



HAL
open science

Géochimie isotopique des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute-Marne

Sophie Giannesini

► **To cite this version:**

Sophie Giannesini. Géochimie isotopique des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute-Marne. Géochimie. Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2006. Français. NNT: . tel-00204775

HAL Id: tel-00204775

<https://theses.hal.science/tel-00204775>

Submitted on 15 Jan 2008

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.

UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE Paul CEZANNE

Faculté des Sciences et Techniques

Discipline : **Géosciences de l'Environnement**

Présentée et soutenue publiquement par

Sophie GIANNESINI

Le 13 juin 2006

**Géochimie isotopique des eaux des formations
argileuses et calcaires du site Andra de
Meuse/Haute-Marne**

Directeurs de thèse: Christian FRANCE-LANORD et Joël LANCELOT

École doctorale Sciences de l'Environnement

JURY

Norbert	CLAUER	Rapporteur
Jean-Pierre	GIRARD	Rapporteur
Bernard	LAVIELLE	Examineur
Niklaus	WABER	Examineur
Christian	FRANCE-LANORD	Directeur de thèse
Joël	LANCELOT	Directeur de thèse
Stéphane	BUSCHAERT	Invité

Remerciements

À l'aube de déposer ce mémoire, viennent à mon esprit de nombreuses personnes qui y ont contribué, de près ou de loin.

De près tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury pour l'intérêt que chacun porte à ce travail et pour leur présence le jour J!

Mes remerciements s'adressent principalement à mes directeurs de thèse, Joël Lancelot et Christian France-Lanord, grâce à qui j'ai pu travailler dans d'excellentes conditions et mener ce travail à terme. Merci pour leurs perspicaces remarques tout au long de ce travail de thèse ainsi qu'au cours de la rédaction de ce manuscrit, merci pour leur soutien et leur compréhension, mais c'est d'abord et avant tout pour la liberté qu'ils m'ont laissée dans mon travail que je les remercie particulièrement... liberté de faire des erreurs d'abord, mais rien n'est plus formateur! Merci à Joël Lancelot de m'avoir fait découvrir la géochimie isotopique car, chimiste de formation initiale, cette science m'est tout d'abord apparue comme difficile d'accès. Merci à Christian France-Lanord de m'avoir permis de mieux connaître les isotopes stables et ainsi de m'avoir donné des outils essentiels à une approche de l'hydrogéochimie, discipline dans laquelle je souhaite continuer mon cursus.

Je remercie particulièrement Bernard Lavielle et Frédéric Villieras avec qui j'ai travaillé avec beaucoup de plaisir et enrichi mes connaissances dans l'enthousiasme le plus total. Leurs disponibilités, leurs explications et leurs chaleureux accueils ont été une grande chance.

Je remercie l'Andra qui a financé mon travail et particulièrement Stéphane Buschaert avec qui j'ai apprécié de travailler, sachant répondre à nombre de mes questions en un temps record! Merci aussi à Scott Altmann pour son humanisme et sa bonne humeur.

Que les laboratoires des trois coins de la France qui m'ont accueillie voient ici ma reconnaissance.

L'équipe GIS avec qui j'ai passé une grande partie de ces quatre années se voit remerciée pour ces rires et ces apéritifs gourmands! Je remercie particulièrement Marie-Laurence, Isabelle, Annie, Corinne, Luc, Michel, Patrick et ce cher Pierre qui nous manquera à jamais.

Que l'ensemble du CRPG se voit ici remercié, tout d'abord pour la qualité de la science, la fréquence des séminaires et des réunions de thèmes nécessaires à l'ouverture d'un chercheur et gage d'une recherche de qualité. Des remerciements plus particuliers s'adressent à l'équipe "Stable" : à Caroline Guilmette si efficace et si patiente, à Fabien et à Valier pour ces moments chaleureux au sein du laboratoire, vaquant chacun à nos analyses! Merci à Yves et Mathieu avec qui des moments intenses ont été partagés.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à la famille du LEM à l'ambiance si chaleureuse et si humaine, dans laquelle la place est acquise tout naturellement! Merci à toute l'équipe, en particulier les personnes avec qui j'ai travaillé: Solange très efficace avec

la centrifugeuse, Manuel Pelletier, Angelina Razafitianamaharavo et surtout mes amis Gapeçais, amateurs de musique et de bière, Guillaume et Christophe.

Je remercie très sincèrement l'équipe gaz rares du CNAB pour son accueil et sa disponibilité. Merci à Bernard Lavielle pour le partage de son savoir et son efficacité, ainsi qu'à Éric Gilibert, Véronique Lavastre et Bertrand Thomas.

Que tous ceux qui m'ont accueillie sous leur toit lors de mon périple aux trois coins de la France, parfois sans me connaître, se voient ici remerciés. Je pense en particulier aux deux Christophe bordelais, à Yves, Mathieu et Pauline.

Un grand merci à Philippe Souchu qui m'a donné foi en moi et aidée à croire que c'était possible... possible de faire de la recherche... possible d'avoir une activité si passionnante et si enrichissante.

Que mes proches trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur présence, leur inconditionnel soutien et leur compréhension.

Je remercie mes parents du fond du cœur, Dominique et Alain, pour avoir laissé libre cours à ma curiosité sans limites dès le plus jeune âge, tout en me donnant le goût de l'effort. Je les remercie tout particulièrement pour leur amour et leur inconditionnel soutien, surtout les derniers temps, loin d'être les plus faciles dans la vie d'un thésard. Je remercie mes sœurs, les belles Bénédicte et Alexandra, pour leur présence et l'intensité des relations familiales. Je remercie également tout le reste de la famille, avec un clin d'œil particulier à deux de mes tantes, Marie-Christine et Frédérique, qui ne sont pas pour rien dans la réussite de ce travail.

Il sera difficile de citer tous mes amis, et tous ceux qui ont été là... j'ai déjà cité une partie de ceux que j'ai eu la chance de rencontrer dans mes périple de "nomade des laboratoires". Il manque Pauline, avec qui j'ai tant partagé, « vie-jumelle », et, entre autres, les dernières semaines de pression avant dépôt! Je remercie du fond du cœur tous ceux qui m'ont accompagnée, amusée, comprise, soutenue, écoutée, aimée... Jess, Delphine, Hélène L, Hélène VdB, Sophie, Audrey, Christophe, Pascale, Nat, mon pté Ben, Sergio, Luc pour son grand cœur, Séb F, Séb S, Cyril pour ta bonne humeur communicative, Loïc, Cédric, Julien, Cécile et notre fabuleux voyage initiatique, JPA, Vince B, Vince et Lydie, Françoise B pour tes massages, Manik pour l'ouverture sur le Temps, tout le groupe de Capoeira, Olivier et Sara pour nos intenses discussions sur l'amour et la vie, et bien sûr, Yann, sans le soutien de qui cette thèse n'aurait pu être, ainsi qu'à notre fils Zoï, si beau et si fort pour son âge! Je remercie Marie du fond du cœur pour sa douceur et l'intensité des moments qu'on a partagés.

Pour finir, je souhaitais dire merci à la Vie, à la Nature, au Voyage, à la Liberté, aux connaissances, à l'Amitié, et à ce vécu si intense qui nous relie tous.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	9
CHAPITRE I : INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	13
CHAPITRE II : CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE ANDRA DE MEUSE/HAUTE-MARNE.....	19
I LE BASSIN DE PARIS	20
I.A <i>Histoire de la formation du Bassin de Paris</i>	22
I.B <i>Hydrogéologie globale du Bassin de Paris</i>	24
II LA ZONE D'ÉTUDE	27
II.A <i>Contexte tectonique</i>	30
II.B <i>Contexte hydrogéologique</i>	30
III CONCLUSION.....	38
CHAPITRE III : OUTILS DE L'ÉTUDE.....	39
I OUTILS ISOTOPIQUES	40
I.A <i>Les isotopes stables</i>	40
I.B <i>La composition isotopique du strontium</i>	60
I.C <i>Les gaz rares</i>	64
II ANALYSE TEXTURALE	72
II.A <i>Détermination de la surface spécifique à l'aide du modèle BET</i>	73
II.B <i>Analyse de la microporosité à l'aide du t-plot de De Boer</i>	75
II.C <i>Analyse de la mésoporosité par la méthode BJH</i>	77
II.D <i>Gravimétrie d'adsorption-désorption d'eau</i>	79
III CONCLUSIONS.....	80
CHAPITRE IV : APPROCHES ANALYTIQUES DE L'EAU PORALE D'UNE FORMATION ARGILEUSE À FAIBLE PERMÉABILITÉ ET CONSÉQUENCES.....	81
I INTRODUCTION	82
II LA FORMATION DU CALLOVO-OXFORDIEN.....	83
II.A <i>Les argilites callovo-oxfordiennes</i>	83
II.B <i>L'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien</i>	89
II.C <i>Échantillons</i>	93
III ANALYSE TEXTURALE DES ARGILITES DU COX ET COMPARAISON AVEC DES MATRICES ARGILEUSES À SMECTITE ET ILLITE	94
III.A <i>Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77 K</i>	95
III.B <i>Évaluation de la distribution en taille des mésopores</i>	96
III.C <i>Gravimétrie d'adsorption d'eau</i>	97
III.D <i>Comparaison des isothermes à l'azote et à l'eau</i>	101
III.E <i>Conclusions sur l'analyse texturale des argilites du COx</i>	103

IV	APPROCHES ANALYTIQUES DE LA COMPOSITION DES EAUX PORALES PAR LES ISOTOPES STABLES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE.....	104
IV.A	<i>Mise au point des méthodes analytiques</i>	104
V	ARTICLE: PORE WATER ANALYSIS IN LOW POROSITY CLAYSTONES (O, H AND SR ISOTOPES) 112	
V.A	<i>Abstract</i>	113
V.B	<i>Introduction</i>	114
V.C	<i>Geological setting and sampling</i>	116
V.D	<i>Isotopic analyses</i>	119
V.E	<i>Analytical protocol</i>	120
V.F	<i>Isotopic composition of the argillite pore water and consequences</i>	138
V.G	<i>Conclusions</i>	143
V.H	<i>Acknowledgments</i>	145
V.I	<i>References</i>	146
V.J	<i>List of tables</i>	153
VI	INFLUENCE DE LA PHASE ARGILEUSE SUR LES MESURES ISOTOPIQUES DE O ET H	158
VI.A	<i>Introduction</i>	158
VI.B	<i>Protocole opératoire</i>	159
VI.C	<i>Résultats et discussion</i>	162
VII	LES ABONDANCES ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES EN GAZ RARES	170
VII.A	<i>Procédures analytiques</i>	170
VII.B	<i>Échantillons</i>	174
VII.C	<i>Résultats et discussion</i>	175
VII.D	<i>Conclusions sur l'étude des abondances en gaz rares dans les eaux porales</i>	181
	CHAPITRE V : LES EAUX DES FORMATIONS ENCAISSANTES DES ARGILITES	183
I	INTRODUCTION.....	184
II	LES CALCAIRES DE L'OXFORDIEN ET DU DOGGER	185
II.A	<i>Les formations carbonatées de l'Oxfordien et du Bathonien</i>	185
II.B	<i>Les eaux des formations carbonatées</i>	186
III	PROCÉDURES ANALYTIQUES	191
III.A	<i>Les isotopes stables de H et O dans les eaux</i>	191
III.B	<i>La composition isotopique en strontium</i>	191
IV	ARTICLE: GEOCHEMICAL SIGNATURE OF THE GROUNDWATERS FROM LIMESTONE FORMATIONS SURROUNDING THE CALLOVO-OXFORDIAN ARGILLITES IN THE EASTERN PARIS BASIN	195
IV.A	<i>Abstract</i>	196
IV.B	<i>Introduction</i>	197
IV.C	<i>Geological and hydrogeological background</i>	199
IV.D	<i>Sampling and analytical methods</i>	202
IV.E	<i>Results</i>	205
IV.F	<i>Discussion</i>	216

<i>IV.G</i>	<i>Conclusion</i>	231
<i>IV.H</i>	<i>Acknowledgments</i>	233
<i>IV.I</i>	<i>References</i>	233
	CHAPITRE VI : CONCLUSIONS GÉNÉRALES	239
	BIBLIOGRAPHIE	247
	ANNEXES	265
	I ENSEMBLE DES DONNÉES GÉOCHIMIQUES	266
	II LOG DE DIFFÉRENTS FORAGES.....	269
<i>II.A</i>	<i>Log HTM102</i>	270
<i>II.B</i>	<i>Log EST311 - EST312</i>	271
<i>II.C</i>	<i>Log EST331</i>	272
<i>II.D</i>	<i>Log EST351</i>	273
	TABLE DES MATIÈRES	275
	TABLE DES ILLUSTRATIONS	281
	I CHAPITRE I: INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	282
	II CHAPITRE II: CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE ANDRA DE MEUSE/Haute-MARNE.....	282
	III CHAPITRE III: OUTILS ISOTOPIQUES DE L'ÉTUDE.....	283
	IV CHAPITRE IV: APPROCHES ANALYTIQUES DE L'EAU PORALE D'UNE FORMATION ARGILEUSE À FAIBLE PERMÉABILITÉ ET CONSÉQUENCES.....	284
	V CHAPITRE V: LES EAUX DES FORMATIONS ENCAISSANTES DES ARGILITES	286

**Chapitre I : INTRODUCTION ET
OBJECTIFS**

La loi Bataille du 30/12/1991 prévoit un vaste programme de recherche concernant le devenir des déchets radioactifs de Moyenne et de Haute Activité et à Vie Longue (MHAVL) dont une partie est actuellement entreposée en surface à la Hague et à Marcoule. Ce programme comprend trois axes principaux de recherche dont les thèmes sont les suivants:

- Axe 1: Séparation poussée des produits de fission et des actinides et transmutation (recherches confiées au CEA),
- Axe 2: Faisabilité d'un stockage réversible ou irréversible en formation géologique profonde via l'implantation de laboratoires souterrains (recherches confiées à l'Andra),
- Axe 3: Nouvelles matrices de conditionnement et entreposage de longue durée en surface ou subsurface (recherches confiées au CEA).

C'est dans le cadre de l'axe 2 que l'Andra[#] a construit un laboratoire de recherche dans l'Est du Bassin de Paris à 500 m de profondeur dans une formation argilo-calcaire déposée en milieu marin : les argilites du Callovo-Oxfordien (Figure I- 1). La loi prévoyait initialement la construction de plusieurs laboratoires de recherche (au moins deux), en milieu granitique et/ou argileux, mais aujourd'hui, suite à des études préliminaires sur trois sites (Vienne, Gard et Est), seul le site de l'Est a été choisi en décembre 1998 par décision gouvernementale afin d'y construire le laboratoire de recherche de Meuse/Haute-Marne à Bure.

[#] Andra: Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs

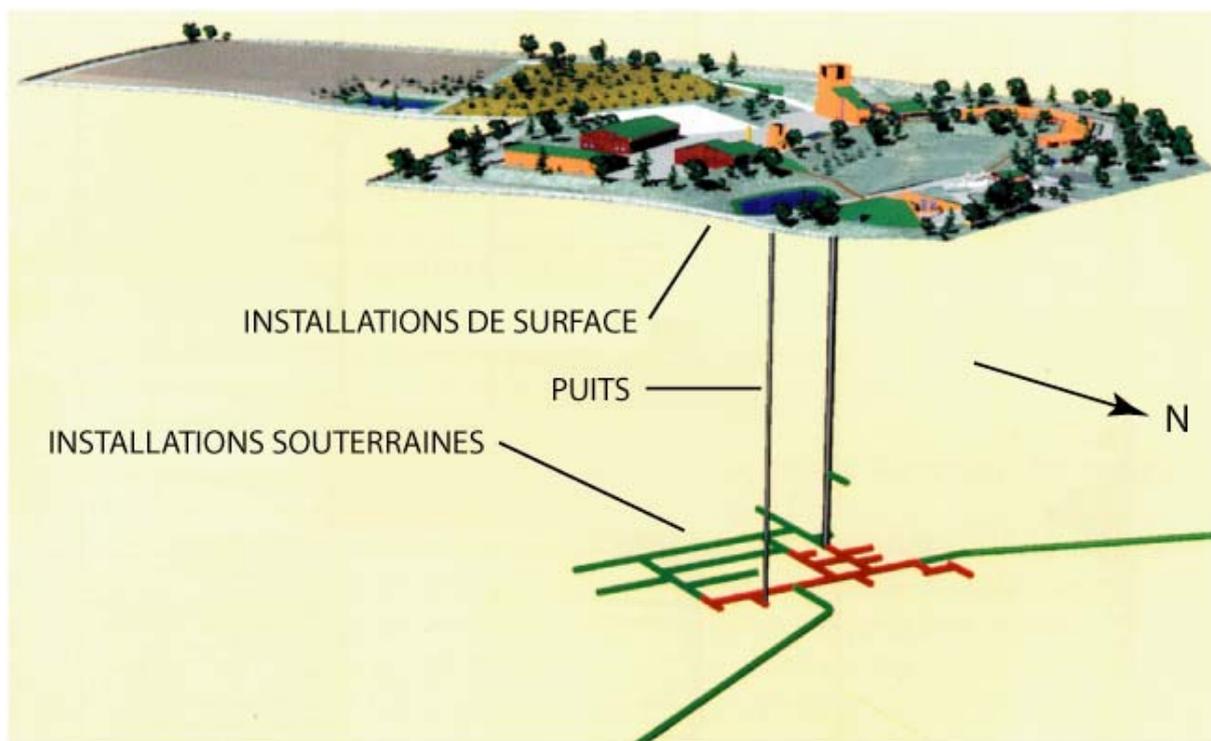


Figure I- 1 : Schéma conceptuel du projet de laboratoire de recherche, les deux puits: Puits Principal d'Accès (PPA) et Puits Auxiliaire (PA) permettent le contact avec les installations de surface.

Afin d'étudier la faisabilité d'un éventuel stockage de déchets radioactifs MHAVL, divers types de recherches sont conduites sur les trois barrières successives de confinement des radionucléides. Ces barrières sont constituées par les colis comprenant le container voire le sur-container et la matrice vitreuse constituant la première barrière la plus interne, par la bentonite de scellement ou de remblais des galeries et l'ouvrage en béton (barrière ouvragée), et enfin par la formation hôte (barrière géologique). Ces études prennent en compte les diverses disciplines des Sciences de la Terre, de la physico-chimie à la tectonique, en passant par la géochimie, la géophysique, l'hydrogéologie et la modélisation. Elles comprennent par exemple le comportement physico-chimique de la roche vis-à-vis de la fracturation induite par le creusement et du gradient thermique qui proviendra des colis radioactifs de type HAVL. Elles appréhendent également l'histoire et le paléocomportement de la roche argileuse et de ses encaissants calcaires, tant du point de vue tectonique que du point de vue hydrogéologique.

L'eau souterraine constitue le principal facteur de corrosion des colis et le principal vecteur de transfert vers la surface des radionucléides contenus dans les déchets stockés. La sécurité d'un stockage consiste à préserver les colis de déchets d'une "eau circulante" qui pourrait transférer les radionucléides à l'environnement et donc à la biosphère. La formation argileuse étudiée est considérée comme "imperméable" avec une perméabilité de 10^{-12} à 10^{-14} m.s⁻¹ (Lebon et Mouroux, 1999). Cependant, le transfert des éléments via l'eau (transfert de soluté) sur une grande échelle de temps (de l'ordre du million d'années) n'est pas encore connu avec précision. Il est donc primordial d'étudier les paléocirculations et paléotransferts de fluides et/ou de solutés qui ont survécu dans la pile sédimentaire et principalement dans les argilites du Callovo-Oxfordien et dans les formations calcaires qui les encadrent. C'est l'objectif que présente cette thèse. Les transferts qui surviennent dans la pile sédimentaire sont étudiés ici à l'aide de traceurs isotopiques (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$ et $^{87}Sr/^{86}Sr$) et des teneurs en éléments majeurs et en gaz rares. Ces traceurs permettent de retracer l'origine et l'histoire des eaux contenues dans chacune des formations sédimentaires. Il faut pour cela étudier les eaux prélevées sur le site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne et à l'échelle de la zone d'étude (≈ 300 km²). L'eau présente dans les pores des argilites du Callovo-Oxfordien ("eau porale") a été étudiée du point de vue δD , $\delta^{18}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ et des abondances en gaz rares. Les eaux souterraines provenant des formations calcaires qui encadrent les argilites sont étudiées grâce aux isotopes stables de l'eau et des espèces dissoutes dans ces eaux, i.e. le strontium et les sulfates, ainsi que par l'analyse des ions majeurs. Ces différents traceurs géochimiques permettent de déterminer les origines des eaux ainsi que les interactions qu'elles ont et ont pu avoir avec la ou les roche(s) avec la/lesquelle(s) elles sont ou ont été en contact. Ils permettent en outre de tracer des phénomènes physico-chimiques qui ont pu survenir ou affecter les eaux, comme les mélanges, l'évaporation, les effets de transfert dus à la diffusion ou au comportement de membrane semi-perméable joué par le milieu géologique, etc... L'analyse de la texture des argilites du Callovo-Oxfordien permet en outre une meilleure connaissance de l'état de l'eau porale dans cette formation où les teneurs en eau demeurent très faibles. Cette approche physico-chimique apporte des informations majeures à l'interprétation des données isotopiques de l'eau porale.

Dans les roches argileuses à faible perméabilité telles que les argilites du Callovo-Oxfordien, le principal processus de transfert de solutés est la diffusion. Les processus hydrogéochimiques survenant dans ce type de roche considéré comme un aquitard sont peu connus et ont été jusqu'alors peu étudiés. Les recherches sur la faisabilité du stockage de déchets radioactifs constituent une fantastique opportunité d'améliorer la connaissance et la compréhension des phénomènes qui surviennent dans les aquitards ainsi que pour l'évaluation des transferts verticaux qui peuvent survenir dans les bassins sédimentaires.

Dans les argilites du Callovo-Oxfordien, le prélèvement classique d'eaux est impossible. L'approche analytique de l'eau porale est donc indirecte et peut être réalisée sur la carotte non déshydratée. Elle s'avère difficile du fait de la faible porosité et de la faible teneur en eau de la roche. De plus, les processus d'extraction classiques de l'eau porale en vue de l'analyse des compositions isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène induisent des biais analytiques importants qui rendent impossibles les interprétations. Les buts principaux de ce travail sont de valider des protocoles analytiques afin de déterminer le δD et le $\delta^{18}O$ de l'eau porale ainsi que le rapport isotopique du Sr et les abondances en gaz rares dissous dans les eaux porales. La connaissance et la compréhension de l'état de l'eau dans les argilites ainsi que des interactions existant entre l'eau et la roche est une étape nécessaire avant la mise au point de protocoles adaptés ainsi qu'à la compréhension des phénomènes qui affectent ces eaux. Ce sujet est abordé par des analyses texturales par adsorption de gaz sur les surfaces des argilites. Les analyses isotopiques enfin réalisées sur les eaux porales sont ensuite soumises à discussion et interprétation à l'aide des résultats représentatifs de l'eau in situ. Le second volet de cette étude concerne les aquifères des formations calcaires encadrant les argilites du Callovo-Oxfordien. L'étude hydrogéochimique des eaux de ces formations calcaires, d'âges oxfordien et bathonien, permet l'investigation de leurs origines et de leurs histoires respectives. Ces informations permettent d'évaluer le type de transferts et de circulations qui surviennent dans la pile sédimentaire.

Outre l'introduction (chapitre I), ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Dans un premier temps, les chapitres II et III permettent au lecteur d'acquérir les éléments nécessaires à l'appréhension de l'étude proprement dite. Ainsi, le chapitre II présente le contexte géologique et hydrogéologique de l'étude et le chapitre III concerne les outils isotopiques choisis ainsi que leurs intérêts en géochimie. Le chapitre IV présente l'ensemble des travaux réalisés sur l'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien par les approches texturales et isotopiques. L'étude des eaux des calcaires encadrant la formation argileuse est réalisée au sein du chapitre V. Enfin les conclusions forment le VIème et dernier chapitre de ce manuscrit.

**Chapitre II : CONTEXTE
GÉOLOGIQUE ET
HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE
ANDRA DE MEUSE/Haute-MARNE**

Ce chapitre présente un bilan des connaissances actuelles sur le contexte géologique et hydrogéologique de cette étude, avec dans un premier temps, la description du Bassin de Paris dans son ensemble puis, la zone d'étude est détaillée avec ses différentes formations sédimentaires sur lesquelles ont porté les recherches.

I Le Bassin de Paris

Le Bassin de Paris est un bassin intracratonique subcirculaire de diamètre proche de 500 km entouré par des massifs anciens correspondant aux parties affleurantes du socle hercynien: les Ardennes au NE, les Vosges à l'Est, le Morvan au SE, le Massif Central au Sud et le Massif Armoricaïn à l'Ouest (Figure II- 1). C'est la subsidence, très active au Mésozoïque, qui a permis aux sédiments principalement marins, alimentés par l'érosion et l'altération des reliefs périphériques, de s'accumuler et d'être conservés dans ce bassin (Figure II- 2).

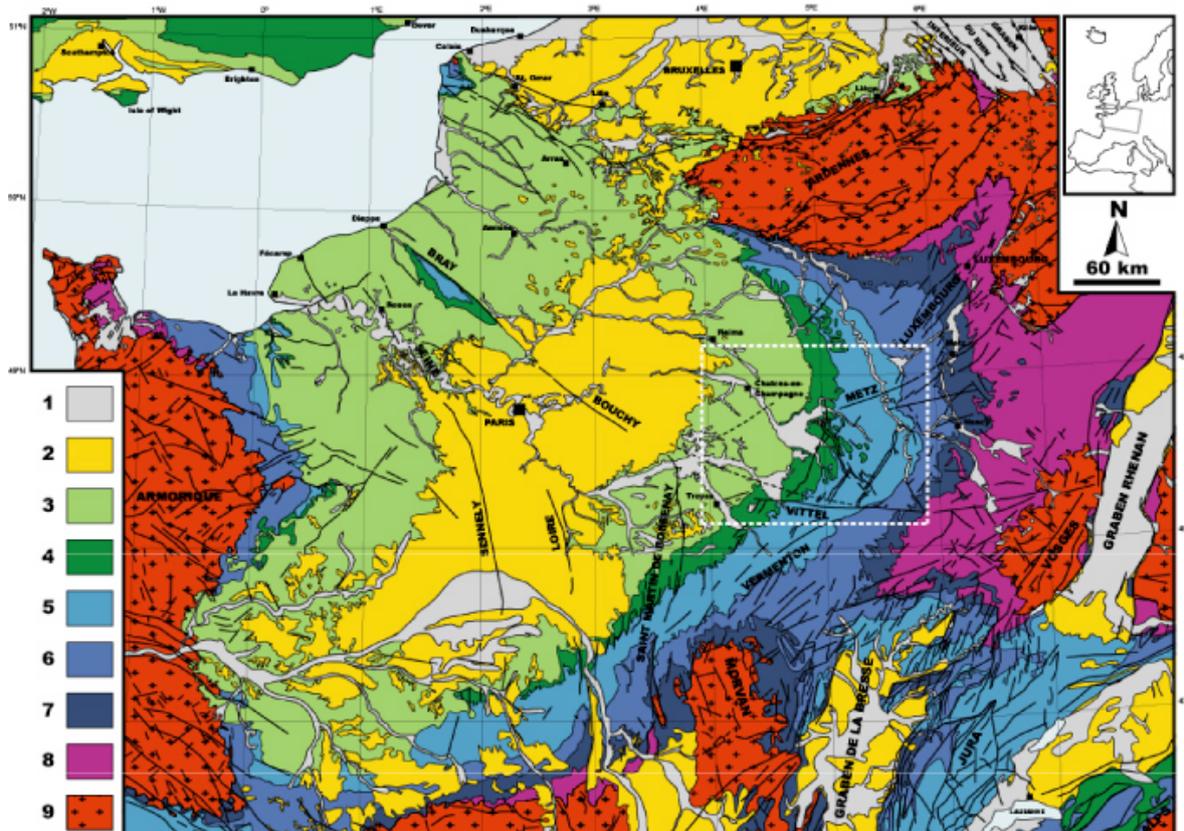


Figure II- 1: Carte géologique du Bassin de Paris; d'après la Carte géologique de la France au 1/1.000.000 (Chantraine et al., 1996): 1 : Quaternaire, 2 : Tertiaire, 3 : Crétacé supérieur, 4 : Crétacé inférieur, 5 : Jurassique supérieur, 6 : Jurassique moyen, 7 : Jurassique inférieur, 8 : Trias, 9 : Paléozoïque et socle hercynien; le cadre blanc représente la zone d'étude, d'après Chantraine (1996).

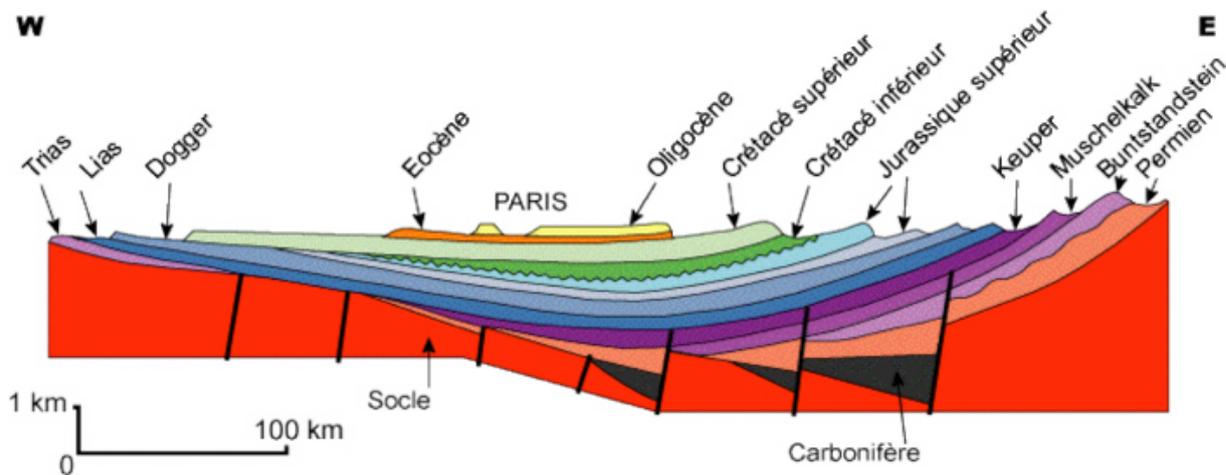


Figure II- 2: Coupe schématique Ouest-Est du Bassin de Paris, d'après Chantraine (1996).

I.A Histoire de la formation du Bassin de Paris

L'ensemble des informations géologiques consignées ci-dessous sont issues de la Synthèse géologique du Bassin de Paris (BRGM, 1980), de Mégnien (1980) et du Référentiel Géologique du site de Meuse/Haute-Marne (ANDRA, 2001).

I.A.1 Ère primaire

La formation du Bassin de Paris débute à la fin de l'ère **primaire** lorsqu'une distorsion fracture le socle hercynien en trois blocs: le bloc ardennais, le bloc armoricain et le bloc arveno-vosgien. Les failles de la Seine, de Sennely, du Pays de Bray, de la Marne et de Vittel contrôlent le mouvement et la subsidence de trois blocs et en conséquence, la sédimentation dans le bassin. Les sédiments les plus anciens déposés dans le bassin sont les sédiments continentaux du Carbonifère et du Permien.

I.A.2 Ère secondaire

C'est au cours de l'ère **secondaire** que s'est produit le comblement du bassin dû à la succession de cycles transgressifs et régressifs et à une sédimentation importante.

I.A.2.a Le Trias (-245 à -208 Ma)

L'étirement crustal du **Trias** permet à la Mer Germanique, à l'Est, d'envahir progressivement le Bassin de Paris. La sédimentation est variée, détritique, puis marneuse et argileuse et enfin évaporitique et gréseuse à argileuse.

I.A.2.b **Le Jurassique (-208 à -145 Ma)**

Au **Jurassique**, une sédimentation marine importante permet à 3000 m de sédiments de se déposer au cours d'une alternance de transgressions et de régressions. Le climat est de type subtropical.

Au **Jurassique inférieur**, l'ouverture du domaine alpin maintient le régime extensif du Trias, globalement Est-Ouest. La transgression se poursuit à partir de l'Est mais aussi depuis le Sud-Est de la Téthys. La mer progresse sur les terres émergées et recouvre progressivement le Massif Central et les Vosges. La plate-forme calcaire qui s'installe par l'Est et le Sud laisse la place à un bassin à sédimentation argileuse de domaine marin ouvert. À la fin du **Dogger**, le régime s'inverse et devient régressif. À ce moment, les plates-formes carbonatées s'imposent dans le bassin, de l'**Aalénien au Bathonien**. À la fin du **Callovien inférieur**, le jeu des blocs du socle hercynien entraîne l'envoyage des plates-formes. Les formations calcaires du Dogger sont recouvertes par des dépôts argileux de mer ouverte dont la profondeur est de l'ordre de la centaine de mètres. La fin de l'**Oxfordien moyen** est marquée par une reprise du régime régressif. Une nouvelle plate-forme carbonatée se met en place, elle évoluera vers un milieu plus confiné qui donnera lieu, à la fin de l'**Oxfordien supérieur et au Kimméridgien**, à une sédimentation marneuse. Au **Tithonien**, la sédimentation redevient calcaire avant qu'une émergence quasi-totale ne laisse subsister qu'une lagune au centre du bassin. La sédimentation est alors détritique et évaporitique.

