9	8.7	3.2	16
Granu VF4 07260-E/20-5	1.8	12.6	0.00	0.0	378	0.04	226	0.7	14.4	10.1	84
Granu VF4 07260-E/22-5	1.8	12.5	0.00	0.2	321	0.04	234	1.8	10.7	4.2	18
Granu VF4 07260-E/25-5	1.7	12.1	0.00	0.2	372	0.05	236	1.2	10.7	4.8	15
Granu VF4 07260-E/29-5	1.4	12.7	0.00	0.0	435	0.05	261	1.3	12.1	5.9	15
Granu VF4 07260-E/2-6	1.1	11.5	0.00	0.2	507	0.06	292	1.4	14.6	7.8	23
Granu VF4 07260-E/4-6	1.1	11.9	0.00	0.0	524	0.05	362	1.4	16.7	9.5	29
Granu VF4 07670-A/16-5	1.7	7.1	0.71	0.5	101	0.02	139	0.0	4.3	1.2	5
Granu VF4 07670-A/18-5	1.8	7.5	0.84	0.3	144	0.03	186	0.5	5.5	2.4	10
Granu VF4 07670-A/20-5	1.8	8.0	0.79	0.2	179	0.02	195	0.7	5.4	2.0	8
Granu VF4 07670-A/22-5	1.5	8.0	0.56	0.3	236	0.02	220	0.7	6.6	3.0	13
Granu VF4 07670-A/25-5	1.4	8.6	0.29	0.0	278	0.03	239	1.2	6.7	3.3	11
Granu VF4 07670-A/29-5	1.3	8.4	0.00	0.0	327	0.03	255	1.3	7.7	4.2	12
Granu VF4 07670-A/2-6	1.1	8.3	0.00	0.2	358	0.04	288	1.5	8.4	5.0	13
Granu VF4 07670-A/4-6	1.2	8.0	0.00	0.0	392	0.04	305	2.4	9.8	8.3	24
Granu VF4 07670-B/16-5	2.1	8.2	0.69	0.4	145	-	-	-	-	-	-
Granu VF4 07670-B/18-5	2.0	8.3	0.64	0.0	178	0.02	178	0.9	5.8	1.7	8
Granu VF4 07670-B/20-5	1.8	8.1	0.46	0.0	211	0.02	186	0.7	5.4	2.2	10
Granu VF4 07670-B/22-5	1.6	8.2	0.19	0.0	244	0.03	211	0.8	6.6	2.7	11
Granu VF4 07670-B/25-5	1.5	8.9	0.00	0.0	291	0.03	228	1.2	7.1	3.1	12
Granu VF4 07670-B/29-5	1.3	7.9	0.00	0.2	311	0.04	250	1.4	8.2	4.0	10
Granu VF4 07670-B/2-6	1.4	8.4	0.00	0.0	341	0.04	283	1.5	8.9	4.5	14
Granu VF4 07670-B/4-6	1.3	8.3	0.00	0.0	372	0.03	305	1.2	10.2	7.2	23
Granu VF4 07670-C/16-5	2.2	7.9	0.65	0.5	150	0.02	159	0.9	5.9	1.6	6
Granu VF4 07670-C/18-5	2.1	8.5	0.52	0.2	195	0.02	186	1.0	7.0	2.4	12
Granu VF4 07670-C/20-5	2.0	8.3	0.22	0.0	222	0.02	201	1.2	7.0	2.2	9
Granu VF4 07670-C/22-5	1.8	8.4	0.00	0.3	258	0.03	221	1.2	9.4	3.1	11
Granu VF4 07670-C/25-5	1.6	8.4	0.00	0.0	289	0.03	235	1.1	7.8	3.2	12
Granu VF4 07670-C/29-5	1.5	8.5	0.00	0.0	329	0.04	266	1.5	9.4	4.1	13
Granu VF4 07670-C/2-6	1.4	8.7	0.00	0.0	365	0.05	290	1.7	11.0	4.8	13
Granu VF4 07670-C/4-6	1.3	9.0	0.00	0.0	380	0.04	307	1.2	11.7	7.8	23
Granu VF4 07670-D/16-5	2.4	7.8	0.52	0.6	150	0.02	164	1.0	6.8	1.7	8
Granu VF4 07670-D/18-5	2.2	8.2	0.43	0.2	178	0.02	183	1.1	7.8	2.4	10
Granu VF4 07670-D/20-5	2.1	9.1	0.18	0.3	250	0.03	201	1.1	8.7	4.2	28
Granu VF4 07670-D/22-5	1.9	9.0	0.00	0.0	261	0.03	226	1.2	8.4	3.1	14
Granu VF4 07670-D/25-5	1.7	8.8	0.00	0.0	289	0.04	239	1.3	9.6	3.7	11
Granu VF4 07670-D/29-5	1.5	9.0	0.00	0.0	303	0.04	261	1.4	10.1	5.2	11
Granu VF4 07670-D/2-6	1.3	8.5	0.00	0.0	350	0.05	282	1.6	11.6	6.1	16
Granu VF4 07670-D/4-6	1.2	9.3	0.00	0.0	365	0.04	311	1.3	13.5	8.9	25
Granu VF4 07670-E/16-5	2.1	6.4	0.46	0.6	118	0.02	166	1.0	9.1	2.7	11
Granu VF4 07670-E/18-5	1.9	8.2	0.45	0.3	177	0.02	162	1.2	9.0	3.8	13
Granu VF4 07670-E/20-5	1.8	9.3	0.00	0.0	265	0.03	204	1.3	10.3	5.0	15
Granu VF4 07670-E/22-5	1.5	9.6	0.00	0.0	317	0.05	239	1.6	12.6	6.5	18
Granu VF4 07670-E/25-5	1.3	10.3	0.00	0.0	382	0.06	280	1.8	14.8	9.2	17
Granu VF4 07670-E/29-5	1.2	10.6	0.00	0.0	420	0.07	296	2.0	15.2	9.5	15
Granu VF4 07670-E/2-6	1.0	10.4	0.00	0.0	490	0.07	327	2.1	17.4	13.6	19
Granu VF4 07670-E/4-6	0.9	9.8	0.00	0.0	510	0.06	392	1.7	22.2	18.4	53

Tableau B.3: Dosages des manipulations de macération ($mg.l^{-1}$)

Dosages des manipulations de remacération

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Blanc Remacere 28-7	0.0	0.5	0.00	1.7	1	-	-	-	-	-	-
Blanc Remacere 29-7	0.0	0.6	0.00	1.8	1	0.00	0	0.9	0	0	1
Blanc Remacere 30-7	0.0	0.6	0.00	1.7	1	0.00	0	0.1	0	0	4
Blanc Remacere 31-7	0.0	0.7	0.00	1.7	1	0.00	1	0.0	0	0	5
Blanc Remacere 3-8	0.0	1.0	0.00	1.7	1	0.00	0	0.3	0	0	1
Blanc Remacere 5-8	0.0	0.8	0.00	1.7	1	0.00	0	0.2	0	0	1
Blanc Remacere 7-8	0.0	0.7	0.00	1.7	1	0.00	1	0.0	0	0	5
Blanc Remacere 10-8	0.0	0.7	0.00	1.6	1	0.00	0	0.1	0	0	1
Blanc Remacere 12-8	0.0	0.6	0.00	1.7	1	0.00	0	0.0	0	0	2
Blanc Remacere 14-8	0.0	0.7	0.00	1.7	1	0.00	0	0.0	0	0	5
Remacere VF4 06070-A/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 06070-A/29-7	0.5	1.3	0.07	1.8	295	0.02	127	1.6	14	6	16
Remacere VF4 06070-A/30-7	0.7	1.5	0.08	1.8	311	0.04	133	1.7	15	6	15
Remacere VF4 06070-A/31-7	0.8	2.2	0.09	2.0	306	0.00	138	1.7	16	7	16
Remacere VF4 06070-A/3-8	0.6	1.3	0.11	1.8	334	0.05	145	1.8	17	9	18
Remacere VF4 06070-A/5-8	0.7	1.5	0.12	1.7	338	0.04	157	2.0	19	10	20
Remacere VF4 06070-A/7-8	0.7	1.8	0.13	1.7	354	0.04	153	2.0	20	10	20
Remacere VF4 06070-A/10-8	0.7	1.9	0.16	1.7	378	0.05	162	2.2	23	12	22

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Remacere VF4 06070-A/12-8	0.8	2.0	0.16	1.7	384	0.07	161	2.3	24	13	25
Remacere VF4 06070-A/14-8	0.7	1.8	0.20	2.0	402	0.07	166	2.3	24	14	27
Remacere VF4 06070-F/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 06070-F/29-7	1.2	3.3	0.08	1.3	279	0.07	126	2.1	32	8	25
Remacere VF4 06070-F/30-7	1.0	3.7	0.13	0.6	299	0.07	145	2.4	38	11	46
Remacere VF4 06070-F/31-7	1.0	4.0	0.00	0.4	340	0.09	159	2.6	40	12	31
Remacere VF4 06070-F/3-8	0.9	3.9	0.00	0.4	400	0.09	162	2.9	44	17	36
Remacere VF4 06070-F/5-8	0.8	5.8	0.00	3.3	419	0.07	170	3.0	51	19	54
Remacere VF4 06070-F/7-8	0.8	4.5	0.00	0.6	467	0.09	176	3.2	52	24	50
Remacere VF4 06070-F/10-8	0.8	4.7	0.00	0.5	566	0.10	188	3.8	62	31	61
Remacere VF4 06070-F/12-8	0.8	4.9	0.00	0.3	660	0.12	195	4.0	69	36	95
Remacere VF4 06070-F/14-8	0.6	6.2	0.00	0.2	864	0.13	211	4.8	77	47	98
Remacere VF4 06465-A/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 06465-A/29-7	0.5	1.2	0.00	2.0	126	0.02	78	0.7	8	3	11
Remacere VF4 06465-A/30-7	0.7	1.1	0.00	2.2	144	0.03	89	0.8	9	4	10
Remacere VF4 06465-A/31-7	0.7	0.9	0.00	2.0	152	0.03	96	0.9	10	4	10
Remacere VF4 06465-A/3-8	0.8	1.4	0.00	2.1	158	0.04	103	1.0	12	5	11
Remacere VF4 06465-A/5-8	0.9	2.0	0.00	2.1	172	0.04	103	1.6	13	6	13
Remacere VF4 06465-A/7-8	0.7	1.1	0.00	2.0	182	0.05	115	1.3	14	7	15
Remacere VF4 06465-A/10-8	0.7	1.2	0.00	1.9	195	0.05	112	1.3	15	8	17
Remacere VF4 06465-A/12-8	0.7	1.7	0.00	2.1	207	0.06	116	1.5	17	9	18
Remacere VF4 06465-A/14-8	0.6	1.2	0.00	2.0	221	0.06	121	1.5	17	9	19
Remacere VF4 06465-F/29-7	1.2	4.9	0.00	2.2	170	0.05	92	1.2	33	6	22
Remacere VF4 06465-F/30-7	1.0	5.5	0.29	0.4	197	0.06	102	1.3	37	8	21
Remacere VF4 06465-F/31-7	0.9	5.7	0.00	0.3	253	0.07	124	1.7	42	10	23
Remacere VF4 06465-F/3-8	1.0	6.4	0.00	1.2	296	0.08	137	2.0	48	13	39
Remacere VF4 06465-F/5-8	0.8	6.4	0.00	0.3	341	0.08	147	2.4	54	16	43
Remacere VF4 06465-F/7-8	1.4	7.5	0.00	0.7	376	0.08	156	2.4	61	19	60
Remacere VF4 06465-F/10-8	1.1	8.5	0.00	3.6	450	0.09	162	2.8	69	23	62
Remacere VF4 06465-F/12-8	0.8	9.7	0.00	0.6	531	0.10	166	3.3	75	28	68
Remacere VF4 06465-F/14-8	0.7	10.8	0.00	0.3	609	0.10	183	3.5	86	33	72
Remacere VF4 06875-A/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 06875-A/29-7	0.4	1.3	0.00	1.9	395	0.04	152	1.8	19	11	32
Remacere VF4 06875-A/30-7	0.6	1.4	0.00	1.9	411	0.04	164	2.1	22	12	30
Remacere VF4 06875-A/31-7	0.6	1.3	0.07	1.8	417	0.05	163	2.1	22	13	31
Remacere VF4 06875-A/3-8	0.6	1.3	0.14	1.7	448	0.05	164	2.4	23	14	32
Remacere VF4 06875-A/5-8	0.5	1.1	0.19	1.6	434	0.06	172	2.4	25	16	38
Remacere VF4 06875-A/7-8	0.6	1.6	0.22	1.5	466	0.06	177	2.7	26	18	41
Remacere VF4 06875-A/10-8	0.6	1.4	0.31	1.3	478	0.06	177	2.6	28	19	42
Remacere VF4 06875-A/12-8	0.5	1.3	0.35	1.1	488	0.07	182	3.0	31	20	45
Remacere VF4 06875-A/14-8	0.7	2.0	0.42	1.4	509	0.08	190	3.0	31	22	47
Remacere VF4 06875-F/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 06875-F/29-7	0.9	3.4	0.00	3.4	247	0.06	99	1.7	36	8	26
Remacere VF4 06875-F/30-7	0.9	4.1	0.00	0.5	341	0.08	133	2.4	43	13	40
Remacere VF4 06875-F/31-7	0.9	4.0	0.00	0.3	381	0.08	135	2.3	43	14	36
Remacere VF4 06875-F/3-8	0.8	3.7	0.00	0.3	424	0.10	157	2.9	51	19	54
Remacere VF4 06875-F/5-8	0.7	3.8	0.00	0.2	454	0.10	167	3.1	57	23	58
Remacere VF4 06875-F/7-8	0.6	4.6	0.00	0.3	482	0.10	164	3.2	58	25	62
Remacere VF4 06875-F/10-8	0.7	4.3	0.00	0.4	559	0.11	173	3.7	68	31	76
Remacere VF4 06875-F/12-8	0.6	4.4	0.00	0.5	607	0.11	177	4.0	73	35	90
Remacere VF4 06875-F/14-8	0.6	4.6	0.00	0.2	674	0.12	188	4.5	81	41	103
Remacere VF4 07260-A/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 07260-A/29-7	0.3	1.0	0.00	2.0	383	0.00	140	1.8	17	10	27
Remacere VF4 07260-A/30-7	0.5	1.4	0.00	1.9	402	0.05	155	1.9	20	11	27
Remacere VF4 07260-A/31-7	0.6	1.3	0.00	1.9	398	0.05	157	2.0	21	11	27
Remacere VF4 07260-A/3-8	0.5	1.0	0.00	1.6	382	0.06	163	2.1	22	13	32
Remacere VF4 07260-A/5-8	0.6	1.5	0.00	1.8	429	0.06	166	2.0	23	14	33
Remacere VF4 07260-A/7-8	0.8	6.8	0.00	0.4	466	0.06	167	2.4	24	15	37
Remacere VF4 07260-A/10-8	0.5	1.2	0.00	1.7	460	0.07	175	2.6	27	17	38
Remacere VF4 07260-A/12-8	0.6	1.2	0.17	1.5	478	0.08	173	2.7	28	17	40
Remacere VF4 07260-A/14-8	0.6	1.6	0.20	1.5	485	0.08	182	2.8	29	19	43
Remacere VF4 07260-F/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 07260-F/29-7	0.9	4.8	0.00	2.5	231	0.06	84	1.5	33	6	19
Remacere VF4 07260-F/30-7	0.8	6.0	0.00	0.3	321	0.08	128	2.0	46	11	29
Remacere VF4 07260-F/31-7	0.8	6.2	0.00	0.4	377	0.09	145	2.3	50	13	35
Remacere VF4 07260-F/3-8	0.8	6.6	0.00	0.6	428	0.09	152	2.5	53	16	43
Remacere VF4 07260-F/5-8	0.6	5.9	0.00	1.5	445	0.08	159	2.7	57	19	47
Remacere VF4 07260-F/7-8	0.7	1.6	0.00	2.1	454	0.10	166	2.9	59	21	52
Remacere VF4 07260-F/10-8	0.7	7.3	0.00	0.8	534	0.10	171	2.9	68	25	66
Remacere VF4 07260-F/12-8	0.7	7.1	0.00	0.5	547	0.10	176	3.1	73	28	72
Remacere VF4 07260-F/14-8	0.6	6.7	0.00	0.3	621	0.09	175	3.0	71	30	71
Remacere VF4 07670-A/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 07670-A/29-7	0.5	1.3	0.00	2.3	246	0.02	10	1.4	17	10	22
Remacere VF4 07670-A/30-7	0.4	1.1	0.00	2.0	247	0.02	97	1.6	19	11	23

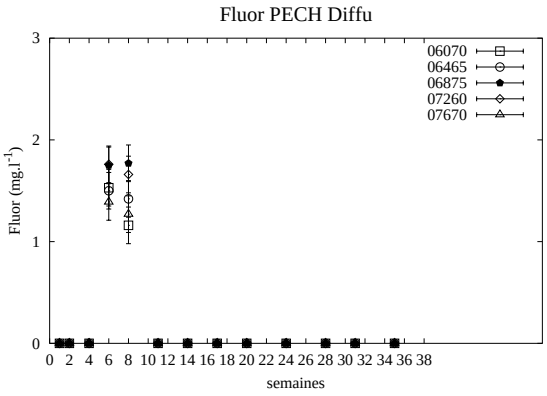
A suivre...

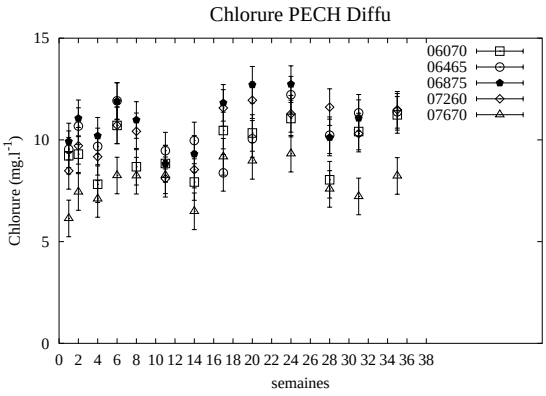
Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Remacere VF4 07670-A/31-7	0.6	1.6	0.00	2.1	259	0.04	98	1.7	20	12	25
Remacere VF4 07670-A/3-8	0.6	1.3	0.00	2.2	273	0.04	98	1.7	21	15	26
Remacere VF4 07670-A/5-8	0.6	1.1	0.00	2.2	269	0.05	102	1.8	22	17	29
Remacere VF4 07670-A/7-8	0.6	1.1	0.00	2.0	289	0.05	106	3.0	24	19	31
Remacere VF4 07670-A/10-8	0.5	1.4	0.16	1.9	308	0.05	111	2.3	27	21	34
Remacere VF4 07670-A/12-8	0.6	13.9	0.18	33.0	317	0.05	107	2.2	27	22	35
Remacere VF4 07670-A/14-8	0.5	1.7	0.20	1.9	337	0.06	110	2.3	28	24	37
Remacere VF4 07670-F/28-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Remacere VF4 07670-F/29-7	0.8	3.2	0.00	1.9	213	0.07	90	2.6	42	15	27
Remacere VF4 07670-F/30-7	0.7	3.1	0.00	1.0	263	0.07	92	2.5	43	18	32
Remacere VF4 07670-F/31-7	0.8	3.3	0.00	0.4	283	0.08	101	2.8	48	22	37
Remacere VF4 07670-F/3-8	0.7	3.4	0.00	0.7	328	0.07	107	3.0	52	31	49
Remacere VF4 07670-F/5-8	0.7	3.2	0.00	0.3	357	0.07	106	2.9	54	35	57
Remacere VF4 07670-F/7-8	0.6	3.6	0.00	0.6	382	0.08	109	3.3	57	39	56
Remacere VF4 07670-F/10-8	0.7	4.1	0.00	0.8	478	0.11	116	3.4	66	50	66
Remacere VF4 07670-F/12-8	0.5	4.6	0.00	0.6	525	0.09	113	3.3	67	54	96
Remacere VF4 07670-F/14-8	0.5	4.1	0.00	0.3	653	0.10	124	3.7	74	65	92

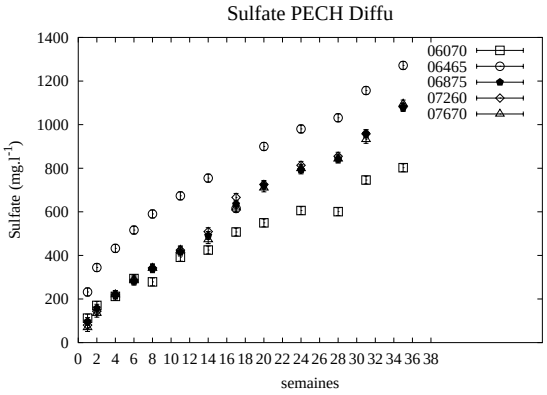
Tableau B.4: Dosages des manipulations de remacération ($mg.l^{-1}$)

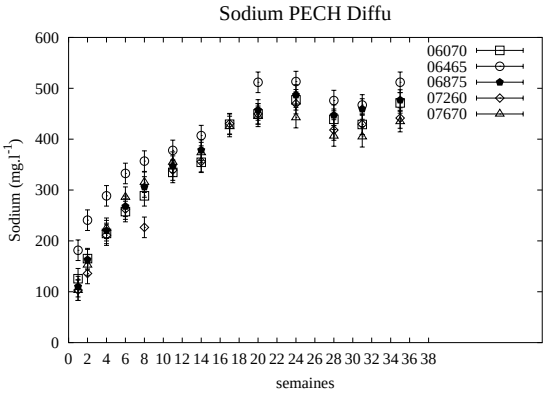
B.1.2 Graphiques des suivis temporels des expériences

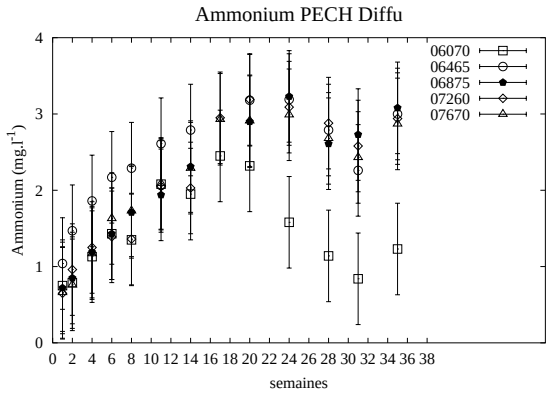
Expériences de diffusion simple

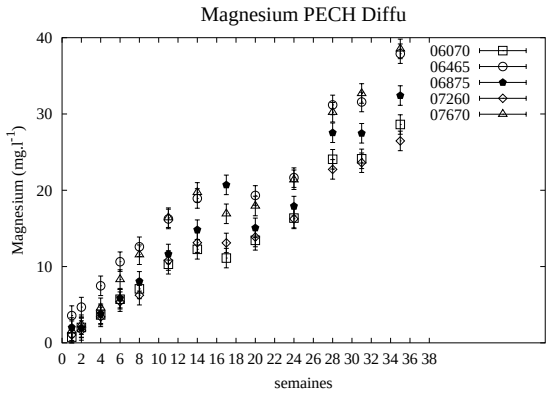


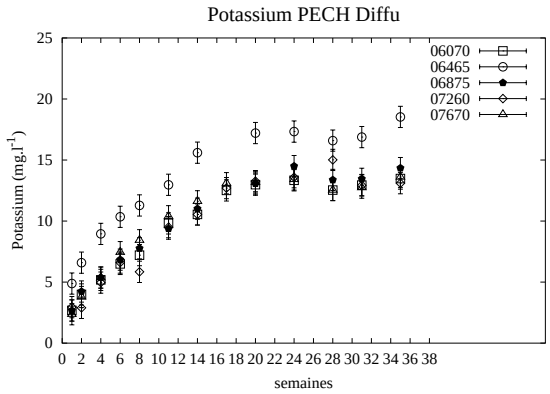


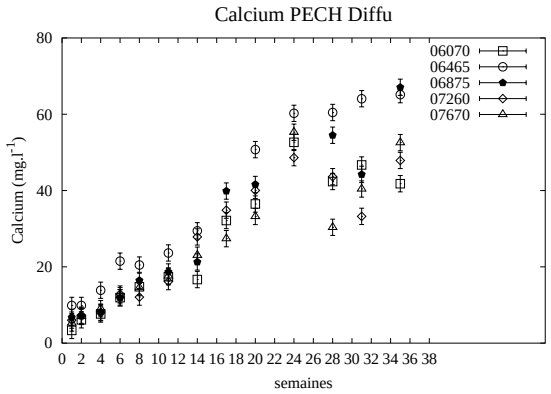




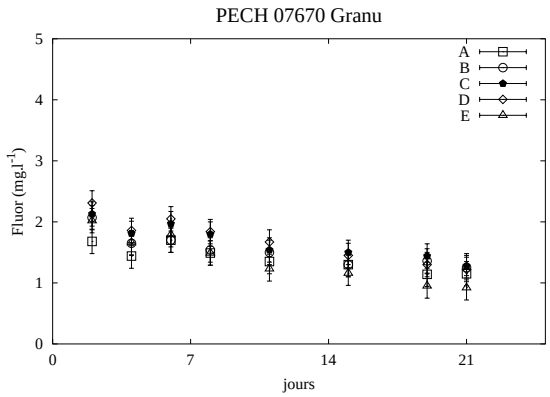


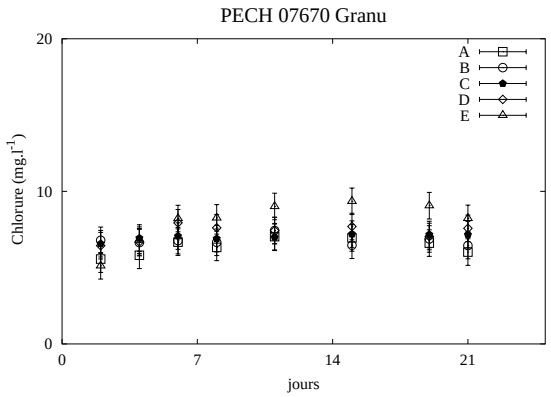


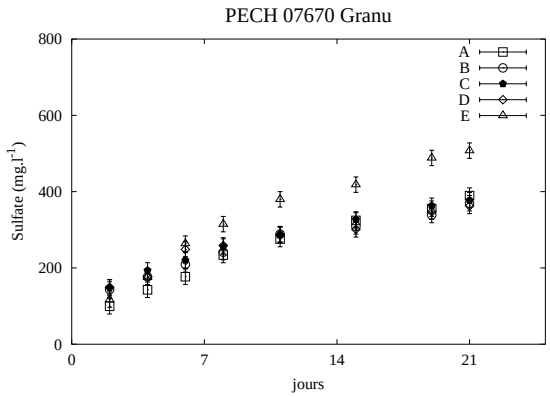


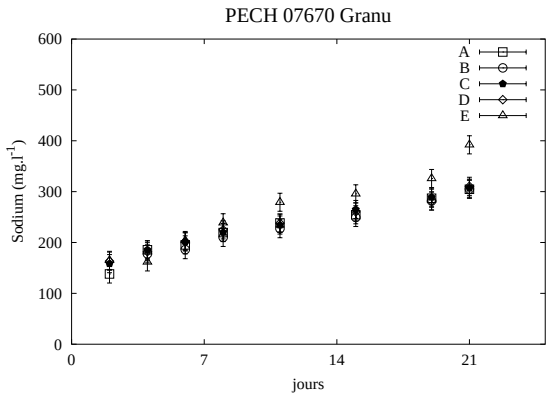


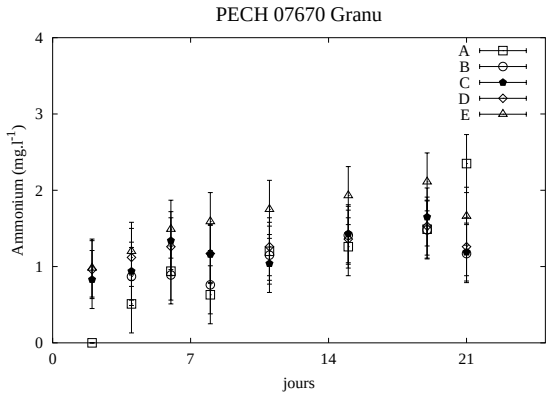
Expériences de macération : exemple de l'échantillon VF4 07670

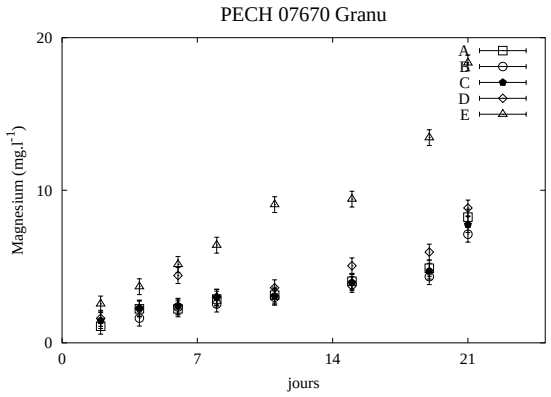


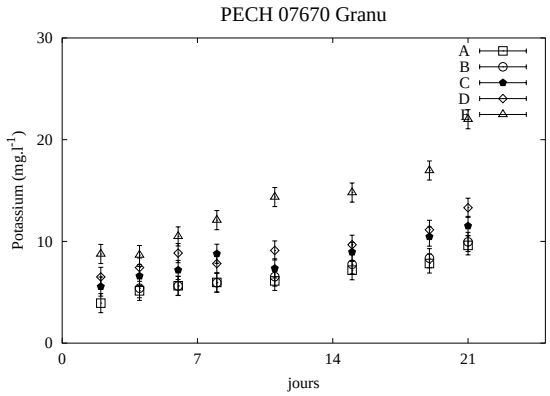


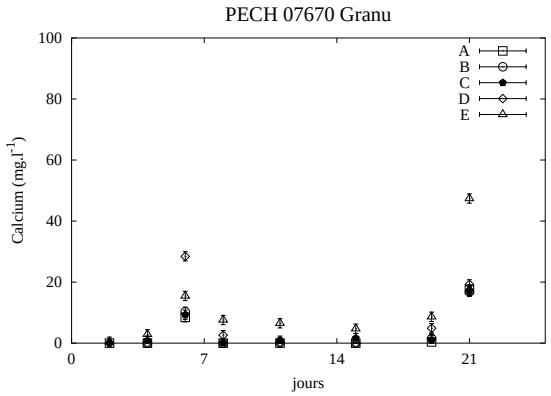




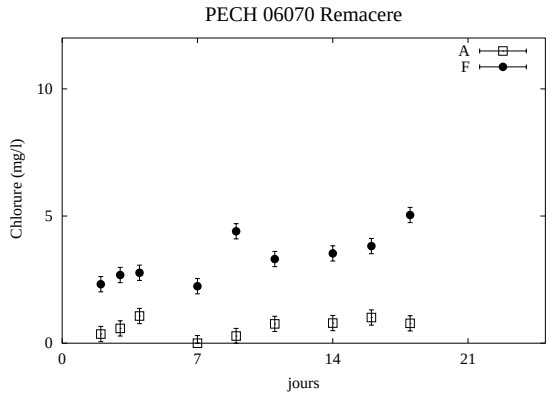


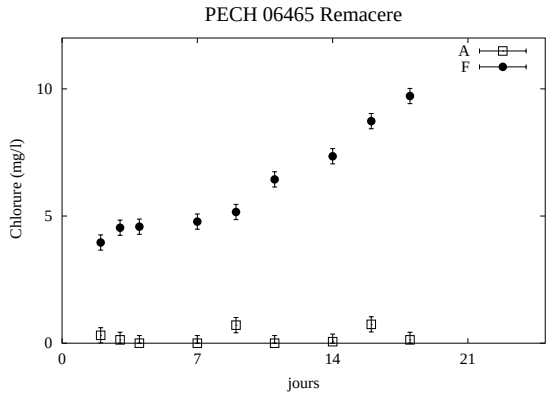


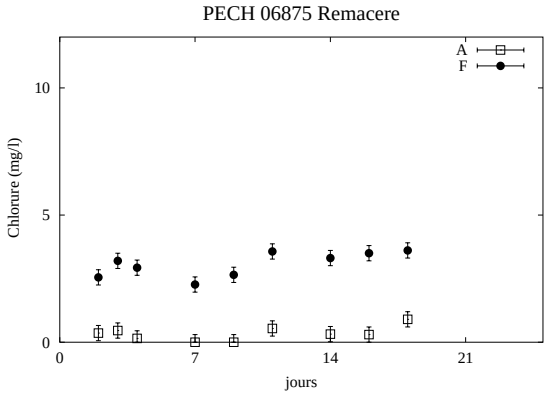


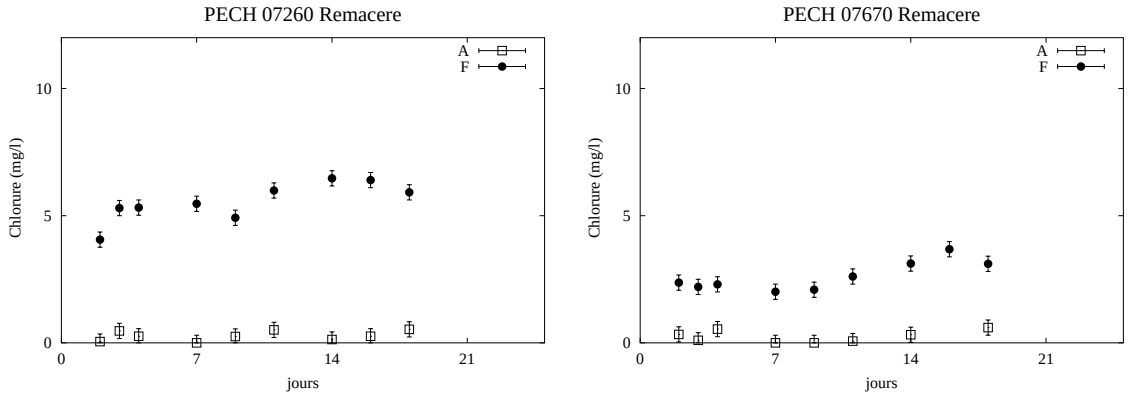


Expériences de remacération









Analyse en composantes principales : fractions A

Les graphiques et tableaux ci-dessous représentent les résultats des ACP sur les données mesurées sur les fractions A.

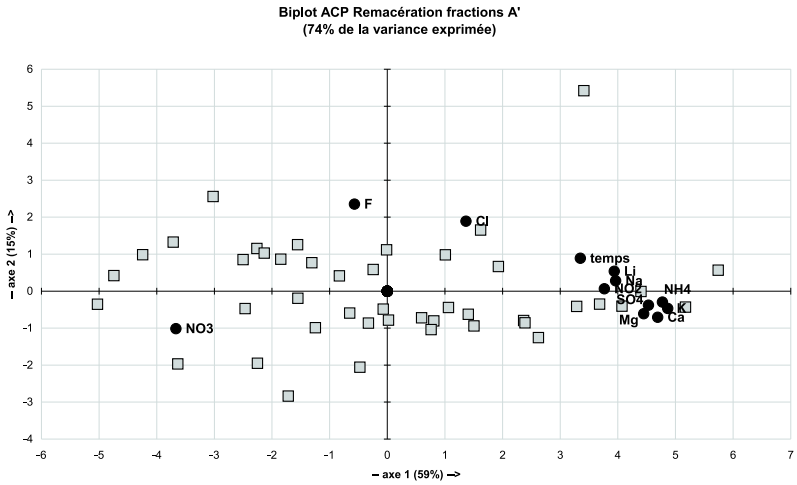


Figure B.1: Espace des variables et des unités statistiques pour les fractions A

	temps	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
temps	1,00											
F	0,31	1,00										
Cl	0,19	0,45	1,00									
NO2	0,57	0,02	0,04	1,00								
NO3	-0,36	-0,11	-0,63	-0,51	1,00							
SO4	0,32	-0,28	0,24	0,60	-0,69	1,00						
Li	0,80	0,15	0,15	0,51	-0,48	0,55	1,00					
Na	0,40	-0,01	0,21	0,55	-0,70	0,85	0,58	1,00				
NH4	0,57	-0,16	0,18	0,66	-0,59	0,86	0,66	0,71	1,00			
K	0,60	-0,25	0,16	0,66	-0,57	0,85	0,71	0,64	0,94	1,00		
Mg	0,60	-0,27	0,12	0,62	-0,44	0,69	0,65	0,45	0,87	0,95	1,00	
Ca	0,46	-0,37	0,15	0,60	-0,60	0,86	0,64	0,63	0,89	0,95	0,92	1,00

Tableau B.5: Matrice des corrélations intervariables pour les fractions A

Analyse en composantes principales : fractions F

Les graphiques et tableaux ci-dessous représentent les résultats des ACP sur les données mesurées sur les fractions F.