I.A.2.c **Le Crétacé (-145 à -65 Ma)**

Au début du **Crétacé**, l'assèchement des terres et le climat tropical entraînent une karstification et une importante érosion des formations sédimentaires antérieures par le système hydrographique.

Avant de se retirer complètement du bassin, plusieurs ébauches de transgressions ont lieu par le Sud-Est depuis la Téthys, elles sont de faible envergure et ne dépassent pas le centre du bassin. Les dépôts du Crétacé inférieur à moyen sont principalement sableux, détritiques et argileux.

Au **Crétacé supérieur**, le bassin est à nouveau envahi par la mer, cette transgression est d'ampleur mondiale et résulte du contexte extensif lié à l'ouverture de l'océan Atlantique.

Une relation entre le domaine téthysien et la mer boréale est établie. Le Massif Central et le massif de Londres-Brabant sont toujours émergés alors que le Massif Armoricain est en partie recouvert par la mer. La sédimentation est principalement de nature crayeuse. À la fin du Crétacé, la mer se retire dans les zones les plus basses.

I.A.3 Ère Tertiaire

À la suite du mouvement des blocs du socle, induits par les tectoniques pyrénéennes et alpines, l'accès au domaine téthysien est fermé dès le début du Tertiaire. Les différentes transgressions de cette ère se feront par le Nord, mais ne parviendront pas à recouvrir totalement le bassin, ce qui donne lieu à une sédimentation lacustre et détritique en bordure de bassin. Les terrains antérieurs sont érodés par le système hydrographique.

C'est au cours du **Pléistocène** et de l'**Holocène** que le Bassin de Paris prend progressivement sa configuration actuelle. Aujourd'hui, l'épaisseur de sédiments accumulés atteint 3500 m après compaction dans la partie centrale du Bassin.

I.B Hydrogéologie globale du Bassin de Paris

Le Bassin de Paris comprend globalement quinze formations sédimentaires dont huit sont perméables et sept imperméables. Les aquifères, des plus superficiels aux plus profonds, se rencontrent dans les formations suivante :

- les **sables de l'Albien** (Crétacé inférieur), où l'aquifère est constitué d'eau douce,
- les **calcaires dits "lusitaniens"** (Oxfordien supérieur) où l'aquifère est discontinu, la salinité de ces eaux peut atteindre 5 g/l,
- les **calcaires du Dogger** avec des zones de recharge situées à l'Est et au Sud et un écoulement vers la Manche (NO); la salinité des eaux est généralement de 10 à 20 g/l et peut atteindre 30 g/l dans la partie centrale du bassin,

- les **grès du Rhétien et du Keuper** (Trias) où les aquifères sont caractérisés par des gradients hydrodynamiques très faibles donc à des débits très inférieurs à ceux des aquifères supérieurs; leurs salinités sont élevées et dépassent 100 g/l dans le centre du bassin.

Les aquifères du **Dogger**, du **Rhétien** et du **Keuper** ont été largement étudiés pour l'exploitation pétrolière et géothermique (Matray et al., 1989; Fouillac et al., 1990; Matray et Fontes, 1990; Wei et al., 1990; Fontes et Matray, 1993; Marty et al., 1993; Menjot et al., 1993; Spötl et al., 1993; Matray et al., 1994; Pinti et al., 1997; Pinti et Marty, 1998). Les eaux actuellement présentes dans ces trois aquifères ont une composante saline triasique marquée, mais les processus d'acquisition de cette salinité diffèrent pour chaque aquifère.

Les aquifères du **Dogger** et du **Keuper** ont été formés par la dilution de saumures marines peu évoluées par des eaux météoriques (Matray et Fontes, 1990) qui ont dû migrer via les grands accidents tectoniques (Matray et al., 1994).

L'aquifère du **Rhétien** est, quant à lui, constitué d'un mélange entre une eau météorique et une saumure secondaire composée par une eau marine qui aurait dissous des évaporites (Fontes et Matray, 1993).

Dans ces trois aquifères, on note également la présence de faibles quantités de saumures très évoluées. L'invasion par des eaux météoriques des formations du **Dogger** et du **Trias** est survenue à une/des époque(s) où les marges du bassin étaient émergées. Le début du Crétacé est la période la plus ancienne possible, lorsque le soulèvement du bloc vosgien a pu créer une charge hydraulique dans la partie Est du Bassin de Paris et ainsi établir un écoulement de fluides basé sur la gravité, qui aurait déplacé les fluides des marges vers le centre du bassin. Un autre écoulement de fluide a pu être établi pendant l'Oligocène par un soulèvement majeur. Matray et al. (1994) ont noté que les événements les plus probables sont relativement tardifs, d'âge plio-quadernaire, et concernent les mouvements tectoniques qui ont donné au bassin le régime hydrologique actuel. L'estimation des paléotempératures de recharge (Pinti et al., 1997) dans les eaux du Dogger fournit, dans le centre du Bassin de Paris, des eaux anciennes rechargées sous un climat tropical (26°C), datant de l'Éocène (55-36 Ma), ainsi que des eaux rechargées à une période plus froide (15 °C), probablement Miocène-début Pleistocène (20-1,6 Ma). Pour l'aquifère du Dogger, les zones de recharge actuelles sont situées à l'Est et au Sud comme le suggère la simulation

numérique réalisée par Menjot et al. (1993) dont les lignes d'écoulement sont représentées Figure II- 3.

L'ensemble des données de la littérature montrent que les **eaux connées originelles ont été remplacées** dans les aquifères profonds du Bassin de Paris par **invasion d'eaux météoriques** et que **ces eaux sont anciennes** et ont été **préservées** sur des périodes de temps estimées à plusieurs millions d'années.

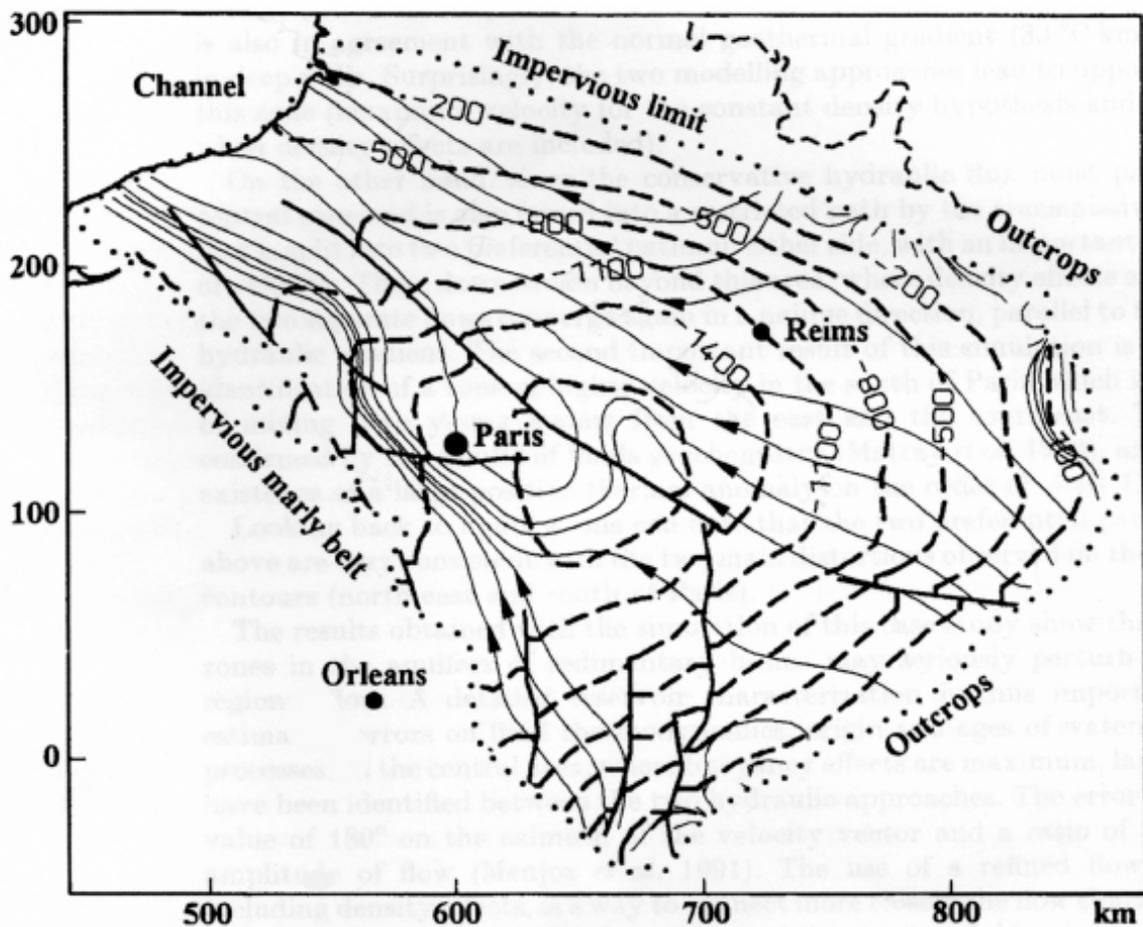


Figure II- 3 : Écoulements dans l'aquifère du Dogger du Bassin de Paris, d'après Menjot et al. (1993). Les lignes de courants sont superposées à la distribution des profondeurs moyennes de production (lignes tiretées) ainsi qu'aux principales failles.

II La zone d'étude

À l'Est du Bassin de Paris, dans la région où le Jurassique supérieur et moyen affleure, la zone d'étude est comprise entre le fossé de Gondrecourt à l'Est, la flexure d'Aulnois en Pertois au Nord, et les fossés de la Marne et de Joinville à l'Ouest (Figure II-4). Elle est délimitée sur la carte Figure II-4. L'ensemble des forages réalisés est représenté par des triangles. L'ensemble de la série sédimentaire de référence est présenté dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** page 22. Sur le site du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, elle correspond grossièrement :

- aux **calcaires du Barrois**, formation calcaire karstifiée à l'affleurement,
- à la formation **marno-calcaire d'âge Kimméridgien**, considérée comme semi-perméable,
- aux **calcaires de l'Oxfordien**, peu perméables, mais présentant plusieurs niveaux faiblement producteurs d'eau,
- à la formation hôte du laboratoire souterrain de recherche, constituée par les **argilites d'âge Callovo-Oxfordien**, très imperméables,
- aux **calcaires du Dogger**, (bathoniens et bajociens) peu perméables mais présentant des niveaux producteurs d'eau,
- aux **argilites du Toarcien**, très peu perméables,
- aux **formations triasiques** qui sont des aquifères à l'échelle régionale, mais dont les propriétés aquifères ne sont pas connues sur la zone d'étude en raison de l'absence de forages les atteignant.

Les **calcaires de l'Oxfordien et du Bathonien** ont subi des **paléocirculations de fluides**, avec pour conséquence la réduction de leurs porosités respectives par précipitation de ciments calciques secondaires dans la porosité primaire, les géodes et les microfractures. L'eau parente de cette calcite secondaire est d'origine **météorique** (Buschaert, 2001; André, 2003; Buschaert et al., 2004, Hibsich et al., 2005) et seraient dues à des circulations de fluides en provenance des formations triasiques sous-jacentes (Maes, 2002). Les paléocirculations de fluides n'auraient pas affecté les argilites du Callovo-Oxfordien plus imperméables (Buschaert et al., 2004).

Formations cartographiques	Unité	Âge
Portlandien inférieur	K3	PORTLANDIEN INFÉRIEUR
Calcaires du Barrois		KIMMÉRIDIEN TERMINAL
Marnes à Exogyres supérieures	K2d	KIMMÉRIDIEN SUPÉRIEUR
Calcaires blancs supérieurs	K2b	
Marnes à Exogyres moyennes		
Calcaires blancs inférieurs	K2a	
Marnes à Exogyres inférieures		
Calcaire rocailleux	K1	KIMMÉRIDIEN INFÉRIEUR
Calcaire à Astartes supérieur	L2c	KIM. INF. ET OXF. SUP.
Oolithe de Lamotte		
Ensemble subrécifal supérieur	L2b	OXFORDIEN SUPÉRIEUR
Oolithe de Saucourt	L2a	
Ensemble subrécifal inférieur	L1b	
Ensemble à Polypiers supérieurs	L1a	
Calcaire biodétritique		
Ensemble à Polypiers inférieurs	C3b	OXFORDIEN MOYEN
Faciès Glypticien	C3a	
Marnes des Eparges	C2d	
Terrain à Chailles	C2c	OXFORDIEN INFÉRIEUR
Argiles de la Woëvre	C2b2	
Oolithe ferrugineuse	C2b1	
Argiles de la Woëvre inférieures	C2a	CALLOVIEN SUPÉRIEUR
Dalle nacrée de Lorraine	C1	CALLOVIEN MOYEN
Calcaire de Chaumont	D4	CALLOVIEN INFÉRIEUR
Oolithe miliaire	D3	BATHONIEN MOY. ET SUP.
Marnes de Longwy	D2	BAJOCIEN SUP. ET BATHONIEN INF.
Calcaire à Polypiers	D1	BAJOCIEN SUPÉRIEUR
Grès supraliasiques		BAJOCIEN INF. ET MOY.
		TOARCIEN SUPÉRIEUR

Tableau II- 1: La série de référence selon l'Andra (2004) dans l'environnement du laboratoire souterrain de recherche de Meuse/Haute-Marne.

II.A Contexte tectonique

Dans la série sédimentaire jurassique, les cartes en isohypses des différents horizons révèlent des ondulations de faible amplitude, d'axe globalement ENE-WSW à NW-SE, probablement reliées à la compression pyrénéenne. Au Nord de la zone d'étude, on note en particulier la flexure d'Aulnois-en-Pertois (Figure II- 4) d'axe Est-Ouest qui montre une orientation des couches globalement monoclinales suivant une direction NE-SW à NNE-SSW avec un pendage dirigé vers le Nord.

De direction E-W, la faille de Vittel (Figure II- 4) délimite au Sud le secteur d'étude du site de Meuse/Haute-Marne. Il s'agit d'un accident majeur du socle du Bassin de Paris (cf. I.A.1).

Les structures NNE-SSW sont représentées par les fossés de Joinville et de Gondrecourt-le-Château (Figure II- 4). Ce sont des fossés d'effondrement étroits (1 à 3 Km) considérés comme formés au Tertiaire lors de la distension oligocène. D'après l'interprétation des données de géophysique par GEOTER, le fossé de Gondrecourt s'amortit dans les sédiments triasiques (Figure II- 5).

La double faille de la Marne (Figure II- 4), de direction NNW-SSE, semble correspondre à une grande discontinuité structurale qui affecte le socle hercynien sous-jacent.

II.B Contexte hydrogéologique

Dans les **zones d'affleurement**, l'écoulement est principalement gouverné par la topographie, le réseau hydrographique constituant les exutoires. **Sous couverture**, l'écoulement à grande échelle est réglé par la structure des couches géologiques au pendage régulier vers le Nord-Ouest. Aux écoulements globalement horizontaux, s'ajoutent des écoulements à composante verticale à travers les couches semi-perméables.

Dans la partie Ouest de la zone d'étude, les couches sont profondes et renferment des nappes captives peu productives, à l'exception des calcaires du Barrois (Tithonien) qui

affleurent au niveau du site (Figure II- 5 et Figure II- 6). À l'Est du fossé de Gondrecourt, les calcaires oxfordiens affleurent et constituent une nappe libre exploitée.

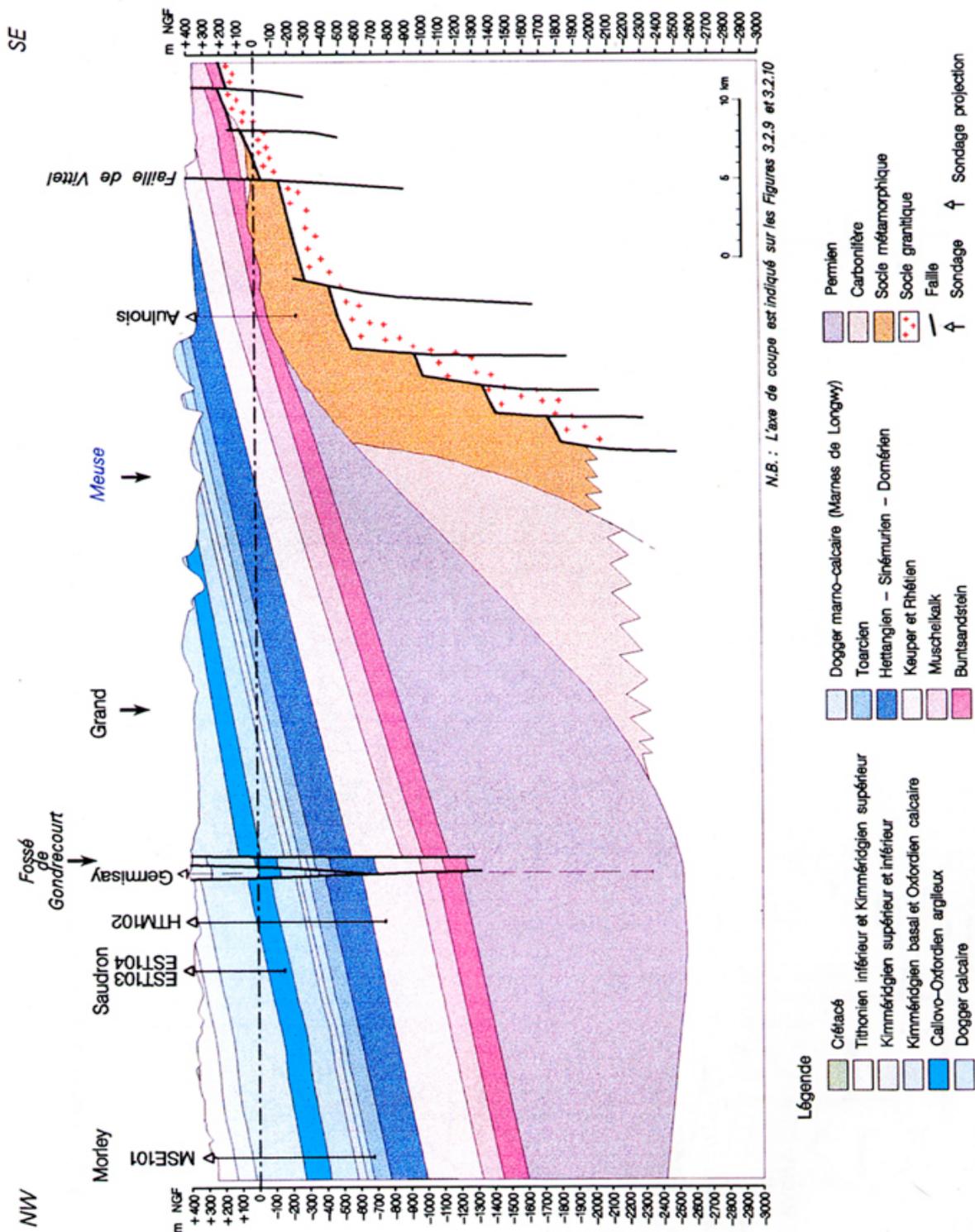


Figure II- 5 : Coupe géologique schématique NO-SE de l'Est du Bassin de Paris, passant par les forages Andra MSE101, EST103/104 et HTM102, d'après Babot (1997).

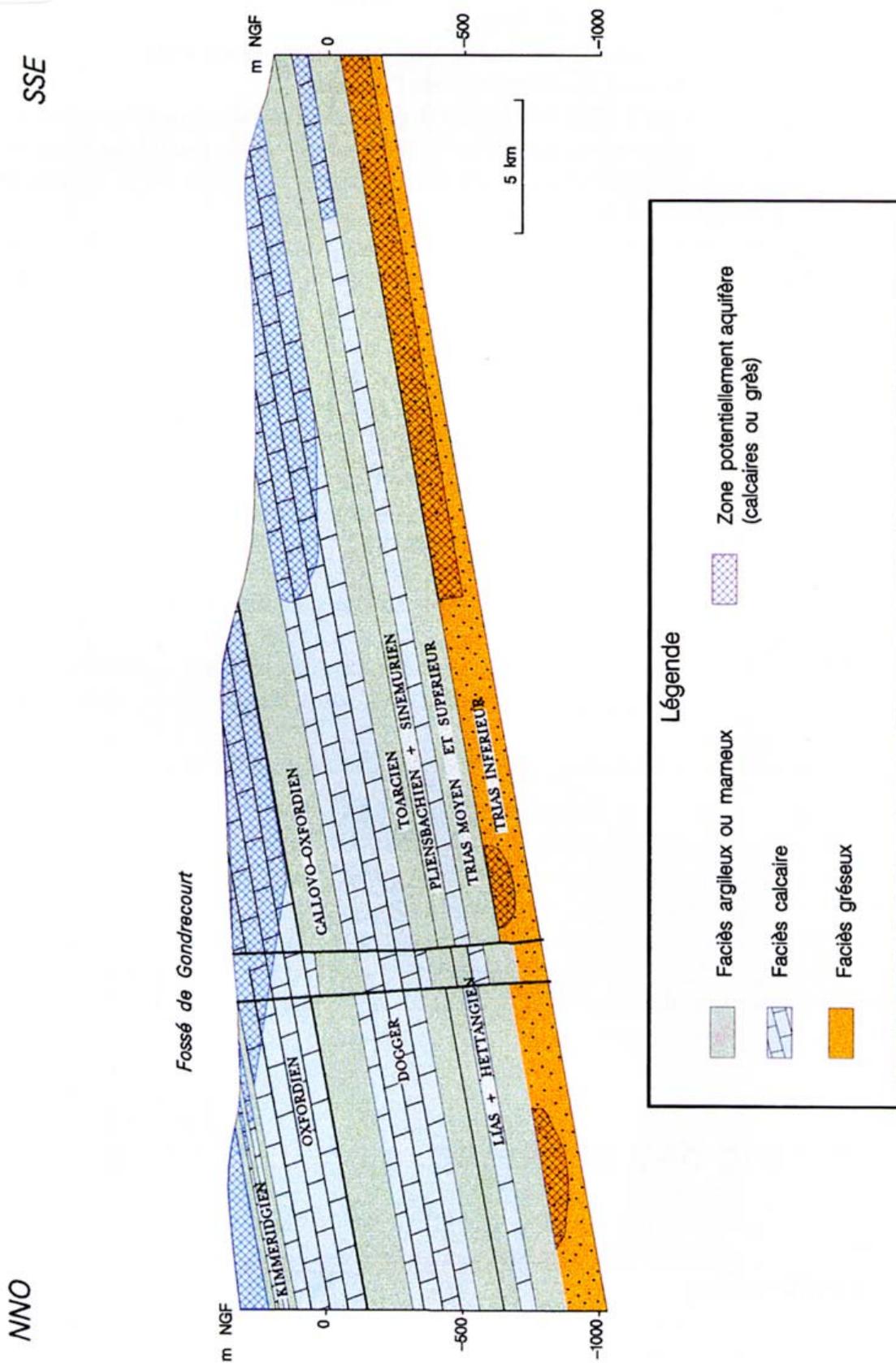


Figure II- 6 : Coupe hydrogéologique simplifiée NNO-SSE illustrant la répartition probable des zones potentiellement aquifères, d'après Babot (1997).

II.B.1 Les calcaires du Barrois

La formation calcaire du Barrois, d'âge thitonien et kimméridgien terminal, est **karstifiée** et **perméable**. L'écoulement se fait vers le Nord-Ouest avec un drainage par les vallées (Babot, 1997); le site se trouve à la limite amont de cet aquifère. Les calcaires du Barrois sont caractérisés par une forte variabilité saisonnière des charges hydrauliques, liée aux épisodes successifs de recharge-décharge, et par une stabilité pluriannuelle témoignant d'un régime hydraulique globalement en équilibre (Andra, 2002). La partie supérieure présente une perméabilité de fissures, cette zone est le siège de montées piézométriques très importantes en hautes eaux, suivies d'un drainage rapide. Dans la partie inférieure, la perméabilité est nettement plus faible (Andra, 2002).

II.B.2 Les marnes du Kimméridgien

La formation d'âge Kimméridgien est constituée principalement d'une alternance de marnes et de calcaires, elle est **peu perméable** sous couverture dans la zone d'étude. De rares venues d'eau notable ont été mises en évidence dans les forages EST202, 203 et 206. La transmissivité globale de la formation est évaluée à $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Andra, 2002). À l'affleurement, le Kimméridgien apparaît localement karstifié et perméable.

Les débits de l'ensemble des niveaux producteurs mesurés dans les forages EST202 et EST203 sont respectivement de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ l/min}$ et $8,4 \cdot 10^{-2} \text{ l/min}$, associés à des gammes de perméabilités respectives de $2 \cdot 10^{-11}$ à $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2,7 \cdot 10^{-9}$ à $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (Andra, 2002).

L'évolution latérale de la porosité dans les marnes du Kimméridgien est représentée selon l'axe ONO-ESE sur la Figure II- 7 et selon l'axe OSO-ENE sur la Figure II- 8. On constate que les niveaux producteurs se situent au niveau du site de M/HM et du forage EST322.

II.B.3 Les calcaires de l'Oxfordien

Les calcaires de l'Oxfordien sont **globalement peu conducteurs**, mais ils présentent une **variabilité importante de perméabilité** aussi bien latérale que verticale. À l'affleurement, cette formation peut être karstifiée et perméable.

Dans les calcaires oxfordiens, la direction générale d'écoulement est Sud-Est Nord-Ouest avec des gradients de l'ordre de 0,4 à 0,5 % (Andra, 2003). Le suivi de la charge hydraulique montre des niveaux bien stabilisés. La perméabilité des calcaires de l'Oxfordien est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} m/s (Babot, 1997). Sept "Horizons poreux" (Hp) ont été repérés par l'Andra au niveau du site, notés Hp7 à Hp1 pour le plus profond (Figure II- 7). À l'échelle de la zone d'étude, l'ensemble des horizons poreux est généralement retrouvé dans tous les forages, mais ce ne sont pas toujours les mêmes qui sont producteurs en eau. Les Figure II- 7 et Figure II- 8 montrent la variabilité latérale de porosité à l'échelle du secteur d'étude. Les différentes venues d'eau ont pu être échantillonnées lors des campagnes de forages FSP (Forages Scientifiques Profonds) à l'échelle du secteur d'étude, ainsi que sur le site lors du creusement du Puits Principal d'Accès (PPA) et des Forages de Reconnaissance de la Fracturation (FRF).

II.B.4 Les argilites du Callovo-Oxfordien

Selon l'ensemble des études réalisées sur les argilites du Callovo-Oxfordien sur la zone d'étude, cette formation argilo-calcaire est **imperméable et ne contient pas de venues d'eau**. Les valeurs de perméabilité sont de l'ordre de 2.10^{-14} à 2.10^{-12} m/s (Andra, 2004). Cette formation présente une faible teneur en eau, i.e. 5 à 10 % en masse, avec des niveaux à très faibles teneurs, i.e. 1,5 %, qui correspondent aux zones les plus calcaires (Gaucher et al., 2004). L'eau est présente dans la porosité de la roche où le **processus de transport** dominant est la **diffusion ionique** (Rosanne et al., 2003; Lavastre et al., 2005).

Les moyennes des porosités, selon les différentes méthodes utilisées (porosité Hg, porosité He et porosité pétrole), sont respectivement de $13,7 \pm 2,3$ %, $14,6 \pm 3,5$ % et $17,1 \pm 4,2$ % (Gaucher et al., 2004).

II.B.5 Les calcaires du Bathonien

Les calcaires du Bathonien sont globalement **peu perméables** dans le secteur du site de M/HM. Sur l'ensemble de la zone d'étude, différents niveaux producteurs ont pu être mis en évidence et échantillonnés. À l'affleurement, ils peuvent être karstifiés et perméables.

Dans les calcaires bathoniens, la direction principale d'écoulement est orientée vers l'Ouest ou le Sud-Ouest, avec un gradient de l'ordre de 0,1% (Andra, 2003). Le suivi des forages MSE101 et HTM102 montre des charges hydrauliques stabilisées (Andra, 2002).

Les perméabilités moyennes mesurées dans les calcaires du Bathonien se situeraient entre $1,4 \cdot 10^{-9}$ et $1,4 \cdot 10^{-8}$ m/s et entre $1,5 \cdot 10^{-11}$ et $4,1 \cdot 10^{-10}$ m/s pour le Dogger dans son ensemble (Andra, 2004).

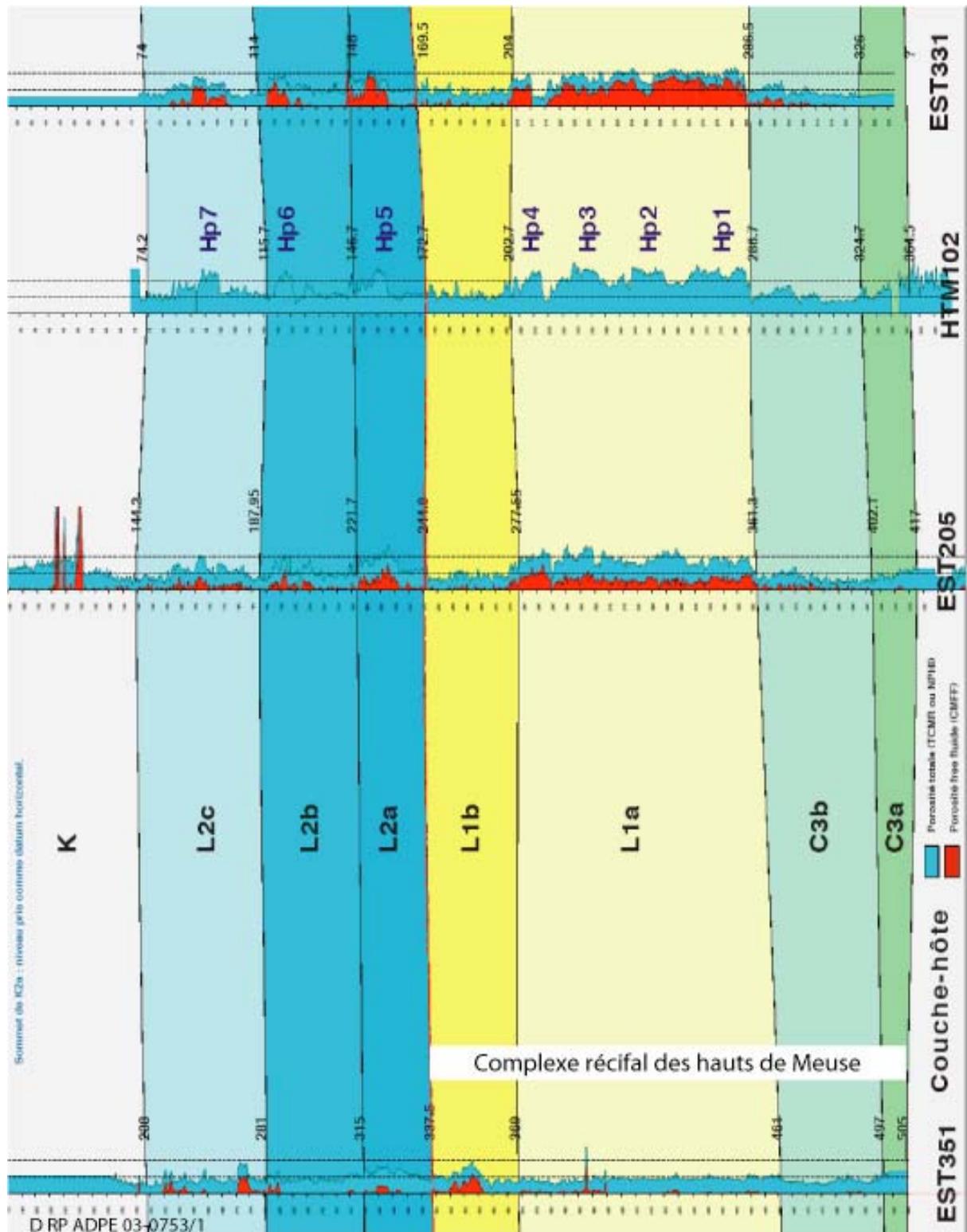


Figure II- 7: Schéma interprétatif de l'évolution latérale de la porosité dans les différentes unités de la couverture des argilites du COx, avec la localisation des niveaux Hp, selon un profil ONO-ESE, selon l'Andra (2003 b).

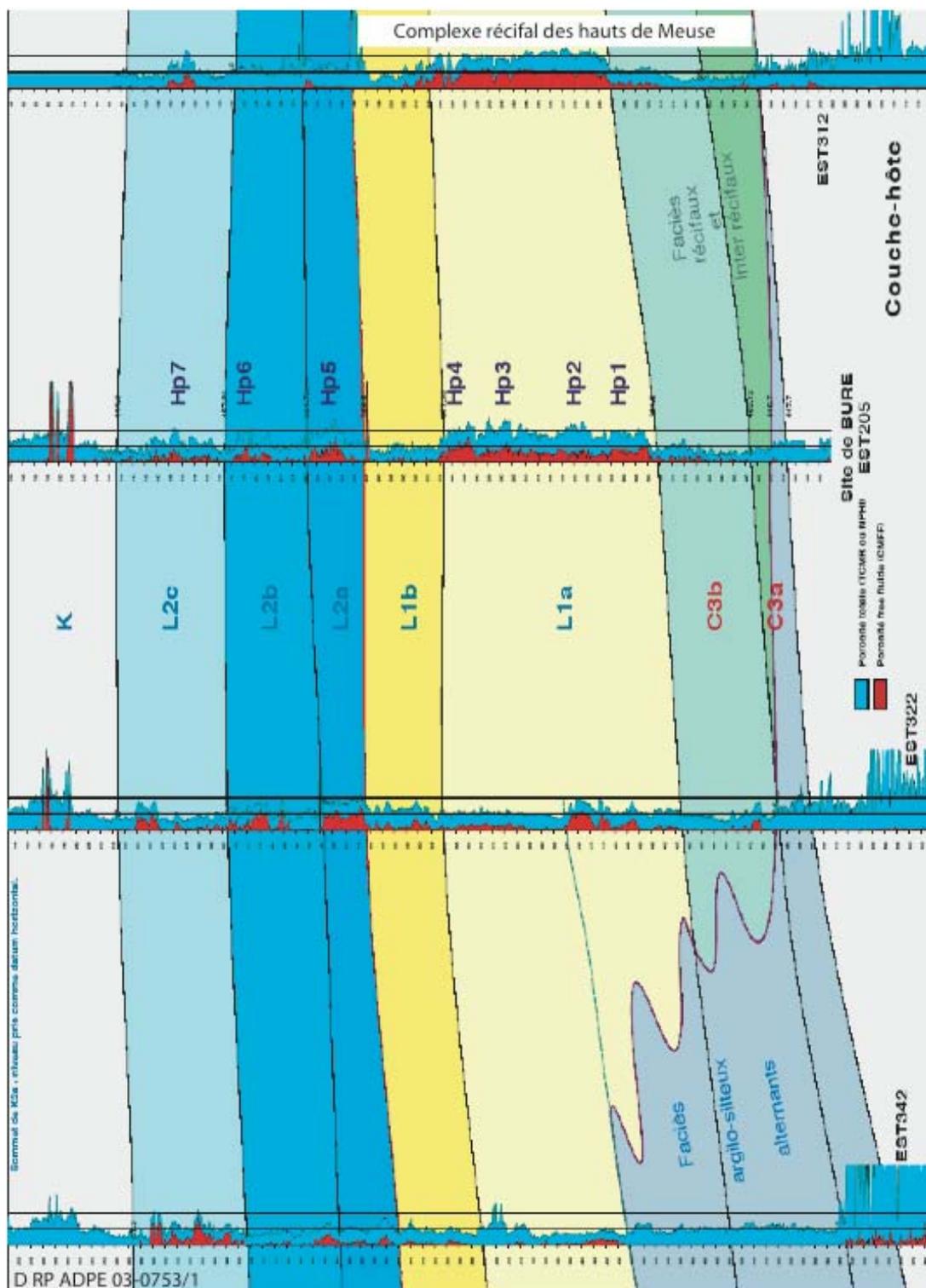


Figure II- 8: Schéma interprétatif de l'évolution latérale de la porosité dans les différentes unités de la couverture des argilites du COx, selon un profil OSO-ENE, selon l'Andra (2003 b).

III Conclusion

L'alternance de sédimentation globalement argilo-calcaire dans le Bassin de Paris correspond, du point de vue hydrogéologique, à l'alternance de formations aux propriétés aquifères et aquitards. Cette alternance se retrouve sur le secteur d'étude, situé dans la partie Est du bassin. Ainsi, la formation hôte du laboratoire souterrain, les argilites du Callovo-Oxfordien, est imperméable et encadrée par deux formations calcaires où de faibles venues d'eau ont pu être échantillonnées.

Chapitre III : OUTILS DE L'ÉTUDE

L'étude des eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien et des eaux des formations calcaires qui les encadrent nécessite l'utilisation de traceurs isotopiques. Ces derniers peuvent être directement liés à la molécule d'eau elle-même : les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène, ou bien être liés aux éléments dissous dans l'eau, c'est par exemple le cas du strontium, des sulfates et des gaz rares.

Après un bref rappel de la notion d'isotope et des processus de fractionnements isotopiques, les intérêts des différents traceurs géochimiques ainsi que leurs utilisations en hydrogéochimie seront décrits. Pour toute information complémentaire, le lecteur pourra se référer aux ouvrages suivants : Faure (1986), Hoefs (1980), Clauer et Chaudhuri (1992) ainsi que Ozima et Podosek (2002).

I Outils isotopiques

I.A Les isotopes stables

I.A.1 Généralités

Définition d'un isotope

Un élément chimique peut exister sous la forme de plusieurs **isotopes**. Les différents isotopes d'un élément sont caractérisés par des masses différentes, dues à un nombre de neutrons différent, bien qu'ils aient le même nombre de protons dans leur noyau. Certains isotopes sont **stables** et ne se transforment pas dans le temps. D'autres isotopes sont **radioactifs** et se transforment en d'autres isotopes sur une durée de temps caractéristique. Leur désintégration libère de l'énergie radioactive, et des rayons particuliers (α , β^- , β^+) ou électromagnétiques (γ).

Les isotopes d'un élément ne diffèrent que par la composition de leur noyau. Leurs couches électroniques sont donc identiques ce qui induit des **comportements chimiques identiques**. La différence dans le nombre de neutrons du noyau des isotopes d'un même élément se traduit par une différence de masse. Cette inégalité entraîne des différences dans certaines propriétés physico-chimiques des isotopes : volume molaire, températures de changement d'état, viscosité, vitesse de réaction, constante d'équilibre. En effet, ces propriétés sont liées à l'énergie propre à chaque liaison chimique. Ainsi, il faudra apporter plus d'énergie pour rompre une liaison impliquant un isotope lourd, par conséquent lors d'une réaction, les composés contenant l'isotope léger réagissent plus rapidement que ceux comportant l'isotope lourd (Figure III- 1). Ces différences de propriétés sont à l'origine de différences de comportement et de répartition des isotopes au cours de réactions chimiques ou de processus physico-chimiques que l'on va appeler "fractionnement isotopique".

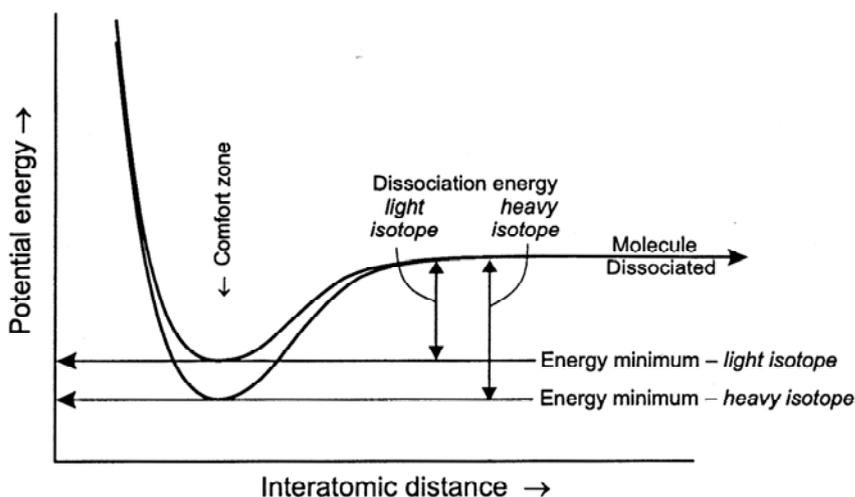


Figure III- 1: Variations de l'énergie potentielle d'une liaison chimique impliquant un isotope lourd ou un isotope léger en fonction de la distance interatomique.

La composition isotopique

La **composition isotopique**, également appelée **rapport d'abondance** ou **rapport isotopique**, représente, pour un élément chimique donné, le rapport de l'isotope le moins abondant au plus abondant, noté R :

$$R_X = {}^yX / {}^zX$$

$$R_H = D/H$$

$$R_O = {}^{18}O / {}^{16}O$$

$$R_S = {}^{34}S / {}^{32}S$$

N.B. La notation D/H est préférée à la notation conventionnelle ${}^2H/{}^1H$ en mémoire de la découverte des isotopes et du deutérium par H. Urey.

La notation δ

En général, on exprime les compositions isotopiques en notation δ , en ‰ (pour mille), leurs variations étant très faibles et normalisées par rapport à des standards internationaux.

$$\text{Eq. 1} \quad \delta^yX = \left(\frac{\left(\frac{{}^yX}{{}^zX} \right)_{ech}}{\left(\frac{{}^yX}{{}^zX} \right)_{std}} - 1 \right) \times 1000$$

Ainsi, pour l'oxygène et l'hydrogène, le standard international est le V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) correspondant à la moyenne des eaux océaniques, pour le soufre, le standard international est le CDT (Canyon Diablo Troilite) correspondant à un sulfure de fer (troïlite) de la météorite de Canyon Diablo.

I.A.2 Le fractionnement isotopique

Lorsque, au cours du déroulement d'une réaction faisant intervenir un mélange d'isotopes d'un même élément, la réaction a lieu préférentiellement avec un type d'isotope, il en résulte un **fractionnement isotopique**. Le fractionnement isotopique décrit l'écart de

composition isotopique entre deux substances A et B. Il est dû aux faibles variations entre les propriétés physico-chimiques des isotopes, il est proportionnel à leur différence de masse. En effet, les propriétés thermodynamiques des molécules sont fonction de la masse des atomes qui les forment. Des liaisons chimiques faisant intervenir l'un ou l'autre des isotopes d'un même élément vont avoir des énergies différentes en raison de la composante vibrationnelle des liaisons qui est dépendante de la masse. L'énergie d'une liaison est directement proportionnelle à la température et inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse. Une conséquence de ce phénomène est que les liaisons formées par l'isotope le plus léger sont plus faibles et donc plus facilement rompues (Figure III- 1).

Le fractionnement isotopique intervient dans différents types de processus physiques et de réactions chimiques :

- les réactions d'échange isotopique comprenant la redistribution des isotopes d'un même élément entre différentes molécules contenant cet élément,
- les réactions irréversibles lorsque leurs rendements ne sont pas de 100%,
- les processus physiques comme l'évaporation, la condensation, la fusion, la cristallisation, l'adsorption, la désorption et la diffusion.

On définit le fractionnement isotopique entre deux phases A et B à l'équilibre par le coefficient de fractionnement α :

$$\text{Eq. 2} \quad \alpha_{AB} = R_A/R_B = (1000 + \delta_A)/(1000 + \delta_B)$$

α est une constante thermodynamique, sa valeur est dépendante de la température. Lorsque α est proche de $1 \pm 0,03$ et si $\delta_A - \delta_B < 10 \%$, on peut démontrer que :

$$\text{Eq. 3} \quad 1000 \ln \alpha_{AB} \approx \delta_A - \delta_B$$

Cette approximation du fractionnement isotopique est pratique à utiliser et elle est notée :

$$\text{Eq. 4} \quad \Delta_{AB} = \delta_A - \delta_B$$

Dans la pratique cette approximation est difficilement utilisable pour les compositions isotopiques d'hydrogène car les fractionnements sont souvent trop importants.

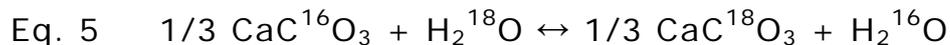
Le fractionnement des isotopes stables

Le fractionnement entre divers isotopes est issu de la différence de comportement des isotopes d'un élément notamment lors de réactions chimiques ou d'échanges isotopiques. On parle alors de fractionnement cinétique ou à l'équilibre.

Réaction d'échange isotopique à l'équilibre thermodynamique

À l'équilibre thermodynamique, une réaction d'échange isotopique est réversible.

On prend l'exemple ici de l'échange isotopique entre la calcite et l'eau, mais ceci est valable pour tous les échanges isotopiques à l'équilibre entre une phase A et une phase B.



La calcite et l'eau ont l'oxygène en commun. Pour cet élément, le facteur de fractionnement entre la calcite et l'eau est :

$$\text{Eq. 6} \quad \alpha_{\text{calcite-eau}} = f(R_{\text{Calcite}}; R_{\text{eau}})$$

$\alpha_{\text{calcite-eau}} = 1,0286$ à 25 °C. α est thermodépendant.

Ici $\alpha > 1$: donc la calcite est enrichie en isotopes lourds (^{18}O) par rapport à l'eau et donc l'eau est enrichie en isotopes légers (^{16}O) au cours de la réaction. A l'équilibre isotopique entre une eau et une calcite : $\Delta_{\text{calcite-eau}} = -28,6$ (‰) à 25 °C.

Le fractionnement isotopique cinétique

Le fractionnement isotopique cinétique est associé aux processus incomplets et unidirectionnels. Les effets isotopiques cinétiques sont liés à une différence de vitesse au cours de réactions chimiques, de phénomènes de transport ou à l'activité biogénique.

On peut prendre l'exemple de la réduction bactérienne des sulfates en sulfures où le réservoir de sulfates est considéré comme infini. Les sulfures formés sont appauvris en ^{34}S comparativement aux sulfates initiaux et leur composition isotopique atteint un état stationnaire. Le fractionnement isotopique est dit cinétique puisque dû à l'activité biogénique.

I.A.3 Les isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau

I.A.3.a Généralités

L'élément hydrogène possède trois isotopes dont deux sont stables : ^1H et ^2H (appelé aussi D pour deutérium), le troisième étant radioactif : ^3H (appelé aussi T pour tritium). Leurs abondances sont les suivantes : 99,985% d' ^1H , 0,015% de ^2H et 10^{-16} à $10^{-13}\%$ de ^3H . L'élément oxygène est composé de trois isotopes stables, ayant pour abondances moyennes : ^{16}O : 99,763%, ^{17}O : 0,0375% et ^{18}O : 0,1995%.

En raison de leur faible nombre de masse, l'hydrogène et l'oxygène sont des éléments légers du tableau périodique de Mendeleïev. Le fractionnement isotopique qui survient lors des réactions physico-chimiques dans lesquelles ils sont mis en jeu est donc relativement important (et plus important pour H que pour O).

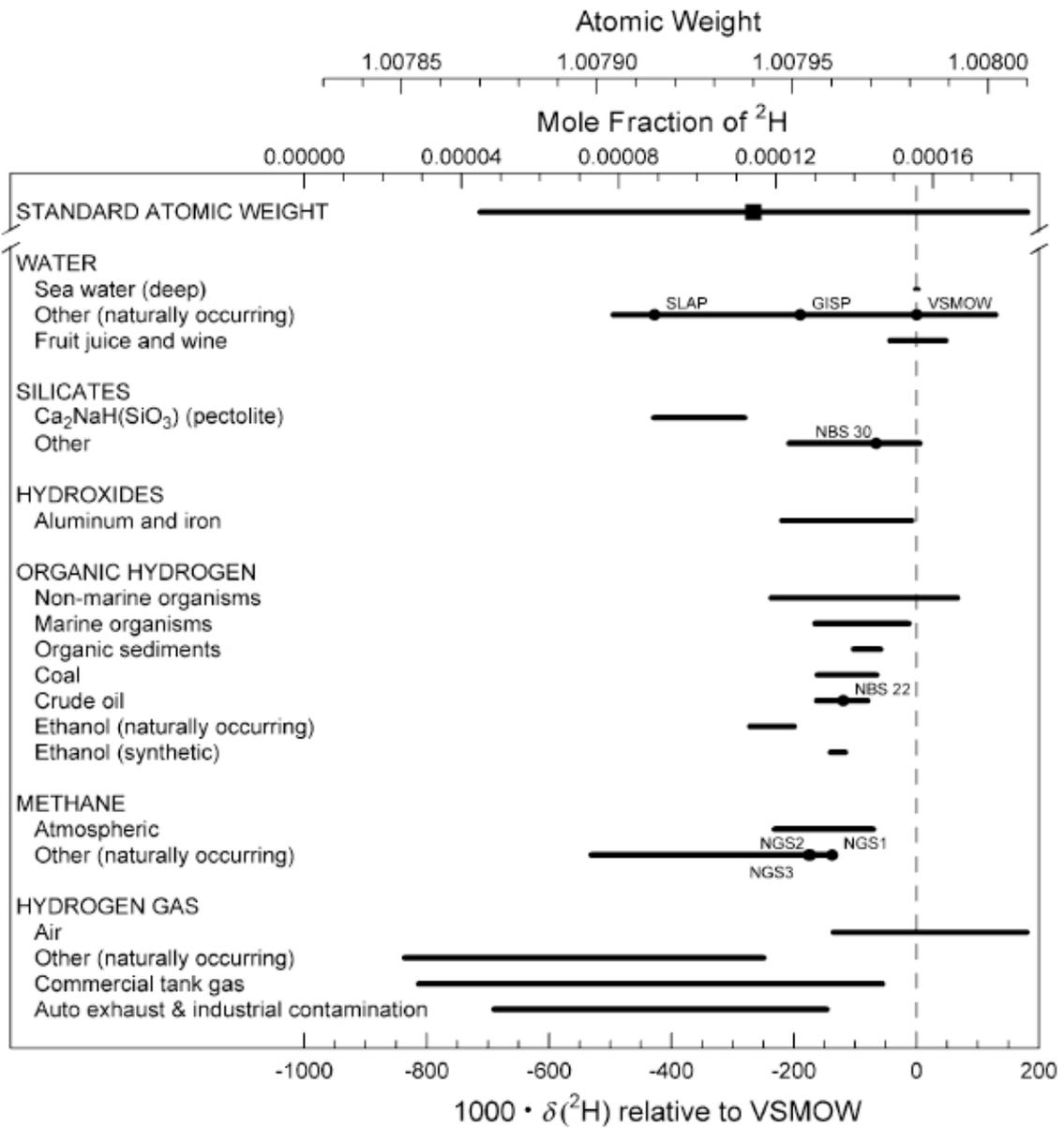


Figure III- 2 : Valeurs de δD de différents composés naturels (Coplen et al., 2002).

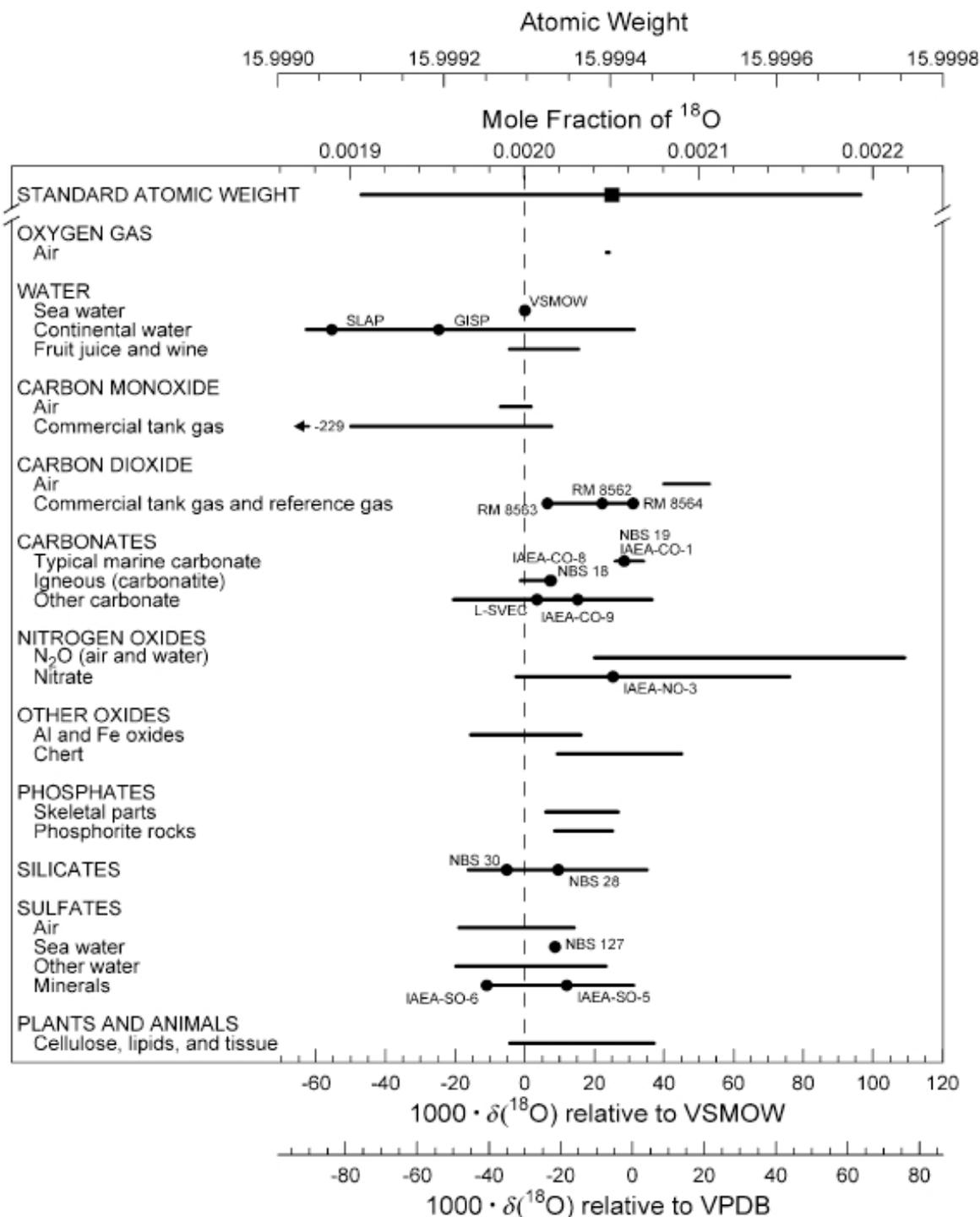


Figure III- 3 : Valeurs de δ¹⁸O de différents composés naturels (Coplen et al., 2002).

I.A.3.b Le cycle géochimique de l'eau

Distillation de Rayleigh

Pour un réservoir fini tel qu'un nuage, la condensation de l'eau en équilibre avec la vapeur peut être décrite par l'équation de la distillation de Rayleigh (Figure III- 4) :

$$\text{Eq. 7} \quad R/R_0 = f^{(\alpha-1)}$$

R est le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la vapeur restante, R_0 le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la vapeur avant le début de la condensation, f est la fraction de vapeur restante et α le facteur de fractionnement $R_{\text{liquide}}/R_{\text{vapeur}}$.

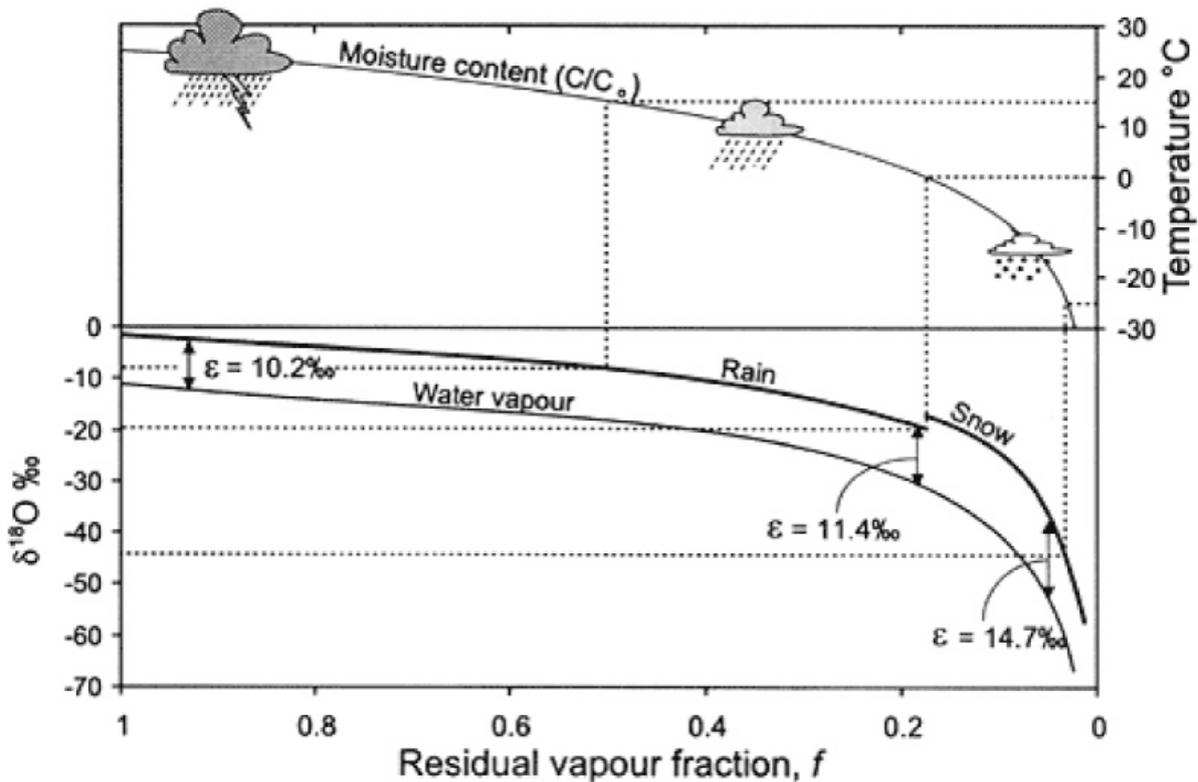


Figure III- 4: Fractionnements isotopiques de l'oxygène au cours de la condensation d'un nuage, l'évolution est ici représentée en liaison avec la température.

Cycle géochimique de l'eau

L'eau à la surface de la terre étant très majoritairement présente dans le réservoir océanique, celui-ci ne subit que de très faibles et très lentes variations de compositions isotopiques. À l'échelle de temps des échanges météoriques, on peut considérer que la composition isotopique de l'océan est stable. Au cours du cycle météorique, l'eau subit des changements d'état qui s'accompagnent de fractionnements isotopiques induisant des variations des compositions isotopiques des précipitations. Le réservoir de départ étant pratiquement toujours l'eau océanique, celles-ci définissent une droite appelée droite mondiale des eaux météoriques (GMWL Global Meteoric Water Line) dont l'équation empirique a été donnée par Craig (1961) (Figure III- 5) :

$$\text{Eq. 8} \quad \delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

Elle a ensuite été légèrement modifiée par Gat (1980) qui obtient l'équation suivante:

$$\text{Eq. 9} \quad \delta^2\text{H} = 8,17\delta^{18}\text{O} + 10,6$$

à partir de nombreux échantillons de précipitations de l'IAEA (International Atomic Energy Agency) dans le cadre du programme GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation). Dans tous les cas, il existe une droite des eaux météoriques locales, de la même forme que les équations Eq. 8 et Eq. 9 mais dont la pente et l'ordonnée à l'origine sont fonctions de l'humidité locale ambiante.

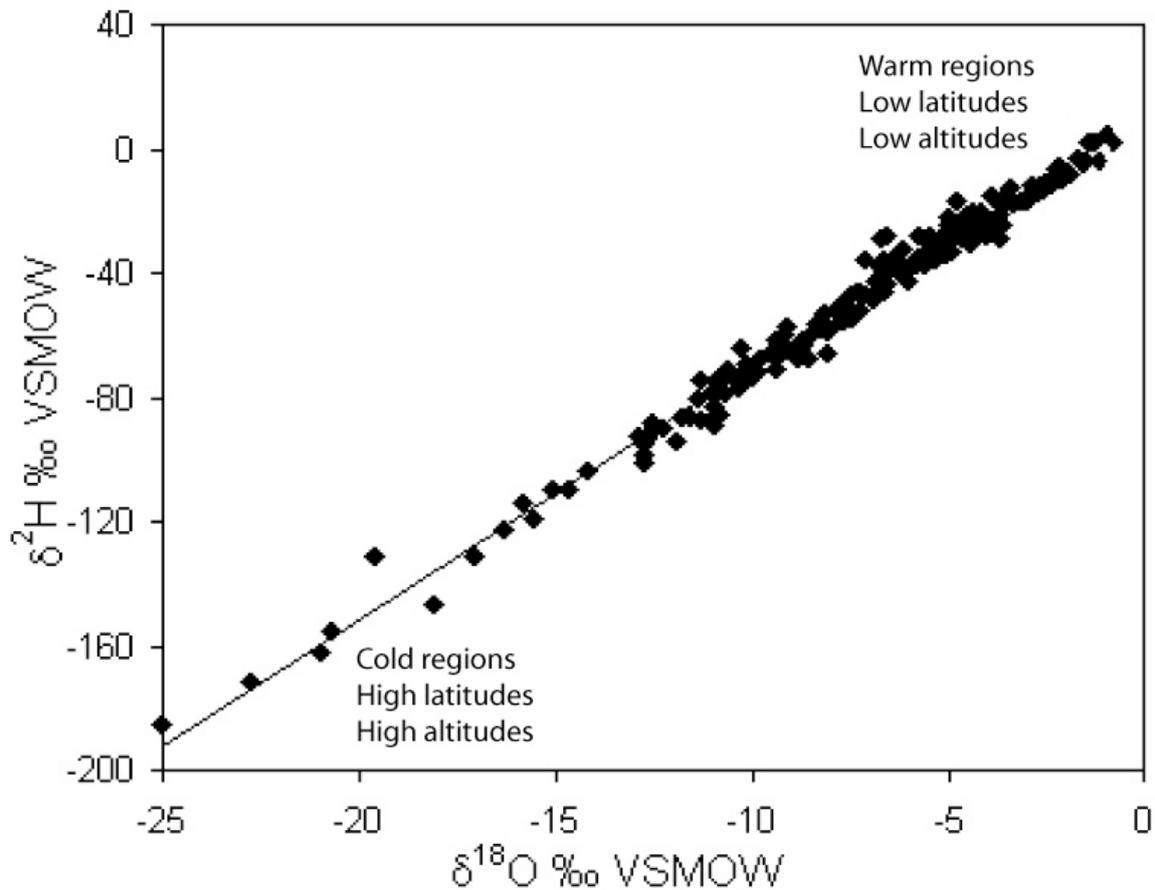


Figure III- 5: Droite mondiale des eaux météoriques (GMWL) par rapport au SMOW.

Des valeurs positives de $\delta^{18}\text{O}$ et de δD indiquent un enrichissement en ^{18}O et en D par rapport au SMOW, alors que des valeurs négatives impliquent l'appauvrissement en isotopes lourds. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et δD des masses de vapeur formées au-dessus de l'océan sont négatives par rapport au V-SMOW; au fur et à mesure que la pluie et la neige précipitent, elles deviennent de plus en plus négatives. En conséquence, plus les masses de vapeur s'appauvrissent par la succession des précipitations, plus les précipitations sont appauvries en isotopes lourds (cf. distillation de Rayleigh, plus la fraction f de vapeur résiduelle diminue, plus les précipitations sont appauvries en isotopes lourds Figure III- 4).

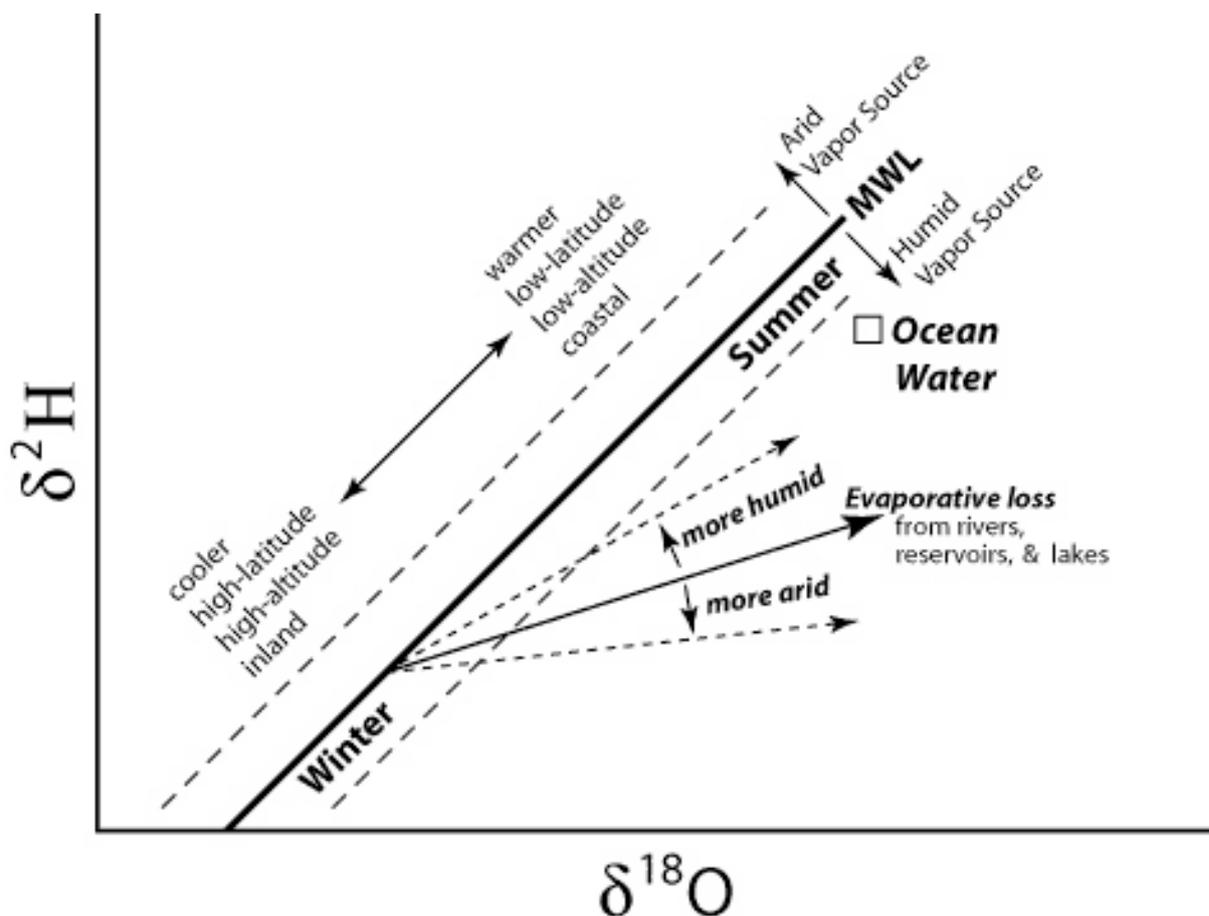


Figure III- 6 : Diagramme δD vs $\delta^{18}\text{O}$ montrant les évolutions possibles des eaux météoriques en fonction de la température, de la latitude, de l'altitude, de la proximité de la côte et des conditions climatiques arides ou humides.