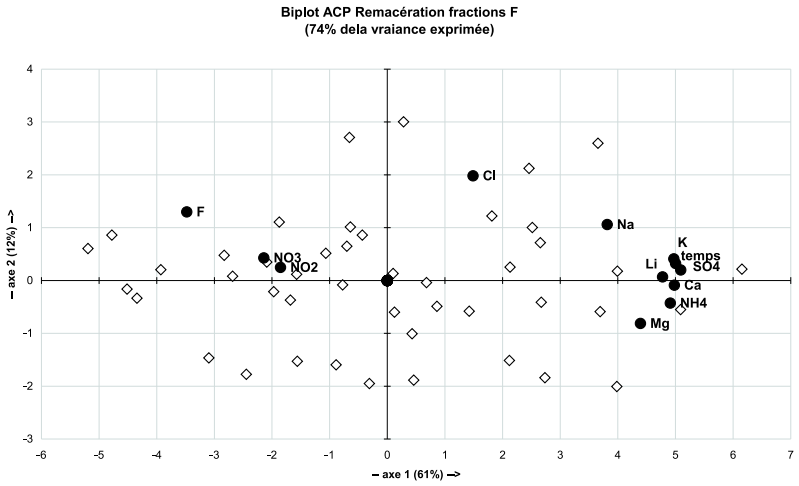


Figure B.2: Espace des variables et des unités statistiques pour les fractions F

	temps	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
temps	1,00											
F	-0,55	1,00										
Cl	0,41	0,15	1,00									
NO2	-0,29	0,29	-0,05	1,00								
NO3	-0,30	0,33	-0,03	-0,07	1,00							
SO4	0,91	-0,59	0,30	-0,30	-0,35	1,00						
Li	0,80	-0,53	0,19	-0,31	-0,44	0,90	1,00					
Na	0,69	-0,21	0,40	-0,20	-0,27	0,79	0,78	1,00				
NH4	0,83	-0,66	0,05	-0,34	-0,36	0,90	0,86	0,66	1,00			
K	0,97	-0,56	0,48	-0,32	-0,29	0,90	0,81	0,66	0,82	1,00		
Mg	0,82	-0,68	0,03	-0,27	-0,32	0,76	0,66	0,28	0,82	0,78	1,00	
Ca	0,92	-0,59	0,22	-0,26	-0,31	0,92	0,82	0,62	0,89	0,91	0,86	1,00

Tableau B.6: Matrice des corrélations intervariables pour les fractions F

B.2 Dosages en chlore sur roche totale des échantillons PECH et rendement de l'extraction des chlorures par macération

		Avant macération			Après macération		Macération	
Echantillon	Θ (%)	Cl_{total} (mg.kg^{-1})	ΔCl_{total}	Granulo	Cl_{total} (mg.kg^{-1})	ΔCl_{total}	Cl^- (mg.kg^{-1})	$Rend^t$
06070	3.1	78-85	6	A	66	5	5.94	7
				B	73	6	5.72	7
				C	72	5	5.82	7
				D	88	6	5.12	6
				E	85	6	5.83	7
06465	3.1	68-80	5	A	76	6	4.32	6
				B	65	5	4.27	6
				C	74	6	4.39	6
				D	88	6	5.46	8
				E	107	8	5.03	7
06875	3.1	8098	7	A	65	5	4.86	5
				B	69	5	3.26	3
				C	68	5	4.75	5
				D	86	6	5.01	5
				E	82	6	5.21	5
07260	3.1	87-92	7	A	65	5	4.43	5
				B	58	4	4.14	5
				C	80	6	4.66	5
				D	84	6	5.29	6
				E	82	6	5.49	6
07670	2.5	69-78	6	A	69	5	3.74	5
				B	58	4	3.62	5
				C	78	6	3.44	4
				D	102	7	3.77	5
				E	76	6	4.42	6

Tableau B.7: Dosages des chlores en roche totale avant et après macération (ppm de roche) et rendement des extractions par macération

Chapitre C

Dosages par chromatographie ionique de la diffusion des échantillons

C.1 Incertitudes sur les dosages

Type d'échantillon	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
Blanc	0.01	0.06	0.02	0.1	0.1	-	0.1	0.01	0.03	0.02	0.4
VF2-VF3-VF4	0.3	0.9	-	0.2	28	-	15	0.3	0.5	0.6	1
TN1-TN3	0.2	0.5	-	0.2	85	-	17	0.6	2	12	19

Tableau C.1: Incertitudes absolues en $mg.l^{-1}$ sur les dosages bruts

C.2 Dosages des échantillons des forages verticaux VF2, VF3 et VF4

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
BLANC/07-05	1.5	0.6	<0.01	0.4	<0.3	-	-	-	-	-	-
BLANC/21-05	3.0	0.7	<0.02	0.1	<0.6	-	-	-	-	-	-
BLANC/04-06	3.7	0.8	<0.02	0.6	<0.6	-	-	-	-	-	-
BLANC/18-06	4.3	0.4	<0.02	0.3	<0.6	-	-	-	-	-	-
BLANC/02-07	5.6	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
VF2 00439/07-05	1.5	6.2	<0.05	0.5	208	<0.1	165	1.3	5.3	2.8	7
VF2 00439/21-05	2.0	7.4	<0.1	1.0	328	<0.1	238	1.9	8.1	6.8	15
VF2 00439/04-06	1.6	7.1	<0.1	<0.1	419	<0.15	275	3.6	10.3	11.2	26
VF2 00439/18-06	1.4	7.6	<0.15	<0.15	541	<0.15	270	2.9	11.6	11.9	29
VF2 00439/02-07	1.5	6.2	<0.1	<0.1	546	<0.15	319	3.9	14.4	18.3	38
VF2 00848/07-05	1.8	5.9	<0.05	0.3	257	<0.15	173	1.1	5.7	3.8	12
VF2 00848/21-05	1.9	6.8	<0.1	0.9	421	<0.1	249	2.6	9.2	8.4	20
VF2 00848/04-06	1.4	7.2	<0.1	<0.1	608	<0.2	283	2.9	13.4	14.4	35
VF2 00848/18-06	1.3	6.7	<0.15	<0.15	662	<0.2	481	5.1	29.7	27.9	63
VF2 00848/02-07	1.3	4.8	<0.1	<0.1	659	<0.15	333	3.6	14.9	24.8	52
VF2 01298/07-05	1.9	8.6	<0.05	0.3	212	<0.1	221	2.5	12.1	2.6	8
VF2 01298/21-05	1.9	9.3	<0.1	<0.1	412	<0.15	298	3.0	13.1	8.7	23
VF2 01298/04-06	1.6	9.5	<0.1	0.5	574	<0.2	440	4.7	18.3	17.2	41
VF2 01298/18-06	1.3	20.8	<0.15	<0.15	683	<0.2	438	3.9	19.8	23.1	54
VF2 01298/02-07	1.4	17.4	<0.1	<0.1	692	<0.15	375	2.2	15.8	25.4	54
VF2 01574/07-05	2.2	9.3	<0.05	0.5	440	<0.15	282	3.7	17.3	8.4	22
VF2 01574/21-05	2.5	10.9	<0.1	<0.1	634	<0.2	324	3.7	17.3	10.7	26
VF2 01574/04-06	2.1	11.7	<0.1	<0.1	725	<0.2	328	3.5	24.4	14.2	32
VF2 01574/18-06	1.8	10.3	<0.15	2.4	738	<0.2	343	3.9	23.9	16.9	36
VF2 01574/02-07	2.2	8.4	<0.15	1.3	747	<0.15	368	3.9	23.0	23.3	45
VF2 01915/07-05	0.9	4.1	<0.05	2.5	70	<0.05	177	0.9	6.7	2.3	6
VF2 01915/21-05	2.5	11.6	<0.1	<0.1	377	<0.1	251	2.1	8.7	6.1	15
VF2 01915/04-06	2.0	10.9	<0.1	1.1	446	<0.15	299	2.3	11.1	9.7	22
VF2 01915/18-06	2.0	10.5	<0.15	1.7	520	<0.15	331	2.6	13.0	13.7	31

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
VF2 01915/02-07	1.9	8.9	<0.1	<0.1	582	<0.15	342	3.9	13.1	17.2	37
VF3 00444/07-05	1.6	6.7	<0.1	0.9	454	<0.15	246	3.0	12.8	7.4	18
VF3 00444/21-05	1.2	6.7	<0.1	0.5	586	<0.2	325	2.4	17.8	14.5	31
VF3 00444/04-06	1.7	7.5	<0.1	0.4	754	<0.2	335	2.9	18.9	20.6	44
VF3 00444/18-06	1.3	7.3	<0.15	0.7	802	<0.2	288	2.1	17.9	20.3	41
VF3 00444/02-07	1.6	6.3	<0.15	1.8	822	<0.15	367	4.0	21.6	29.0	55
VF3 00885/07-05	1.9	9.1	<0.1	0.4	699	<0.2	342	2.3	21.9	16.1	36
VF3 00885/21-05	1.6	8.9	<0.15	1.1	926	<0.2	421	4.3	26.7	30.1	58
VF3 00885/04-06	1.5	6.9	<0.15	0.7	908	<0.2	490	5.1	32.7	44.0	82
VF3 00885/18-06	1.2	6.2	<0.15	0.2	960	<0.2	499	5.0	35.3	54.3	96
VF3 00885/02-07	1.5	6.7	<0.15	<0.15	1152	<0.2	492	5.4	33.7	61.1	104
VF3 01250/07-05	2.2	7.7	<0.05	0.3	115	<0.05	138	1.1	6.5	1.5	4
VF3 01250/21-05	2.0	8.8	<0.1	0.4	283	<0.1	229	2.0	7.5	5.6	14
VF3 01250/04-06	2.3	8.9	<0.1	0.8	401	<0.15	287	2.6	12.2	9.5	24
VF3 01250/18-06	2.0	8.9	<0.15	1.0	485	<0.15	326	2.8	13.1	13.8	31
VF3 01250/02-07	2.1	7.0	<0.1	<0.1	528	<0.15	311	1.9	11.3	16.5	37
VF3 01630/07-05	2.1	8.4	<0.05	0.4	206	<0.1	179	1.8	6.8	2.6	8
VF3 01630/21-05	2.2	11.8	<0.1	0.7	333	<0.1	249	1.9	9.4	6.2	15
VF3 01630/04-06	1.7	8.5	<0.1	0.3	437	<0.15	301	2.8	12.7	10.3	26
VF3 01630/18-06	1.8	9.7	<0.15	1.3	520	<0.15	347	3.1	15.0	14.6	34
VF3 01630/02-07	2.1	7.5	<0.1	<0.1	531	<0.15	323	4.1	12.5	16.4	37
VF3 01929/07-05	1.9	7.6	<0.05	0.2	193	<0.1	187	1.6	6.9	2.4	7
VF3 01929/21-05	2.1	8.5	<0.1	0.7	349	<0.1	257	2.1	10.2	6.1	15
VF3 01929/04-06	1.6	6.9	<0.1	0.4	423	<0.15	285	2.3	11.6	9.3	22
VF3 01929/18-06	1.9	7.5	<0.15	0.7	492	<0.15	319	2.6	14.8	13.2	31
VF3 01929/02-07	2.6	7.2	<0.1	<0.1	584	<0.15	314	3.0	13.3	15.4	35
BLANC/11-06	1.8	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
BLANC/25-06	3.9	1.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	0.0	<0.05	<0.05	<0.3
BLANC/13-07	6.5	0.5	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
BLANC/02-08	7.9	0.6	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
BLANC/08-10	6.6	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
VF4 00406/11-06	3.0	6.0	<0.1	0.7	194	<0.1	161	2.1	4.8	3.4	9
VF4 00406/25-06	2.5	5.8	<0.1	<0.1	335	<0.1	249	1.4	8.8	8.8	20
VF4 00406/13-07	2.3	5.7	<0.1	<0.1	563	<0.15	318	2.0	12.2	16.3	37
VF4 00406/02-08	2.2	5.8	<0.15	<0.15	658	<0.2	342	2.3	14.2	22.0	48
VF4 00406/08-10	1.5	6.0	<0.15	<0.15	1119	<0.2	351	2.7	16.0	30.1	74
VF4 00845/11-06	3.5	5.7	<0.1	1.0	238	<0.1	174	1.8	5.0	4.6	12
VF4 00845/25-06	2.2	4.9	<0.1	<0.1	375	<0.1	270	1.5	8.3	10.9	25
VF4 00845/13-07	2.2	5.6	<0.1	<0.1	577	<0.15	335	1.9	11.6	18.7	42
VF4 00845/02-08	2.0	5.4	<0.15	<0.15	634	<0.2	355	2.2	13.5	24.0	54
VF4 00845/08-10	1.4	5.3	<0.15	<0.15	983	<0.2	343	4.7	13.7	28.1	68
VF4 01240/11-06	3.5	7.6	<0.1	<0.1	92	<0.1	122	1.6	3.0	2.1	6
VF4 01240/25-06	2.4	5.8	<0.1	<0.1	228	<0.1	216	1.3	6.2	5.8	14
VF4 01240/13-07	2.3	7.5	<0.1	<0.1	404	<0.15	297	1.7	9.3	12.8	31
VF4 01240/02-08	2.1	6.5	<0.15	<0.15	512	<0.2	332	3.6	12.6	18.1	42
VF4 01240/08-10	1.4	5.7	<0.1	<0.1	785	<0.15	303	2.1	11.9	22.7	48
VF4 01618/11-06	2.8	10.3	<0.1	<0.1	338	<0.1	217	2.9	6.3	5.3	13
VF4 01618/25-06	3.0	10.5	<0.15	<0.15	497	<0.15	306	2.9	10.8	11.8	27
VF4 01618/13-07	2.5	11.0	<0.1	<0.1	653	<0.2	345	3.2	13.0	16.4	37
VF4 01618/02-08	3.1	41.2	<0.15	3.0	688	<0.25	373	4.0	14.6	20.1	44
VF4 01618/08-10	1.6	8.0	<0.1	<0.1	847	<0.2	349	5.5	15.1	21.2	50
VF4 02000/11-06	3.6	8.6	<0.1	<0.1	86	<0.1	127	1.6	2.9	2.4	9
VF4 02000/25-06	3.1	9.7	<0.1	<0.1	187	<0.1	201	1.9	5.6	4.4	12
VF4 02000/13-07	2.7	10.4	<0.1	<0.1	322	<0.15	260	2.4	8.0	8.2	20
VF4 02000/02-08	2.7	9.4	<0.15	<0.15	384	<0.2	307	2.7	10.5	12.1	29
VF4 02000/08-10	1.5	7.0	<0.1	<0.1	615	<0.15	299	3.8	11.3	14.6	36
VF4 02440/11-06	4.9	9.6	<0.1	1.0	74	<0.1	121	1.8	2.8	1.2	6
VF4 02440/25-06	3.9	10.2	<0.1	<0.1	183	<0.1	211	1.6	5.5	4.4	12
VF4 02440/13-07	3.2	10.2	<0.1	<0.1	359	<0.15	284	2.4	8.1	8.9	23
VF4 02440/02-08	2.4	8.9	<0.15	<0.15	450	<0.2	327	2.8	10.5	13.5	33
VF4 02440/08-10	1.4	7.9	<0.1	<0.1	714	<0.15	366	2.4	13.1	18.7	40
VF4 02735/11-06	2.6	9.6	<0.1	<0.1	758	<0.15	367	4.0	14.3	15.0	34
VF4 02735/25-06	2.4	10.8	<0.15	<0.15	1054	<0.15	460	3.9	19.4	27.3	60
VF4 02735/13-07	2.0	11.6	<0.15	<0.15	1317	<0.2	495	4.3	22.8	35.2	76
VF4 02735/02-08	1.8	10.1	<0.2	<0.2	1170	<0.25	509	5.2	24.3	40.3	87
VF4 02735/08-10	<0.2	10.2	<0.2	<0.2	1405	<0.2	585	6.6	30.1	47.9	108
VF4 03240/11-06	2.5	10.3	<0.1	0.7	406	<0.1	259	2.8	8.7	5.7	14
VF4 03240/25-06	2.1	9.6	<0.1	<0.1	607	<0.15	257	3.4	13.5	13.1	30
VF4 03240/13-07	2.3	11.2	<0.15	<0.15	788	<0.2	408	3.9	16.3	18.2	41
VF4 03240/02-08	2.1	9.2	<0.15	<0.15	813	<0.25	441	3.1	18.7	23.2	51
VF4 03240/08-10	2.0	8.3	<0.15	<0.15	1047	<0.2	419	6.2	19.1	23.2	53
VF4 03640/11-06	3.8	8.1	<0.1	0.5	93	<0.1	138	2.1	3.2	2.0	7
VF4 03640/25-06	3.6	7.6	<0.1	<0.1	194	<0.1	220	1.9	5.9	4.0	11
VF4 03640/13-07	3.1	8.9	<0.1	<0.1	321	<0.15	274	2.2	8.1	6.9	18