Sur une zone donnée, chaque évènement pluvieux est caractérisé par des $\delta^{18}\text{O}$ et δD spécifiques qui varient en fonction de la saison, de la source de la masse de vapeur, ou de son histoire (qu'il y ait déjà eu de nombreuses précipitations successives ou pas). En conséquence, d'importantes variations de $\delta^{18}\text{O}$ et δD dans les précipitations sont mesurées dans les différents évènements pluvieux.

Les $\delta^{18}\text{O}$ et δD des précipitations sont principalement contrôlées par la géographie, elles varient selon la température et donc en fonction de la latitude et de l'altitude, mais également selon la distance à la côte et le volume d'eau précipité qui découlent de l'effet de distillation de Rayleigh (Figure III- 6). Il a par ailleurs été montré que la composition isotopique de l'océan varie en réponse à la taille du réservoir constitué par les calottes glaciaires, plus elle est importante plus l'océan se trouve enrichi en isotopes lourds. Les compositions isotopiques des précipitations météoriques suivent celle de l'océan et sont

donc enrichies dans ce cas. Mais à l'heure actuelle, il est difficile de retracer précisément l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ des océans aux cours des temps géologiques, on ne peut que déterminer si relativement, il était plus élevé ou plus bas que celui de l'océan actuel.

Yurtsever (1975) a montré une augmentation de $\delta^{18}\text{O}$ d'environ 0,5 ‰ par degré de latitude. Les précipitations les plus enrichies se manifestent aux basses latitudes. L'effet d'altitude est fonction de la topographie locale et du climat, mais les ordres de grandeur des appauvrissements sont de 12 à 40 ‰ en δD et de 1,5 à 5 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$ par km (Gat, 1980). Dansgaard (1964) a montré une relation entre la température moyenne annuelle T et le $\delta^{18}\text{O}$, pour les précipitations en Atlantique nord (Eq. 10):

$$\text{Eq. 10} \quad \delta^{18}\text{O} = 0,70T - 13,6$$

Plus la température moyenne annuelle est basse, plus les précipitations sont appauvries en isotopes lourds puisque le fractionnement entre l'eau liquide et la vapeur augmente. Malheureusement, cette relation n'est pas universellement applicable, mais demeure cependant un outil d'estimation de la température moyenne annuelle de recharge. Pour les eaux souterraines anciennes et pour certaines saumures profondes, il est nécessaire de connaître les variations de la composition isotopique des eaux de surface à travers les temps géologiques. Ces variations sont dues à deux causes principales: 1) la variation de la composition isotopique des océans à l'échelle des temps géologiques, et 2) les variations des conditions climatiques et topographiques de la zone de recharge, car il n'est pas évident que le présent soit une référence pour le passé.

I.A.3.c Les eaux de formation dans les bassins sédimentaires

Les aquifères continentaux sont principalement alimentés par des eaux météoriques; ils sont donc généralement appauvris, à des degrés variés, en isotopes lourds par rapport à l'eau océanique. En hydrogéologie, c'est la moyenne annuelle des précipitations qui est prise en compte, puisque dans les aquifères les différentes précipitations s'additionnent les unes aux autres.

Dans les bassins sédimentaires, les eaux de formation anciennes sont souvent d'origine météorique et dans ces cas, l'eau marine originelle (eau connée) a été perdue lors de la compaction et du lessivage par invasion d'eaux météoriques. Cependant, dans certains cas, l'eau marine originelle peut être toujours présente (Kharaka et al., 1978). Les compositions des isotopes stables des eaux souterraines, qu'elles soient d'origine météorique ou marine, peuvent être affectées par différents processus physico-chimiques. Outre les mélanges avec d'autres eaux, ces processus peuvent être (Figure III- 7):

- 1) les échanges isotopiques avec les minéraux de la matrice,
- 2) les échanges isotopiques avec les gaz et les espèces chimiques dissoutes,
- 3) l'évaporation et la condensation,
- 4) la cristallisation de minéraux authigènes secondaires,
- 5) le fractionnement isotopique dû aux propriétés de membrane des roches (couche argileuse).

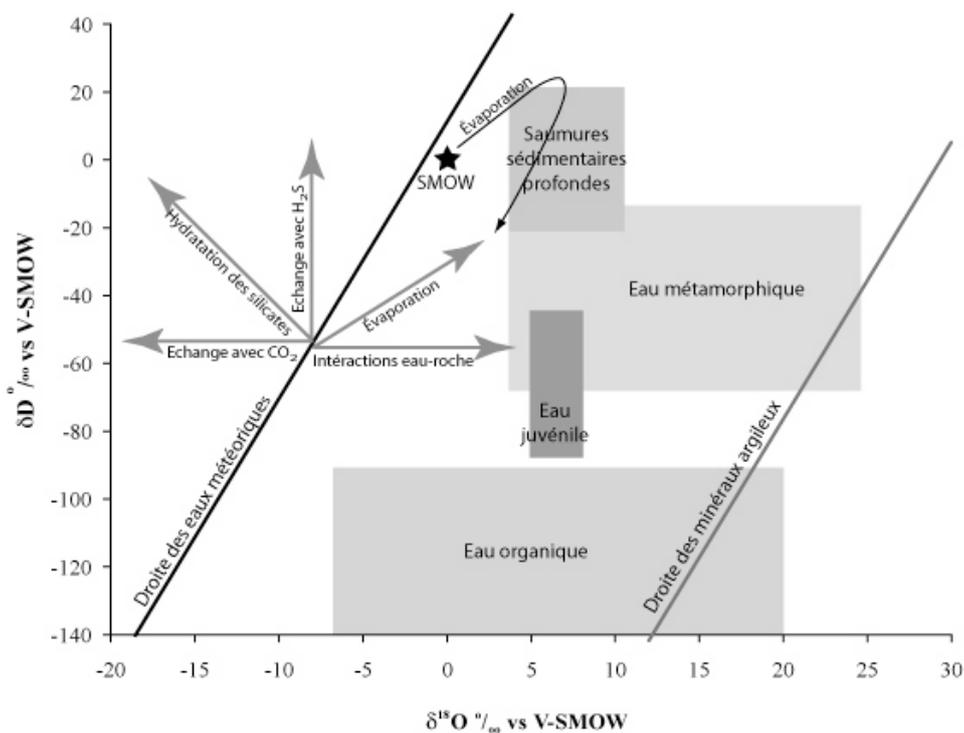
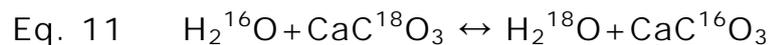


Figure III- 7: Diagramme δD vs δ¹⁸O où sont représentés les effets des différents processus physico-chimiques susceptibles de modifier les compositions isotopiques de l'eau, appliqués, pour exemple à une eau météorique de δ¹⁸O et δD -8 et -55 ‰ respectivement. L'évaporation de l'eau de mer est également représentée, ainsi que les domaines des

saumures sédimentaires profondes, des eaux juvéniles, des eaux métamorphiques, des eaux organiques (Sheppard, 1986) et la droite des minéraux argileux.

1) Les échanges isotopiques avec la matrice peuvent affecter l'hydrogène et/ou l'oxygène. Les réactions de dissolution/précipitation de calcite continues liées à l'atteinte de l'équilibre chimique, engendrent l'atteinte d'un équilibre isotopique à condition que le rapport eau/roche soit faible (et donc que l'eau ne soit pas renouvelée en permanence par advection). L'équation-bilan de cette réaction minérale, qui atteint l'équilibre thermodynamique, donc isotopique, est la suivante :



L'eau initiale est ici représentée comme porteuse d' ^{16}O et le carbonate initial de ^{18}O car les carbonates sont caractérisés par des $\delta^{18}\text{O}$ élevés (de l'ordre de 20 ‰ vs. SMOW) tandis que les eaux ont des $\delta^{18}\text{O}$ inférieurs. L'équilibration isotopique entre l'eau et les carbonates conduit donc à un enrichissement en ^{18}O de l'eau. Les carbonates constituant le réservoir d'oxygène, ils ont un "effet tampon" sur l'eau.

Au contraire de l'oxygène, l'eau est le principal réservoir d'hydrogène, les échanges isotopiques entre l'eau et la matrice se trouvent ainsi restreints. Le rapport D/H est généralement plus conservatif que la composition isotopique en oxygène dans les eaux des bassins sédimentaires. Des possibilités d'échange isotopique existent cependant avec les minéraux argileux qui constituent le réservoir le plus important d'hydrogène dans les roches.

Dans les conditions de température existant dans les bassins sédimentaires, les échanges isotopiques entre l'eau et le quartz, les feldspaths et les autres aluminosilicates sont négligeables.

2) Les espèces et gaz dissous dans l'eau peuvent induire des échanges isotopiques avec l'eau. Pour l'hydrogène, on invoque la possibilité d'échange avec H_2S , gaz souvent produit par réduction des sulfates, ainsi qu'avec les hydrocarbures liquides ou gazeux en contexte pétrolifère. L'oxygène de l'eau peut subir des échanges isotopiques avec le CO_2 . Ces échanges isotopiques ne sont généralement pas d'importance majeure dans les bassins sédimentaires.

3) L'évaporation conduit à un enrichissement de la phase liquide en isotopes lourds, avec un enrichissement préférentiel en ^{18}O qu'en D (Figure III- 7). Ces processus ne jouent probablement pas un rôle important dans les bassins sédimentaires.

4) La cristallisation de minéraux authigènes porteurs d'hydrogène et/ou d'oxygène (carbonates, minéraux argileux, sulfates, etc...) se fait à l'équilibre isotopique avec les eaux de formation. Elle conduit à un appauvrissement de la solution en isotopes lourds, ces derniers ayant tendance à être incorporés préférentiellement dans les phases solides précipitées, à condition que le système reste relativement clos.

5) Lorsqu'une formation géologique semi-perméable se comporte comme une membrane où les processus de filtration ionique ou d'ultrafiltration prennent place, les isotopes légers ont tendance à migrer plus rapidement que les isotopes lourds, il s'ensuit un enrichissement en isotopes lourds dans les eaux résiduelles (Coplen et Hanshaw, 1973; Phillips et Bentley, 1987; Demir, 1988). Les résultats d'études en laboratoires de solutions passées à travers une montmorillonite compactée montrent que les eaux résiduelles (hyperfiltrées) et les effluents (ultra-filtrés) se placent sur une droite de pente 3,1 dans un diagramme δD vs $\delta^{18}O$ (Coplen et Hanshaw, 1973). Cette pente se trouve égale à celle obtenue dans les systèmes naturels (Kharaka et Thordsen, 1995).

L'eau organique est définie comme étant une eau dont le rapport D/H est dérivé de la transformation directe ou indirecte de la matière organique, du bitume, du charbon, du kérogène, du pétrole, des gaz organiques, etc, par des processus tels que la déshydratation, la déshydrogénation, l'oxydation et/ou l'échange (Sheppard et Charef, 1986). Le domaine défini par l'eau organique dans le diagramme δD vs $\delta^{18}O$ s'étend de -90 à -250 ‰ en δD et de +20 à -7 ‰ en $\delta^{18}O$ (Sheppard, 1986).

Applications

Chaque eau a une composition isotopique propre (Figure III- 7), ce qui permet de disposer d'un traceur utilisable en hydrogéologie et en géochimie afin de connaître son origine et les conditions climatiques approximatives des zones de recharge, lorsqu'il s'agit d'une eau d'origine météorique. Les isotopes stables de H et O sont les outils les plus utilisés pour étudier les origines des eaux souterraines.

Les compositions isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène dans les minéraux argileux dépendent de la composition de l'eau lors de leur formation et de la température de cristallisation. Elles préservent un enregistrement des conditions de leur formation.

La composition isotopique de l'oxygène est par ailleurs utilisée dans de nombreux cas, comme les calculs de paléosalinités, utiles aux études de paléocirculations marines et donc à la reconstruction de paléoclimats. Sa détermination dans les foraminifères est reliée aux variations de température et de volume des calottes glaciaires, etc...

I.A.4 Les isotopes stables de l'oxygène et du soufre des sulfates

I.A.4.a Généralités concernant le soufre

Le soufre existe sous la forme de quatre isotopes stables avec les abondances moyennes suivantes : ^{32}S : 95,02 %, ^{33}S : 0,75 %, ^{34}S : 4,21 % et ^{36}S : 0,02 % (MacNamara et Thode, 1950).

Le soufre est présent dans la plupart des environnements naturels : comme un composant mineur dans les roches ignées et métamorphiques, principalement sous forme de sulfures, dans la biosphère, dans les substances organiques comme le pétrole et le charbon, dans l'océan sous forme de sulfates et dans les sédiments marins sous les formes oxydées et réduites que sont respectivement les sulfates et les sulfures. Il est considéré comme un composant majeur dans les gisements métalliques majoritairement sous forme de sulfures et dans les évaporites exprimé sous forme de sulfate (Hoefs, 1973). Le soufre existe sous différents états de valence, des sulfures chargés négativement aux sulfates chargés positivement en passant par le soufre élémentaire. Il est donc particulièrement intéressant en géochimie.

Le standard traditionnellement utilisé en géochimie isotopique est le soufre de la troilite de la météorite de fer Canyon Diablo, présentant un rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ de 22,22.

Le soufre se trouve dans trois réservoirs principaux:

- 1) le soufre magmatique a une valeur de $\delta^{34}\text{S} = 0 \text{ ‰}$ vs. CDT,
- 2) les sulfates marins actuels ($\delta^{34}\text{S} = +20 \text{ ‰}$ vs. CDT) et ceux piégés dans les évaporites ($\delta^{34}\text{S} = 10 \text{ à } 35 \text{ ‰}$ vs. CDT)

3) le soufre réduit présent sous forme de pyrite dans les sédiments riches en matière organique où sa valeur est proche de 0 ‰ vs. CDT. Les valeurs $\delta^{34}\text{S}$ de différents composés soufrés sont représentées dans la Figure III- 8.

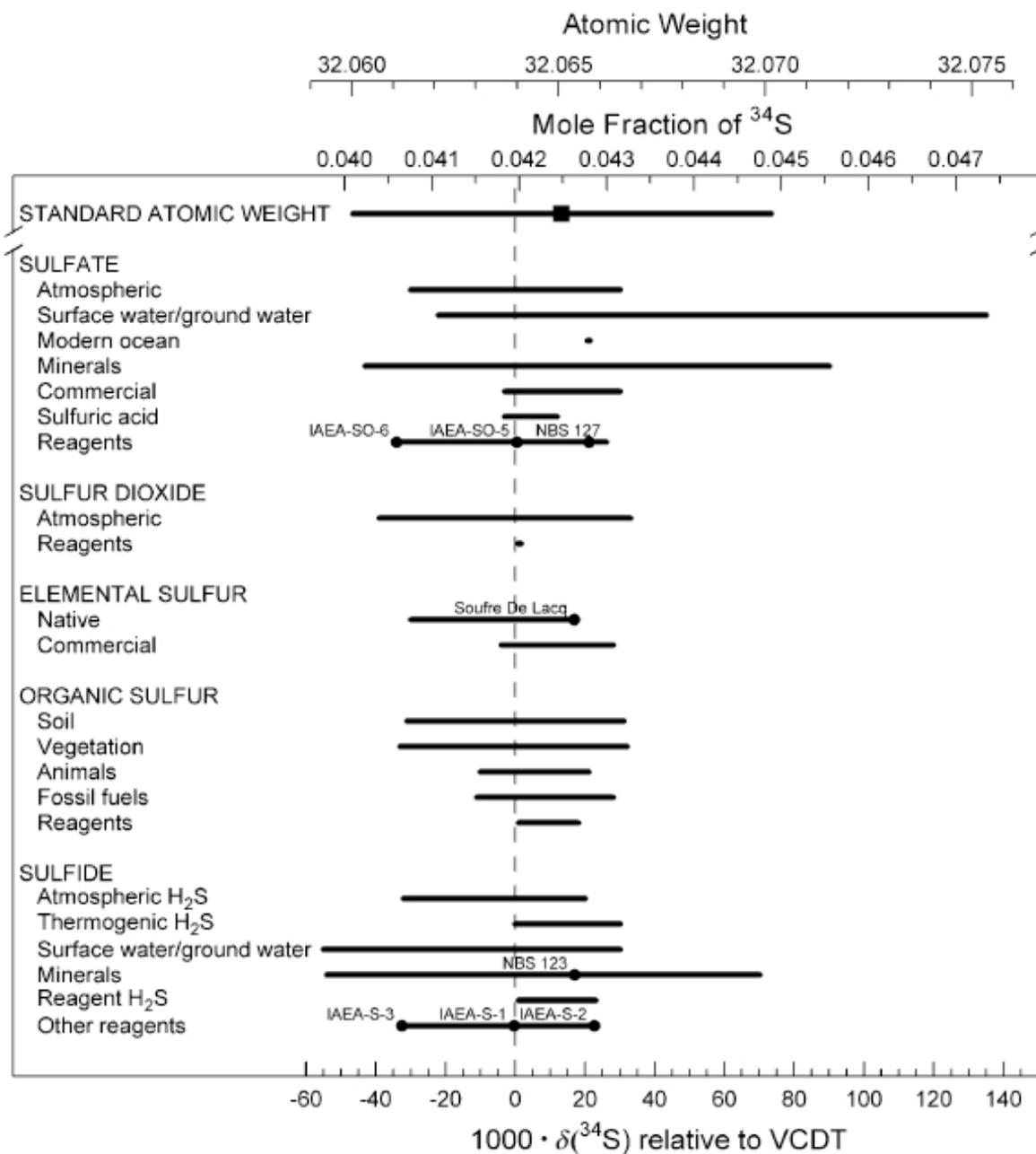


Figure III- 8 : Valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ de différents composés (Coplen et al., 2002).

1.A.4.b Mécanismes de fractionnement isotopique

Deux types de réactions produisent des variations isotopiques du soufre :

- La réduction bactérienne des sulfates en sulfure d'hydrogène "léger", qui donne un effet cinétique fournissant les fractionnements les plus élevés du cycle biogéochimique du soufre,
- Différentes réactions d'échange chimique entre les sulfates et les sulfures, ou bien entre les sulfures eux mêmes.

La réduction bactérienne des sulfates s'effectue en conditions anaérobies, où les sulfates constituent les fournisseurs d'oxygène aux bactéries, l'espèce la plus connue étant *Desulphovibrio desulphuricans*. Kemp et Thode (1968) ont montré que les étapes comprises dans le processus de réduction sont les suivantes:

- Assimilation des sulfates,
- Complexation organique des sulfates,
- Réduction des sulfates en sulfites,
- Réduction des sulfites liés à la matière organique,
- Production de sulfure d'hydrogène.

Le fractionnement isotopique final dépend des effets isotopiques de chacune de ces étapes et de leur cinétique. Les sulfures sont appauvris en ^{34}S par rapport aux sulfates initiaux, pendant que les sulfates résultants sont enrichis.

I.A.4.c ***Les sulfates dans le cycle géochimique de l'eau***

L'eau marine actuelle est un important réservoir de sulfates dont la composition isotopique du soufre est de +20 ‰. Supposant que les sulfates évaporitiques préservent la valeur $\delta^{34}\text{S}$ de l'océan, Nielsen (1968) et, plus tard Claypool et al. (1980), ont reconstruit l'évolution de la composition isotopique du soufre des océans au cours des temps géologiques (Figure III- 9).

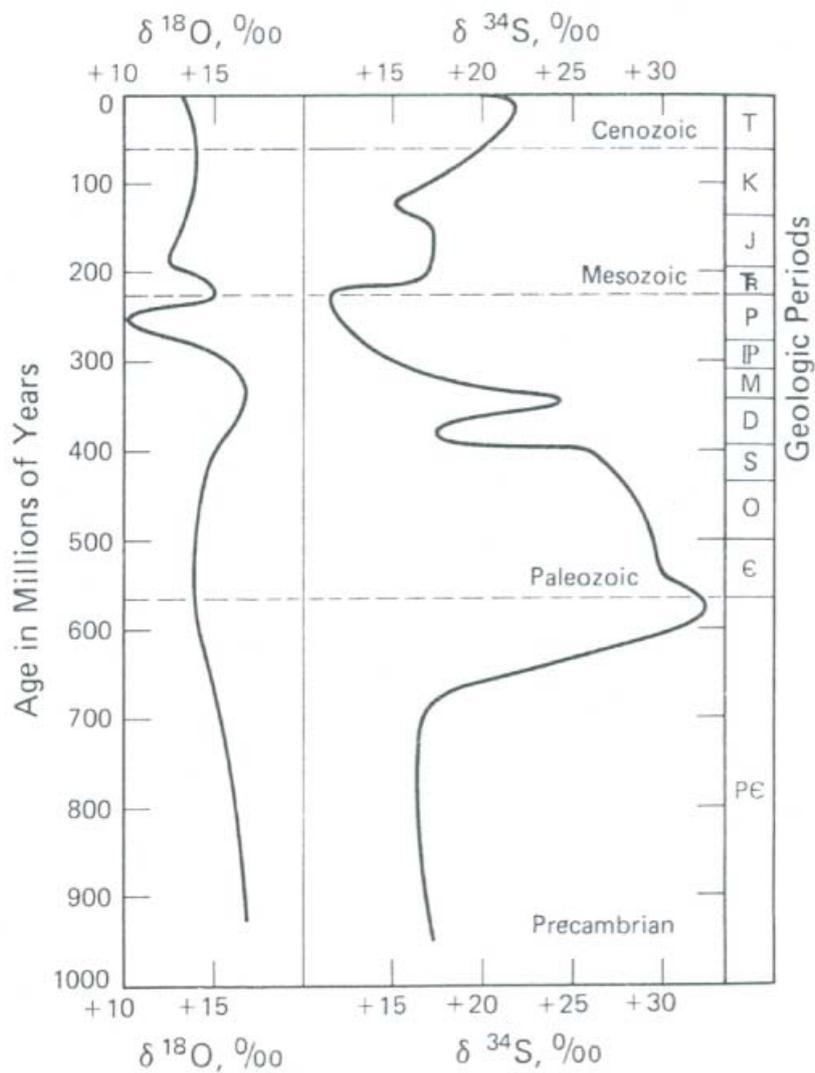


Figure III- 9: Variation de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène dans les sulfates marins en fonction du temps (d'après Claypool et al., 1980 modifié par Faure, 1986).

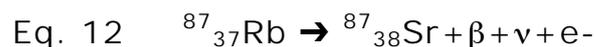
I.B La composition isotopique du strontium

I.B.1 Propriétés générales du strontium

Le strontium est un élément alcalino-terreux de numéro atomique 38 et de masse atomique moyenne $87,82 \text{ g.mol}^{-1}$. Parmi les alcalino-terreux, le calcium et le magnésium sont de loin les éléments les plus répandus, mais avec une teneur moyenne de 384 ppm, le strontium est un élément important de la croûte terrestre, le quinzième en terme d'abondance.

Son rayon ionique ($1,13\text{\AA}$) est proche de celui du calcium ($0,99\text{\AA}$) auquel il peut donc se substituer facilement. Le Sr est le plus souvent incorporé dans les minéraux porteurs de Ca tels que les plagioclases, les apatites, les sulfates et les carbonates. La substitution du Ca par le Sr est limitée par le fait que le Sr^{2+} s'intègre mieux dans les sites octaédriques que le Ca^{2+} qui s'accommode aussi bien des sites octaédriques que des sites hexaédriques du fait de sa petite taille. Les ions Sr^{2+} peuvent également remplacer K^+ dans les feldspaths potassiques, à la condition d'électroneutralité que Al^{3+} remplace Si^{4+} . Les minéraux contenant du Sr les plus répandus sont la célestine (SrSO_4) et la strontianite (SrCO_3).

Le strontium se présente à l'état naturel sous la forme de quatre isotopes stables : ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr et ^{88}Sr . Leurs abondances isotopiques sont approximativement 82,56%, 7,02%, 9,86% et 0,56% respectivement (Veizer, 1989). Seul le ^{87}Sr varie en abondance en raison de son caractère radiogénique. En effet le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est variable dans les roches et les minéraux en raison de la formation de ^{87}Sr radiogénique par désintégration naturelle du ^{87}Rb (rubidium 87) de demi-vie $4,88.10^{10}$ ans selon la réaction :



avec ν un antineutrino, β le rayonnement et e^- un électron.

Les rapports $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ sont des constantes héritées de la nucléosynthèse figées dans les corps planétaires du système solaire depuis sa formation.

I.B.2 L'altération continentale

Les roches exposées à la surface des continents présentent des compositions isotopiques très variables, fonction de leur composition initiale ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀, de leur âge et de leur rapport Rb/Sr (Veizer, 1989). L'érosion chimique des roches continentales relargue du strontium en solution dans les eaux de surface (ruissellement, lacs, cours d'eau) et dans les eaux souterraines. La composition isotopique de ce strontium est variable et dépend non seulement des âges et des rapports Rb/Sr des roches, mais aussi des solubilités relatives des différents minéraux en présence. Le Sr relargué par érosion chimique de roches polyminérales n'a pas la même composition isotopique que celui des roches. En effet, les minéraux porteurs de Rb (micas et feldspaths potassiques) ont tendance à être plus résistants à l'érosion chimique que les minéraux porteurs de Sr (plagioclases et calcite). Le Sr est donc perdu plus facilement des roches exposées à l'érosion que le Rb, et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Sr qui entre en solution est généralement plus bas que celui des roches inaltérées (Faure, 1986).

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'une rivière est fonction de la nature géologique de son bassin versant. Par exemple, l'altération des **roches carbonatées** et évaporitiques induit un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux de ruissellement compris entre **0,706 et 0,709**, alors que l'altération de **roches silicatées** induit un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plus radiogénique, **supérieur à 0,712**. Le rapport isotopique du Sr est ainsi un indicateur indirect du type de roche qui a été exposé à l'érosion chimique à la surface des continents et dans les bassins océaniques. Des considérations du même type permettent de discuter de l'origine des eaux souterraines et des paléocirculations de fluides dans la croûte continentale supérieure à partir de données isotopiques du Sr.

I.B.3 Le strontium océanique

La composition isotopique du Sr en circulation dans l'hydrosphère dépend du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des roches qui interagissent avec l'eau. Le Sr relargué en solution est homogénéisé isotopiquement par mélange lors du transport jusqu'à son arrivée aux océans ou dans un bassin clos sur les continents. À partir de là, le Sr réintègre le cycle des roches par coprécipitation avec le carbonate de calcium. Les carbonates sédimentaires, ainsi que les

roches évaporitiques qui ne contiennent pas de Rb, préservent un enregistrement de la variation de la composition isotopique du Sr dans les océans et sur les continents à travers les temps géologiques.

En milieu océanique, le strontium est relativement abondant, avec une concentration de l'ordre de 8 ppm. On considère trois sources principales de strontium océanique (Figure III- 10):

1) **les fleuves et cours d'eau** qui constituent plus de 60% des apports de Sr à l'océan (Elderfield, 1986), de rapport isotopique moyen proche de 0,711 (Dennebouy, 2001),

2) **l'activité hydrothermale intraocéanique** de faible rapport isotopique (de l'ordre de 0,703 ; Palmer et Edmond, 1989),

3) **le recyclage de carbonates anciens.**

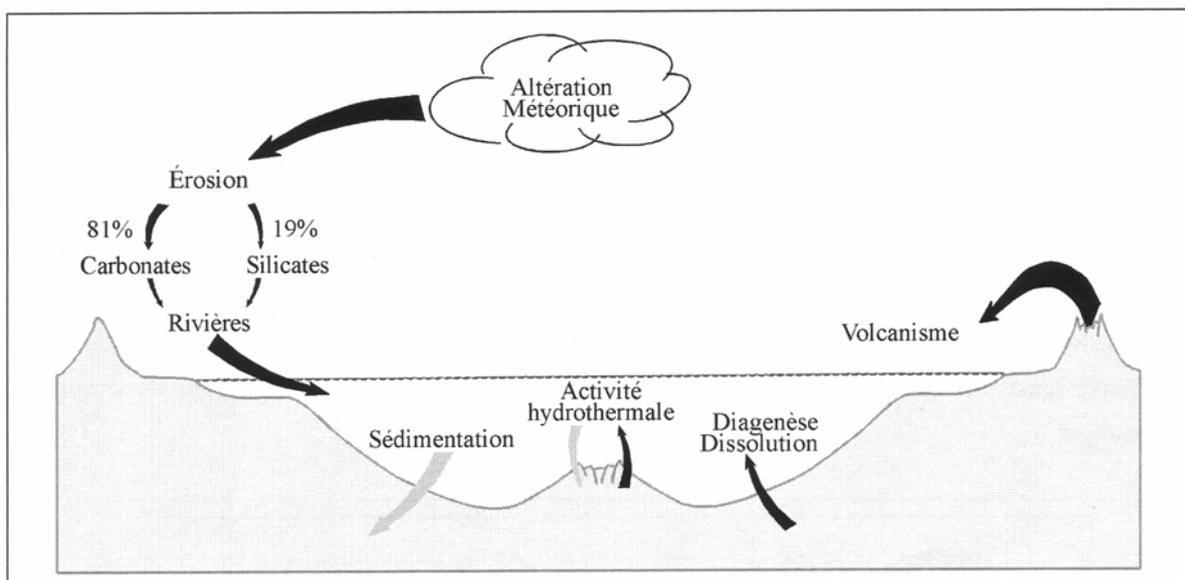


Figure III- 10: Cycle du strontium simplifié, selon Dennebouy (2001).

Il existe une autre source de strontium, liée à l'activité volcanique, qui apporte dans l'océan, de façon ponctuelle et locale, un strontium très peu radiogénique. Dans l'eau de mer, le principal puits de strontium est la précipitation des carbonates (carbonates récifaux, de plate-forme et pélagiques). Par ailleurs, on peut considérer l'influence de la désintégration du ^{87}Rb comme négligeable. Lors de l'altération continentale, la solubilité du Rb est en effet largement inférieure à celle du Sr. De plus, le temps de résidence du Rb dans l'océan est très élevé, alors que le strontium suit le calcium en précipitant sous forme de

carbonates. Le rubidium n'influence donc pas ou peu la valeur du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en domaine océanique. L'analyse des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates et fossiles marins non diagenésés a permis de mettre en évidence l'existence d'une variation séculaire du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan au cours des temps géologiques. Cette variation est essentiellement une réponse aux changements de nature des roches exposées à l'érosion chimique au cours des temps. Burke et al. (1982) a analysé 786 échantillons de carbonates marins, ses données ont permis l'élaboration de la Figure III- 11 qui montre l'évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'océan en fonction du temps depuis le Cambrien.

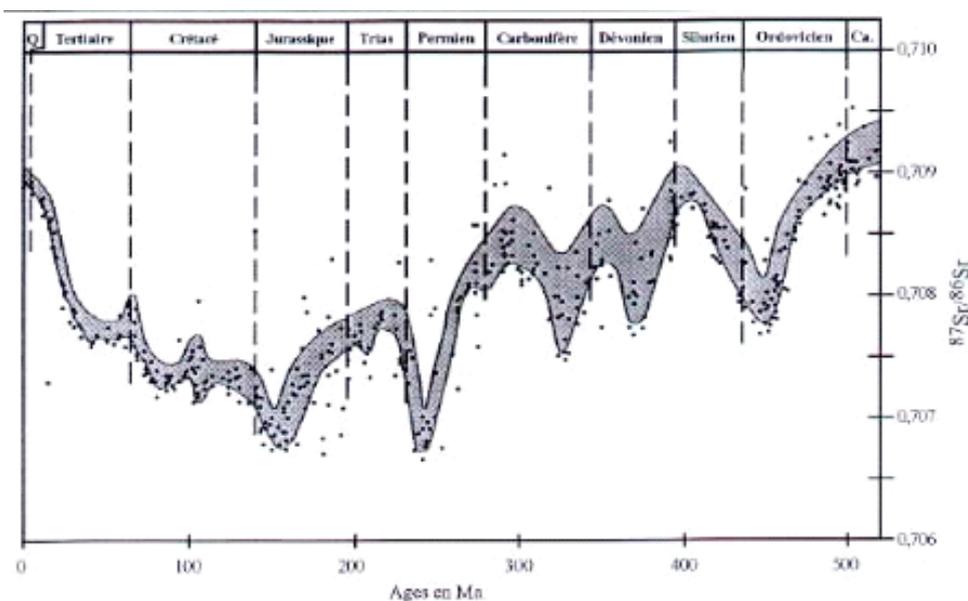


Figure III- 11: Variation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates marins dans les temps Phanérozoïques. D'après Burke et al. (1982).

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de certains carbonates marins peut se trouver au dessus ou au dessous de cette courbe pour divers raisons :

- 1) l'évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ lors de la diagenèse ou des interactions eau-roche qui tendent à rehomogénéiser les compositions isotopiques du Sr,
- 2) la distribution inadaptée des âges, en particulier pendant les intervalles de temps où le rapport a changé rapidement,

3) les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de faible amplitude et de courte période qui peuvent être résolues par une meilleure datation biostratigraphique et un échantillonnage de sections continues,

4) les réelles différences existant entre les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates marins déposés en environnements côtiers et ceux de l'océan profond,

5) l'apport de Sr radiogénique par des silicates détritiques.