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
VF4 03640/02-08	2.9	7.6	<0.15	<0.15	353	<0.2	323	3.2	10.4	9.5	23
VF4 03640/08-10	1.7	7.4	<0.1	<0.1	601	<0.15	292	3.6	10.0	11.4	29
VF4 04010/11-06	3.0	12.9	<0.1	3.3	498	<0.15	282	3.6	7.5	7.0	18
VF4 04010/25-06	2.3	13.9	<0.1	<0.1	733	<0.15	398	3.4	12.2	14.6	33
VF4 04010/13-07	2.3	13.9	<0.15	<0.15	921	<0.2	449	3.8	14.8	21.7	50
VF4 04010/02-08	2.2	12.6	<0.2	<0.2	913	<0.25	497	4.8	17.2	26.4	59
VF4 04010/08-10	1.8	12.2	<0.15	<0.15	1327	<0.2	474	6.9	17.5	27.3	63
VF4 04444/11-06	3.9	11.5	<0.1	0.7	122	<0.1	146	1.0	3.1	1.6	6
VF4 04444/25-06	3.1	10.7	<0.1	<0.1	252	<0.1	244	2.1	6.3	472.0	12
VF4 04444/13-07	2.5	10.0	<0.1	<0.1	347	<0.15	320	2.9	9.0	8.7	22
VF4 04444/02-08	2.7	9.9	<0.15	<0.15	480	<0.2	360	3.1	11.2	11.6	27
VF4 04444/08-10	1.2	9.2	<0.1	<0.1	819	<0.2	375	<0.2	12.1	15.3	36
VF4 04840/11-06	3.2	10.6	<0.1	0.5	119	<0.1	137	2.2	2.8	1.8	6
VF4 04840/25-06	2.9	11.2	<0.1	<0.1	244	<0.1	230	1.9	5.7	4.2	11
VF4 04840/13-07	2.5	9.1	<0.1	<0.1	299	<0.15	315	3.3	8.7	8.3	21
VF4 04840/02-08	2.6	9.8	<0.15	<0.15	411	<0.2	364	3.2	10.9	12.0	29
VF4 04840/08-10	1.7	9.6	<0.1	<0.1	617	<0.15	289	3.7	9.3	11.2	22
VF4 05170/11-06	3.3	11.9	<0.1	<0.1	143	<0.1	164	1.1	3.8	2.0	7
VF4 05170/25-06	2.8	11.7	<0.1	<0.1	273	<0.1	260	1.9	6.5	4.6	11
VF4 05170/13-07	2.6	10.3	<0.1	<0.1	340	<0.15	319	2.9	8.5	8.2	22
VF4 05170/02-08	2.3	11.7	<0.15	<0.15	476	<0.2	388	3.0	11.4	12.8	31
VF4 05170/08-10	1.9	10.8	<0.1	<0.1	700	<0.2	300	4.0	8.8	11.0	25
VF4 05600/11-06	3.2	11.6	<0.1	0.8	110	<0.1	144	1.1	3.3	1.8	6
VF4 05600/25-06	2.9	12.6	<0.1	<0.1	259	<0.1	260	2.2	6.4	4.9	13
VF4 05600/13-07	2.2	10.1	<0.1	<0.1	323	<0.15	354	3.3	9.6	10.4	25
VF4 05600/02-08	2.4	14.2	<0.15	<0.15	498	<0.2	399	3.1	11.7	15.0	65
VF4 05600/08-10	1.6	10.6	<0.1	<0.1	737	<0.2	349	4.4	10.9	15.1	26
VF4 06050/11-06	4.2	13.5	<0.1	<0.1	149	<0.1	167	1.8	3.6	2.1	7
VF4 06050/25-06	3.1	13.6	<0.1	<0.1	298	<0.1	277	2.1	6.6	5.1	14
VF4 06050/13-07	2.5	12.5	<0.1	<0.1	379	<0.15	349	2.8	8.8	8.4	21
VF4 06050/02-08	2.3	12.1	<0.15	<0.15	533	<0.2	378	2.9	10.4	11.3	28
VF4 06050/08-10	1.5	11.0	<0.1	<0.1	751	<0.2	336	4.3	9.5	11.1	27
VF4 06445/11-06	3.4	10.7	<0.1	<0.1	902	<0.15	432	4.7	16.3	15.7	33
VF4 06445/25-06	1.8	11.7	<0.15	<0.15	1303	<0.2	538	4.7	21.7	28.4	60
VF4 06445/13-07	1.7	9.9	<0.2	<0.2	1331	<0.25	583	5.7	24.8	37.0	77
VF4 06445/02-08	2.2	12.4	<0.25	<0.25	1444	<0.3	620	5.6	27.1	43.9	90
VF4 06445/08-10	<0.25	10.8	<0.25	<0.25	1610	<0.25	466	6.0	20.7	33.5	68
VF4 06840/11-06	2.2	11.4	<0.1	1.5	768	<0.15	375	4.3	13.5	12.7	31
VF4 06840/25-06	1.7	11.7	<0.15	<0.15	1183	<0.15	501	4.7	19.4	27.2	61
VF4 06840/13-07	1.8	11.4	<0.2	<0.2	1266	<0.2	549	4.9	22.3	37.2	82
VF4 06840/02-08	1.9	12.3	<0.2	<0.2	1401	<0.25	574	5.5	24.8	44.9	98
VF4 06840/08-10	1.8	12.1	<0.25	<0.25	1667	<0.25	375	2.7	14.9	30.5	61
VF4 07240/11-06	5.0	12.3	<0.1	0.5	163	<0.1	181	2.0	4.1	2.3	7
VF4 07240/25-06	2.8	13.0	<0.1	<0.1	337	<0.1	285	2.2	6.7	5.4	14
VF4 07240/13-07	2.5	12.6	<0.1	<0.1	415	<0.15	353	3.0	8.8	9.5	25
VF4 07240/02-08	2.5	12.3	<0.15	<0.15	576	<0.2	399	3.4	11.0	12.6	31
VF4 07240/08-10	1.7	12.2	<0.1	<0.1	854	<0.2	335	2.2	9.7	11.4	30
VF4 07616/11-06	4.4	10.8	<0.1	0.4	127	<0.1	149	2.3	3.0	1.9	6
VF4 07616/25-06	3.9	13.3	<0.1	<0.1	338	<0.1	277	1.4	6.4	5.2	13
VF4 07616/13-07	2.9	10.4	<0.1	<0.1	398	<0.15	358	3.0	8.9	10.0	24
VF4 07616/02-08	2.7	9.9	<0.15	<0.15	556	<0.2	415	3.2	11.2	14.3	34
VF4 07616/08-10	1.7	10.6	<0.1	<0.1	836	<0.2	508	5.7	14.9	21.1	34
VF4 07914/11-06	3.8	15.3	<0.1	1.0	209	<0.1	203	1.3	4.4	2.7	8
VF4 07914/25-06	2.7	15.0	<0.1	<0.1	410	<0.1	319	2.5	7.4	6.2	16
VF4 07914/13-07	2.1	12.7	<0.1	<0.1	458	<0.15	388	3.0	9.8	10.4	27
VF4 07914/02-08	2.4	14.4	<0.15	<0.15	617	<0.2	432	3.4	12.1	13.4	33
VF4 07914/08-10	1.6	13.4	<0.15	<0.15	862	<0.2	457	5.3	12.6	19.1	29

Tableau C.2: Dosages (mg.l^{-1}) par diffusion des échantillons provenant des forages VF2, VF3 et VF4

C.3 Dosages des échantillons des forages verticaux TN1 et TN3

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
TN1 BLANC/28-3	0.6	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.1	<0.01	<0.05	<0.05	<0.3
TN1 BLANC/25-4	1.2	<0.1	<0.01	0.2	<0.3	<0.01	<0.1	<0.01	<0.05	<0.05	<0.3
TN1 BLANC/23-5	2.6	0.1	<0.1	<0.1	<0.3	<0.01	<0.1	<0.01	<0.05	<0.05	<0.3
TN1 00600/28-3	3.1	2.8	<0.15	<0.15	456	<0.1	219	2.3	9	21	40
TN1 00600/25-4	2.9	2.4	<0.1	1.1	540	<0.1	276	3.6	15	36	74
A suivre...											

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
TN1 00600/23-5	4.2	3.0	<0.1	1.3	775	<0.15	282	3.9	17	49	99
TN1 00700/28-3	<0.15	2.2	<0.15	<0.15	554	<0.15	251	4.0	12	27	54
TN1 00700/25-4	1.6	3.6	<0.1	1.1	777	<0.15	305	4.7	16	46	95
TN1 00700/23-5	<0.15	3.8	<0.15	0.9	1129	<0.20	342	4.3	19	70	147
TN1 00800/28-3	1.1	1.6	<0.15	<0.15	437	<0.1	203	2.2	8	20	41
TN1 00800/25-4	1.1	2.0	<0.1	0.7	668	<0.1	202	3.2	11	31	63
TN1 00800/23-5	<0.15	2.3	<0.15	1.0	908	<0.15	313	4.1	19	60	124
TN1 00900/28-3	1.3	2.3	<0.15	<0.15	449	<0.1	215	2.4	8	20	39
TN1 00900/25-4	1.8	2.6	<0.1	1.2	678	<0.1	282	3.8	15	39	77
TN1 00900/23-5	<0.15	2.7	<0.15	1.0	957	<0.15	332	4.0	19	63	125
TN1 00992/28-3	1.7	1.8	<0.15	<0.15	340	<0.1	181	2.3	7	19	36
TN1 00992/25-4	4.2	4.7	<0.1	1.9	514	<0.1	245	3.2	14	37	68
TN1 00992/23-5	1.6	2.3	<0.1	0.5	684	<0.15	265	3.7	16	55	99
TN1 01100/28-3	1.0	1.9	<0.15	<0.15	508	<0.15	201	2.8	9	33	63
TN1 01100/25-4	5.3	8.5	<0.1	3.2	691	<0.1	245	3.3	15	55	106
TN1 01100/23-5	1.0	3.5	<0.15	1.6	1007	<0.15	273	4.0	19	94	161
TN1 01200/28-3	2.5	1.6	<0.15	<0.15	525	<0.15	211	2.9	9	34	66
TN1 01200/25-4	3.2	4.2	<0.1	1.8	730	<0.1	236	3.6	15	56	105
TN1 01200/23-5	2.1	4.3	<0.15	1.8	939	<0.15	275	3.6	18	76	143
TN1 01300/28-3	1.3	2.3	<0.15	<0.15	620	<0.15	202	2.6	10	38	70
TN1 01300/25-4	2.7	3.9	<0.15	2.7	841	<0.1	258	3.8	18	66	129
TN1 01300/23-5	1.0	3.1	<0.15	1.1	1010	<0.15	266	4.0	19	90	179
TN1 01400/28-3	1.2	2.8	<0.15	<0.15	415	<0.1	166	2.3	8	27	52
TN1 01400/25-4	1.3	3.3	<0.1	0.7	579	<0.1	224	3.0	14	52	97
TN1 01400/23-5	1.5	4.0	<0.1	0.9	795	<0.15	229	3.2	15	73	136
TN1 01500/28-3	1.8	2.0	<0.15	<0.15	289	<0.1	153	2.0	7	22	40
TN1 01500/25-4	1.8	1.9	<0.1	0.8	436	<0.1	195	2.8	12	43	79
TN1 01500/23-5	1.8	2.3	<0.1	0.8	643	<0.15	210	3.0	15	67	124
TN1 01594/28-3	0.4	1.7	<0.15	1.5	1066	<0.2	265	3.4	14	77	148
TN1 01594/25-4	<0.2	2.0	<0.2	0.9	1254	<0.15	321	4.7	23	109	217
TN1 01594/23-5	7.4	10.9	<0.2	4.4	1612	<0.20	308	4.8	24	126	258
TN1 01695/28-3	<0.15	1.7	<0.15	<0.15	892	<0.2	214	3.3	12	68	128
TN1 01695/25-4	1.0	2.1	<0.2	0.8	1100	<0.1	270	3.8	20	100	194
TN1 01695/23-5	<0.2	4.9	<0.2	1.9	1418	<0.15	266	4.2	22	122	239
TN1 01790/28-3	2.8	1.9	<0.1	<0.1	376	<0.1	170	2.0	7	22	40
TN1 01790/25-4	2.1	2.1	<0.1	0.7	545	<0.1	219	2.9	12	41	77
TN1 01790/23-5	1.9	2.4	<0.1	0.9	861	<0.15	255	3.7	16	69	128
TN1 01900/28-3	1.5	1.3	<0.1	<0.1	534	<0.15	175	2.4	9	37	70
TN1 01900/25-4	1.4	1.7	<0.15	0.6	746	<0.1	235	3.2	15	67	130
TN1 01900/23-5	2.3	3.4	<0.15	1.6	1089	<0.15	230	3.4	16	87	172
TN1 02000/28-3	1.4	1.7	<0.1	<0.1	819	<0.2	182	2.8	13	67	128
TN1 02000/25-4	1.5	1.5	<0.2	0.9	929	<0.1	227	3.6	21	100	197
TN1 02000/23-5	1.3	2.6	<0.15	0.9	1235	<0.15	218	3.9	23	116	232
TN1 02100/28-3	1.5	1.4	<0.15	<0.15	1027	<0.2	222	3.1	13	78	149
TN1 02100/25-4	1.5	1.5	<0.2	1.9	1283	<0.1	274	4.2	22	111	226
TN1 02100/23-5	2.1	3.4	<0.20	1.5	1635	<0.15	270	4.6	23	131	280
TN1 02205/28-3	1.1	1.5	<0.15	<0.15	930	<0.2	186	3.1	12	73	135
TN1 02205/25-4	1.4	1.6	<0.2	0.8	1128	<0.1	225	3.6	20	106	206
TN1 02205/23-5	1.3	3.9	<0.20	1.4	1412	<0.15	231	4.2	23	135	270
TN1 02280/28-3	1.5	1.4	<0.1	<0.1	538	<0.15	148	2.4	9	42	80
TN1 02280/25-4	1.6	1.9	<0.15	0.7	735	<0.1	199	3.2	16	74	148
TN1 02280/23-5	1.5	2.8	<0.15	1.9	1161	<0.15	194	3.6	18	103	213
TN1 02390/28-3	3.0	1.9	<0.1	<0.1	395	<0.1	145	2.2	8	26	50
TN1 02390/25-4	2.5	1.9	<0.1	0.5	669	<0.1	213	3.0	15	60	119
TN1 02390/23-5	1.9	2.3	<0.15		1013	<0.15	214	3.1	16	85	175
TN1 02485/28-3	3.2	1.1	<0.1	<0.1	374	<0.1	134	1.7	6	27	50
TN1 02485/25-4	2.1	1.1	<0.1	0.7	610	<0.1	203	2.9	14	62	121
TN1 02485/23-5	2.8	2.6	<0.15	1.3	960	<0.15	198	3.2	15	79	160
TN1 02600/28-3	1.9	1.4	<0.1	<0.1	521	<0.15	151	2.2	8	39	75
TN1 02600/25-4	1.8	1.5	<0.15	0.9	770	<0.1	202	2.9	15	71	143
TN1 02600/23-5	1.5	2.1	<0.15	0.9	1090	<0.15	205	3.6	17	98	206
TN1 02705/28-3	2.8	1.7	<0.1	<0.1	359	<0.1	118	1.7	7	32	61
TN1 02705/25-4	2.9	1.9	<0.1	0.7	595	<0.1	157	2.5	13	63	127
TN1 02705/23-5	2.3	1.9	<0.15	1.0	841	<0.15	150	3.0	15	84	178
TN1 02795/28-3	1.7	1.4	<0.1	<0.1	533	<0.15	145	1.9	9	45	85
TN1 02795/25-4	1.6	1.8	<0.15	1.2	837	<0.1	187	2.8	14	77	159
TN1 02795/23-5	3.6	4.9	<0.15	1.6	1293	<0.15	189	3.2	16	110	244
TN1 02855/28-3	<0.15	1.2	<0.15	<0.15	1003	<0.2	147	2.7	11	84	177
TN1 02855/25-4	1.2	1.8	<0.2	0.7	1275	<0.15	207	3.6	22	138	310
TN1 02855/23-5	1.6	2.5	<0.20	1.8	1740	<0.20	187	3.2	19	148	349
TN1 02900/28-3	<0.15	1.0	<0.15	<0.15	1333	<0.2	177	2.6	14	119	255
TN1 02900/25-4	1.3	2.1	<0.25	1.5	1707	<0.15	229	3.7	23	167	380
TN1 02900/23-5	1.9	3.8	<0.30	3.8	2317	<0.20	210	3.7	21	177	427
TN1 02958/28-3	1.5	1.6	<0.1	<0.1	250	<0.1	71	1.2	6	28	56