La comparaison des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonates marins d'âges identiques collectés à travers le monde et l'étude de l'eau de mer actuelle (rapport isotopique moyen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70920$) permettent de postuler que le Sr a été homogénéisé isotopiquement dans les océans à travers les temps phanérozoïques. La raison principale de l'homogénéité du Sr est son temps de résidence ($5 \cdot 10^6$ ans) long comparé à celui de mélange des océans ($2 \cdot 10^3$ ans).

I.C Les gaz rares

I.C.1 Généralités

Le groupe des gaz rares est constitué par les éléments hélium He, néon Ne, argon Ar, krypton Kr, xénon Xe et radon Rn. Ils sont nommés ainsi à cause de leur faible abondance sur la Terre. Ils ne sont pas rares au sens cosmique du terme, ni dans le système solaire dans son ensemble. À un moment de son évolution, le système solaire, ou au moins la partie qui nous est familière, est passé par une période où une partie de ses constituants étaient sous forme solide alors que les autres se trouvaient sous forme gazeuse. La Terre a été formée par accréation de poussières et de gaz, puis les processus de fusion partielle ont permis la différenciation et la formation rapide de l'atmosphère primitive. Les gaz rares étant chimiquement inertes, ils se sont trouvés majoritairement dans la phase gaz, laissant notre planète appauvrie en ces éléments. Inertes ("noble" en anglais) ne signifie pas qu'ils ne peuvent former aucune interaction avec les autres espèces chimiques, mais que ces interactions sont de type liaison de Van Der Waals, donc énergétiquement plus faibles que les liaisons chimiques covalentes intramoléculaires. Il s'agit d'interactions entre les nuages

électroniques des gaz rares avec les autres espèces physico-chimiques. Les gaz rares constituent donc un groupe raisonnablement cohérent du point de vue géochimique (Ozima et Podosek, 2002).

Les abondances en gaz rares sont extrêmement faibles, elles sont exprimées en cm^3 STP/g (STP : Standard Temperature and Pressure; 0°C et 760 mm Hg). Ce sont des éléments traces par excellence. Il est donc primordial, lors des études expérimentales de mesurer les blancs analytiques avec précision. Dans ce manuscrit, il est uniquement question des gaz rares : He, Ne, Ar, Kr et Xe.

I.C.2 Les origines des gaz rares

Une partie des gaz rares représente **la composante primitive**. Les gaz rares produits lors de la nucléosynthèse ont été en effet piégés dans la matière terrestre lors de l'accrétion de la Terre. La différenciation physique et chimique a permis la dispersion des gaz rares dans les trois grands réservoirs: l'atmosphère, la croûte et le manteau qui interagissent entre eux.

Certains isotopes des gaz rares sont issus de la désintégration radioactive ou de la fission naturelles ou spontanée, c'est la **composante radiogénique ou fissiogénique**. La décroissance radioactive de ^{238}U ($T_{1/2}=4,468\text{Ga}$), de ^{235}U ($T_{1/2}=703,8\text{Ma}$) et du ^{232}Th ($T_{1/2}=14,01\text{Ga}$) est à l'origine de l'émission de particules α , qui sont des noyaux d' ^4He . La décroissance radioactive de type β de ^{129}I (nucléide éteint $T_{1/2}=15,7\text{Ma}$) a permis quant à elle la formation du ^{129}Xe . Le ^{40}K ($T_{1/2}=1,251\text{Ga}$) produit, par capture électronique, de l' ^{40}Ar . La fission spontanée de l' ^{238}U et du ^{244}Pu ($T_{1/2}=82\text{Ma}$) est à l'origine de la formation des isotopes lourds du krypton ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr et ^{86}Kr , et du xénon ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe et ^{136}Xe .

Les réactions dites **nucléogéniques** donnent lieu à la formation de certains isotopes de gaz rares. Ce sont des réactions mettant en jeu des éléments légers avec des neutrons ou

des particules α . Les réactions sont de type (α, n) (élément léger + particule $\alpha \rightarrow$ neutron + produit), (n, α) ou (n, p) .

Les réactions nucléaires de **spallation** consistent en l'incidence de protons, de neutrons, ou de particules α sur des nucléides cibles, à des énergies suffisamment hautes pour que le noyau résiduel perde plusieurs nucléons, voire plusieurs dizaines de nucléons par rapport au noyau cible. Ces particules incidentes à haute énergie proviennent directement ou indirectement de l'exposition au rayonnement cosmique, principalement le rayonnement galactique, mais le rayonnement solaire, moins énergétique, intervient également. La spallation de cibles de Si, par exemple, forme les trois isotopes du Ne en abondances comparables, par contre l'abondance usuelle de ^{21}Ne est largement inférieure à celles de ^{20}Ne et de ^{22}Ne , donc l'ajout d'une **composante cosmogénique** se traduit par l'élévation de l'abondance relative du ^{21}Ne (Ozima et Podosek, 2002). La formation de cosmonucléides est quantifiée par le taux de production qui est fonction de la latitude, de l'altitude (en g.cm^{-2}) et de la longueur d'atténuation du nucléide considéré, il est exprimé en $\text{atome.g}^{-1}(\text{de cible}).\text{a}^{-1}$. La longueur d'atténuation est une constante caractéristique d'un nucléide.

Enfin, les essais nucléaires des années cinquante à soixante dix ont produit dans l'atmosphère une quantité importante de tritium ^3H , qui se matérialise sous la forme du " pic de bombe ". Le ^3H est radioactif ($T_{1/2}=12,26$ ans) et se désintègre en ^3He dont l'abondance dans les eaux météoriques par exemple a donc été modifiée.

Isotope	Origine	Cible	Source
^3He	cosmogénique	O, Mg, Si, Fe, (N, O)	Ozima and Podosek. (2002)
	nucléogénique	$^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}(b-)$	
^4He	radiogénique	^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th	
^{20}Ne	cosmogénique	Mg, Al, Si, Fe	
	nucléogénique	^{17}O	
^{21}Ne	cosmogénique	Mg, Al, Si, Fe	
	nucléogénique	^{18}O , ^{24}Mg	
^{22}Ne	cosmogénique	Mg, Al, Si, Fe	
	nucléogénique	^{19}F , ^{25}Mg	
^{37}Ar	nucléogénique	^{40}Ca	
^{36}Ar	cosmogénique	Fe, Ca, K	Ozima and Podosek. (2002)
	nucléogénique	^{36}Cl	
^{38}Ar	cosmogénique	Fe, Ca, K	
	nucléogénique	^{35}Cl	
^{39}Ar	nucléogénique	^{39}K	Lehmann and Purtschert. (1997)
^{40}Ar	radiogénique	^{40}K	Ozima and Podosek. (2002)
^{78}Kr	cosmogénique	Rb, Sr, Zr	
^{80}Kr	cosmogénique	Rb, Sr, Zr	
^{81}Kr	radiogénique	^{238}U	Lehmann and Purtschert. (1997)
^{82}Kr	cosmogénique	Rb, Sr, Zr	Ozima and Podosek. (2002)
^{83}Kr	cosmogénique	Rb, Sr, Zr	
^{85}Kr	radiogénique	^{238}U	Lehmann and Purtschert. (1997)
^{86}Kr	radiogénique	^{244}Pu	Ozima and Podosek. (2002)
^{124}Xe	cosmogénique	Te, Ba, La, Ce, I	
^{129}Xe	radiogénique	^{129}I	
^{132}Xe	cosmogénique	Te, Ba, La, Ce, I	
^{136}Xe	radiogénique	^{238}U , ^{244}Pu	

Tableau II- 2: Les isotopes des gaz rares (non exhaustif) et leurs origines.

I.C.3 Les réservoirs terrestres de gaz rares

Sur Terre, les différents réservoirs de gaz rares ont des composantes isotopiques caractéristiques très distinctes. Ces réservoirs sont l'atmosphère, la croûte et le manteau.

L'**air** est considéré comme le **réservoir majeur** de gaz rares terrestres. Il est donc utilisé comme standard en géochimie des gaz rares. Leurs abondances sont faibles et constantes, ce qui permet de les utiliser comme traceurs géochimiques. Le rapport isotopique de l'hélium dans l'air : $^3\text{He}/^4\text{He}$ est noté Ra, il est égal à $1,386 \pm 0,010 \cdot 10^{-6}$ (Mamyrin et al., 1970). Les abondances de l'hélium, du néon, de l'argon, du krypton et du xénon dans l'air sont respectivement de : $3,473 \cdot 10^{-9}$, $1,091 \cdot 10^{-8}$, $2,083 \cdot 10^{-8}$, $4,307 \cdot 10^{-10}$ et $2,437 \cdot 10^{-12}$ cm³STP/g (Ozima et Podosek, 2002).

La **croûte continentale** terrestre est enrichie en éléments radioactifs, à l'origine de la production radiogénique. La prédominance de la production radiogénique dans la croûte et son caractère dégazé en éléments volatils issus du manteau impose une signature isotopique caractéristique à ce réservoir enrichi en ^4He : $^3\text{He}/^4\text{He} \sim 0,02$ Ra.

I.C.4 Les gaz rares en milieu sédimentaire

Les gaz rares se dissolvent dans l'eau avec laquelle ils sont en contact. Comme tous les gaz, ils suivent la loi de Henry : leur solubilité est inversement proportionnelle à la température. Au sein du groupe, l'augmentation de la masse atomique induit celle de la solubilité ainsi que celle de la dépendance de la solubilité à la température. Dans les eaux naturelles en contact avec l'air, comme les précipitations météoriques, les teneurs en gaz rares proviennent de leur équilibration avec l'eau. Les abondances en gaz rares des eaux souterraines sont issues de l'équilibre avec l'air à la recharge, ainsi que de l'addition de gaz non atmosphériques survenue depuis. Les quantités dissoutes à l'équilibre sont fonction de la température, de la salinité, de la pression et donc de l'altitude de la zone de recharge.

Le transfert des gaz rares peut se faire de diverses manières. En phase dissoute, ce sont les phénomènes de convection, de dispersion et de diffusion qui régissent les transports alors que les processus existant en phase solide sont l'énergie de recul de la particule α qui favorise l'extraction de l'hélium radiogénique des minéraux, la diffusion rapide dans les

plans de faiblesse de la roche, et la diffusion solide dans les grains. Ces mécanismes favorisent la mise en solution préférentielle de l'hélium par rapport à l'argon, permettant un fractionnement du rapport de production radiogénique $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ dans les fluides souterrains.

En général, les gaz rares n'étant pas d'origine radiogénique ou nucléogénique sont des gaz d'origine atmosphérique piégés dans les roches crustales. Les sédiments peuvent être un réservoir majeur de xénon et peuvent constituer une partie non négligeable du "manque de Xe" terrestre (Ozima et Podosek, 2002). En effet, grâce à leurs petites tailles, les particules sédimentaires semblent adsorber les gaz rares, en particulier le Xe, lors de la sédimentation. L'adsorption de gaz rares d'origine atmosphérique peut aussi avoir lieu suite à la mise en place des sédiments. Divers théories suggèrent que les sédiments sont un réservoir potentiel de Xe (Ozima et Podosek, 2002). Par ailleurs, les gaz rares piégés dans la structure de la roche peuvent être comparés aux gaz rares atmosphériques contemporains dissous dans l'eau et pourraient par là même donner des informations intéressantes sur l'état des gaz rares dans la paléoatmosphère.

Comme les roches volcaniques, la plupart des sédiments, qu'ils soient d'océan profond ou subaériens, présentent un fractionnement pour les plus lourds par rapport aux gaz rares de l'air, bien que les mécanismes de fractionnement puissent être différents. Ceci est illustré par la Figure III- 12 où l'on voit le fractionnement élémentaire des sédiments par rapport à l'air, comparé à des données d'adsorption.

Bien qu'il apparaisse clair que les gaz rares piégés dans les roches sédimentaires sont d'origine atmosphérique, les mécanismes par lesquels ils sont piégés sont moins évidents. La solubilité peut être un de ces mécanismes. Cependant, les fortes abondances en gaz rares et les compositions très fractionnées (favorisant les gaz rares lourds) ne peuvent être expliquées par ce phénomène. Le manque de données de solubilité ne permet pas de conclure sur son rôle dans le piège des gaz rares en milieu sédimentaire (Ozima et Podosek, 2002). L'assimilation des gaz rares lors de la formation des minéraux hydriques peut rendre compte d'un faible fractionnement tel que celui observé dans les sédiments océaniques profonds (Figure III- 12) mais ce fractionnement est trop faible pour expliquer la plupart des gaz rares piégés dans les sédiments subaériens. Un autre mécanisme proposé est l'adsorption (Fanale and Canon, 1971; Podosek et al., 1981) qui produit de très hautes concentrations et de forts fractionnements aux températures de surface. Cependant, l'hypothèse de l'adsorption comme mécanisme de piégeage est incomplet, car les gaz adsorbés ne sont pas réellement piégés et un mécanisme de fixation auxiliaire est nécessaire. Ce mécanisme peut être le

piégeage lors de la croissance cristalline. Honda et ses collaborateurs (1979) ont noté qu'un simple processus de compression statique peut agir en agent de fixation. Mais, Podosek et al. (1981) a proposé qu'au moins dans certains cas, un mécanisme de piégeage spécifique n'est pas nécessaire. En effet, dans un échantillon, les gaz à l'intérieur des espaces effectuent des déplacements aléatoires, provoquant de nombreuses collisions sur les surfaces, et ce, d'autant que ces espaces sont petits, avant la fuite; et l'adsorption sur ces surfaces ralentit d'autant mieux le processus.

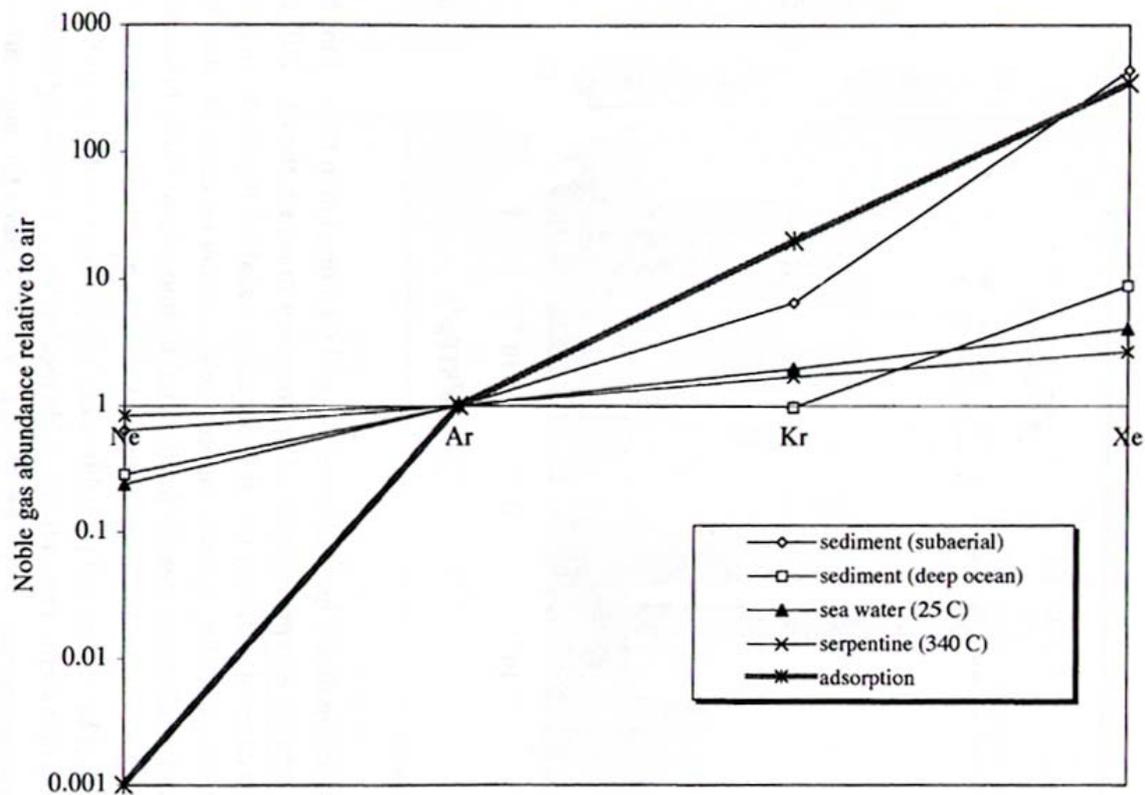


Figure III- 12: Abondances en gaz rares (normalisées par rapport à ^{36}Ar) par rapport aux abondances de l'air. Selon Ozima et Podosek (2002) avec les données de Bogart et al. (1965), Canalas et al. (1968), Phinney (1972), Frick and Chang (1977), Kuroda and Sherill (1977), Rison (1980), Podosek et al. (1980) pour les sédiments subaériens, de Takayanagi and Ozima (1987) pour les sédiments d'océan profond, de Zaikowski and Schaffer (1979) pour la serpentine; la courbe d'adsorption sur la météorite Allende pulvérisée est de Fanale and Cannon (1972).

I.C.5 Des traceurs géochimiques conservatifs

Indicateurs de l'origine des fluides

L'hélium étant caractérisé par une composition spécifique selon son origine, le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ est indicatif de la source d'hélium dans les fluides. L'hélium atmosphérique a un rapport de 1 Ra, le rapport de l'hélium crustal et en provenance des roches sédimentaires est beaucoup plus radiogénique, de valeur comprise entre 0,005 et 0,02 Ra, le manteau étant enrichi en ^3He le rapport y est élevé : $^3\text{He}/^4\text{He}=8 \text{ Ra}$.

Indicateurs des temps de résidence des fluides

Les gaz rares possèdent de nombreux isotopes produits in situ dans les roches sédimentaires, les durées de demi-vie de nombre d'isotopes parents étant de l'ordre du milliard d'année, ils peuvent être utilisés afin d'estimer le temps de résidence des fluides. L'exemple de l'hélium est présenté ci-dessous.

Dans les cas favorables, l'âge d'un fluide dans un système aquifère peut être estimé à partir de mesures de concentrations en ^4He radiogénique ($[^4\text{He}]$), du taux d'accumulation A de ^4He produit in situ et du flux d' ^4He radiogénique (J_{He}) dans les sédiments. La comparaison avec d'autres méthodes de datation montre que les âges calculés à partir des abondances en ^4He sont supérieurs à ceux fournis par d'autres méthodes de "datation" laissant supposer d'autres sources d'hélium que la radioactivité naturelle de la roche. Ce type de datation n'est donc pas direct et il convient de considérer l'ensemble des flux d'hélium possibles, car il n'est pas vraisemblable de considérer un aquifère comme un système fermé, les transferts verticaux (diffusion, drainance, accidents tectoniques) peuvent jouer un rôle aussi important que les transferts horizontaux dans un bassin sédimentaire.

Traceur de paléotempérature

La solubilité des gaz rares est fonction de la température de recharge, chaque gaz rare étant caractérisé par une solubilité propre, augmentant avec la masse de l'élément considéré. La solubilité des gaz rares comme celle des autres gaz est inversement proportionnelle à la température en suivant la loi de Henry, elle est également fonction de la pression partielle des gaz qui se traduit par une dépendance à l'altitude de recharge, plus elle

est élevée, plus la solubilité est faible. La pression partielle peut être interférée par la présence de bulles d'air, qui provoquent une sursaturation des gaz, cette contamination est corrigée par les teneurs en Ne dans les différents duplicats. La salinité influe également sur la solubilité, elle la fait chuter d'environ 20 % dans l'eau de mer par rapport à l'eau pure.

Les abondances en Ne, Ar, Kr et Xe dans les eaux souterraines étant connues, ainsi que la salinité et la topographie de la zone de recharge, il est possible de calculer une température de recharge indépendante pour chaque gaz. Cette température correspond à la moyenne annuelle au niveau du sol. L'estimation de paléotempérature à partir de la solubilité de l'hélium n'est pas réalisée car la production de ce gaz en subsurface par les processus radiogéniques est souvent trop largement supérieure à la teneur de la recharge.

II Analyse texturale

Les effets de surface des argilites du Callovo-Oxfordien (COx) ont des incidences sur l'eau et les solutés présents dans la porosité de la roche. Afin de mieux décrire les surfaces des argilites du COx, des analyses texturales ont été réalisées au LEM (Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie, Nancy, France) en collaboration avec F. Villiéras, afin de déterminer la surface spécifique, la porosité et le comportement à l'hydratation.

Les méthodes présentées ici s'appuient sur l'adsorption de gaz afin de déterminer les isothermes d'adsorption qui donnent à température constante la quantité de molécules de gaz présentes sur la surface en fonction de la pression relative P/P_0 . Cette dernière est la pression d'équilibre normalisée à la pression de vapeur saturante du gaz sonde. Les gaz utilisés ici sont l'azote et la vapeur d'eau. Les différents domaines de porosité sont sondés en fonction de la pression relative de gaz.

La classification de la porosité se fait selon la taille des pores, on distingue:

- **la microporosité**, pour les pores de rayon 4-10 Å, caractérisée aux pressions relatives $P/P_0 < 0,4$, où le phénomène physique qui intervient est l'action conjuguée des champs de surface de l'ensemble des parois des pores,

- **la mésoporosité**, pour les pores de rayon 10-250 Å, caractérisée aux pressions relatives $0,4 < P/P_0 < 0,98$, où le phénomène physique qui intervient est la condensation capillaire telle que décrite par la loi de Kelvin,
- **la macroporosité**, pour les pores de rayon >250 Å, caractérisée aux pressions relatives $P/P_0 > 0,98$, où le phénomène physique qui intervient est la condensation tridimensionnelle caractérisant l'équilibre solide/liquide.

II.A Détermination de la surface spécifique à l'aide du modèle BET

Brunauer, Emmet et Teller (1938) ont proposé une équation permettant de décrire l'adsorption multicouche d'un gaz sur une surface homogène. La linéarisation de cette équation permet de déterminer le volume de gaz adsorbé à la monocouche à partir d'une isotherme d'adsorption expérimentale. Cette méthode exploite les données d'adsorption pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25. Le volume adsorbé à la monocouche correspond à la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'un matériau d'une monocouche moléculaire.

On pose les hypothèses suivantes pour appliquer le traitement BET :

- la surface est homogène,
- les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont nulles,
- le remplissage de la $n^{\text{ième}}+1$ couche peut commencer avant que la couche soit complète,
- à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption pour chacune des couches est égale à l'énergie de liquéfaction des espèces adsorbées.

Pour les pressions partielles inférieures à 0,25, le volume adsorbé à chaque pression partielle s'exprime en fonction du volume adsorbé à la monocouche selon la relation :

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot P/P_0 + \frac{1}{V_m \cdot C}$$

avec P/P_0 la pression relative,

V le volume adsorbé (en cm^3 STP/g) à P/P_0 ,

V_m le volume adsorbé à la monocouche,

C une constante énergétique propre au système.

C est une constante qui exprime la force d'interaction entre les molécules de gaz et la surface de la phase adsorbante. Elle s'exprime sous la forme :

$$C = \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right]$$

avec E_1 l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L l'énergie de liquéfaction du gaz.

L'équation (1) étant de la forme $ax+b$, en traçant $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 ,

on peut calculer C et V_m . La surface spécifique est déduite de V_m en tenant compte de l'encombrement stérique de la molécule sonde.

La surface spécifique BET est reliée au volume V_m par les relations suivantes :

- Pour l'azote: $S^{N_2} = 4,37.V_m$ en admettant un encombrement de $16,26 \text{ \AA}^2$ pour l'azote à 77 K ;
- Pour l'eau: $S^{H_2O} = 2,85.V_m$ en admettant un encombrement de $10,6 \text{ \AA}^2$ pour l'eau à 303 K correspondant à l'état liquide sans interaction forte avec la surface (empilement hexagonal compact) ;
- Pour l'eau: $S^{H_2O} = 3,98.V_m$ en admettant un encombrement de $14,8 \text{ \AA}^2$ pour l'eau à 303 K correspondant à l'état liquide avec interaction forte avec la surface.

II.B Analyse de la microporosité à l'aide du t-plot de De Boer

Le remplissage des micropores ($r < 10 \text{ \AA}$), qui intervient aux très faibles pressions partielles, interfère avec l'adsorption de la première couche sur les surfaces et conduit à une sous-estimation de la surface BET. La méthode du t-plot permet de séparer les deux phénomènes en comparant l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence obtenue pour un solide non poreux dont la constante énergétique est voisine de celle du solide étudié. La méthode consiste à reporter le volume de gaz adsorbé sur l'échantillon à une pression relative donnée en fonction de l'épaisseur t de la couche adsorbée sur le solide de référence à la même pression relative.

La courbe résultante est une droite passant par l'origine si le solide n'est pas poreux (Figure III- 13).

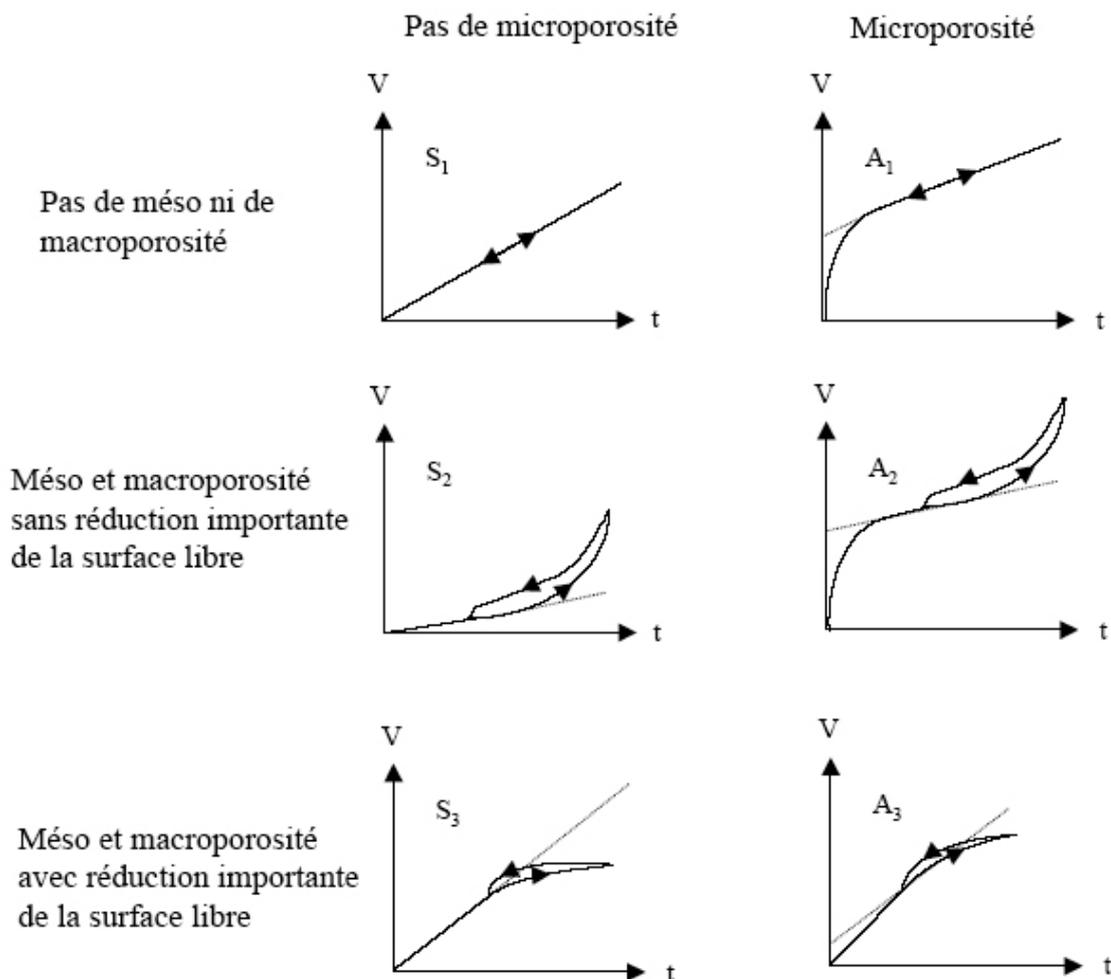


Figure III- 13 : Les six principaux cas d'isothermes expérimentales de De Boer (d'après Bardot et al., 2002).

Pour l'azote, la surface de l'échantillon se calcule avec l'équation suivante:

$$S^{N_2} = 15,47 \cdot \frac{V_{ads}}{t}$$

avec V_{ads} le volume adsorbé en cm^3/g et t l'épaisseur de la couche en Å . Le facteur 15,47 est calculé en considérant que l'épaisseur d'une couche d'azote est de 3,54 Å (empilement hexagonal compact). Lorsque l'échantillon contient de la microporosité, la courbe du t-plot présente une ordonnée à l'origine positive dont la valeur est celle du volume microporeux.

L'écart à la linéarité dans le domaine des fortes valeurs de t ($t > 5 \text{ Å}$, soit $P/P_0 > 0,3$) traduit la présence de mésopores. Lorsque la pente augmente (concavité vers le haut; Figure III- 13), cela indique la présence de mésopores et de macropores sans réduction importante de la surface accessible à l'adsorbat : l'adsorption ne se limite pas à l'établissement d'une

couche multimoléculaire d'épaisseur t , mais est accentuée par la condensation capillaire dans la porosité. Au contraire, lorsque à partir d'une certaine pression relative, la pente diminue (concavité vers le bas; Figure III- 13), cela indique la présence de mésopores et de macropores avec une réduction importante de l'espace libre à l'intérieur de ceux-ci.

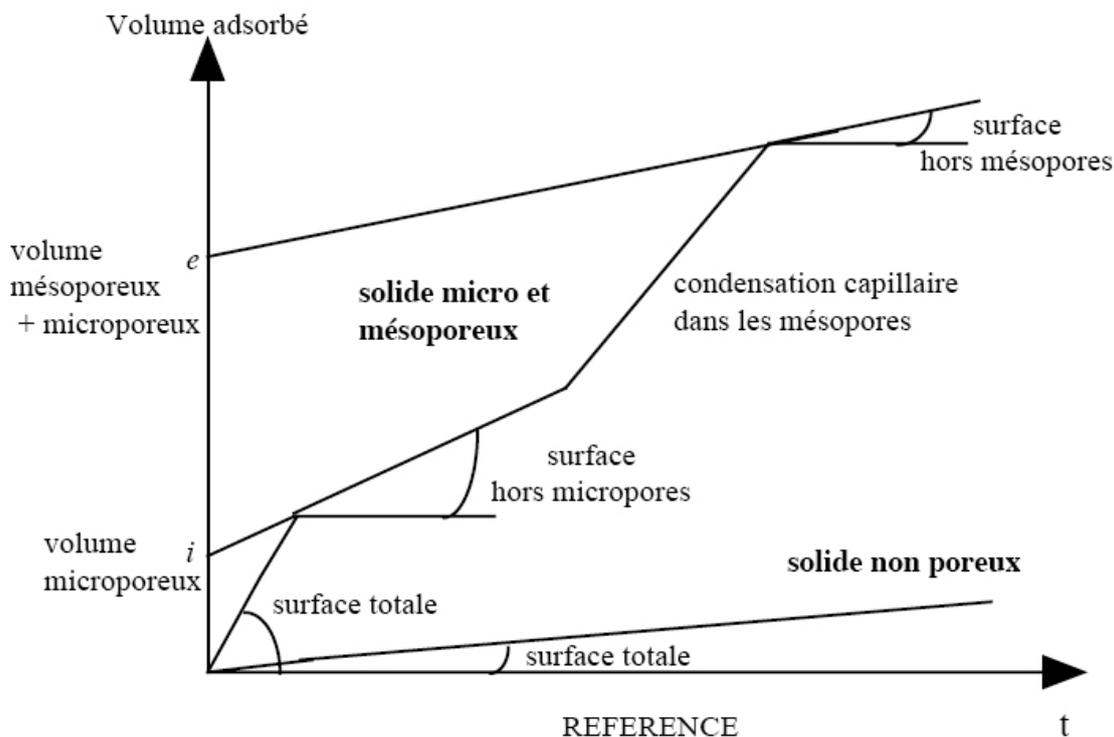


Figure III- 14 : Schéma de principe de la comparaison des isothermes de l'échantillon et de la référence, d'après Bardot (1998).

II.C Analyse de la mésoporosité par la méthode BJH

L'existence des mésopores est mise en évidence par la présence d'une hystérèse à la désorption. Les méthodes de détermination de la taille des mésopores sont basées sur le phénomène de condensation capillaire et reposent en partie sur l'équation de Gibbs-Thomson ou loi de Kelvin, applicable pour P/P_0 comprise entre 0,42 et 0,97 :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma.V_M}{RT} \cdot \frac{\cos\beta}{r_k}$$

où r_k est le rayon du pore, V_M le volume molaire, γ la tension superficielle du liquide à T et β l'angle de contact à l'interface solide-liquide-vapeur.

À une température donnée, si la pression au-dessus d'une surface liquide infinie est inférieure à la pression de vapeur saturante ($P/P_0 < 1$), le corps ne peut pas exister à l'état liquide. La loi de Kelvin montre cependant qu'à une température et une pression partielle $P/P_0 < 1$, il subsiste une phase liquide dans les pores de rayon inférieur à r_k , c'est le phénomène de condensation capillaire. Cette loi n'est plus applicable pour les pores d'un diamètre inférieur à six diamètres moléculaires, soit environ 20 Å (limite avec la microporosité).

La méthode de Barret, Joyner et Hallenda (1951) dite méthode BJH, est une procédure itérative qui divise l'isotherme de désorption à partir de $P/P_0 = 0,98$, pression à laquelle le système mésoporeux est saturé. Pour chaque intervalle de pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la décroissance de la couche t . Lorsque l'on abaisse la pression relative d'un incrément $\Delta P/P_0$ est la somme de deux termes. Le premier correspond à la diminution d'épaisseur Δt de la couche adsorbée t . Le second exprime la vidange de la classe de pores dont le rayon est égal au rayon critique r_k calculé selon la loi de Kelvin. Par calcul itératif, on détermine les fonctions de distribution en taille et en volume de pores. La dérivée de cette fonction donne le spectre de mésoporosité.

Dans la majorité des cas, la présence de mésoporosité se traduit par une hystérèse à la désorption sur l'isotherme d'adsorption-désorption. Dans le cas de solides à porosité complexe, cette hystérèse provient notamment de la forme des pores qui ont souvent un diamètre d'accès inférieur à leur diamètre réel. Au remplissage (adsorption) c'est le diamètre réel qui intervient, alors qu'à la vidange (désorption) c'est le diamètre d'accès aux pores. Pour de tels systèmes, l'isotherme d'adsorption peut alors être utilisée pour déterminer la distribution "réelle" des mésopores tandis que l'isotherme de désorption donnera accès à la distribution en taille d'accès.

II.D Gravimétrie d'adsorption-désorption d'eau

L'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'eau fournit des informations sur les différentes étapes de l'hydratation du matériau considéré. Les mesures ont été effectuées à une température de 303 K par gravimétrie en mode de quasi-équilibre (Villiéras et al., 1997). La mesure des masses est réalisée à l'aide d'une microbalance (sensible au μg), le schéma de l'appareillage utilisé est donné en Figure III- 15. La vapeur d'eau est introduite à flux constant et à faible débit grâce à une microvanne. Les échantillons sont sous forme de poudre. Ils sont préalablement dégazés à 120 °C pendant 18 h, sous une pression résiduelle de 0,01 Pa.

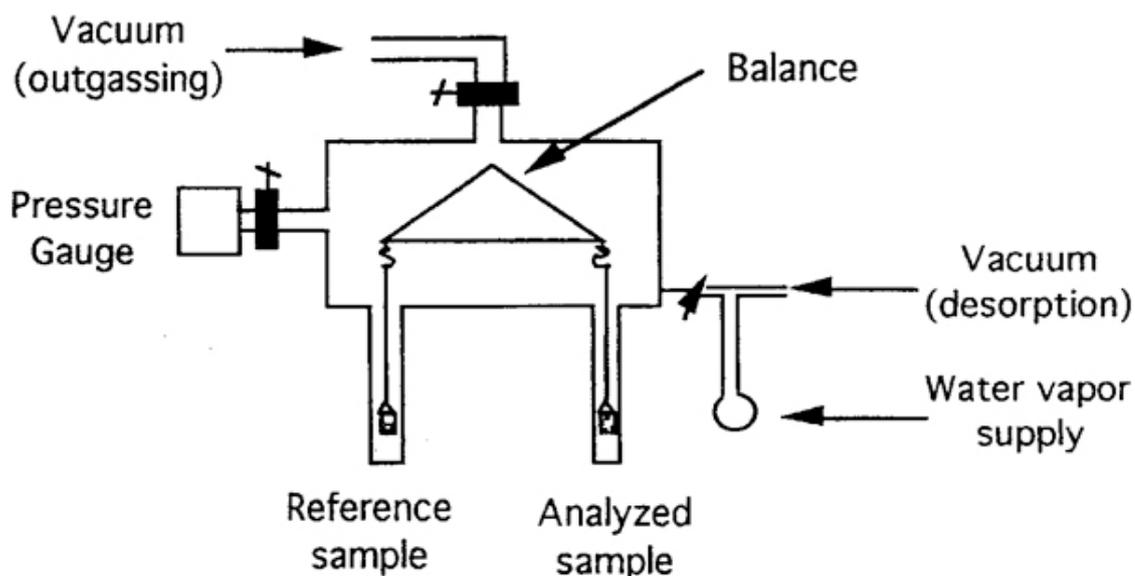


Figure III- 15 : Représentation schématique de l'appareillage d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, d'après Villiéras et al. (1997).

III Conclusions

Cette partie a permis de présenter les différents traceurs géochimiques utilisés dans cette étude: les compositions isotopiques de H, O, S et Sr, ainsi que les abondances en gaz rares. Ceux-ci se complètent et permettent de dresser un bilan des origines et histoires des eaux étudiées. Les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène sont d'abord un traceur d'origine de l'eau, mais peuvent aussi donner des indications très intéressantes sur les interactions eau/roche. Les compositions isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous permettent de déterminer l'origine des sulfates en solution, espèce majeure des eaux souterraines et par là même constituer un outil de reconstitution de l'histoire des eaux. Les compositions isotopiques et les teneurs en strontium ne sont pas conservatives et permettent ainsi de déterminer certaines interactions eau/roche, de mettre en évidence des mélanges, ainsi que de déterminer l'origine du Sr dissous dans les eaux. Les gaz rares dissous dans les eaux sont des traceurs conservatifs et permettent en général de déterminer les origines des eaux et des gaz rares dissous, ainsi que les paléotempératures de recharge dans les cas d'origines météoriques.

Les analyses texturales, quant à elles, permettent de comprendre l'état de l'eau porale et sa distribution dans la matrice argileuse. Ces analyses, basées sur l'adsorption et la désorption de molécules sondes à la surface des matériaux, fournissent de précieuses indications concernant la surface spécifique, la porosité, ainsi que les propriétés d'hydratation et de gonflement des argilites étudiées.

**Chapitre IV : APPROCHES
ANALYTIQUES DE L'EAU PORALE
D'UNE FORMATION ARGILEUSE À
FAIBLE PERMÉABILITÉ ET
CONSÉQUENCES**

I **Introduction**

Dans les argilites imperméables du Callovo-Oxfordien (COx) l'état de l'eau ainsi que ses compositions isotopiques en H, O, Sr et ses abondances en gaz rares dissous constituent des éléments essentiels à la compréhension des processus hydrogéochimiques qui s'y développent. Ce chapitre aborde donc les différents aspects de l'eau porale dans les argilites du COx, tant du point de vue physico-chimique que du point de vue isotopique.

Dans un premier temps, un bilan est dressé sur les connaissances des argilites du COx et sur les données de la littérature concernant l'eau porale. Les analyses texturales de la roche argileuse permettent ensuite de comprendre l'état de l'eau porale et sa distribution dans la matrice argileuse. Ces analyses sont basées sur l'adsorption de molécules sondes à la surface des argilites et permettent principalement d'en déterminer la surface spécifique, la porosité, ainsi que leurs propriétés d'hydratation et de gonflement. Fort de ces connaissances, seront ensuite abordées les analyses des compositions isotopiques en hydrogène, oxygène et strontium par la mise au point de techniques analytiques qui débouchent sur des résultats interprétables. Cette partie est réalisée via un article soumis à *Chemical Geology*. L'influence de la phase argileuse sur les mesures isotopiques de l'oxygène est abordée dans la partie expérimentale suivante, qui, associée à des résultats obtenus par adsorption d'eau, donnent des informations intéressantes sur les fractionnements qui peuvent survenir lors de la déshydratation d'échantillons argileux. Les abondances en gaz rares dissous sont étudiées dans la dernière partie du chapitre. Il s'agit ici de mettre au point des techniques analytiques de mesures de ces gaz rares et d'en dresser un premier bilan dans l'eau porale des argilites du COx.

II La formation du Callovo-Oxfordien

II.A Les argilites callovo-oxfordiennes

Les argilites callovo-oxfordiennes (COx) correspondent au grand cycle de transgression-régression callovo-portlandien (Guillocheau, 1991). Sur le site de Bure, cette formation argileuse est puissante d'environ 130 m. L'épaisseur de la série du Callovo-Oxfordien augmente du SO vers le NE de 100 à 160 m dans les différents forages réalisés par l'Andra (Andra, 2004).

II.A.1 Minéralogie

Le sommet de la formation est davantage riche en carbonates, avec l'alternance de couches argileuses et de couches carbonatées. Les argilites du COx sont plus homogènes dans leur partie centrale avec une teneur en minéraux argileux de 45 à 50 % (Gaucher et al., 2004) qui correspond au maximum d'inondation. La partie supérieure de cette section est caractérisée par la prédominance de micas et d'interstratifiés illite/smectite R0 (I/S R=0), alors dans que la partie inférieure une abrupte transition mène à la prédominance d'interstratifiés illite/smectite R1 (I/S R=1) associés à de la kaolinite (Figure V- 1). Ceci se traduit par des Capacités d'Échange Cationique (CEC) plus fortes dans la partie supérieure de la formation (15-20 meq/100 g) que dans sa partie inférieure (10-15 meq/100 g) (Ghoreychi, 1997). Dans l'ordre d'abondance décroissante, les phyllosilicates présents sont sous forme d'interstratifiés illite/smectite: I/S R=0 et I/S R=1, de micas (principalement illite, mais aussi muscovite et biotite), de kaolinite et de chlorite (Rousset, 2002; Gaucher et al., 2004). Quatre unités lithostratigraphiques sont identifiées, notées de C2a à C2d (Figure V- 1 et Figure V- 2). La zone la plus argileuse correspond à la surface d'inondation maximale et marque la transition de la régression à la base à la transgression (Rousset, 2002).

Parmi les carbonates, la calcite (CaCO_3) est le minéral le plus largement représenté. On la trouve sous la forme de ciments sparitiques secondaires ou de tests de fossiles généralement fragmentés (Gaucher et al., 2004). La calcite magnésienne (ou dolomite calcique) est également présente sans variation significative avec la profondeur. Par contre, on ne trouve d'ankérite ferrifère (Mg, Ca, Fe, CO_3), voire de sidérite (FeCO_3), que dans les zones les plus profondes de la séquence (Gaucher et al., 2004).

Le quartz est présent sous diverses formes, d'origine détritique. De la rare silice authigène a cristallisé dans les pores ou remplacé les fossiles à tests carbonatés. Il s'agit de formes de silice de basse température (Gaucher et al., 2004).

La pyrite (FeS_2) est la forme de sulfures la plus abondante, principalement framboïdale, elle se présente également sous forme de cristaux isolés, de clusters ou pseudomorphisant des bioclastes. Les autres sulfures présents, beaucoup plus rares, sont la sphalérite (ZnS) et la chalcopyrite (CuFeS_2) (Gaucher et al., 2004).

Parmi les minéraux accessoires, on note la présence de célestine (SrSO_4), sulfate généralement associé aux processus de dolomitisation.

Dans les argilites du COx se trouvent également des feldspaths potassiques et des minéraux lourds (Gaucher et al., 2004).

Les teneurs en carbone organique des argilites du COx sont comprises entre 0,5 et 1 % (Landais et Élie, 1997).

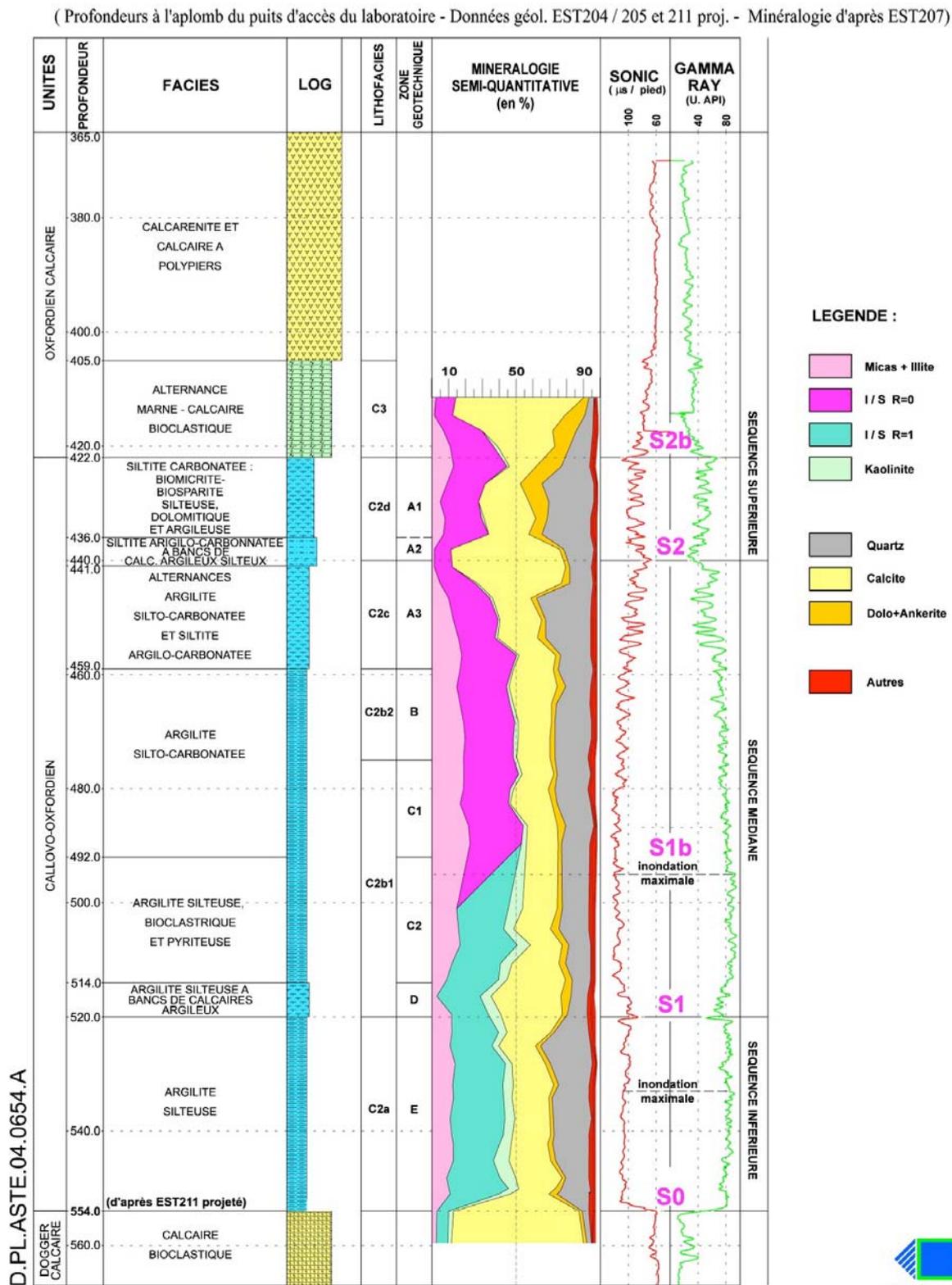


Figure V- 1 : Profil de la minéralogie semi-quantitative des argilites du COx, d'après le forage EST207. Données ANDRA D PL ASTE 04 0654 A.

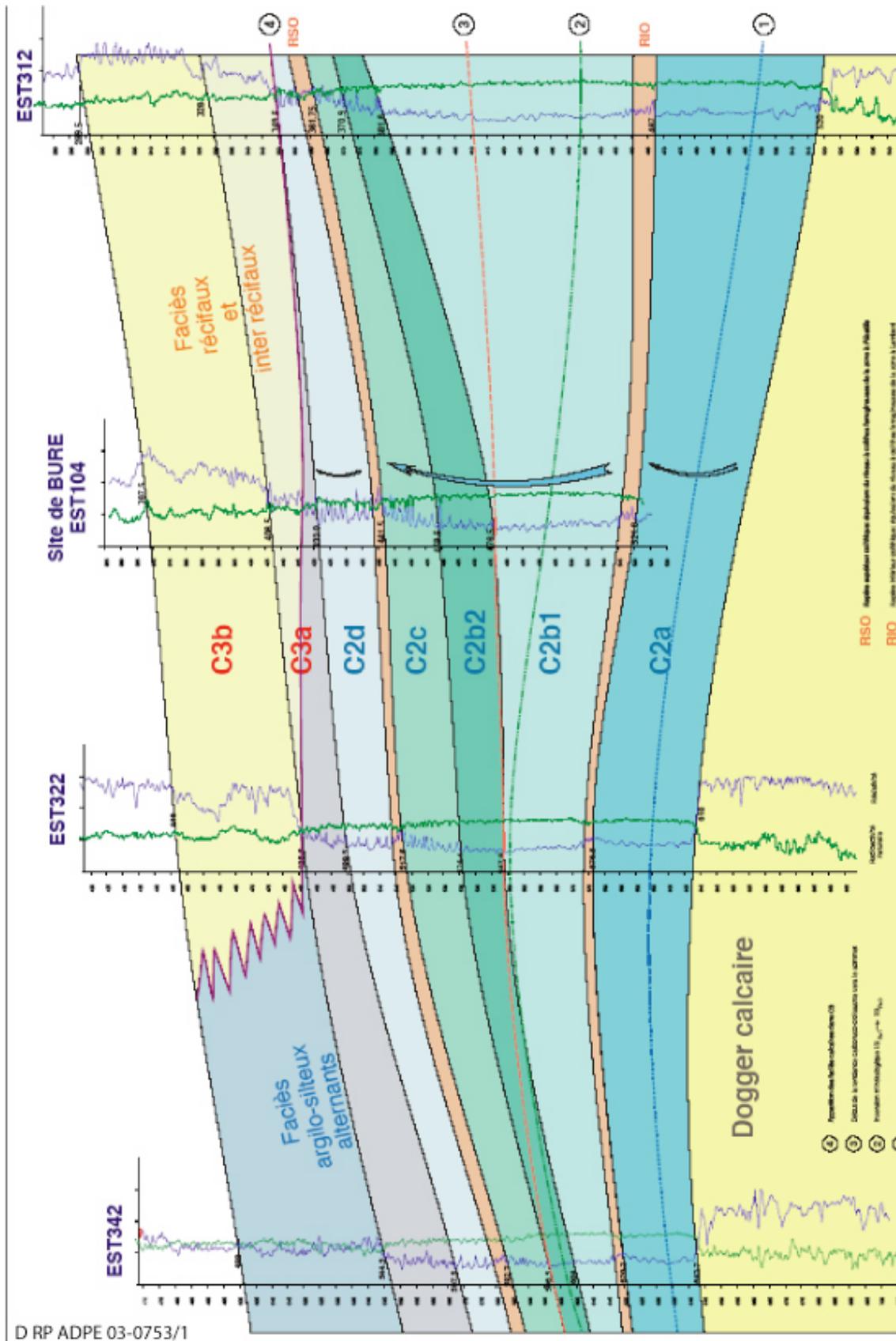


Figure V- 2 : Schéma interprétatif de l'évolution latérale des différentes unités de la couche-hôte et de sa couverture immédiate selon un profil WSW-ENE, selon le document ANDRA D RP ADPE 03-0753/1.

II.A.2 Granulométrie

Du point de vue granulométrique, la fraction silteuse (2-63 μm) est la plus abondante (40 %), la fraction argileuse (<2 μm) représente une fraction également importante (34 %) tandis que les sables (63 μm -2 mm) restent largement minoritaires (1 %) (Gaucher et al., 2004). La taille de certains grains peut néanmoins dépasser 200 μm (Ghoreychi, 1997). D'après les observations au MET (Ghoreychi, 1997), les argiles sont de relativement grande extension dans le plan des feuillets (2 μm), tandis que l'épaisseur des cristallites ou agrégats de cristallites est de quelques centaines d'angströms.

II.A.3 Porosité

La distribution de la **taille des pores** a été réalisée par Sammartino et al. (2003). La méthode utilisée, la porosimétrie au mercure, ne permet pas d'accéder aux pores de taille inférieure à 3 nm. Les pores ont des tailles qui se situent surtout dans le domaine de la mésoporosité (2-50 nm), mais les macropores (>50 nm) sont largement représentés (Figure V- 3). La différence entre le volume de mercure entrant et le volume sortant (Figure V- 3 a) montre que le mercure est piégé dans le réseau poreux, ceci est principalement dû à la forme des macropores dont l'ouverture est souvent petite. En effet, Bardot et al. (2002) ont montré que les mésopores sont généralement en forme de "bouteille", c'est à dire que leur taille (pics principaux à 45, 70 et 140 Å) est supérieure à celle de leur ouverture (<20 Å). Les pores infra-micrométriques sont associés aux particules argileuses et sont bien connectés, alors que les pores micrométriques correspondent aux bioclastes et aux minéraux détritiques (principalement les tectosilicates). Les niveaux à fortes teneurs en carbonates présentent des pores généralement plus gros avec des teneurs en eau plus hétérogènes que les niveaux plus riches en minéraux argileux (Bardot et al., 2002; Sammartino et al., 2003). Globalement, la macroporosité représente 10 à 20 % de la porosité totale, la mésoporosité correspond à 75 à 90 % de la porosité totale et les micropores ne représentent que 2 à 5 % du volume total des pores. Les macropores correspondent à une porosité inter-grains et inter-agrégats. La mésoporosité correspond à la porosité intra-agrégats et même à la porosité inter-agrégats dans le cas de haute teneur en argile. La microporosité est principalement liée à l'espace

interfoliaire des minéraux argileux smectitiques et à la porosité de limites de grains (Figure V- 4). Dans tous les cas, la **porosité totale moyenne** se situe dans la gamme **16 à 19 %** (Sammartino et al, 2003).

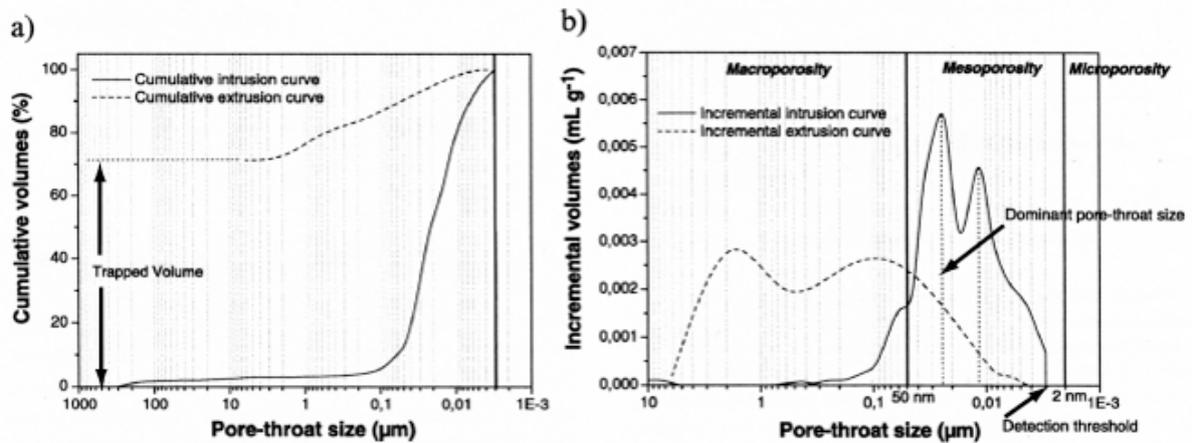


Figure V- 3 : Distribution de la porosité des argilites du Callovo-Oxfordien obtenue par la méthode de porosimétrie au mercure (MIP), échantillon EST05441 du forage EST205, selon Sammartino et al. (2003), a) courbes de volumes cumulatives, b) courbes de volumes incrémentés.

II.A.4 Une diagenèse discrète

L'étude de la matière organique (Landais et Élie, 1997) et la microthermométrie des inclusions fluides (Cathelineau et al.) a permis de proposer que les paléotempératures maximales atteintes dans la formation argileuse callovo-oxfordienne n'ont pas excédé 50 °C pour un épisode thermique court (10 Ma) et sont globalement inférieures à 40 °C. La diagenèse a été discrète, jusqu'à environ 10 à 15 Ma après le dépôt des argilites (Rousset et Clauer, 2003).

L'étude des compositions isotopiques en strontium des carbonates matriciels des argilites du Callovo-Oxfordien montre qu'elles ont conservé la signature de l'eau de mer contemporaine du dépôt de sédiments. Cette conservation met en évidence des phénomènes diagénétiques de faible intensité sans interactions eau/roche importantes qui auraient facilité l'homogénéisation isotopique en Sr des carbonates matriciels peu radiogéniques et les minéraux argileux très radiogéniques (Maes, 2002).

II.B L'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien

L'eau porale est, comme son nom l'indique, l'eau présente dans les pores de la roche. Étant données les interactions qui existent entre les minéraux argileux et l'eau et/ou certains solutés, la dénomination d'eau porale peut s'appliquer à différents systèmes qu'il s'agit de définir.

Dans les argilites du COx, l'eau est présente à de faibles teneurs, i.e. 5 à 10% en masse avec des niveaux à très faibles teneurs, i.e. 1,5%, pour les niveaux les plus calcaires, pour des mesures réalisées à 150 °C (Gaucher et al., 2004). La porosité des argillites est saturée en eau, sauf pour les niveaux les plus calcaires (Bardot et al., 2002).

Dans les roches argileuses telles que les argilites du COx, l'eau est présente sous diverses formes. Quatre principaux types d'eau se distinguent: **l'eau "libre"** correspond à l'eau présente dans les pores de la roche n'ayant pas d'interaction physico-chimique avec la matrice, **l'eau dite "liée"** est représentée par les eaux physisorbées sur les surfaces minérales, **l'eau interfoliaire** est également physisorbée, mais dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux gonflants, et enfin **l'eau structurale** des minéraux argileux.

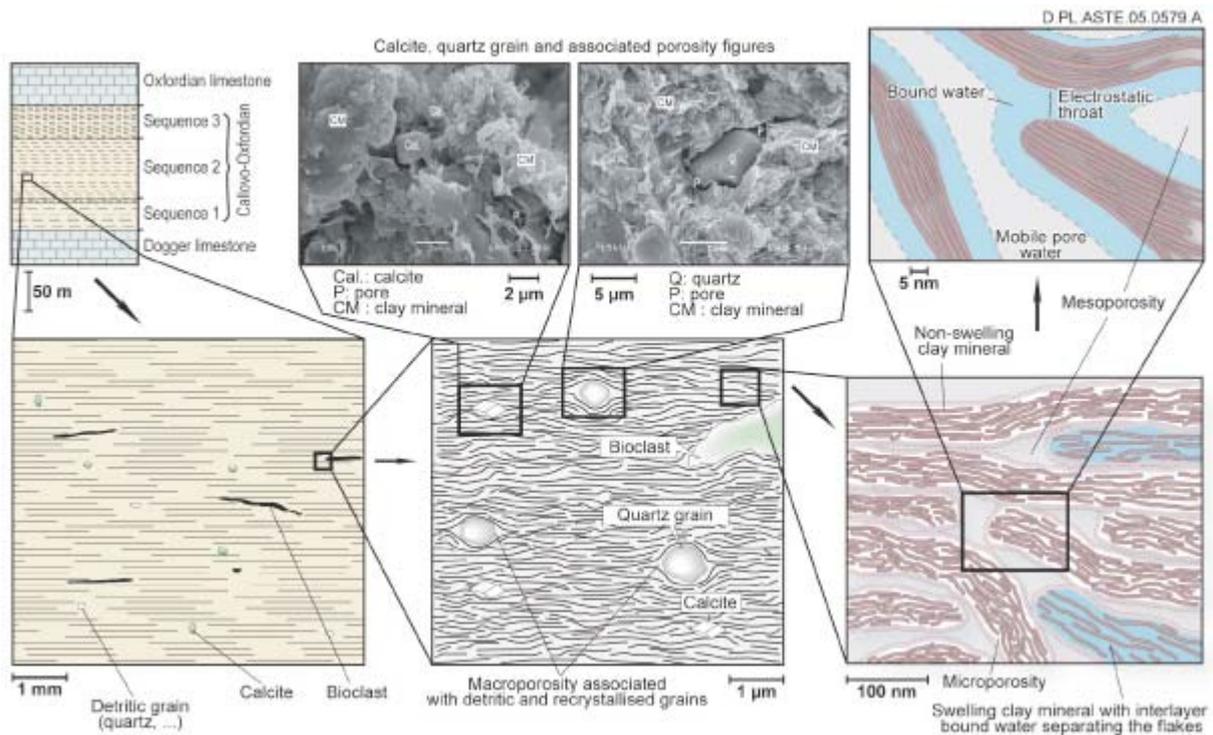


Figure V- 4 : Schémas représentatifs de l'organisation de la porosité dans les argilites du Callovo-Oxfordien selon Yven et al. (Soumis à publication). Les différents types de porosité sont représentés: la macroporosité associée aux minéraux détritiques et aux espaces intergrains, la mésoporosité correspond à la porosité intra-agrégats et même à la porosité inter-agrégats dans le cas de haute teneur en argile, la microporosité est liée à l'espace interfoliaire des minéraux argileux smectitiques et à la porosité de limite de grains La représentation de l'eau libre "mobile pore water" et de l'eau liée "bound water" se trouve en haut à droite de la figure, l'eau interfoliaire "interlayer bound water" est représentée en bas à droite.

Les eaux physisorbées ou "liées" sont appelées ainsi en raison de la capacité des minéraux argileux à créer des interactions faibles, de type Van Der Waals, avec la molécule d'eau. L'eau physisorbée est adsorbée sur les surfaces externes des minéraux et des grains. Pour les minéraux argileux, il peut s'agir des surfaces basales ou latérales des particules (Villieras et al., 1997). C'est le cas de tous les minéraux argileux présents dans les argilites du COx: smectite, illite, muscovite, biotite, kaolinite et chlorite. L'eau interfoliaire correspond à l'eau d'hydratation des cations compensateurs de charge des minéraux smectitiques gonflants (voir Figure V- 5 le schéma représentatif des smectites où le cation interfoliaire est entouré de son cortège de molécules d'eau). Quant à l'eau structurale, elle correspond aux -OH de constitution des minéraux argileux eux-mêmes, cette "eau" n'entre

pas dans la dénomination d'eau porale, car il ne s'agit pas d'eau liquide mais d'une eau qui serait libérée si le minéral subissait une déshydratation, ici les atomes de O et H font partie intégrante de la structure chimique des minéraux auxquels ils sont liés par des liaisons fortes (covalentes), voir Figure V- 5.

La charge négative des surfaces des minéraux argileux est responsable d'un excès de cations et d'un déficit d'anions distribués de façon exponentielle dans les premiers nanomètres de la solution porale. C'est la force ionique de la solution porale qui détermine l'épaisseur de la double couche électrique au voisinage des surfaces minérales, elle varie de 5 à 10 nm (Sammartino et al., 2003).

Dans l'état actuel des connaissances, les proportions relatives d'eau libre et d'eau liée ne sont pas connues dans les argilites du COx. Par contre, dans les argilites de Tournemire et de Mont Terri, il a été montré par Sauzéat et al. (2000) que l'eau "liée" correspond à 1,8 % de la matière sèche, soit à 30 à 40 % de l'ensemble de l'eau moléculaire (eau "libre" + eau "liée"), sachant que dans ces argilites, il n'y a pas d'eau interfoliaire car pas de minéraux argileux gonflants.

Du point de vue isotopique, on ignore si l'eau "libre" et les eaux physisorbées à la surface des minéraux argileux sont équilibrées ou si les interactions avec les surfaces minérales induisent des différences isotopiques. Concernant l'eau interfoliaire, les données de la littérature sont rares, mais une étude réalisée par France-Lanord et Sheppard (1992) sur les isotopes de l'hydrogène dans les eaux porales de sédiments marins actuels, permet d'évaluer que l'eau interfoliaire est appauvrie en deutérium de 20 à 30 ‰ par rapport à l'eau porale.

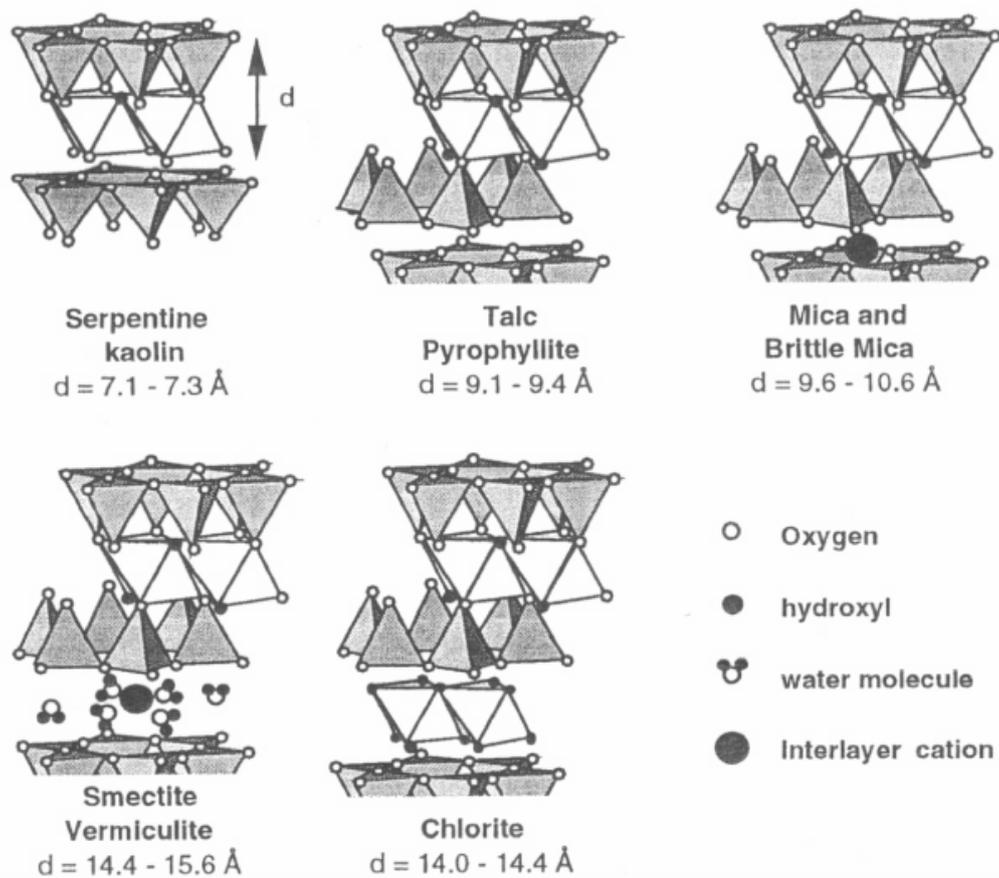


Figure V- 5 : Schémas représentatifs des groupes de phyllosilicates présentant la disposition des feuillets octaédriques et tétraédriques ainsi que la localisation des oxygènes et groupes hydroxyles structuraux et les cations interfoliaires avec leur cortège de molécules d'eau (selon Villiéras et al., 1997).