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
TN1 02958/25-4	1.3	1.5	<0.1	0.9	365	<0.1	95	1.8	10	49	102
TN1 02958/23-5	1.8	2.2	<0.10	0.9	551	<0.15	85	2.1	10	57	121
TN1 02990/28-3	1.4	1.5	<0.1	<0.1	530	<0.15	125	2.0	8	43	81
TN1 02990/25-4	1.5	2.1	<0.15	1.1	802	<0.1	176	2.9	16	83	168
TN1 02990/23-5	5.2	8.1	<0.15	3.9	1284	<0.15	173	3.2	18	110	240
TN1 03030/28-3	1.8	<1.0	<0.1	<0.1	440	<0.1	122	1.8	7	35	67
TN1 03030/25-4	1.9	1.3	<0.1	0.8	706	<0.1	176	2.7	15	72	142
TN1 03030/23-5	4.1	4.1	<0.15	1.7	1199	<0.15	183	3.4	18	105	222
TN1 03118/28-3	1.7	2.4	<0.1	<0.1	407	<0.1	116	1.7	8	35	65
TN1 03118/25-4	1.3	2.1	<0.1	0.7	648	<0.1	166	2.6	15	74	144
TN1 03118/23-5	1.5	3.8	<0.15	1.3	1012	<0.15	162	3.1	17	101	204
TN1 03190/28-3	1.3	1.2	<0.1	<0.1	328	<0.1	98	1.8	8	31	58
TN1 03190/25-4	1.1	1.5	<0.1	0.9	609	<0.1	146	2.4	14	69	138
TN1 03190/23-5	1.2	2.0	<0.15	1.1	984	<0.15	140	2.9	16	90	188
TN1 03250/28-3	1.1	1.3	<0.1	<0.1	577	<0.15	101	1.7	9	52	107
TN1 03250/25-4	1.5	1.8	<0.15	1.2	1014	<0.1	141	2.8	18	102	231
TN1 03250/23-5	1.2	1.8	<0.20	300.5	1448	<0.15	138	3.1	20	133	323
TN1 03310/28-3	0.9	1.6	<0.1	<0.1	328	<0.1	84	1.5	7	33	66
TN1 03310/25-4	1.2	0.9	<0.1	0.8	594	<0.1	121	2.1	13	73	157
TN1 03310/23-5	1.3	2.0	<0.10	4.7	962	<0.15	109	2.5	14	90	202
TN1 03385/28-3	<0.10	3.1	<0.10	0.9	123	<0.1	17	0.5	4	19	53
TN1 03385/25-4	1.0	3.7	<0.1	0.9	175	<0.1	22	0.8	6	28	81
TN1 03385/23-5	1.0	3.5	<0.10	1.2	206	<0.15	21	1.0	6	30	87
TN1 03440/28-3	1.5	2.7	<0.10	<0.10	444	<0.1	39	0.8	7	54	134
TN1 03440/25-4	1.7	2.5	<0.1	0.6	647	<0.1	50	1.5	12	81	209
TN1 03440/23-5	2.2	3.3	<0.15	1.3	864	<0.15	44	1.4	12	89	244
TN1 03499/28-3	0.9	2.9	<0.10	<0.10	299	<0.1	36	0.8	7	39	90
TN1 03499/25-4	1.5	3.4	<0.1	1.0	429	<0.1	44	1.3	12	63	156
TN1 03499/23-5	3.5	4.9	<0.10	2.5	683	<0.15	42	1.3	11	71	175
TN1 03559/28-3	0.4	2.5	<0.10	1.0	265	<0.1	32	0.8	6	36	84
TN1 03559/25-4	0.8	2.8	<0.1	1.1	421	<0.1	42	1.2	11	65	161
TN1 03559/23-5	1.3	3.3	<0.10	1.4	679	<0.15	37	1.4	11	69	174
TN1 03610/28-3	1.4	2.9	<0.10	<0.10	380	<0.1	36	0.8	8	46	107
TN1 03610/25-4	1.5	2.6	<0.1	0.8	591	<0.1	48	1.3	13	76	191
TN1 03610/23-5	2.6	3.9	<0.15	2.0	940	<0.15	42	1.4	13	88	231
TN1 03670/28-3	0.8	3.3	<0.10	0.8	347	<0.1	35	0.8	7	47	108
TN1 03670/25-4	1.0	4.4	<0.1	0.6	593	<0.1	45	1.3	13	77	192
TN1 03670/23-5	1.5	4.3	<0.15	1.8	872	<0.15	42	1.5	13	92	239
TN1 03730/28-3	<0.1	4.7	<0.10	0.6	247	<0.1	13	0.4	5	30	90
TN1 03730/25-4	0.8	5.1	<0.1	1.6	316	<0.1	18	0.7	8	43	130
TN1 03730/23-5	1.5	5.1	<0.10	1.2	415	<0.15	15	0.7	7	42	128
TN1 03785/28-3	0.8	1.4	<0.10	<0.10	297	<0.1	33	1.0	6	39	89
TN1 03785/25-4	0.9	1.6	<0.1	1.0	486	<0.1	49	1.2	11	77	171
TN1 03785/23-5	1.2	2.9	<0.10	1.0	887	<0.15	45	1.4	12	99	250
TN1 03845/28-3	0.8	1.3	<0.10	<0.10	342	<0.1	31	0.7	6	43	99
TN1 03845/25-4	1.0	1.3	<0.1	0.6	593	<0.1	43	1.2	11	81	194
TN1 03845/23-5	1.8	2.8	<0.15	1.3	1007	<0.15	41	1.3	12	100	250
TN1 03915/28-3	<0.1	2.8	<0.10	<0.10	312	<0.1	15	0.7	6	41	105
TN1 03915/25-4	0.5	4.6	<0.1	0.8	409	<0.1	23	0.8	10	64	176
TN1 03915/23-5	1.5	4.0	<0.10	1.1	634	<0.15	19	0.8	9	62	170
TN1 03970/28-3	0.8	1.7	<0.10	<0.10	275	<0.1	27	0.7	9	39	94
TN1 03970/25-4	1.2	2.1	<0.1	1.0	476	<0.1	32	1.0	10	66	167
TN1 03970/23-5	6.1	7.5	<0.10	4.1	770	<0.15	30	1.1	11	88	228
TN1 04040/28-3	0.5	2.0	<0.10	<0.10	687	<0.2	20	1.0	7	67	170
TN1 04040/25-4	<0.2	2.4	<0.2	1.4	862	<0.1	28	1.0	12	100	281
TN1 04040/23-5	<0.15	1.8	<0.15	<0.15	112	<0.15	27	0.9	13	110	320
TN1 04115/28-3	<0.1	4.3	<0.10	<0.10	855	<0.1	21	0.9	9	86	233
TN1 04115/25-4	<0.2	4.9	<0.2	1.2	1086	<0.15	24	1.1	14	124	351
TN1 04115/23-5	<0.20	3.6	<0.20	<0.20	1313	<0.20	22	0.8	13	131	389
TN1 04180/28-3	0.7	2.3	<0.10	<0.10	418	<0.1	16	0.5	6	48	130
TN1 04180/25-4	0.9	2.5	<0.1	<0.1	642	<0.1	18	0.8	9	77	227
TN1 04180/23-5	<0.15	2.0	<0.15	<0.15	912	<0.15	19	0.7	10	94	291
TN1 04272/28-3	<0.1	3.9	<0.10	<0.10	245	<0.1	8	0.4	3	31	88
TN1 04272/25-4	0.2	3.8	<0.1	0.8	373	<0.1	12	0.5	7	53	122
TN1 04272/23-5	<0.10	3.2	<0.10	<0.10	484	<0.15	10	0.4	6	58	175
TN1 04340/28-3	<0.1	3.9	<0.10	<0.10	335	<0.1	9	0.5	4	40	107
TN1 04340/25-4	<0.1	4.6	<0.1	1.3	461	<0.1	12	0.7	6	68	185
TN1 04340/23-5	<0.10	3.8	<0.10	<0.10	667	<0.15	12	0.5	6	76	218
TN1 04400/28-3	<0.15	4.5	<0.15	<0.15	991	<0.2	11	0.6	5	86	289
TN1 04400/25-4	<0.2	4.6	<0.2	1.3	1207	<0.15	16	0.9	8	125	458
TN1 04400/23-5	<0.20	4.3	<0.20	<0.20	1513	<0.15	11	<0.15	8	129	521
TN1 04455/28-3	<0.1	4.7	<0.1	<0.1	237	<0.1	5	0.3	3	29	106
TN1 04455/25-4	<0.1	4.7	<0.1	0.9	339	<0.1	6	0.4	5	43	154
TN1 04455/23-5	<0.10	3.9	<0.10	<0.10	431	<0.15	6	0.3	4	44	162

A suivre...

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
TN1 04540/28-3	<0.1	3.1	<0.1	<0.1	684	<0.15	8	0.4	5	55	232
TN1 04540/25-4	<0.15	2.9	<0.15	0.9	783	<0.1	5	0.3	5	73	336
TN1 04540/23-5	<0.15	3.1	<0.15	<0.15	934	<0.15	5	0.3	5	75	342
TN1 04607/28-3	<0.1	3.4	<0.1	<0.1	621	<0.15	8	0.5	4	55	220
TN1 04607/25-4	<0.15	3.2	<0.15	0.9	767	<0.12	5	<0.15	4	74	314
TN1 04607/23-5	1.7	4.1	<0.15	<0.15	901	<0.20	6	0.4	4	90	339

Tableau C.3: Dosages (mg.l^{-1}) par diffusion des échantillons provenant du forage TN1

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
DaTN1 BLANC/1.3	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.1	<0.02	0	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/3.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/18.6	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	0	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/24.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	0	<0.02	<0.05	<0.05	0
DaTN1 BLANC/28.5	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	0	<0.02	<0.05	<0.05	0
DaTN1 BLANC/44.5	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	0	<0.02	0	<0.05	0
DaTN1 BLANC/52.3	<0.02	<0.2	<0.02	<0.02	<0.6	<0.01	0	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/67.4	<0.02	<0.2	<0.02	<0.02	<0.6	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/75.7	<0.02	<0.2	<0.02	<0.02	<0.6	<0.01	0	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/121.3	<0.02	<0.2	<0.02	<0.02	<0.6	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	<0.05	<0.3
DaTN1 BLANC/170.7	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	0	<0.02	<0.05	0	1
DaTN1 BLANC/242.2	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	0	<0.02	<0.05	0	1
DaTN1 BLANC/335.1	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	0	1
DaTN1 BLANC/431.5	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.1	<0.02	<0.05	0	0
DaTN1 00600/1.3	0.5	0.4	<0.02	<0.02	19	<0.05	28	0.8	2	1	15
DaTN1 00600/3.1	0.6	0.7	<0.02	<0.02	31	<0.05	39	0.9	2	1	13
DaTN1 00600/18.6	1.2	1.5	<0.02	0.2	69	<0.05	60	1.1	3	2	7
DaTN1 00600/24.1	1.2	1.4	<0.05	<0.05	93	<0.1	72	1.4	3	2	9
DaTN1 00600/28.5	1.5	1.8	<0.05	0.2	122	<0.1	84	1.4	4	4	30
DaTN1 00600/44.5	1.6	2.1	<0.05	<0.05	159	<0.1	101	1.7	4	4	24
DaTN1 00600/52.3	1.7	2.3	<0.05	<0.05	174	<0.1	101	1.6	4	4	11
DaTN1 00600/67.4	1.7	2.2	<0.05	<0.05	196	<0.1	120	1.6	5	5	11
DaTN1 00600/75.7	1.6	2.3	<0.05	<0.05	208	<0.1	126	1.7	5	5	11
DaTN1 00600/121.3	1.7	2.5	<0.1	<0.1	246	<0.1	140	1.7	5	7	15
DaTN1 00600/170.7	1.6	2.3	<0.05	<0.05	253	<0.1	167	1.5	8	8	17
DaTN1 00600/242.2	1.1	1.4	<0.05	<0.05	378	<0.1	197	1.8	10	14	31
DaTN1 00600/335.1	1.1	1.7	<0.1	<0.1	408	<0.15	211	2.1	10	18	40
DaTN1 00600/431.5	1.0	1.6	<0.1	<0.1	474	<0.15	225	2.2	12	21	49
DaTN1 01200/1.3	0.7	0.5	<0.02	<0.02	25	<0.05	31	0.9	2	2	18
DaTN1 01200/3.1	1.1	1.0	<0.02	<0.02	39	<0.05	38	0.8	2	2	16
DaTN1 01200/18.6	1.6	1.3	<0.02	<0.02	82	<0.05	59	1.0	3	2	5
DaTN1 01200/24.1	1.6	1.7	<0.05	<0.05	95	<0.1	59	1.2	2	3	8
DaTN1 01200/28.5	1.9	2.0	<0.05	<0.05	111	<0.1	71	1.2	3	3	7
DaTN1 01200/44.5	2.1	2.2	<0.05	0.5	146	<0.1	76	1.4	3	4	14
DaTN1 01200/52.3	2.2	2.3	<0.05	<0.05	160	<0.1	90	1.5	5	4	9
DaTN1 01200/67.4	2.3	2.4	<0.05	0.5	182	<0.1	99	1.4	4	6	12
DaTN1 01200/75.7	8.1	2.4	<0.05	1.2	193	<0.1	107	1.5	4	6	11
DaTN1 01200/121.3	2.2	2.4	<0.1	<0.1	241	<0.1	114	1.6	5	8	16
DaTN1 01200/170.7	1.9	1.9	<0.05	<0.05	243	<0.1	144	1.3	8	11	24
DaTN1 01200/242.2	1.7	1.5	<0.05	<0.05	320	<0.1	169	1.5	8	14	28
DaTN1 01200/335.1	1.1	1.6	<0.1	0.4	368	<0.15	182	2.1	10	11	45
DaTN1 01200/431.5	0.9	1.6	<0.1	0.5	436	<0.15	198	1.9	10	25	48
DaTN1 01900/1.3	0.7	0.4	<0.02	0.2	26	<0.05	28	0.6	2	1	13
DaTN1 01900/3.1	1.1	0.5	<0.02	0.3	36	<0.05	37	0.6	2	1	8
DaTN1 01900/18.6	1.9	0.9	<0.02	0.3	73	<0.05	55	0.6	3	3	7
DaTN1 01900/24.1	1.9	0.7	<0.05	0.4	82	<0.1	62	0.9	4	4	10
DaTN1 01900/28.5	2.3	1.2	<0.05	<0.05	104	<0.1	72	0.9	4	4	17
DaTN1 01900/44.5	2.5	1.3	<0.05	0.7	132	<0.1	81	1.1	4	6	20
DaTN1 01900/52.3	2.6	1.1	<0.05	0.7	144	<0.1	88	0.9	5	6	12
DaTN1 01900/67.4	2.3	1.1	<0.05	0.4	163	<0.1	95	1.1	5	7	15
DaTN1 01900/75.7	2.7	1.3	<0.05	0.5	171	<0.1	100	1.2	5	8	14
DaTN1 01900/121.3	2.4	1.3	<0.1	0.9	184	<0.1	117	1.4	6	11	22
DaTN1 01900/170.7	2.6	1.3	<0.05	<0.05	250	<0.1	135	1.3	8	13	28
DaTN1 01900/242.2	2.4	1.3	<0.05	<0.05	298	<0.1	157	1.7	9	18	36
DaTN1 01900/335.1	2.3	1.3	<0.1	<0.1	327	<0.15	163	1.7	9	21	41
DaTN1 01900/431.5	1.8	1.2	<0.1	1.8	388	<0.15	171	1.9	10	28	58
DaTN1 02485/1.3	1.4	0.4	<0.02	0.2	12	<0.05	25	0.5	2	2	20
DaTN1 02485/3.1	1.8	0.4	<0.02	0.3	17	<0.05	30	0.5	2	1	10
DaTN1 02485/18.6	3.4	0.9	<0.02	0.3	39	<0.05	43	0.5	2	2	7
DaTN1 02485/24.1	3.4	1.0	<0.05	0.8	43	<0.1	33	0.5	2	3	21
DaTN1 02485/28.5	3.6	1.0	<0.05	0.7	47	<0.1	50	0.7	3	2	10
DaTN1 02485/44.5	4.0	1.0	<0.05	1.1	66	<0.1	58	0.8	3	4	17