La **chimie de l'eau porale** a été étudiée par Gaucher et al. (2004) et Buschaert et al. (Soumis à publication). Sur toute la formation, les proportions de cations échangeables sont extrêmement stables, à savoir Ca, à $45,3 \pm 1,6$ % est le cation adsorbé dominant, suivi par Mg à $25,0 \pm 2,1$ %, puis par Na à $17,7 \pm 1,9$ %, K à $8,1 \pm 1,1$ % et enfin par Sr à environ 4 %. L'analyse des anions lessivables sur les carottes donne le rapport Cl/Br (334 ± 42) qui se révèle du même ordre de grandeur que celui de l'eau de mer (291) dans la partie supérieure de la formation. Il augmente ensuite à des valeurs plus élevées (≈ 500) pour se retrouver dans des valeurs plus basses (236 ± 33) dans la zone I/S R=1, proches de celles des eaux du Dogger dans le centre du Bassin de Paris (Matray et Fontes, 1990; Fontes et Matray, 1993). Selon les études de modélisation (Motellier et al., 2003), les eaux porales des argillites du

COx sont légèrement alcalines avec un pH proche de 8,3 du à l'effet tampon des carbonates, et ont une force ionique relativement élevée $I \approx 0,4$ M.

II.C Échantillons

Les argilites étant hydratées et à l'état réduit *in situ*, les précautions maximales ont été prises afin de préserver les échantillons après prélèvement. Dès leur sortie du forage, les carottes sont placées dans des doubles sacs thermosoudables en aluminium où l'on pompe et remplace les gaz atmosphériques par de l'azote afin de limiter l'oxydation et la déshydratation des échantillons. Les échantillons ont été transportés en camion frigorifique et/ou en glacière. À leur arrivée au laboratoire, ils sont conservés en chambre froide à 4 ± 1 °C ce qui permet de préserver leur état d'hydratation dans de bonnes conditions. À leur sortie des deux sacs aluminium thermosoudables, les carottes ont l'aspect présenté en Figure V- 6.



Figure V- 6 : Photographie de la carotte EST12404 provenant du forage EST212.

Les carottes étudiées proviennent principalement de deux zones: le forage EST312 situé au NE du site (Fig. 3, page 118) et les forages EST211 et EST212 situés sur le site même du laboratoire. Le forage EST312 fait partie de la campagne de forage 2003 de l'Andra qui a consisté en une série de Forages Scientifiques Profonds (FSP). Les forages EST211 et EST212 font partie des Forages de Reconnaissance de la Fracturation (FRF) réalisés à l'aplomb du site.

III Analyse texturale des argilites du COx et comparaison avec des matrices argileuses à smectite et illite

Les analyses texturales présentées ici ont été réalisées au LEM (Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie, Nancy, France) en collaboration avec F. Villiéras, afin de déterminer la surface spécifique, la porosité et le comportement à l'hydratation des argilites du Callovo-Oxfordien. Ces expérimentations ont été conduites sur les argilites du COx déshydratées en poudre et pour certaines analyses, sur des matrices "de référence" déshydratées par lyophilisation et en poudre également. Ces dernières sont la smectite MX80 et l'illite du Puy purifiées et échangées Ca. L'ion calcium a été choisi pour comparaison aux argilites du COx, du fait de leur forte proportion de CaCO₃ et puisqu'il a été montré par Gaucher et al. (2004) que Ca²⁺ est le cation adsorbé échangeable dominant (46,9 %). Trois fractions granulométriques ont été séparées, la fraction inférieure à 100 µm, la fraction comprise entre 100 et 250 µm et la fraction supérieure à 250 µm.

III.A Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77 K

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a été réalisée au LEM par A. Razafitianamaharavo sur un échantillon d'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), la fraction <math><100\ \mu\text{m}</math> de l'échantillon EST2084. L'isotherme en volumétrie point par point est représentée Figure V- 7, elle permet de caractériser la texture de l'échantillon d'argilite à l'état sec.

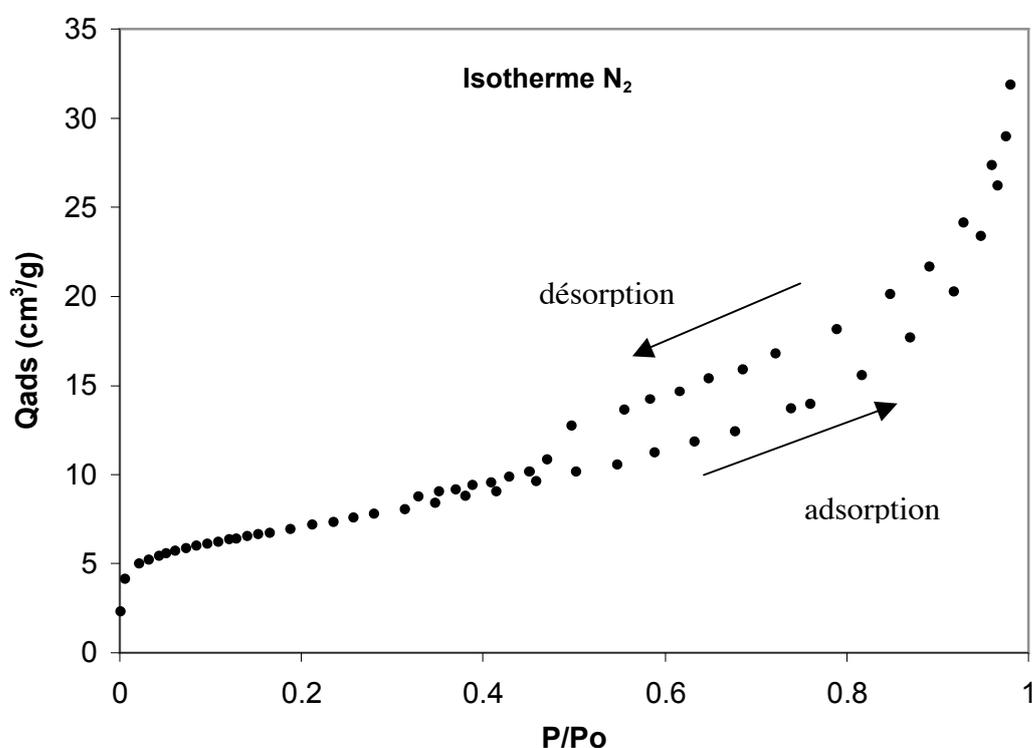


Figure V- 7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'argilite du COx (fraction <math><100\ \mu\text{m}</math>).

L'isotherme (Figure V- 7) présente une hystérèse à la désorption qui est caractéristique des surfaces mésoporeuses. L'isotherme de désorption rejoint celle de l'adsorption à $P/P_o \approx 0,45$. La différence entre les courbes d'adsorption et de désorption

permet d'estimer à 17% le volume mésoporeux piégé dans la porosité et vidangé à $P/P_0 \approx 0,45$.

L'utilisation de la transformée BET permet de calculer le volume à la monocouche $V_m = 5,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ et d'en déduire la surface spécifique BET : $25,3 \pm 0,9 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableau V- 1). Le t-plot permet de calculer une surface spécifique de $25,7 \text{ m}^2/\text{g}$, similaire à celle obtenue par la transformée BET (Tableau V- 1). Cette méthode donne accès à la surface microporeuse : $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ et donc à la surface hors micropores qui est de $22,2 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface microporeuse est faible comparée à la surface totale (13,6%), elle correspond à un volume microporeux de $0,0012 \text{ cm}^3/\text{g}$.

masse initiale g	Perte au dégazage g	Transformée BET			t plot		
		CBET	V_m BET cm^3/g	S BET m^2/g	Stot m^2/g	Smicro m^2/g	S hors micro m^2/g
1.1685	0.0179	195	5.8	25.3	25.7	3.5	22.2
			+/-	0.9	V micro	0.001	

Tableau V- 1 : Surfaces spécifiques calculées par la transformée BET et par le t-plot.

III.B Évaluation de la distribution en taille des mésopores

Les spectres de distribution en taille des mésopores de l'échantillon d'argilites du COx (EST2084, fraction $<100 \mu\text{m}$) ont été réalisés à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K (Figure V- 8).

Yven et al. (Soumis à publication) a montré que la surface spécifique des argilites du COx est directement proportionnelle à leur teneur en argiles, ce qui permet d'opter pour un modèle de pores à parois parallèles (entre les particules d'argiles) plutôt qu'un modèle de pores à parois cylindriques qui représenterait mal la porosité de ce type de matériau.

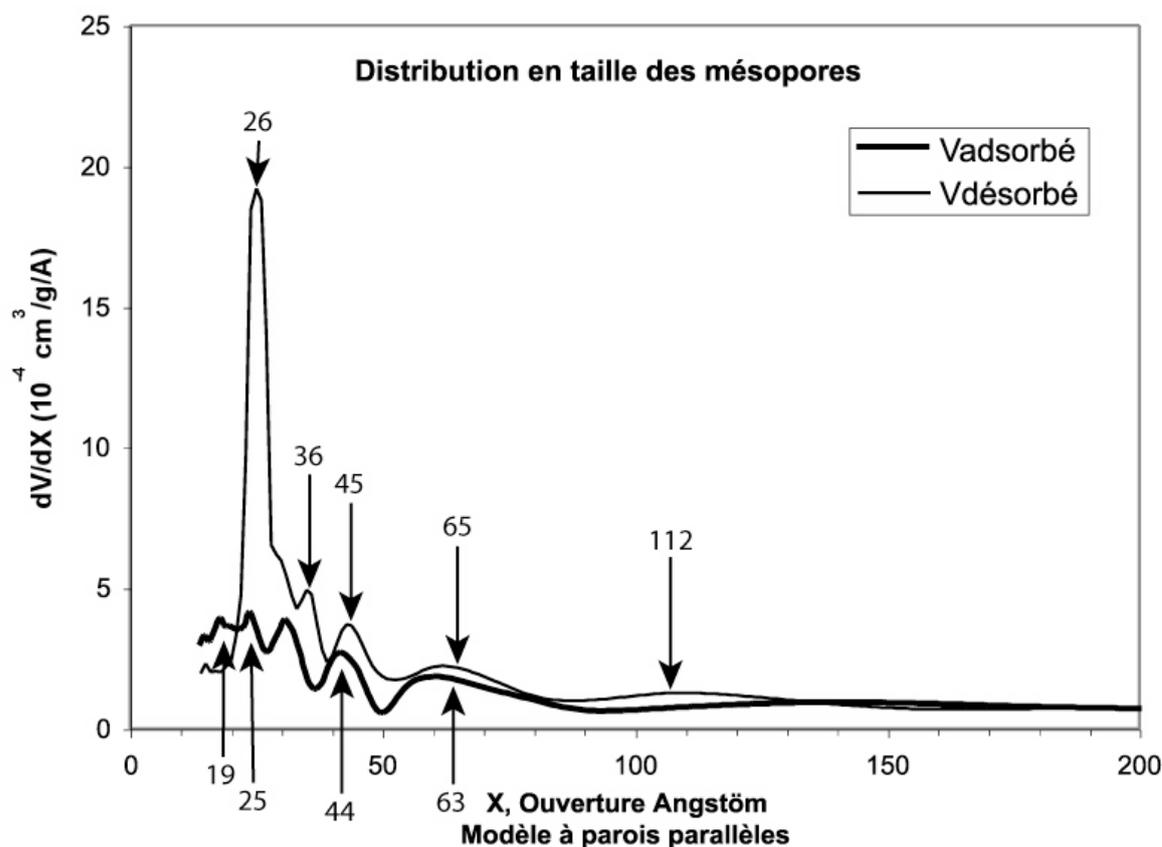


Figure V- 8 : Spectre de distribution en taille des mésopores obtenu grâce à la méthode BJH sur les isothermes d'adsorption et de désorption.

Le spectre de distribution en taille des pores à l'adsorption (Figure V- 8) présente des pics à 19, 25, 44 et 63 Å correspondant aux mésopores les plus représentés. Ces pics correspondent aux tailles "réelles" des pores. Le spectre de distribution en taille des pores appliqué aux données de désorption comporte un pic principal à 26 Å, évasé vers les tailles supérieures, et des pics secondaires à 36, 45, 65 et 112 Å. À la vidange, les pics sont attribués à la taille d'accès aux pores. Le pic principal à 26 Å correspond à la taille critique pour laquelle la pression relative permet la vidange d'une majorité des mésopores. Le volume mésoporeux total est de 0,045 cm³/g.

III.C Gravimétrie d'adsorption d'eau

Les isothermes d'adsorption d'eau à 303 K ont été réalisées au LEM par M. Pelletier sur l'argilite du COx (EST2084), la smectite MX80 et l'illite du Puy sous forme de poudre

(fractions <math> < 100 \mu\text{m}</math>). Ces isothermes correspondent à l'adsorption d'eau (H_2O) mais également par adsorption d'eau lourde (D_2O) et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O afin d'évaluer l'effet isotopique, s'il existe, sur les surfaces des matériaux considérés.

Les isothermes réalisées avec D_2O ont échoué du fait de problèmes expérimentaux, elles ne pourront donc pas être présentées ici mais seront réalisées ultérieurement.

Les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie en ^{18}O sont présentées Figure V- 9 pour les argilites du COx, Figure V- 10 pour la smectite MX80 et Figure V- 11 pour l'illite du Puy.

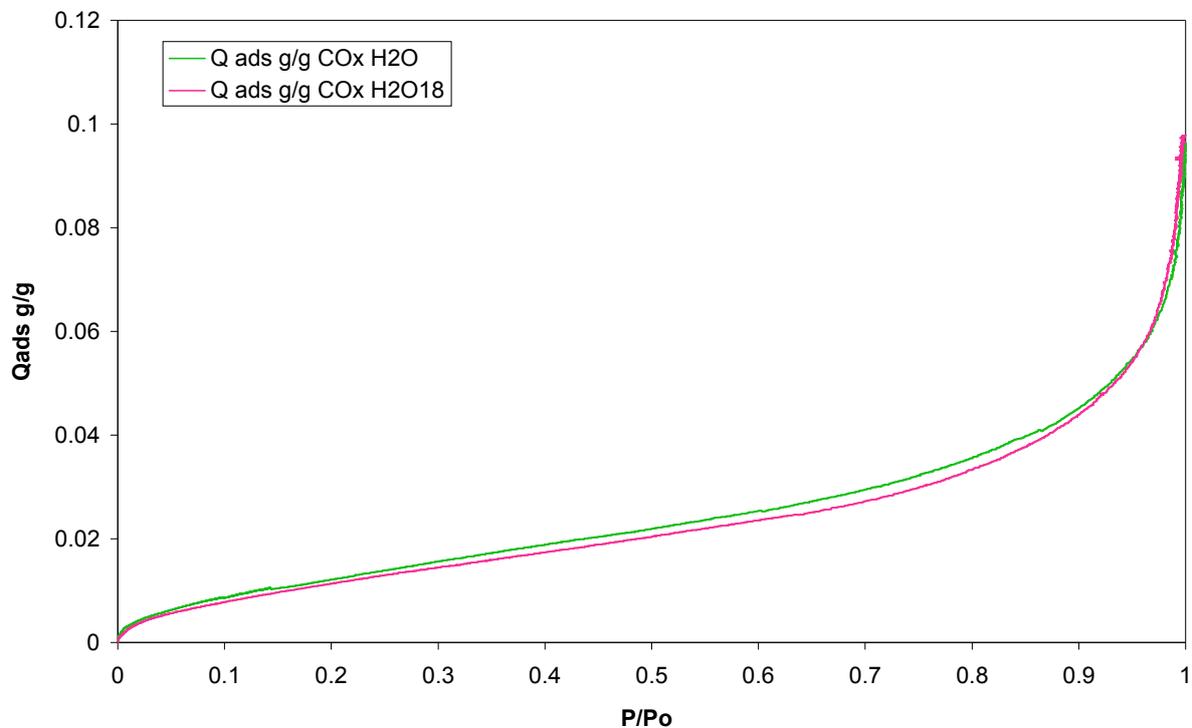


Figure V- 9 : Isotherme d'adsorption d'eau (notée "H2O"), en vert, et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O (notée "H2O18"), en rose, sur les argilites du COx (échantillon EST2084 du forage EST104).

Les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O sur les argilites du COx (Figure V- 9) ont des comportements très comparables. L'adsorption d'eau sur les surfaces externes des minéraux argileux intervient au tout début de l'adsorption (P/Po très faible), mais est à peine visible. L'hydratation des espaces interfoliaires des minéraux argileux gonflants (smectitiques) n'est pas visible sur ces isothermes comme elle peut l'être sur celles de la smectite MX80 (Figure V- 10). La fin de l'hydratation ($P/Po=1$) intervient

pour des quantités d'eau (ou d'eau enrichie en ^{18}O) de 0,1 g/g, ce qui correspond à 10 % d'eau dans les argilites du COx, cette teneur en eau n'a pas été mesurée dans les argilites où elle est généralement comprise entre 5 et 9 %. Pour ces teneurs en eau, les argilites du COx se trouvent, in situ, dans le domaine de la condensation capillaire dans les mésopores.

Dans le cas des argilites du COx, pour les pressions relatives $P/P_0 < 0,95$, l'isotherme d'adsorption d'eau se situe au dessus de celle de l'eau enrichie en ^{18}O (Figure V- 9). Dans l'état actuel de nos connaissances, on ignore si cette différence est significative. Si elle l'était, l'eau s'adsorberait légèrement plus rapidement que l'eau enrichie en ^{18}O . On peut également invoquer des effets d'hétérogénéité de l'échantillon pour expliquer les légères différences entre les deux isothermes. Dans tous les cas, il n'y a pas d'effet fondamental traduisant l'influence de l'isotope ^{18}O sur l'adsorption d'eau dans les argilites du COx.

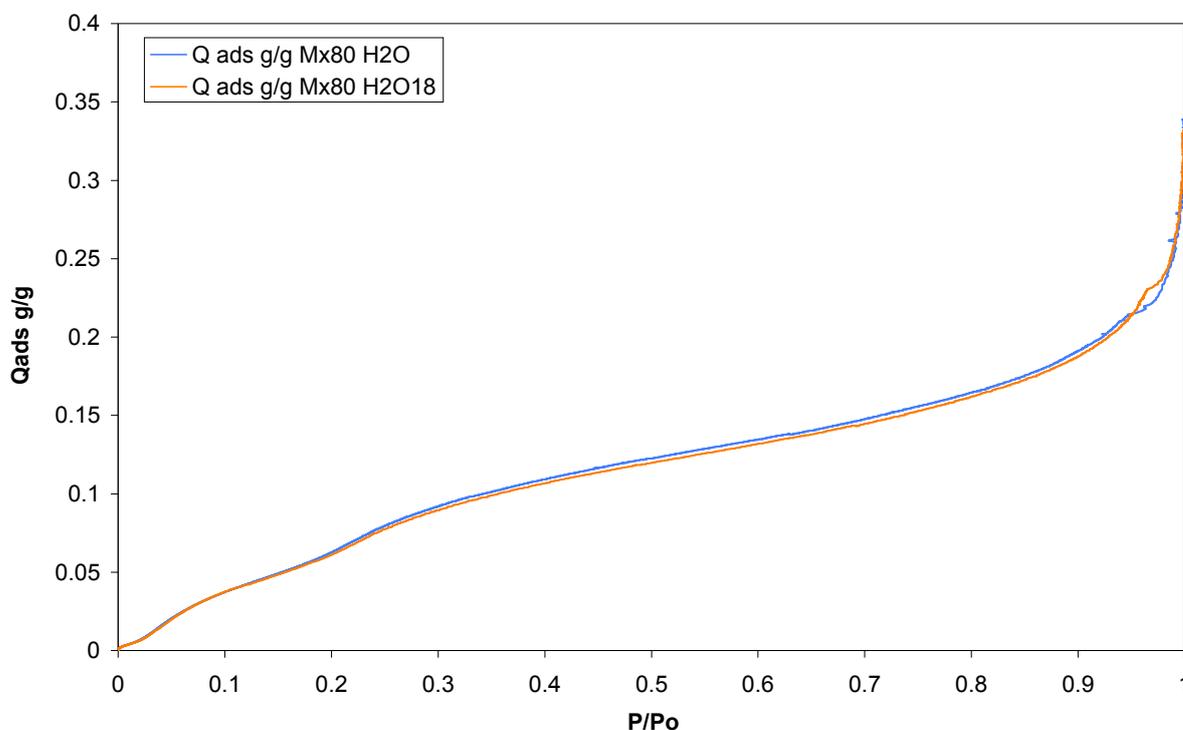


Figure V- 10 : Isotherme d'adsorption d'eau (notée "H2O"), en bleu, et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O (notée "H2O18"), en orange, sur la smectite MX80 échangée Ca.

Les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O sur la smectite MX80 échangée Ca (Figure V- 10) ont des formes très comparables. Les déformations des courbes vers $P/P_0=0,96$ sont dues à un artéfact expérimental, et ne correspondent pas à des phénomènes réels. Pour les pressions relatives P/P_0 les plus basses, c'est l'hydratation des surfaces externes des minéraux argileux qui intervient, mais très vite on assiste à

l'hydratation de l'espace interfoliaire. La première inflexion visible sur chacune des isothermes vers $P/P_o=0,03$ correspond au remplissage de la première couche d'eau dans l'espace interfoliaire. La seconde inflexion vers $P/P_o=0,2$ marque le passage à l'hydratation de la seconde couche. Entre $P/P_o=0,4$ et $P/P_o=0,98$ c'est le phénomène de condensation capillaire qui intervient.

Pour la smectite MX80 échangée Ca, on ne constate pas de différence notable entre les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie en ^{18}O (Figure V- 10), les deux courbes étant quasiment confondues.

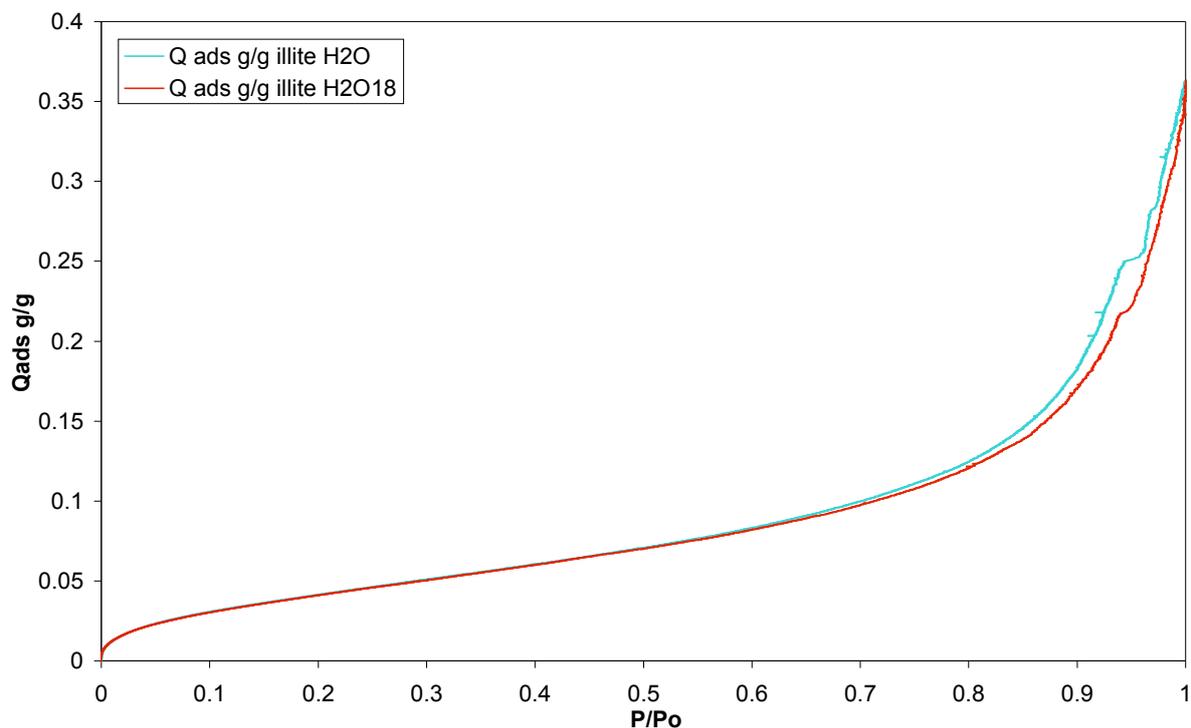


Figure V- 11 : isotherme d'adsorption d'eau (notée "H2O"), en turquoise, et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O (notée "H2O18"), en rouge, sur l'illite du Puy échangée Ca.

Les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie à 95 % en ^{18}O sur l'illite du Puy échangée Ca (Figure V- 11) ont des formes très comparables. Les déformations des courbes vers $P/P_o=0,96$ sont dues à un artéfact expérimental, et ne correspondent pas à des phénomènes réels. Là encore, l'adsorption des surfaces externes des minéraux argileux interviennent pour de très basses pressions relatives.

Dans le cas de l'illite du Puy échangée Ca, il n'y a pas de différence notable entre les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie en ^{18}O pour des pressions relatives

inférieures à 0,75 (Figure V- 11). Pour les pressions relatives supérieures, l'adsorption d'eau semble légèrement plus rapide que celle d'eau enrichie en ^{18}O . Cependant, la différence étant faible, elle reste à confirmer par des analyses ultérieures.

Les différentes isothermes d'adsorption réalisées sur les argilites du COx, la smectite MX80 et l'illite du Puy ne présentent pas de différences importantes entre l'adsorption d'eau et celle d'eau enrichie en ^{18}O . **Ceci signifie que la cinétique d'adsorption de l'eau sur les minéraux argileux n'est pas significativement influencée par la composition isotopique en oxygène de l'eau, dans les conditions expérimentales réalisées.** Ces conclusions seront à confirmer pour les effets de faible envergure qui peuvent avoir lieu dans le cas des argilites du COx et de l'illite du Puy. Les isothermes de désorption devraient aider à éclairer ce doute. De plus, les isothermes d'adsorption-désorption d'eau deutérée sur les différentes matrices argileuses devraient également donner un complément d'informations sur ce point.

Les isothermes d'adsorption d'eau ou d'eau enrichie en ^{18}O sur les argilites du COx (Figure V- 9) correspondent à une hydratation maximale beaucoup moins importante ($\approx 0,1$ g/g) que celles réalisées sur les matrices argileuses MX80 (Figure V- 10) et l'illite du Puy (Figure V- 11) ($\approx 0,35$ g/g) ce qui n'est pas étonnant du fait d'une plus faible teneur en minéraux argileux dans le COx (30 à 50 %).

III.D Comparaison des isothermes à l'azote et à l'eau

Les isothermes d'adsorption-désorption à l'azote et à l'eau sur les argilites du COx sont comparées dans la Figure V- 12 où figure le volume géométrique occupé par les molécules sonde en fonction de leurs pressions relatives. Pour $P/P_0 < 0,15$ l'isotherme d'adsorption d'azote se trouve au dessus de celle de l'eau. L'azote semble donc avoir plus facilement accès à la microporosité que l'eau, dans le cas d'argilites anhydres. Pour $P/P_0 > 0,15$ le volume d'eau adsorbé est supérieur au volume d'azote. Ceci traduit l'existence

de phénomènes d'hydratation des solides et donc la présence de minéraux argileux gonflants.

La surface spécifique à l'eau, qui n'a pas de réalité physique, a été calculée dans les deux cas limites d'interaction avec la surface:

- pour l'eau à l'état liquide sans interaction forte avec la surface de l'adsorbant (encombrement de $10,6 \text{ \AA}^2$) où la surface calculée est de $44,1 \text{ m}^2/\text{g}$,
- pour l'eau à l'état liquide en interaction forte avec la surface de l'adsorbant (encombrement est de $14,8 \text{ \AA}^2$) où la surface calculée est de $61,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cette gamme de surface est largement supérieure aux surfaces calculées à l'azote ($25\text{-}26 \text{ m}^2/\text{g}$) traduisant là aussi la présence de minéraux argileux gonflants. Si on compare l'eau adsorbée à un matériau non gonflant, le surplus d'eau dû à l'eau interfoliaire est de $0,28$ à $0,56 \text{ mmol/g}$.

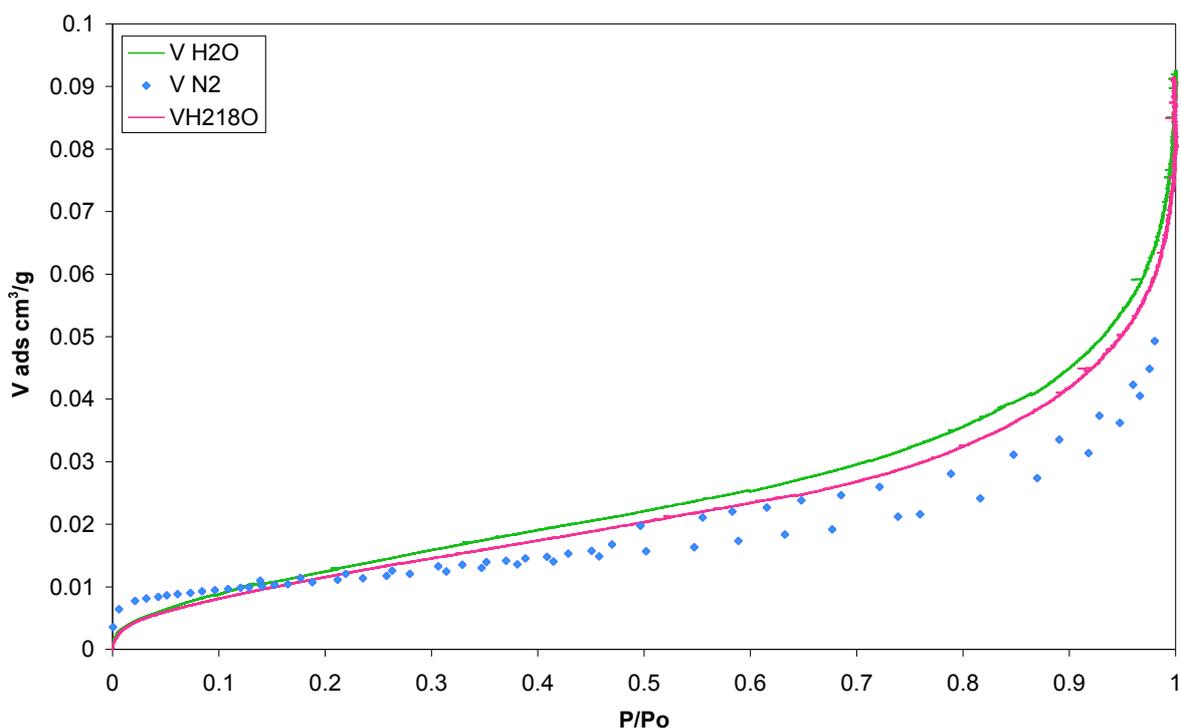


Figure V- 12 : Comparaison des volumes adsorbés (en cm^3/g) à l'azote (losanges bleus), à l'eau (ligne verte) et à l'eau enrichie en ^{18}O (ligne rose).

III.E Conclusions sur l'analyse texturale des argilites du COx

La surface des argilites du Callovo-Oxfordien est principalement mésoporeuse. En effet, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote présentent une hystérèse à la désorption caractéristique des matériaux mésoporeux. La surface spécifique mesurée à l'aide des diverses méthodes est de l'ordre de 25 m²/g. La surface microporeuse correspond à 13,6 % de la surface spécifique totale (3,5 m²/g). Ce qui correspond à un volume microporeux de 0,0012 cm³/g, alors que le volume mésoporeux est de 0,045 cm³/g, soit près de 40 fois plus grand.

Le spectre de distribution en taille des mésopores déduit des isothermes d'adsorption d'azote montre que les tailles les plus représentées des pores se situent pour les diamètres 19, 25, 44 et 63 Å. À la désorption, on voit que 17 % du volume piégé dans les mésopores est vidangé pour un diamètre de pore de 26 Å.

L'adsorption d'eau sur les argilites du COx est maximale à 0,1 g/g ce qui correspond à 10 % d'eau. À l'état naturel, la teneur en eau des argilites est comprise entre 5 et 9 %, le système est donc, in situ, dans le domaine de la condensation capillaire dans les mésopores.