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
DaTN1 02485/52.3	3.9	1.2	<0.05	0.9	68	<0.1	60	0.8	3	4	11
DaTN1 02485/67.4	4.2	1.1	<0.05	0.8	79	<0.1	69	0.9	4	4	8
DaTN1 02485/75.7	4.4	1.6	<0.05	0.7	86	<0.1	63	8.9	4	5	11
DaTN1 02485/121.3	3.6	1.2	<0.1	1.0	103	<0.1	85	1.0	4	7	14
DaTN1 02485/170.7	4.0	1.2	<0.05	<0.05	164	<0.1	97	1.0	6	10	21
DaTN1 02485/242.2	3.5	1.1	<0.05	<0.05	222	<0.1	132	1.3	8	15	30
DaTN1 02485/335.1	3.1	1.2	<0.05	<0.05	284	<0.1	136	1.3	8	20	41
DaTN1 02485/431.5	2.6	1.1	<0.05	<0.05	341	<0.1	147	1.5	9	26	51
DaTN1 02958/1.3	0.6	0.4	<0.02	0.2	7	<0.05	15	0.4	2	1	19
DaTN1 02958/3.1	0.8	0.6	<0.02	0.2	9	<0.05	18	0.4	2	1	16
DaTN1 02958/18.6	1.3	0.9	<0.02	0.2	15	<0.05	24	0.4	2	1	6
DaTN1 02958/24.1	1.3	1.2	<0.05	0.7	18	<0.1	30	0.4	2	2	9
DaTN1 02958/28.5	1.5	1.4	<0.05	0.7	21	<0.1	30	0.7	2	2	17
DaTN1 02958/44.5	1.9	1.4	<0.05	0.8	28	<0.1	31	0.6	2	2	28
DaTN1 02958/52.3	1.8	1.8	<0.05	0.8	32	<0.1	37	0.4	2	2	7
DaTN1 02958/67.4	1.8	1.4	<0.05	1.1	37	<0.1	33	0.6	2	4	9
DaTN1 02958/75.7	1.8	1.4	<0.1	0.5	40	<0.1	41	0.7	3	4	8
DaTN1 02958/121.3	1.6	1.1	<0.1	<0.1	57	<0.1	49	0.8	3	6	13
DaTN1 02958/170.7	2.3	1.9	<0.05	<0.05	69	<0.1	57	0.8	5	9	20
DaTN1 02958/242.2	2.2	1.4	<0.05	<0.05	100	<0.1	68	0.9	6	13	28
DaTN1 02958/335.1	1.8	1.3	<0.05	<0.05	137	<0.1	69	1.0	6	17	37
DaTN1 02958/431.5	1.8	1.6	<0.05	<0.05	177	<0.1	73	1.0	7	21	44
DaTN1 03310/1.3	0.9	0.3	<0.02	<0.02	6	<0.05	13	0.5	2	2	19
DaTN1 03310/3.1	1.3	0.6	<0.02	<0.02	9	<0.05	21	0.6	2	2	25
DaTN1 03310/18.6	2.3	0.9	<0.02	<0.02	21	<0.05	31	0.6	3	3	11
DaTN1 03310/24.1	2.3	0.9	<0.05	<0.05	23	<0.1	33	0.5	3	4	14
DaTN1 03310/28.5	2.6	0.8	<0.05	<0.05	29	<0.1	31	0.8	3	4	17
DaTN1 03310/44.5	3.1	1.6	<0.05	<0.05	39	<0.1	36	0.9	3	6	22
DaTN1 03310/52.3	3.0	1.1	<0.05	<0.05	45	<0.1	40	1.0	4	6	14
DaTN1 03310/67.4	2.8	0.9	<0.05	<0.05	52	<0.1	56	1.0	4	7	15
DaTN1 03310/75.7	2.7	1.1	<0.05	<0.05	56	<0.1	48	0.9	4	8	17
DaTN1 03310/121.3	2.5	1.2	<0.05	<0.05	109	<0.1	66	1.1	5	12	25
DaTN1 03310/170.7	2.2	1.2	<0.05	<0.05	151	<0.1	71	1.0	8	16	37
DaTN1 03310/242.2	1.7	0.8	<0.05	<0.05	258	<0.1	88	1.2	9	27	56
DaTN1 03310/335.1	1.1	0.9	<0.05	<0.05	355	<0.1	91	1.3	10	36	75
DaTN1 03310/431.5	1.3	1.2	<0.05	<0.05	462	<0.1	97	1.4	11	48	95
DaTN1 03610/1.3	0.4	1.2	<0.02	<0.02	10	<0.05	6	0.3	3	3	22
DaTN1 03610/3.1	0.5	1.3	<0.02	<0.02	13	<0.05	8	0.3	3	3	21
DaTN1 03610/18.6	0.7	2.4	<0.02	<0.02	28	<0.05	13	0.4	3	5	16
DaTN1 03610/24.1	0.8	2.4	<0.05	<0.05	31	<0.1	15	0.7	3	6	18
DaTN1 03610/28.5	0.9	3.0	<0.05	<0.05	40	<0.1	17	0.7	4	8	30
DaTN1 03610/44.5	0.7	2.7	<0.05	<0.05	48	<0.1	18	0.8	4	10	57
DaTN1 03610/52.3	0.8	3.5	<0.05	<0.05	59	<0.1	20	0.7	4	11	28
DaTN1 03610/67.4	0.8	3.1	<0.05	<0.05	58	<0.1	22	0.6	4	11	23
DaTN1 03610/75.7	0.8	3.1	<0.05	<0.05	60	<0.1	22	0.7	5	12	29
DaTN1 03610/121.3	0.7	2.6	<0.05	<0.05	79	<0.1	25	0.8	5	16	37
DaTN1 03610/170.7	0.9	2.9	<0.05	<0.05	111	<0.1	33	0.6	7	18	45
DaTN1 03610/242.2	1.0	3.1	<0.05	<0.05	152	<0.1	38	0.7	8	25	59
DaTN1 03610/335.1	0.8	3.1	<0.05	1.4	189	<0.1	34	0.7	7	30	70
DaTN1 03610/431.5	0.8	3.2	<0.05	<0.05	246	<0.1	38	0.8	9	39	87
DaTN1 03915/1.3	0.2	1.2	<0.02	<0.02	34	<0.05	2	0.2	3	4	30
DaTN1 03915/3.1	0.3	0.8	<0.02	<0.02	44	<0.05	5	0.3	3	6	23
DaTN1 03915/18.6	0.4	1.4	<0.02	<0.02	70	<0.05	6	0.2	4	8	34
DaTN1 03915/24.1	0.3	1.6	<0.05	<0.05	78	<0.05	7	0.4	4	10	39
DaTN1 03915/28.5	0.5	1.5	<0.05	<0.05	103	<0.1	9	0.6	5	14	63
DaTN1 03915/44.5	0.3	1.7	<0.05	<0.05	109	<0.1	9	0.5	5	16	79
DaTN1 03915/52.3	0.3	1.9	<0.05	<0.05	123	<0.1	11	0.5	5	17	43
DaTN1 03915/67.4	0.4	1.9	<0.05	<0.05	132	<0.1	9	0.4	5	20	51
DaTN1 03915/75.7	0.3	2.6	<0.05	<0.05	152	<0.1	9	0.5	6	21	52
DaTN1 03915/121.3	0.4	2.5	<0.05	<0.05	220	<0.1	11	0.5	6	26	66
DaTN1 03915/170.7	0.6	2.3	<0.05	<0.05	250	<0.1	16	0.4	8	30	80
DaTN1 03915/242.2	0.6	2.2	<0.05	<0.05	342	<0.1	19	0.5	9	40	107
DaTN1 03915/335.1	0.5	2.6	<0.1	<0.1	394	0.2	16	0.5	9	47	121
DaTN1 03915/431.5	0.6	2.4	<0.1	<0.1	434	<0.1	16	0.5	9	53	133
DaTN1 04272/1.3	0.2	0.9	<0.02	<0.02	6	<0.05	3	0.1	2	3	19
DaTN1 04272/3.1	0.2	1.5	<0.02	<0.02	10	<0.05	4	0.1	2	4	21
DaTN1 04272/18.6	0.3	2.2	<0.02	<0.02	17	<0.05	6	0.1	3	5	18
DaTN1 04272/24.1	0.2	2.2	<0.05	<0.05	19	<0.1	6	0.1	3	7	25
DaTN1 04272/28.5	0.2	2.7	<0.05	<0.05	24	<0.1	8	0.1	4	7	31
DaTN1 04272/44.5	0.4	3.0	<0.05	<0.05	30	<0.1	8	0.1	4	9	39
DaTN1 04272/52.3	0.2	2.9	<0.05	<0.05	32	<0.1	8	0.1	4	10	27
DaTN1 04272/67.4	0.3	3.1	<0.05	<0.05	35	<0.1	10	0.1	4	12	33
DaTN1 04272/75.7	0.2	3.6	<0.05	<0.05	50	<0.1	10	0.1	4	12	33
DaTN1 04272/121.3	0.1	2.9	<0.05	<0.05	69	<0.1	8	0.1	4	17	49

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
DaTN1 04272/170.7	0.4	3.5	<0.05	<0.05	129	<0.1	10	0.2	4	20	62
DaTN1 04272/242.2	<0.05	3.8	<0.05	<0.05	189	<0.1	12	0.3	5	29	85
DaTN1 04272/335.1	0.3	4.0	<0.05	<0.05	153	<0.1	9	0.3	5	35	97
DaTN1 04272/431.5	0.3	2.7	<0.05	<0.05	228	<0.1	9	0.2	5	39	107
DaTN1 04607/1.3	0.1	0.7	<0.02	<0.02	25	<0.05	2	0.1	2	3	22
DaTN1 04607/3.1	0.2	1.0	<0.02	<0.02	33	<0.05	2	0.1	2	4	25
DaTN1 04607/18.6	0.2	1.7	<0.02	<0.02	53	<0.05	3	0.0	2	7	29
DaTN1 04607/24.1	0.1	1.9	<0.05	<0.05	55	<0.1	3	0.1	3	9	37
DaTN1 04607/28.5	<0.05	2.6	<0.05	<0.05	74	<0.1	4	0.1	3	10	42
DaTN1 04607/44.5	<0.05	2.4	<0.05	<0.05	83	<0.1	5	0.1	3	13	75
DaTN1 04607/52.3	0.2	2.2	<0.05	<0.05	88	<0.1	4	0.1	3	13	52
DaTN1 04607/67.4	0.2	2.8	<0.05	<0.05	109	<0.1	4	0.2	3	15	56
DaTN1 04607/75.7	<0.05	2.4	<0.05	<0.05	88	<0.1	11	0.1	3	15	56
DaTN1 04607/121.3	<0.05	3.0	<0.05	<0.05	135	<0.1	4	0.2	3	19	72
DaTN1 04607/170.7	<0.05	2.8	<0.05	<0.05	164	<0.1	7	0.2	3	21	84
DaTN1 04607/242.2	<0.05	2.8	<0.05	<0.05	210	<0.1	7	0.2	3	26	103
DaTN1 04607/335.1	<0.05	2.8	<0.05	<0.05	254	<0.1	4	0.2	3	30	116
DaTN1 04607/431.5	<0.05	2.4	<0.05	<0.05	354	<0.1	4	0.1	3	39	164

Tableau C.4: Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons DaTN1 du forage TN1

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	Br	NO3	SO4
TN3 BLANC/5	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/12	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/24	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/40	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/62	<0.01	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/120	0.3	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/238	0.5	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/543	0.8	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 BLANC/975	1.5	<0.1	<0.01	<0.01	1.37	4
TN3 BLANC/1750	2.4	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3
TN3 00969/5	0.7	1.4	<0.02	<0.02	0.21	16
TN3 00969/12	1.0	1.9	<0.02	<0.02	0.27	23
TN3 00969/24	1.3	2.6	<0.02	<0.02	<0.02	38
TN3 00969/40	1.6	3.2	<0.02	<0.02	<0.02	58
TN3 00969/62	1.6	3.3	<0.02	<0.02	<0.02	75
TN3 00969/120	1.5	6.5	<0.04	<0.04	1.76	124
TN3 00969/238	1.3	3.5	<0.04	<0.04	<0.04	185
TN3 00969/543	0.9	3.7	<0.04	<0.04	<0.04	321
TN3 00969/975	<0.1	4.3	<0.1	<0.1	<0.1	498
TN3 00969/1750	0.8	3.4	<0.10	<0.10	<0.10	727
TN3 01500/5	0.6	1.4	<0.02	<0.02	0.25	12
TN3 01500/12	0.8	1.8	<0.02	<0.02	0.19	19
TN3 01500/24	1.0	2.1	<0.02	<0.02	0.19	30
TN3 01500/40	1.3	2.8	<0.02	<0.02	<0.02	43
TN3 01500/62	1.4	2.7	<0.02	<0.02	<0.02	56
TN3 01500/120	1.4	3.3	<0.04	<0.04	<0.04	92
TN3 01500/238	1.6	3.2	<0.04	<0.04	<0.04	148
TN3 01500/543	1.0	3.1	<0.04	<0.04	<0.04	247
TN3 01500/975	0.8	4.0	<0.1	<0.1	<0.1	371
TN3 01500/1750	0.8	3.0	<0.10	<0.10	<0.10	564
TN3 02020/5	0.8	1.6	<0.02	<0.02	0.71	12
TN3 02020/12	1.2	2.4	<0.02	<0.02	<0.02	19
TN3 02020/24	1.5	2.9	<0.02	<0.02	<0.02	31
TN3 02020/40	1.6	3.5	<0.02	<0.02	<0.02	40
TN3 02020/62	2.0	3.9	<0.02	<0.02	<0.02	59
TN3 02020/120	1.7	4.3	<0.04	<0.04	<0.04	92
TN3 02020/238	1.6	4.1	<0.04	<0.04	<0.04	150
TN3 02020/543	1.1	4.2	<0.04	<0.04	<0.04	277
TN3 02020/975	0.7	4.2	<0.1	<0.1	<0.1	450
TN3 02020/1750	0.9	4.1	<0.10	<0.10	<0.10	689
TN3 02520/5	0.7	1.3	<0.02	<0.02	0.31	9
TN3 02520/12	0.7	1.7	<0.02	<0.02	0.27	13
TN3 02520/24	0.9	1.9	<0.02	<0.02	0.16	20
TN3 02520/40	1.2	2.5	<0.02	<0.02	<0.02	33
TN3 02520/62	1.2	2.6	<0.02	<0.02	<0.02	41
TN3 02520/120	1.3	3.1	<0.04	<0.04	<0.04	71
TN3 02520/238	1.5	2.9	<0.04	<0.04	<0.04	125
TN3 02520/543	1.0	2.9	<0.04	<0.04	<0.04	234
TN3 02520/975	0.6	3.1	<0.1	<0.1	1.13	334
TN3 02520/1750	<0.1	2.5	<0.10	<0.10	<0.10	471

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	Br	NO3	SO4
TN3 03010/5	0.7	1.7	<0.02	<0.02	0.15	13
TN3 03010/12	1.2	2.7	<0.02	<0.02	0.19	21
TN3 03010/24	1.4	3.3	<0.02	<0.02	0.13	32
TN3 03010/40	1.9	4.0	<0.02	<0.02	<0.02	46
TN3 03010/62	2.0	4.3	<0.02	<0.02	<0.02	63
TN3 03010/120	1.8	4.6	<0.04	<0.04	<0.04	94
TN3 03010/238	2.1	4.7	<0.04	<0.04	<0.04	152
TN3 03010/543	1.4	4.6	<0.04	<0.04	<0.04	242
TN3 03010/975	0.9	4.9	<0.1	<0.1	<0.1	371
TN3 03010/1750	<0.1	4.2	<0.10	<0.10	<0.10	522
TN3 03520/5	0.8	1.9	<0.02	<0.02	0.31	14
TN3 03520/12	1.1	3.7	<0.02	<0.02	0.23	21
TN3 03520/24	1.4	3.5	<0.02	<0.02	0.11	35
TN3 03520/40	1.8	4.5	<0.02	<0.02	0.79	49
TN3 03520/62	1.7	4.7	<0.02	<0.02	<0.02	65
TN3 03520/120	1.7	5.3	<0.04	<0.04	<0.04	105
TN3 03520/238	1.8	5.3	<0.04	<0.04	<0.04	162
TN3 03520/543	1.4	5.4	<0.04	<0.04	<0.04	269
TN3 03520/975	0.8	6.0	<0.1	<0.1	<0.1	368
TN3 03520/1750	<0.1	4.8	<0.10	<0.10	<0.10	503
TN3 03994/5	0.7	1.7	<0.02	<0.02	0.35	13
TN3 03994/12	1.2	2.8	<0.02	<0.02	0.49	22
TN3 03994/24	1.4	3.8	<0.02	<0.02	<0.02	36
TN3 03994/40	1.7	4.6	<0.02	<0.02	<0.02	51
TN3 03994/62	2.0	4.8	<0.02	<0.02	<0.02	69
TN3 03994/120	1.6	5.2	<0.04	<0.04	<0.04	106
TN3 03994/238	2.0	5.2	<0.04	<0.04	<0.04	168
TN3 03994/543	1.6	5.2	<0.04	<0.04	<0.04	246
TN3 03994/975	1.1	5.4	<0.1	<0.1	<0.1	352
TN3 03994/1750	1.2	5.0	<0.10	<0.10	<0.10	489
TN3 04513/5	0.9	1.9	<0.02	<0.02	0.33	23
TN3 04513/12	1.1	2.7	<0.02	<0.02	0.14	33
TN3 04513/24	1.4	3.7	<0.02	<0.02	0.51	53
TN3 04513/40	1.6	4.2	<0.02	<0.02	<0.02	74
TN3 04513/62	1.5	4.5	<0.02	<0.02	<0.02	96
TN3 04513/120	1.6	4.7	<0.04	<0.04	<0.04	139
TN3 04513/238	1.6	4.8	<0.04	<0.04	<0.04	211
TN3 04513/543	0.9	4.7	<0.04	<0.04	<0.04	328
TN3 04513/975	0.7	4.5	<0.1	<0.1	1.63	486
TN3 04513/1750	0.9	4.2	<0.10	<0.10	<0.10	678
TN3 04778/5	0.8	2.2	<0.02	<0.02	0.29	15
TN3 04778/12	1.2	3.0	<0.02	<0.02	<0.02	24
TN3 04778/24	1.4	3.9	<0.02	<0.02	0.16	39
TN3 04778/40	1.8	5.0	<0.02	<0.02	<0.02	54
TN3 04778/62	2.0	5.5	<0.02	<0.02	<0.02	74
TN3 04778/120	1.5	5.8	<0.04	<0.04	<0.04	114
TN3 04778/238	1.8	5.4	<0.04	<0.04	<0.04	164
TN3 04778/543	2.2	7.2	<0.04	<0.04	<0.04	268
TN3 04778/975	0.9	5.4	<0.1	<0.1	<0.1	383
TN3 04778/1750	1.1	5.0	<0.10	<0.10	<0.10	526
TN3 05260/5	0.6	1.8	<0.02	<0.02	0.18	13
TN3 05260/12	0.9	2.4	<0.02	<0.02	<0.02	20
TN3 05260/24	1.0	2.9	<0.02	<0.02	<0.02	29
TN3 05260/40	1.5	3.9	<0.02	<0.02	<0.02	44
TN3 05260/62	1.6	4.1	<0.02	<0.02	<0.02	58
TN3 05260/120	1.5	4.5	<0.04	<0.04	<0.04	92
TN3 05260/238	1.6	4.2	<0.04	<0.04	<0.04	143
TN3 05260/543	1.3	4.6	<0.04	<0.04	<0.04	243
TN3 05260/975	1.0	5.1	<0.1	<0.1	<0.1	341
TN3 05260/1750	1.0	4.2	<0.10	<0.10	<0.10	482
TN3 05514/5	0.8	1.8	<0.02	<0.02	0.28	14
TN3 05514/12	0.9	2.6	<0.02	<0.02	0.12	21
TN3 05514/24	1.2	3.5	<0.02	<0.02	0.18	37
TN3 05514/40	1.5	4.4	<0.02	<0.02	<0.02	53
TN3 05514/62	1.7	4.9	<0.02	<0.02	<0.02	72
TN3 05514/120	1.5	5.6	<0.04	<0.04	<0.04	110
TN3 05514/238	1.6	5.4	<0.04	<0.04	<0.04	167
TN3 05514/543	1.1	6.5	<0.04	<0.04	<0.04	267
TN3 05514/975	1.0	4.9	<0.1	<0.1	<0.1	357
TN3 05514/1750	1.0	5.4	<0.10	<0.10	<0.10	474
TN3 06010/5	0.9	2.3	<0.02	<0.02	0.17	22
TN3 06010/12	1.2	4.0	<0.02	<0.02	0.21	41
TN3 06010/24	1.4	5.1	<0.02	<0.02	<0.02	65
TN3 06010/40	1.6	6.5	<0.02	<0.02	<0.02	87

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	Br	NO3	SO4
TN3 06010/62	1.7	6.9	<0.02	<0.02	<0.02	113
TN3 06010/120	1.5	7.6	<0.04	<0.04	<0.04	166
TN3 06010/238	1.5	7.6	<0.04	<0.04	<0.04	233
TN3 06010/543	0.9	7.9	<0.04	<0.04	<0.04	346
TN3 06010/975	0.7	7.2	<0.1	<0.1	<0.1	485
TN3 06010/1750	0.5	7.0	<0.10	<0.10	<0.10	653
TN3 06256/5	0.9	2.7	<0.02	<0.02	0.75	21
TN3 06256/12	1.3	3.6	<0.02	<0.02	0.15	30
TN3 06256/24	1.4	4.6	<0.02	<0.02	<0.02	46
TN3 06256/40	1.6	5.5	<0.02	<0.02	<0.02	64
TN3 06256/62	1.9	6.0	<0.02	<0.02	<0.02	83
TN3 06256/120	1.5	6.7	<0.04	<0.04	<0.04	130
TN3 06256/238	1.6	6.6	<0.04	<0.04	<0.04	193
TN3 06256/543	1.2	6.7	<0.04	<0.04	<0.04	298
TN3 06256/975	0.8	6.5	<0.1	<0.1	<0.1	417
TN3 06256/1750	0.9	6.3	<0.10	<0.10	<0.10	580
TN3 06765/5	0.7	2.1	<0.02	<0.02	0.25	14
TN3 06765/12	0.9	3.2	<0.02	<0.02	0.23	22
TN3 06765/24	1.1	4.2	<0.02	<0.02	0.14	36
TN3 06765/40	1.4	5.4	<0.02	<0.02	<0.02	51
TN3 06765/62	1.7	5.9	<0.02	<0.02	<0.02	68
TN3 06765/120	1.5	6.8	<0.04	<0.04	<0.04	105
TN3 06765/238	1.7	6.7	<0.04	<0.04	<0.04	161
TN3 06765/543	1.3	6.9	<0.04	<0.04	<0.04	262
TN3 06765/975	0.7	6.5	<0.1	<0.1	<0.1	361
TN3 06765/1750	1.0	6.7	<0.10	<0.10	<0.10	488
TN3 07250/5	0.6	2.4	<0.02	<0.02	0.23	15
TN3 07250/12	1.0	3.7	<0.02	<0.02	0.21	25
TN3 07250/24	1.1	4.8	<0.02	<0.02	0.24	38
TN3 07250/40	1.5	6.1	<0.02	<0.02	<0.02	52
TN3 07250/62	1.7	6.8	<0.02	<0.02	<0.02	70
TN3 07250/120	1.5	7.9	<0.04	<0.04	<0.04	109
TN3 07250/238	1.6	7.8	<0.04	<0.04	<0.04	166
TN3 07250/543	1.2	8.2	<0.04	<0.04	<0.04	268
TN3 07250/975	1.0	7.9	<0.1	<0.1	<0.1	358
TN3 07250/1750	0.8	7.3	<0.10	<0.10	<0.10	465
TN3 07496/5	0.8	2.8	<0.02	<0.02	0.39	18
TN3 07496/12	1.1	4.2	<0.02	<0.02	0.10	29
TN3 07496/24	1.3	5.3	<0.02	<0.02	0.13	45
TN3 07496/40	1.5	6.8	<0.02	<0.02	<0.02	61
TN3 07496/62	1.8	7.4	<0.02	<0.02	<0.02	82
TN3 07496/120	1.5	8.2	<0.04	<0.04	<0.04	125
TN3 07496/238	1.8	8.2	<0.04	<0.04	<0.04	190
TN3 07496/543	1.2	8.3	<0.04	<0.04	<0.04	295
TN3 07496/975	0.9	8.9	<0.1	<0.1	<0.1	404
TN3 07496/1750	0.9	8.0	<0.10	<0.10	<0.10	541
TN3 07980/5	0.7	2.5	<0.02	<0.02	0.21	18
TN3 07980/12	1.2	4.4	<0.02	<0.02	0.17	33
TN3 07980/24	1.4	5.8	<0.02	<0.02	<0.02	52
TN3 07980/40	1.7	6.9	<0.02	<0.02	<0.02	71
TN3 07980/62	1.8	7.6	<0.02	<0.02	<0.02	88
TN3 07980/120	1.4	8.9	<0.04	<0.04	<0.04	140
TN3 07980/238	1.6	8.6	<0.04	<0.04	<0.04	208
TN3 07980/543	1.1	8.6	<0.04	<0.04	<0.04	317
TN3 07980/975	1.3	8.6	<0.1	<0.1	<0.1	454
TN3 07980/1750	<0.1	7.8	<0.10	<0.10	<0.10	590
TN3 08265/5	0.6	2.7	<0.02	<0.02	0.33	17
TN3 08265/12	0.8	3.2	<0.02	<0.02	0.16	23
TN3 08265/24	1.0	4.3	<0.02	<0.02	<0.02	38
TN3 08265/40	1.2	5.7	<0.02	<0.02	<0.02	51
TN3 08265/62	1.5	6.1	<0.02	<0.02	<0.02	68
TN3 08265/120	1.3	7.3	<0.04	<0.04	<0.04	105
TN3 08265/238	1.2	7.2	<0.04	<0.04	<0.04	154
TN3 08265/543	1.2	7.8	<0.04	<0.04	<0.04	259
TN3 08265/975	1.0	7.5	<0.1	<0.1	<0.1	351
TN3 08265/1750	1.2	6.7	<0.10	<0.10	<0.10	488
TN3 08780/5	0.6	2.7	<0.02	<0.02	0.43	19
TN3 08780/12	0.9	3.7	<0.02	<0.02	0.17	28
TN3 08780/24	1.1	5.2	<0.02	<0.02	<0.02	47
TN3 08780/40	1.3	7.0	<0.02	<0.02	<0.02	66
TN3 08780/62	1.3	7.4	<0.02	<0.02	<0.02	82
TN3 08780/120	1.4	8.8	<0.04	<0.04	<0.04	123
TN3 08780/238	1.2	9.1	<0.04	<0.04	<0.04	185
TN3 08780/543	1.1	9.5	<0.04	<0.04	<0.04	294

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	Br	NO3	SO4
TN3 08780/975	1.3	9.5	<0.1	<0.1	<0.1	410
TN3 08780/1750	0.8	8.6	<0.10	<0.10	<0.10	558
TN3 09250/5	0.6	2.1	<0.02	<0.02	0.21	18
TN3 09250/12	0.8	3.2	<0.02	<0.02	0.20	29
TN3 09250/24	0.9	4.1	<0.02	<0.02	<0.02	43
TN3 09250/40	0.9	5.1	<0.02	<0.02	<0.02	55
TN3 09250/62	1.0	5.8	<0.02	<0.02	<0.02	76
TN3 09250/120	1.1	6.8	<0.04	<0.04	<0.04	112
TN3 09250/238	1.0	7.0	<0.04	<0.04	<0.04	169
TN3 09250/543	0.9	7.3	<0.04	<0.04	<0.04	263
TN3 09250/975	1.0	6.4	<0.1	<0.1	<0.1	341
TN3 09250/1750	1.0	6.5	<0.10	<0.10	<0.10	465
TN3 09535/5	0.5	2.5	<0.02	<0.02	0.16	17
TN3 09535/12	0.8	3.8	<0.02	<0.02	<0.02	28
TN3 09535/24	0.9	4.9	<0.02	<0.02	<0.02	42
TN3 09535/40	1.1	6.6	<0.02	<0.02	<0.02	60
TN3 09535/62	1.3	7.1	<0.02	<0.02	<0.02	76
TN3 09535/120	1.2	8.2	<0.04	<0.04	<0.04	115
TN3 09535/238	1.1	8.2	<0.04	<0.04	<0.04	172
TN3 09535/543	0.9	8.5	<0.04	<0.04	<0.04	271
TN3 09535/975	0.8	8.1	<0.1	<0.1	<0.1	371
TN3 09535/1750	1.0	7.9	<0.10	<0.10	<0.10	483
TN3 10012/5	0.6	2.8	<0.02	<0.02	0.19	18
TN3 10012/12	0.9	4.1	<0.02	<0.02	0.08	26
TN3 10012/24	1.0	5.5	<0.02	<0.02	0.15	43
TN3 10012/40	1.3	7.3	<0.02	<0.02	<0.02	61
TN3 10012/62	1.4	8.0	<0.02	<0.02	<0.02	78
TN3 10012/120	1.4	8.9	<0.04	<0.04	<0.04	106
TN3 10012/238	1.4	9.9	<0.04	<0.04	<0.04	173
TN3 10012/543	1.1	10.2	<0.04	<0.04	<0.04	271
TN3 10012/975	0.9	10.1	<0.1	<0.1	<0.1	385
TN3 10012/1750	0.8	8.8	<0.10	<0.10	<0.10	523
TN3 10500/5	0.7	3.4	<0.02	<0.02	0.22	26
TN3 10500/12	1.1	5.2	<0.02	<0.02	0.08	40
TN3 10500/24	1.3	7.0	<0.02	<0.02	0.09	64
TN3 10500/40	1.6	8.6	<0.04	<0.04	<0.04	82
TN3 10500/62	1.6	9.3	<0.04	<0.04	<0.04	107
TN3 10500/120	1.6	10.3	<0.04	<0.04	<0.04	159
TN3 10500/238	1.5	10.8	<0.04	<0.04	<0.04	230
TN3 10500/543	1.1	11.1	<0.05	<0.05	<0.05	355
TN3 10500/975	0.8	10.9	<0.1	<0.1	<0.1	499
TN3 10500/1750	1.4	10.2	<0.10	<0.10	<0.10	676
TN3 10765/5	0.8	3.4	<0.02	<0.02	0.32	27
TN3 10765/12	1.2	4.6	<0.02	<0.02	0.15	41
TN3 10765/24	1.3	6.3	<0.02	<0.02	<0.02	66
TN3 10765/40	1.6	7.9	<0.04	<0.04	<0.04	85
TN3 10765/62	1.6	8.7	<0.04	<0.04	<0.04	110
TN3 10765/120	1.5	9.4	<0.04	<0.04	<0.04	156
TN3 10765/238	1.7	9.9	<0.04	<0.04	<0.04	222
TN3 10765/543	1.4	10.1	<0.05	<0.05	<0.05	334
TN3 10765/975	1.3	9.9	<0.1	<0.1	<0.1	471
TN3 10765/1750	1.2	9.1	<0.10	<0.10	<0.10	625
TN3 11040/5	0.9	3.6	<0.02	<0.02	0.28	27
TN3 11040/12	1.2	5.2	<0.02	<0.02	0.12	43
TN3 11040/24	1.5	6.9	<0.02	<0.02	0.13	65
TN3 11040/40	1.7	8.6	<0.04	<0.04	<0.04	81
TN3 11040/62	2.0	9.5	<0.04	<0.04	<0.04	109
TN3 11040/120	1.6	10.6	<0.04	<0.04	<0.04	165
TN3 11040/238	1.9	10.5	<0.04	<0.04	<0.04	230
TN3 11040/543	1.4	9.2	<0.05	<0.05	<0.05	319
TN3 11040/975	1.1	10.0	<0.1	<0.1	<0.1	465
TN3 11040/1750	1.0	9.4	<0.10	<0.10	<0.10	625
TN3 11485/5	0.8	4.9	<0.02	<0.02	0.22	33
TN3 11485/12	1.3	7.1	<0.02	<0.02	0.23	51
TN3 11485/24	1.6	9.3	<0.02	<0.02	0.12	75
TN3 11485/40	1.7	11.1	<0.04	<0.04	<0.04	97
TN3 11485/62	2.0	11.6	<0.04	<0.04	<0.04	122
TN3 11485/120	2.0	14.0	<0.04	<0.04	<0.04	180
TN3 11485/238	1.8	13.1	<0.04	<0.04	<0.04	244
TN3 11485/543	1.2	13.3	<0.05	<0.05	<0.05	381
TN3 11485/975	<01	12.5	<0.1	<0.1	<0.1	548
TN3 11485/1750	<0.10	12.0	<0.10	<0.10	<0.10	737
TN3 12018/5	1.0	3.8	<0.02	<0.02	0.31	32
TN3 12018/12	1.6	6.4	<0.02	<0.02	0.15	58

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	Br	NO3	SO4
TN3 12018/24	1.8	8.4	<0.02	<0.02	<0.02	88
TN3 12018/40	2.2	10.0	<0.04	<0.04	<0.04	114
TN3 12018/62	2.1	10.1	<0.04	<0.04	<0.04	141
TN3 12018/120	1.8	11.3	<0.04	<0.04	<0.04	206
TN3 12018/238	2.1	11.2	<0.04	<0.04	<0.04	277
TN3 12018/543	1.5	10.8	<0.05	<0.05	<0.05	370
TN3 12018/975	1.2	10.9	<0.1	<0.1	<0.1	488
TN3 12018/1750	1.2	10.0	<0.10	<0.10	<0.10	600
TN3 12465/5	1.1	5.9	<0.02	<0.02	0.30	47
TN3 12465/12	1.4	8.3	<0.02	<0.02	0.89	70
TN3 12465/24	1.7	10.7	<0.02	<0.02	<0.02	104
TN3 12465/40	1.9	11.8	<0.04	<0.04	<0.04	128
TN3 12465/62	1.9	12.6	<0.04	<0.04	<0.04	164
TN3 12465/120	1.5	14.4	<0.04	<0.04	1.74	235
TN3 12465/238	1.5	13.3	<0.04	<0.04	<0.04	306
TN3 12465/543	1.1	12.9	<0.10	<0.10	<0.10	433
TN3 12465/975	<0.1	13.4	<0.1	<0.1	<0.1	556
TN3 12465/1750	0.9	12.4	<0.10	<0.10	<0.10	688
TN3 12735/5	1.0	7.4	<0.02	<0.02	0.19	68
TN3 12735/12	1.4	11.0	<0.02	<0.02	0.17	106
TN3 12735/24	1.5	14.9	<0.02	<0.02	0.39	154
TN3 12735/40	1.7	16.5	<0.04	<0.04	<0.04	194
TN3 12735/62	1.9	17.0	<0.04	<0.04	<0.04	237
TN3 12735/120	1.5	19.8	<0.04	<0.04	<0.04	319
TN3 12735/238	1.1	19.1	<0.04	<0.04	<0.04	401
TN3 12735/543	0.9	18.3	<0.10	<0.10	<0.10	577
TN3 12735/975	0.8	19.4	<0.1	<0.1	<0.1	712
TN3 12735/1750	<0.15	16.2	<0.15	<0.15	<0.15	857
TN3 13255/5	0.8	3.8	<0.02	<0.02	0.26	36
TN3 13255/12	1.2	5.6	<0.02	<0.02	0.11	55
TN3 13255/24	1.3	7.2	<0.02	<0.02	<0.02	78
TN3 13255/40	1.6	8.8	<0.04	<0.04	<0.04	102
TN3 13255/62	1.6	9.2	<0.04	<0.04	<0.04	132
TN3 13255/120	1.7	10.5	<0.04	<0.04	<0.04	200
TN3 13255/238	1.4	10.2	<0.04	<0.04	<0.04	282
TN3 13255/543	1.2	9.5	<0.10	<0.10	<0.10	403
TN3 13255/975	0.9	10.1	<0.1	<0.1	<0.1	515
TN3 13255/1750	0.7	9.4	<0.10	<0.10	<0.10	640
TN3 13870/5	1.0	3.3	<0.02	<0.02	0.28	33
TN3 13870/12	1.4	5.0	<0.02	<0.02	0.13	56
TN3 13870/24	1.7	6.7	<0.02	<0.02	0.20	89
TN3 13870/40	2.1	7.7	<0.04	<0.04	<0.04	117
TN3 13870/62	2.1	7.8	<0.04	<0.04	<0.04	144
TN3 13870/120	1.7	9.0	<0.04	<0.04	<0.04	207
TN3 13870/238	1.8	7.9	<0.04	<0.04	<0.04	276
TN3 13870/543	1.4	7.8	<0.10	<0.10	<0.10	388
TN3 13870/975	1.4	8.0	<0.1	<0.1	<0.1	497
TN3 13870/1750	1.0	8.1	<0.10	<0.10	<0.10	613
TN3 14295/5	0.8	3.7	<0.02	<0.02	0.47	35
TN3 14295/12	1.0	4.5	<0.02	<0.02	0.14.	57
TN3 14295/24	1.2	6.4	<0.02	<0.02	0.15	90
TN3 14295/40	1.5	7.7	<0.04	<0.04	<0.04	116
TN3 14295/62	1.9	8.3	<0.04	<0.04	<0.04	145
TN3 14295/120	1.7	9.6	<0.04	<0.04	<0.04	215
TN3 14295/238	1.5	9.6	<0.04	<0.04	<0.04	301
TN3 14295/543	1.1	8.6	<0.10	<0.10	<0.10	392
TN3 14295/975	0.9	9.4	<0.1	<0.1	<0.1	557
TN3 14295/1750	0.9	8.5	<0.10	<0.10	<0.10	707
TN3 14752/5	0.7	2.9	<0.02	<0.02	0.25	50
TN3 14752/12	1.0	4.4	<0.02	<0.02	0.09	68
TN3 14752/24	0.9	6.1	<0.02	<0.02	<0.02	111
TN3 14752/40	1.1	7.9	<0.04	<0.04	<0.04	146
TN3 14752/62	1.1	8.5	<0.04	<0.04	<0.04	173
TN3 14752/120	-	10.7	<0.04	<0.04	<0.04	243
TN3 14752/238	-	11.3	<0.04	<0.04	<0.04	322
TN3 14752/543	0.5	11.8	<0.10	<0.10	<0.10	490
TN3 14752/975	0.7	12.2	<0.1	<0.1	<0.1	642
TN3 14752/1750	0.9	10.9	<0.10	<0.10	<0.10	829
TN3 15061/5	0.7	2.3	<0.02	<0.02	0.31	41
TN3 15061/12	0.8	2.9	<0.02	<0.02	0.13	52
TN3 15061/24	0.9	3.9	<0.02	<0.02	<0.02	74
TN3 15061/40	0.8	4.9	<0.04	<0.04	<0.04	95
TN3 15061/62	0.9	5.7	<0.04	<0.04	<0.04	200
TN3 15061/120	-	7.2	<0.04	<0.04	<0.04	178

A suivre...

Echantillon / heures	F	Cl	NO2	Br	NO3	SO4
TN3 15061/238	-	7.8	<0.04	<0.04	<0.04	245
TN3 15061/543	0.5	7.8	<0.10	<0.10	<0.10	350
TN3 15061/975	0.8	8.2	<0.1	<0.1	<0.1	481
TN3 15061/1750	<0.10	7.1	<0.10	<0.10	<0.10	618

Tableau C.5: Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TN3

C.4 Dosages des échantillons des forages horizontaux TF1 et TF4

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
TF1 BLANC/22-10	5.0	<0.2	<0.15	<0.15	<0.6	<0.01	0	0.1	<0.05	<0.05	<0.3
TF1 BLANC/03-12	7.1	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.2	0	0.1	<0.05	<0.05	<0.3
TF1 BLANC/14-01	6.0	<0.5	<0.05	<0.05	<1.5	<0.01	0	0.0	<0.05	<0.05	<0.3
TF1 BLANC/20-06	0.7	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	0	0.1	<0.05	<0.05	1
TF1 BLANC/11-07	2.0	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	0	0.1	<0.05	<0.05	1
TF1 BLANC/01-08	4.1	<0.2	<0.02	<0.02	<0.6	<0.01	0	0.1	<0.05	<0.05	<0.3
TF1 01435/22-10	<0.2	4.4	<0.2	<0.2	1330	<0.2	418	5.8	45	63	115
TF1 01435/03-12	<0.25	4.7	<0.25	<0.25	1642	<0.2	443	5.9	49	85	154
TF1 01435/14-01	<0.25	3.6	<0.25	<0.25	1769	<0.2	436	4.9	38	95	174
TF1 01447/22-10	<0.2	5.4	<0.15	<0.15	1147	<0.15	388	5.4	25	34	64
TF1 01447/03-12	<0.2	4.1	<0.2	<0.2	1218	<0.2	422	3.2	28	52	98
TF1 01447/14-01	<0.2	5.5	<0.2	<0.2	1442	<0.2	445	4.1	24	65	123
TF1 01460/22-10	1.4	5.2	<0.15	<0.15	922	<0.15	314	4.0	21	24	47
TF1 01460/03-12	<0.15	5.7	<0.15	<0.15	1304	<0.2	404	5.0	29	44	79
TF1 01460/14-01	<0.2	3.8	<0.2	<0.2	1309	<0.2	412	3.8	24	56	107
TF1 01476/22-10	1.0	5.2	<0.15	1.8	970	<0.15	354	4.6	23	28	53
TF1 01476/03-12	<0.15	4.9	<0.15	<0.15	1313	<0.2	378	5.2	25	43	81
TF1 01476/14-01	<0.2	3.8	<0.2	<0.2	1270	<0.2	402	3.7	21	54	101
TF1 01483/22-10	1.6	5.7	<0.15	<0.15	757	<0.15	312	4.0	17	23	43
TF1 01483/03-12	<0.15	4.6	<0.15	<0.15	956	<0.2	365	4.9	21	40	75
TF1 01483/14-01	<0.2	5.0	<0.2	<0.2	1087	<0.2	363	3.9	16	45	89
TF1 01496/22-10	1.2	4.8	<0.15	<0.15	784	<0.15	295	3.7	12	20	41
TF1 01496/03-12	<0.15	4.0	<0.15	<0.15	728	<0.2	342	3.7	15	32	65
TF1 01496/14-01	<0.15	4.1	<0.15	<0.15	1034	<0.2	383	4.2	14	41	84
TF1 01505/22-10	1.3	4.2	<0.15	<0.15	914	<0.15	303	3.8	15	24	51
TF1 01505/03-12	<0.15	4.8	<0.15	<0.15	1186	<0.2	374	4.1	19	40	79
TF1 01505/14-01	<0.2	4.0	<0.2	<0.2	1214	<0.2	372	2.7	15	47	96
TF1 01515/22-10	1.4	6.1	<0.15	<0.15	910	<0.15	355	4.6	20	25	48
TF1 01515/03-12	<0.15	6.0	<0.15	<0.15	1251	<0.2	411	4.7	23	40	74
TF1 01515/14-01	<0.2	5.5	<0.2	<0.2	1259	<0.2	416	2.6	18	46	88
TF1 01528/22-10	1.5	5.4	<0.15	0.5	835	<0.15	328	4.0	15	21	42
TF1 01528/03-12	<0.15	3.8	<0.15	<0.15	995	<0.2	397	4.9	21	40	78
TF1 01528/14-01	<0.15	4.3	<0.15	<0.15	1204	<0.2	386	3.9	15	46	91
TF1 01538/22-10	1.2	5.1	<0.15	0.6	703	<0.15	295	3.9	17	18	35
TF1 01538/03-12	<0.15	3.8	<0.15	<0.15	756	<0.2	377	5.0	23	34	60
TF1 01538/14-01	<0.15	4.4	<0.15	<0.15	1092	<0.2	362	2.6	17	40	76
TF1 01548/22-10	1.0	5.7	<0.15	<0.15	744	<0.15	304	3.6	12	19	37
TF1 01548/03-12	<0.15	6.2	<0.15	<0.15	1028	<0.2	360	4.1	15	32	63
TF1 01548/14-01	<0.2	5.4	<0.2	<0.2	1074	<0.2	372	3.3	12	37	74
TF1 01573/22-10	1.2	6.2	<0.15	<0.15	923	<0.15	352	4.2	20	26	54
TF1 01573/03-12	<0.15	6.9	<0.15	<0.15	1304	<0.2	404	5.0	25	45	84
TF1 01573/14-01	<0.2	6.0	<0.2	<0.2	1308	<0.2	425	3.8	20	55	106
TF1 01578/20-06	<0.15	4.8	<0.15	<0.15	819	-	-	-	-	-	-
TF1 01578/11-07	<0.2	5.0	<0.2	<0.2	999	<0.20	532	9.8	28	45	101
TF1 01578/01-08	<0.15	3.5	<0.15	12.5	1037	<0.20	447	8.5	26	50	108
TF1 01634/20-06	<0.15	4.5	<0.15	<0.15	883	<0.15	362	6.0	22	47	94
TF1 01634/11-07	<0.2	3.7	<0.2	<0.2	1007	<0.20	574	8.8	27	44	99
TF1 01634/01-08	<0.2	5.9	<0.2	<0.2	1065	<0.20	474	7.4	25	48	107
TF1 01702/20-06	<0.15	3.4	<0.15	<0.15	830	<0.15	374	5.9	22	44	92
TF1 01702/11-07	<0.2	5.7	<0.2	<0.2	910	<0.20	505	10.6	26	46	117
TF1 01702/01-08	<0.15	4.8	<0.15	7.2	1045	<0.20	565	8.1	29	54	122
TF1 01893/20-06	<0.15	5.1	<0.15	<0.15	1043	<0.15	547	7.0	26	43	98
TF1 01893/11-07	<0.2	4.9	<0.2	<0.2	1195	<0.20	584	8.0	29	57	126
TF1 01893/01-08	<0.2	7.8	<0.2	12.2	1272	<0.20	631	8.9	34	74	159
TF1 01971/20-06	<0.15	6.7	<0.15	<0.15	852	<0.15	495	6.4	21	31	70
TF1 01971/11-07	<0.2	6.4	<0.2	<0.2	990	<0.20	551	7.5	26	45	101
TF1 01971/01-08	<0.2	5.6	<0.2	5.2	1086	<0.20	582	8.3	28	56	118

Tableau C.6: Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TF1

Echantillon / date	F	Cl	NO2	NO3	SO4	Li	Na	NH4	K	Mg	Ca
TF4 BLANC/15-10	4.6	<0.2	<0.02	0.1	<0.6	-	-	-	-	-	-
TF4 BLANC/26-11	14.5	0.5	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	0	0.0	0	<0.05	<0.3
TF4 BLANC/07-01	5.3	<0.5	<0.05	<0.05	<1.5	<0.01	0	0.0	<0.05	<0.05	<0.3
TF4 BLANC/20-06	0.7	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.3
TF4 BLANC/11-07	2.0	<0.4	<0.04	<0.04	<1.2	<0.01	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.3
TF4 BLANC/01-08	4.1	<0.2	<0.02	<0.02	<0.6	<0.01	<0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.3
TF4 01102/15-10	1.4	5.4	<0.15	1.4	1226	<0.1	412	5.5	40	37	67
TF4 01102/26-11	<0.2	5.1	<0.2	<0.2	1718	<0.15	431	6.6	49	76	149
TF4 01102/07-01	<0.25	4.4	<0.25	<0.25	1857	<0.15	473	6.1	47	96	190
TF4 01115/15-10	1.7	6.8	<0.15	0.8	1002	<0.1	373	3.4	21	36	76
TF4 01115/26-11	<0.15	4.8	<0.15	<0.15	1092	<0.15	393	5.3	28	57	113
TF4 01115/07-01	<0.15	5.2	<0.15	<0.15	1324	<0.15	420	4.2	26	70	141
TF4 01131/15-10	1.4	4.4	<0.1	<0.1	818	<0.1	360	3.1	18	25	54
TF4 01131/26-11	<0.15	5.2	<0.15	<0.15	1318	<0.15	359	4.9	23	45	93
TF4 01131/07-01	<0.2	4.1	<0.2	<0.2	1287	<0.15	432	4.2	25	61	125
TF4 01136/15-10	1.5	5.0	<0.15	0.8	1028	<0.1	387	4.4	36	39	73
TF4 01136/26-11	<0.15	5.6	<0.15	<0.15	1479	<0.15	385	5.7	41	60	110
TF4 01136/07-01	<0.2	3.7	<0.2	<0.2	1433	<0.15	426	5.1	38	77	149
TF4 01144/15-10	1.7	4.3	<0.1	<0.1	692	<0.1	321	2.8	15	22	47
TF4 01144/26-11	<0.15	4.7	<0.15	<0.15	1048	<0.15	338	6.1	21	40	80
TF4 01144/07-01	<0.15	3.9	<0.15	<0.15	1039	<0.15	354	3.0	18	45	92
TF4 01149/15-10	1.4	4.5	<0.1	<0.1	855	<0.1	338	3.1	17	23	51
TF4 01149/26-11	<0.15	4.9	<0.15	<0.15	1269	<0.15	371	3.1	23	41	78
TF4 01149/07-01	<0.2	3.7	<0.2	<0.2	1296	<0.15	418	3.9	22	55	112
TF4 01159/15-10	1.3	5.4	<0.15	<0.15	1239	<0.1	418	4.6	34	47	95
TF4 01159/26-11	<0.2	5.5	<0.2	<0.2	1622	<0.15	366	4.9	35	63	123
TF4 01159/07-01	<0.25	5.3	<0.25	<0.25	1742	<0.15	445	5.0	36	86	169
TF4 01163/15-10	1.5	5.8	<0.15	<0.15	1060	<0.1	412	3.9	27	36	72
TF4 01163/26-11	<0.2	3.8	<0.2	<0.2	1121	<0.15	401	5.1	31	56	109
TF4 01163/07-01	<0.2	5.1	<0.2	<0.2	1490	<0.15	459	4.6	30	72	141
TF4 01169/15-10	2.2	5.2	<0.15	<0.15	1116	<0.1	414	4.5	32	38	77
TF4 01169/26-11	<0.2	4.1	<0.2	<0.2	1308	<0.15	408	5.2	37	59	111
TF4 01169/07-01	<0.2	5.0	<0.2	<0.2	1536	<0.15	466	5.2	36	76	146
TF4 01175/15-10	1.3	4.1	<0.15	<0.15	1121	<0.1	365	4.4	32	38	75
TF4 01175/26-11	<0.2	4.8	<0.2	<0.2	1572	<0.15	396	5.3	40	65	122
TF4 01175/07-01	<0.25	4.0	<0.05	<0.25	1573	<0.15	423	4.9	35	78	149
TF4 01179/15-10	1.4	5.7	<0.15	<0.15	1073	<0.1	381	3.9	25	34	70
TF4 01179/26-11	<0.2	4.9	<0.2	<0.2	1309	<0.15	364	4.3	28	54	105
TF4 01179/07-01	<0.2	4.8	<0.2	<0.2	1499	<0.15	428	4.2	27	69	133
TF4 01194/15-10	1.6	5.0	<0.15	<0.15	1017	<0.1	374	3.2	22	31	63
TF4 01194/26-11	<0.2	4.6	<0.2	<0.2	1210	<0.15	381	4.9	29	49	94
TF4 01194/07-01	<0.2	4.8	<0.2	<0.2	1333	<0.15	411	4.0	25	62	121
TF4 01200/15-10	1.4	5.6	<0.1	<0.1	765	<0.1	341	3.2	14	19	42
TF4 01200/26-11	<0.15	4.1	<0.15	<0.15	1077	<0.15	337	5.2	18	34	69
TF4 01200/07-01	<0.2	5.1	<0.2	<0.2	1231	<0.15	388	3.7	17	45	91
TF4 01209/15-10	1.9	4.4	<0.1	<0.1	620	<0.1	288	1.4	10	15	33
TF4 01209/26-11	2.1	5.1	<0.15	<0.15	901	<0.15	296	4.5	14	27	54
TF4 01209/07-01	<0.15	3.7	<0.15	<0.15	900	<0.15	334	3.3	13	33	70
TF4 01219/15-10	1.5	4.8	<0.1	<0.1	639	<0.1	276	2.8	10	19	43
TF4 01219/26-11	1.2	4.9	<0.15	<0.15	908	<0.15	296	3.6	14	31	63
TF4 01219/07-01	<0.15	3.4	<0.15	<0.15	881	<0.15	314	3.0	13	36	75
TF4 01233/20-06	<0.15	4.0	<0.15	<0.15	775	<0.10	453	5.1	19	29	63
TF4 01233/11-07	<0.2	5.7	<0.2	<0.2	1053	<0.15	522	6.9	25	45	98
TF4 01233/01-08	<0.2	5.8	<0.2	8.3	1007	<0.15	534	6.9	28	53	113
TF4 01263/20-06	<0.15	4.9	<0.15	<0.15	787	<0.10	597	5.5	27	44	95
TF4 01263/11-07	<0.2	5.5	<0.2	<0.2	988	<0.15	520	6.6	27	48	106
TF4 01263/01-08	<0.2	4.7	<0.2	7.7	1098	<0.15	558	7.1	30	64	134
TF4 01293/20-06	<0.15	5.5	<0.15	<0.15	829	<0.10	451	5.2	21	36	78
TF4 01293/11-07	<0.2	7.7	<0.2	<0.2	1127	<0.15	516	6.6	24	50	108
TF4 01293/01-08	<0.2	6.2	<0.2	18.0	1126	<0.15	548	7.0	27	64	135
TF4 01323/20-06	<0.15	8.1	<0.15	<0.15	930	<0.10	504	5.1	23	39	83
TF4 01323/11-07	<0.2	4.8	<0.2	<0.2	940	<0.15	547	7.4	27	58	124
TF4 01323/01-08	<0.15	7.4	<0.15	2.2	1198	<0.15	606	8.3	33	75	155
TF4 01353/20-06	<0.15	5.3	<0.15	<0.15	821	<0.10	431	5.1	20	37	80
TF4 01353/11-07	<0.2	4.7	<0.2	<0.2	1014	<0.15	501	8.0	26	54	116
TF4 01353/01-08	<0.2	6.6	<0.2	12.1	1062	<0.15	503	7.3	29	69	144
TF4 01378/20-06	<0.15	4.7	<0.15	<0.15	904	<0.10	469	5.5	21	36	78
TF4 01378/11-07	<0.2	4.3	<0.2	<0.2	1076	<0.15	560	7.4	28	57	124
TF4 01378/01-08	<0.2	6.1	<0.2	11.3	1189	<0.15	595	7.5	31	70	147

Tableau C.7: Dosages ($mg.l^{-1}$) par diffusion des échantillons provenant du forage TF4

Résumé

L'Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire a sélectionné le massif de Tournemire (Aveyron) pour installer sa station expérimentale dans le cadre de ses recherches sur les capacités de confinement des milieux argileux pour le stockage de déchets radioactifs. Compte tenu des très faibles teneur en eau et perméabilité des couches argileuses des argilites, la migration dans ce milieu devrait être très faible. L'écoulement et le transport ont été étudiés en utilisant des traceurs naturels de la solution interstitielle. Après le développement d'un nouveau protocole pour l'extraction du chlorure de l'eau porale et des tests sur la méthode de distillation sous vide de la roche pour la mesure du deutérium de l'eau porale, l'acquisition de données pour ces deux traceurs (étudiés pour leur comportement géochimique conservatif) a été effectuée sur la séquence géologique du massif et à proximité des fractures. Les profils de données obtenus montrent que le processus majeur de transferts dans le massif est la diffusion moléculaire/ionique mais ils montrent un enrichissement en δD et δ^{18}O de la solution interstitielle, jusqu'à un mètre à proximité des fractures, comparé à l'eau porale dans la matrice au-delà de cette zone. Ces observations suggèrent qu'un second processus de transport puisse générer des transferts spécifiques à proximité des fractures. L'hypothèse du processus de diffusion moléculaire à l'échelle du massif a été testée par un modèle de transport, sur une période de plusieurs dizaines de millions d'années, en prenant en compte les caractéristiques géodynamiques de la région (telles que la tectonique et la fracturation induite), et en proposant des scénarios de variations des concentrations de traceurs aux limites du système pour représenter les changements climatiques majeurs. Les transferts de traceurs dans le massif, principalement diffusifs, sont ou ont pu être affectés par un second processus engendrant l'hétérogénéité des concentrations à proximité des fractures. Ce processus implique soit une intrusion de solutions salées, soit des transferts internes au massif dus à des surpressions.

Title

Characterization and modeling of natural tracers' transfers through the argillites of Tournemire (France)

Summary

In order to support the counter-expertise of the industrial projects concerning the feasibility of deep radioactive waste repositories in clayey massifs, the French Institute for Protection and Nuclear Safety (IPSN) is investigating the argillaceous units of the Lias formation from its underground experimental facility at Tournemire (Aveyron, France). Because of the very low water content and hydraulic conductivity values of argillites, migration through this medium is also expected to be extremely slow. Fluid flow regimes of interstitial water and transport of tracer elements have been studied investigating stable isotopes and chloride contents. Deuterium and chloride were chosen because of their conservative behavior. After the development of an analytical protocol for quantitative extraction of chloride from interstitial water and evaluation of a vacuum distillation method for water extraction from the rock, data were acquired from the argillaceous sequence of the massif, with particular focus on areas associated with fracturing. Both chloride and deuterium profiles suggest that transfers are mainly diffusive at the massif scale ; however, such profiles show enrichment in δD and δ^{18}O in fractured areas as compared to pore water of more distal samples. Therefore, these observations suggest that a second process could generate localized transfers in the vicinity of faults. The hypothesis of molecular/ionic diffusion as a dominant process for transport was successfully tested using a transport model, covering a period of several tens of millions years, taking into account geodynamical features of the region (such as tectonic and induced faults) and assuming that some variations of the tracer concentrations at the system boundaries occurred during major climate-change periods. Even if the transfer of tracers is mainly diffusive at the massif scale, a second process that caused heterogeneities in the vicinity of faults must have affected their concentrations. This process likely involves either intrusion of brines or internal transfers due to local overpressures of the formation.

Mots-Clés

chlorure deutérium traceur fracture écoulement transport diffusion compaction ultrafiltration

Spécialité

Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives

Intitulé et adresse du Laboratoire

Centre d'Informatique Géologique
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

35, rue Saint Honoré
77305 Fontainebleau Cedex - France