La comparaison des isothermes d'adsorption d'eau et d'azote montre qu'à l'état anhydre l'azote a plus facilement accès à la microporosité aux très faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,15$). Aux pressions relatives supérieures, le volume d'eau adsorbé est supérieur au volume d'azote, ce qui montre la présence de minéraux argileux gonflants. L'eau influence donc les propriétés texturales des argilites du COx, la caractérisation de l'état anhydre n'est donc pas représentative des propriétés des argilites du COx in situ. L'eau interfoliaire des minéraux argileux smectitiques correspond à 0,3 à 0,6 mmol/g d'argilites.

Les faibles différences entre les isothermes d'adsorption d'eau et d'eau enrichie en ¹⁸O permet de conclure que les interactions entre les minéraux argileux et l'eau ne sont pas significativement influencées par la composition isotopique de l'oxygène. Cependant des

analyses plus poussées doivent être mises en œuvre afin d'évaluer les possibles influences qui devraient être très faibles.

IV Approches analytiques de la composition des eaux porales par les isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène

IV.A Mise au point des méthodes analytiques

IV.A.1 Préparation des échantillons pour les méthodes de déshydratation sous vide et d'équilibration avec du CO₂

Outre la difficulté de l'extraction de l'eau, la principale difficulté de ces opérations est la possible contamination de l'échantillon lors des différentes étapes de manipulation.

Ainsi, les carottes entières sont conditionnées en sacs étanches. L'ouverture puis la préparation des échantillons est réalisée le plus rapidement possible (environ 30 min) afin de minimiser le temps de contact, et donc les échanges, des argilites avec la vapeur d'eau d'origine atmosphérique. Dans la même optique, la procédure a été mise au point pour traiter des fragments d'échantillons aussi gros que possible pour **minimiser la surface d'échange**. Dès le carottage, les échantillons sont conditionnés en sacs d'aluminium haute densité thermosoudables et "imperméables" aux gaz. L'air contenu dans le sac est remplacé par de l'azote, ce qui permet à l'échantillon d'être conservé dans les meilleures conditions possibles, à savoir d'éviter au maximum tout contact avec les gaz atmosphériques, donc les échanges qui peuvent influencer sur les compositions isotopiques en H et en O. Cette procédure de conditionnement permet également de limiter au maximum l'oxydation des carottes. Suite à plusieurs semaines de conservation (3 à 12) en chambre froide ($T=4 \pm 0,5$ °C), le sac hermétique scellé est ouvert, puis la carotte est immédiatement fragmentée au burin. Seule la partie centrale de la carotte est conservée, dont les fragments de taille centimétrique sont pesés, puis placés dans des tubes en inox de 40 mm de diamètre et d'une quarantaine de cm de long (schéma donné en Figure V- 13), immédiatement bouchés. Au total, le temps de manipulation est environ de 30 minutes entre l'ouverture des sacs et la fermeture des tubes.

Pour les expériences de déshydratation sous vide et d'équilibration avec le CO₂, il est nécessaire de faire le vide après piégeage de l'eau porale. Pour cela, l'étanchéité du montage tube+tête munie de vannes est testée avec un détecteur de fuites à ⁴He ALCATEL ASM 120H. Les tubes sont placés dans de l'azote liquide afin de piéger l'eau et les gaz condensables, les gaz non-condensables (N₂, O₂...), à la température de -196 °C, sont pompés grâce au système de mise à vide du testeur de fuites.

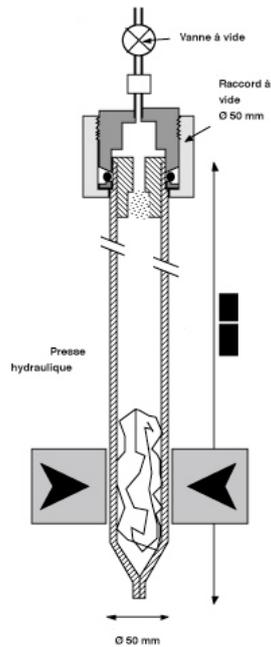


Figure V- 13 : Schéma représentatif des tubes inox munis de la tête et de la vanne à vide.

IV.A.2 Procédure d'extraction de l'eau porale : la dilution

Les fragments de roche sont mis au contact d'une solution saturée en CaCO_3 dans de l'eau ultra pure, pour un rapport liquide/roche (L/R) en masse proche de 0,4 avant la fermeture du tube. Le tube est écrasé grâce à une presse de plusieurs tonnes de pression. Cet écrasement permet à la solution de carbonate de calcium d'entrer plus facilement en contact avec l'eau porale (France-Lanord et Guilmette, 2000) de manière à l'extraire de la matrice rocheuse. La solution résultante est laissée à température ambiante pendant sept jours, elle est ensuite centrifugée de manière à séparer les phases liquide et solide. Le surnageant est tout d'abord utilisé pour la détermination des compositions des isotopes stables: $\delta^{18}\text{O}$ et δD , puis de son rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

IV.A.3 Tests de centrifugation

La quantité d'eau porale étant très faible dans les argilites du COx (5 à 9 % en masse) et les minéraux argileux du type smectitiques étant gonflants, il en résulte que l'ajout de solution de lixiviation a tendance à être adsorbée par la matrice. France-Lanord et Guilmette (2000) ont montré que le rapport eau porale / (eau porale+solution lixiviante) est le facteur principal de source d'erreur sur le calcul du $\delta^{18}\text{O}$ et du δD des eaux porales par lixiviation. Ainsi, nous avons tenté d'augmenter ce rapport en réduisant la quantité de solution de lixiviation par rapport à la quantité d'eau porale, mais cette expérience a échoué car aucune eau n'a pu être extraite par centrifugation (Giannesini, 2002). C'est pourquoi il a été proposé d'effectuer des tests avec des centrifugeuses puissantes afin d'évaluer à quelle vitesse le mélange eau porale + solution de lixiviation est extrait de façon optimale. Les centrifugeuses et ultra-centrifugeuses du LEM ont été utilisées à cet effet. Elles permettent de centrifuger jusqu'à 40000 rpm (rotations par minute). Des comparaisons de résultats ont été réalisées à 6000, 7000, 12000, 18000, 25000 et 40000 rpm. L'ultracentrifugeuse utilisée à 40000 rpm ne permet pas de traiter de gros échantillons, mais des volumes de 10 cc tout au plus. Pour les tests réalisés à cette vitesse, deux des trois échantillons correspondent à la reprise des résidus de la centrifugation à 25000 rpm, il s'agit des échantillons EST10177 et EST12268. Le troisième (EST10027) correspond à la centrifugation directe à 40000 rpm.

Les tests ont permis de montrer que les centrifugations à 6000, 7000, 12000, 18000 et 25000 rpm n'apportent pas de différences significatives de $\delta^{18}\text{O}$ et δD mesurés. Par contre, la centrifugation à 40000 rpm fournit des eaux plus enrichies en isotopes lourds que les centrifugations moins rapides (Figure V- 14). Ceci est particulièrement visible pour les échantillons EST10177 et EST12268 où l'on a repris les résidus de centrifugation à 25000 rpm pour les centrifuger à 40000 rpm. L'origine de ces différences isotopiques n'est pas connue. On se contente de constater que des eaux plus enrichies en isotopes lourds sont restées au contact de la matrice argileuse et n'ont pu être libérées qu'à 40000 rpm. Cette eau plus enrichie peut être une eau physisorbée sur les minéraux argileux. Il ne doit pas s'agir d'eau interfoliaire, ni de l'eau de la première couche adsorbée sur les particules argileuses car le sédiment était encore très humide et les minéraux smectitiques semblaient gonflés. Quoi qu'il en soit, cette "eau enrichie résiduelle" ne représente, en volume, qu'une faible

partie (~1 cc) de l'ensemble de l'eau extraite par centrifugation (~25 cc), soit 4 % de l'eau extraite. Cette expérience montre que les différents types d'eau ne sont pas de même composition isotopique. Cela a déjà été montré par France-Lanord et Sheppard (1992) sur les eaux interfoliaires, qui sont appauvries en isotopes lourds d'environ 20 ‰ en δD par rapport aux eaux porales de sédiments océaniques récents. L'eau d'hydratation des cations interfoliaires serait donc appauvrie en isotopes lourds, alors que l'eau physisorbée sur les surfaces des minéraux argileux serait enrichie. Des expériences plus approfondies sont évidemment nécessaires afin de valider ces résultats très préliminaires et surtout de caractériser l'état de l'eau et d'hydratation des minéraux argileux.

Bien que l'on considère en général qu'il faut centrifuger à au moins 19000 rpm pour s'affranchir des colloïdes d'argiles dans le filtrat, les résultats ont montré qu'il n'y a pas de différences significatives pour les analyses de δD et $\delta^{18}O$ entre 6000 et 25000 rpm. C'est pourquoi les centrifugations ont été effectuées à 7000 rpm, car à cette vitesse il a été possible de centrifuger directement au laboratoire (CRPG) sans se déplacer jusqu'au LEM. Les colloïdes d'argiles et l'ensemble de la matière particulaire sont éliminés par filtration de la solution sur des membranes de porosité 0.2 μm avant analyse isotopique.

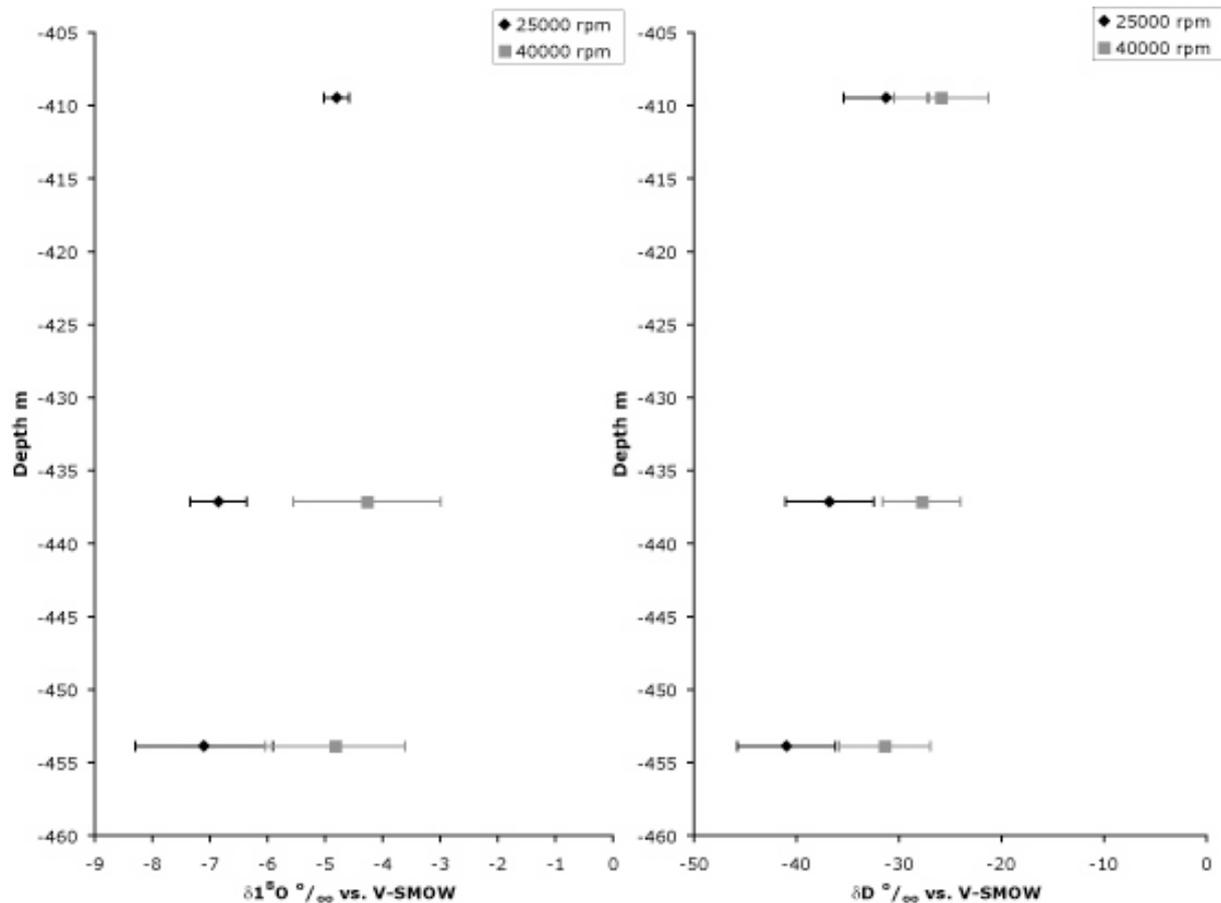


Figure V- 14 : Comparaison des $\delta^{18}\text{O}$ et δD mesurés sur les solutions obtenues après deux vitesses de centrifugation : à 25 000 et 40 000 rpm, sur trois échantillons du forage EST312 : EST10027 à -409,5 m, EST10177 à -437,1 m et EST12268 à -453,9 m.

IV.A.4 Procédure de déshydratation en vue de déterminer la teneur en eau

Après pompage des gaz non condensables, le tube est écrasé à la presse. Il est ensuite placé dans un tapis chauffant régulé en température (sonde+régulateur) à 150°C. L'intérieur du tube est relié à un piège à eau sous vide, placé dans un bain d'azote liquide. Etant données les conditions de température et de pression régnant à l'intérieur du tube, l'eau porale passe à l'état gazeux.

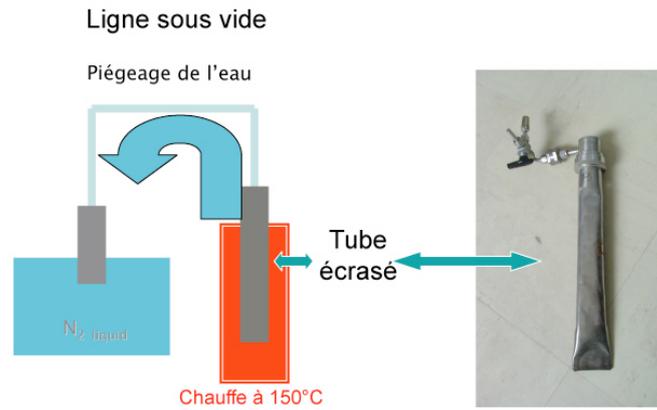


Figure V- 15 : Schéma de principe de la technique de déshydratation sous vide.

IV.A.5 Analyse isotopique

Le $\delta^{18}\text{O}$ est mesuré sur gaz CO_2 après équilibration avec l'eau de l'échantillon. Une quantité d'environ 1cc d'eau est placée dans un Vacutainer® préalablement rempli de CO_2 aux alentours de 800 mbar. L'équilibration est réalisée en un jour dans un bain thermostaté à $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. la composition isotopique de l'échantillon est calculée à partir d'un bilan de masse faisant intervenir les compositions isotopiques initiale et finale du CO_2 et les quantités d'échantillon et de CO_2 en présence.

$$(1) \quad \delta_{total} = x_{éch}^i \cdot \delta_{éch}^i + x_{\text{CO}_2}^i \cdot \delta_{\text{CO}_2}^i = x_{\text{CO}_2}^f \cdot \delta_{\text{CO}_2}^f + x_{éch}^f \cdot \delta_{éch}^f + x_{\text{CO}_2}^{\text{prélevé}} \cdot \delta_{\text{CO}_2}^{\text{prélevé}}$$

$$(2) \quad \alpha_{\text{CO}_2-éch}^f = \frac{(1000 + \delta_{\text{CO}_2}^f)}{(1000 + \delta_{éch}^f)}$$

$$(3) \quad \delta_{éch}^f = \left[\frac{(1000 + \delta_{\text{CO}_2}^f)}{\alpha_{\text{CO}_2-éch}^f} - 1000 \right]$$

$$(4) \quad \delta_{éch}^i = \frac{x_{\text{CO}_2}^f \cdot \delta_{\text{CO}_2}^f + x_{éch}^f \cdot \left[\frac{(1000 + \delta_{\text{CO}_2}^f)}{\alpha_{\text{CO}_2-éch}^f} - 1000 \right] + x_{\text{CO}_2}^{\text{prélevé}} \cdot \delta_{\text{CO}_2}^{\text{prélevé}} - x_{\text{CO}_2}^i \cdot \delta_{\text{CO}_2}^i}{x_{éch}^i}$$

X_{CO_2} et $X_{éch}$ représentent les proportions d'oxygène du CO_2 et de l'échantillon présents dans le système.

Pour l'oxygène, les analyses sont réalisées sur un spectromètre de masse à gaz VG602D modifié. La composition isotopique d'oxygène est mesurée sur gaz CO_2 après

équilibration avec l'eau de l'échantillon. Pour l'hydrogène, les analyses sont réalisées avec un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse Isoprime. Une quantité de 0,6µl d'échantillon est injectée sous flux d'hélium sur un réacteur au chrome à 1040°C qui réduit l'eau en gaz H₂. Ce gaz est purifié par chromatographie, puis injecté sous flux d'hélium dans le spectromètre de masse. Les résultats sont exprimés en δ par rapport à VSMOW. La reproductibilité des analyses est ±1 ‰ pour δD et ±0,1 ‰ pour δ¹⁸O.

V Article: Pore water analysis in low porosity claystones (O, H and Sr isotopes)

Pore water analysis in low porosity claystones

(O, H and Sr isotopes)

Sophie Giannesini ^{1,2}, Christian France-Lanord ², Joël Lancelot ¹, Frédéric Villiéras ³, Caroline Guilmette ² and Stéphane Buschaert ⁴

¹GdR FORPRO 0788, GIS-CEREGE, UMR6635, 150 rue G. Besse, 30035 Nîmes, France

²GdR FORPRO 0788, CRPG-CNRS UPR2300, 15 rue de Notre Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy, France

³GdR FORPRO 0788, LEM, UMR7569, 15 avenue du Charmois, BP 40, 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy, France

⁴ANDRA, 1-7 rue J. Monnet, 92298 Châtenay Malabry, France

V.A Abstract

The low porosity claystones are intensively investigated in order to testing the feasibility of radioactive waste disposal. The Callovo-Oxfordian (COx) argillites from eastern Paris Basin present low porosity, low permeability and low water contents that give possible characteristics for a high confinement potential. Water and solute movements at the geological scale in these rocks is one of the prior problem to address. This problematic is investigated here with geochemical tracers: the stable isotopes of H and O and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the pore waters. Water contents being low in COx argillites, classical water sampling and squeezing are almost impossible. So pore waters have to be analyzed directly in cores.

In this study tests were performed on the different processes that are liable to influence the water contents and the isotopic compositions in course of core sample drilling, packaging and handling. Water drilling does not actually significantly exchange with the pore water. However, the time passed by cores at air must be short, and must not excess a few tens of minutes since dehydration and exchanges with atmosphere tend to modify the $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the pore waters. Analysis were performed in order to understand the different water states in this type of low permeability claystone. Once the quality of sample handling and the types of water known, methods used to analyze pore waters are compared and discussed regarding the representatively of the pore waters. The three methods compared are the vacuum dehydration associated with heating, the isotopic equilibration with CO_2 and the dilution of the pore waters. Vacuum dehydration introduce a bias in $\delta^{18}\text{O}$ and δD towards impoverished values in heavy isotopes, particularly in ^{18}O . Nevertheless, isotopic equilibration with CO_2 and dilution give similar $\delta^{18}\text{O}$. Since dilution method allow to analyze $\delta^{18}\text{O}$, δD and Sr ratios at the same time, and since this method gives data representative of pore waters, this method has been chosen to discussed the isotopic signatures of COx pore waters.

The signature of the COx pore waters is characteristic of a meteoric origin. Since sea water was originally present, an invasion of meteoric waters occurred since the basin margins were uplifted, during early Cretaceous, during Oligocene or when the Plio-Quaternary tectonic events gave the present day hydraulic behavior to the Paris Basin. For meteoric waters, COx pore waters data are relatively enriched in heavy isotopes of H and O.

They differ radically of groundwaters in the overlying Oxfordian limestones which are relatively impoverished in heavy isotopes, implying the lack of connections between these two formations. The Sr isotopic ratios of the COx pore waters are near the isotopic equilibration with the carbonate matrix of argillites. These data differ of the Sr isotopic ratios of the total rocks, largely more radiogenic due to clay minerals presence. These differences suggest the lack of water-rock interactions and are coherent with the low maximal temperatures measured in the COx argillites.

V.B Introduction

Claystone formations have recently attracted great interest for testing the feasibility of the disposal of long-term and high-level radioactive wastes. Their low permeability, low porosity and low water content, should limit water and solutes movements, thus claystones could represent a natural barrier for radionuclides. Fluids being the principal vector of radioactivity to biosphere, water and solute movements in claystones constitute one of the main problems to address. Radionuclides can be transported by three mechanisms: advection, dispersion and diffusion. Thus the understanding of water and solute behavior in claystones, considered like aquitards, require investigations about water origins, transfers, and interactions with the geological media. This problematic can be investigated using isotopic compositions of oxygen, hydrogen and strontium of pore waters.

In the context of researches about the feasibility of a radioactive waste storage, Andra (French Agency for Nuclear Waste Management) builds the Bure Underground Research Laboratory (URL) in the Callovo-Oxfordian (COx) argillites of the Eastern Paris basin. This formation is a compacted low porosity claystone with low hydraulic conductivity (10^{-12} to 10^{-14} m.s⁻¹) (Lebon and Mouroux, 1999). No water production level was ever observed in the COx argillites in the area studied by Andra. Water is present in rock porosity at relatively low contents that range from 5 to 10 % (dry base) with some very low values, i.e. 1.5 %, in more calcareous levels, measured by heating at 150 °C under vacuum (Gaucher et al., 2004). In the COx formation, the molecular diffusion is shown to

be the dominant mechanism of solute transport (De Marsily et al., 2002; Lavastre et al., 2005).

Isotopic compositions of hydrogen, oxygen and dissolved strontium ratios allow investigating water origins, transfer and water/rock interactions. However such analyses are not easily realized due to the low pore water contents and in the COx argillites case, the classical squeezing technique and the centrifugation did not allow to extract pore water (France-Lanord, 1997). The extraction technique by vacuum distillation was first used to analyze the isotopic composition of pore water or soil waters, but the results appear to be depleted in heavy isotopes with an incomplete extraction of the water content (Araguàs-Araguàs et al., 1995; Moreau-Le Golvan et al., 1997; Rübel et al., 1998; Rübel et al., 2002). Therefore, other methods were developed like the isotopic equilibration between the pore water and known water by diffusion through the vapor phase (Rübel et al., 2002; Altinier et al., 2004), and pore water equilibration of core samples (Koehler et al., 2000; Hendry et al., 2004) or isotopic analysis of vapor water degassed by rock cores (Girard et al. 2005).

The aim of this paper is to validate an appropriate protocol to analyze isotopic composition of oxygen and hydrogen and dissolved Sr in pore waters of very low permeability claystones. Different methods to approach isotopic compositions of the pore water are compared. A first step consists in a better knowledge of the water behavior and of the water state. Dehydration experiments at air and under vacuum at different temperature steps allow determining the experimental conditions and to separate the different types of water. Then analytical procedures of vacuum dehydration, CO₂ equilibration and dilution are compared and discussed regarding the representativeness of the pore water. Our final analytical protocol is based on a combination of the above listened methods. This allows to analyze the origin of pore water and to discuss the solute movement in the COx argillites of the URL environment.

The studied pore water includes the water condensed in the rock porosity, also called capillary or free water, and the structured or bound water, interacting mainly with clay minerals and also with more rare organic matters (Fig. 1). The structured water corresponds to water molecules physisorbed on mineral surfaces and to interlayer water molecules hydrating cations of swelling clay minerals composed by smectites. In addition, it exists the structural water consisting in clay minerals hydroxyls that should not play a part in the pore water distribution and chemistry.

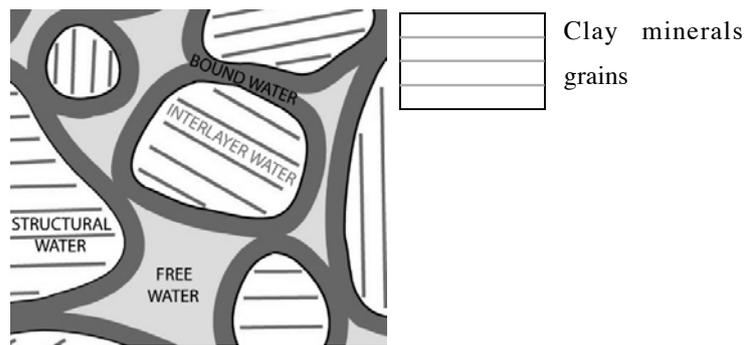


Fig. 1: Sketch representation of different states of water in claystones, the interlayer water correspond to hydration of interlayer cations in smectite minerals, the structural water is not represented but is part of the clay minerals, the bound water surrounds the grains surfaces whereas free water occupies the pore space. The total pore water includes free water, bound water and interlayer water.

V.C Geological setting and sampling

The Paris basin is a large subsiding zone, filled by an accumulation of Mesozoic and Cenozoic sediments (Fig. 2) with a slightly westward dipping monocline (1°). The recharge area of the Paris Basin aquifers is located on the eastern and south-eastern edge of the basin. The studied sedimentary series (Fig. 3 and Fig. 4) corresponds to transgression-regression cycles, characterized by an alternation of clays and limestones from the Bajocian to the Tithonian. The Callovo-Oxfordian (COx) argillites are a carbonated claystone sequence of about 130 m thick corresponding to a sedimentation during a highstand period. The Kimmeridgian shallower marls correspond to a formation, separated from COx argillites by a calcareous formation of Oxfordian age.

In the eastern margin of the Paris basin, the Andra investigated an area of about 300 km² delimited by the Gondrecourt, Marne and Joinville fault systems (Fig. 3). In this area, the Andra Underground Research Laboratory (URL) has been excavated in unfractured COx argillites, at 500 m depth. The COx claystones consist mainly of clay minerals, interbedded illites/smectites (40-45%), carbonates (30%) and quartz (25%). For clay minerals, in the upper part of the formation, the interbedded illites/smectites I/S R=0 are predominant whereas an abrupt transition in the part the interbedded illites/smectites are of the I/S R=1

form, associated with kaolinite. According to Sammartino et al. (2003), the macroporosity (>50 nm) represent 10 to 20 % of the total porosity, the mesoporosity (2-50 nm) 75 to 90 % and the microporosity (<2 nm) 2 to 5 % of the total pore volume. The infra-micrometric pores are associated to clay particles and are well connected, even though micrometric pores, more trapped, correspond to bioclasts and to detrital minerals. According to Sammartino et al. (2003) the total porosity range between 16 to 19 %. The physical and chemical properties of the argillite layer are inherited from its deposition conditions (Rousset, 2002; Maes, 2002). It was shown by Rousset and Clauer (2003) that diagenesis was discreet in COx argillites. Since the deposition of sediments, the maximal temperature reached, according to organic matter study, is 50 °C (Landais and Elie, 1997).

On the investigated zone, Bathonian and Oxfordian limestones (Fig. 4), which surround the host rock of the URL, are characterized by a very low porosity and permeability, although some levels are slightly water productive. These properties are due to the carbonate cementation of the primary porosity, induced in the past by continental water inflow(s) (Buschaert et al., 2004), probably of Triassic origin (Maes, 2002). These paleocirculations should behave via the Gondrecourt faults where fluids should have flown upward and circulate laterally in the two limestone formations of Oxfordian and Bathonian ages. These palaeocirculations seem to have not affected the COx argillites (Buschaert et al., 2004).

Samples for COx pore water studies were collected in three different boreholes (Fig. 3). Two of them, EST211 and EST212, are distant of about 20 m, they are located in the site of the URL. The third borehole, EST312, is located at 13.5 km in the northeast direction of the site. In this work, depths relative to the actual Principal Access Shaft (PPA) of the URL have been calculated in order to compare the different boreholes. The relative depth (D_{eqPPA}) in a formation X is calculated relative to the formation thickness (Tks) and the distance to the top of the formation (D) :

$$D_{eqPPA} = D_{X \text{ in PPA}} - (D_{\text{sample in borehole}} - D_{X \text{ top in borehole}}) \times Tks_{X \text{ in PPA}} / Tks_{X \text{ in borehole}}$$

The studied Kimmeridgian pore waters were sampled in cores from the borehole EST205, drilled just on the site of the actual PPA, before its excavation.

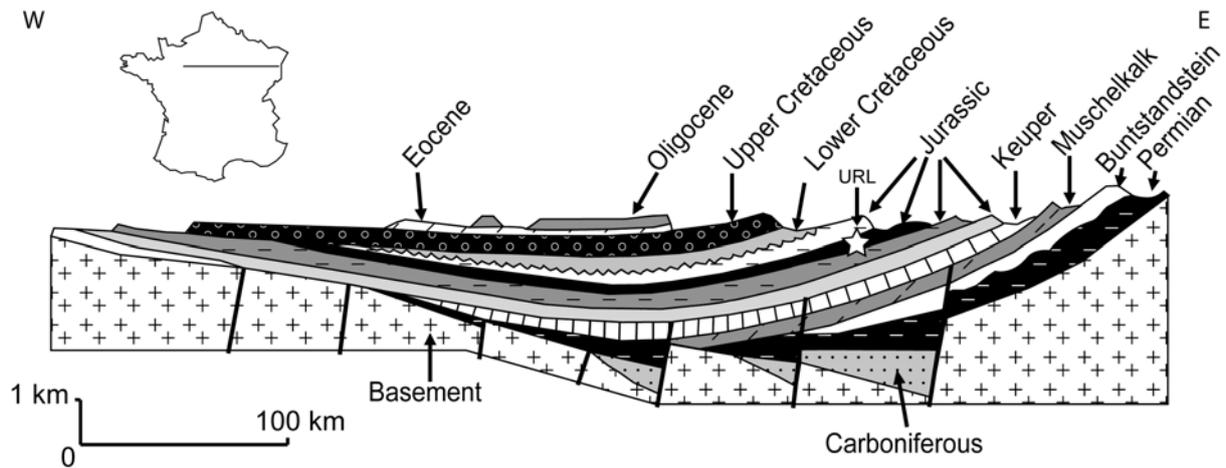


Fig. 2: Sketch section of the Paris basin, with location of the Andra URL.

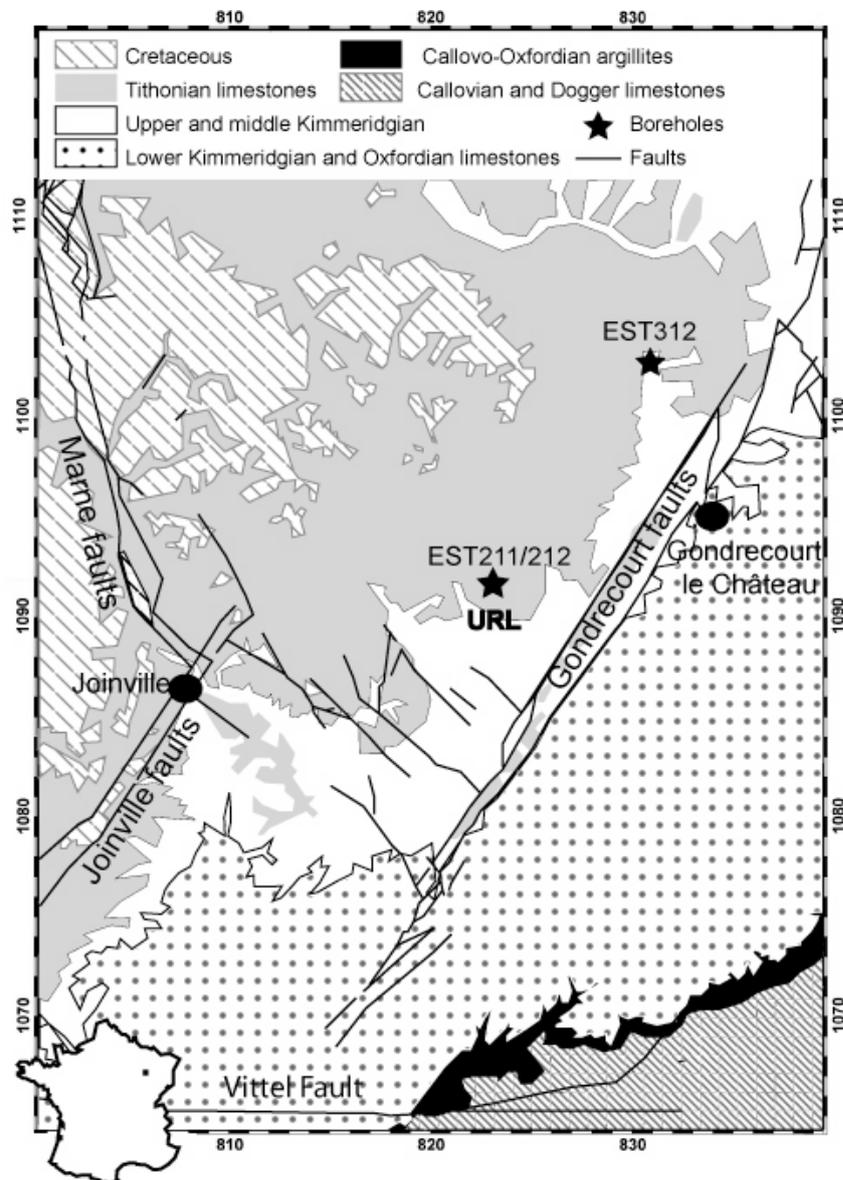


Fig. 3: Sketch geological map of the studied area with the location of the studied Andra boreholes EST211, EST212 and EST312.

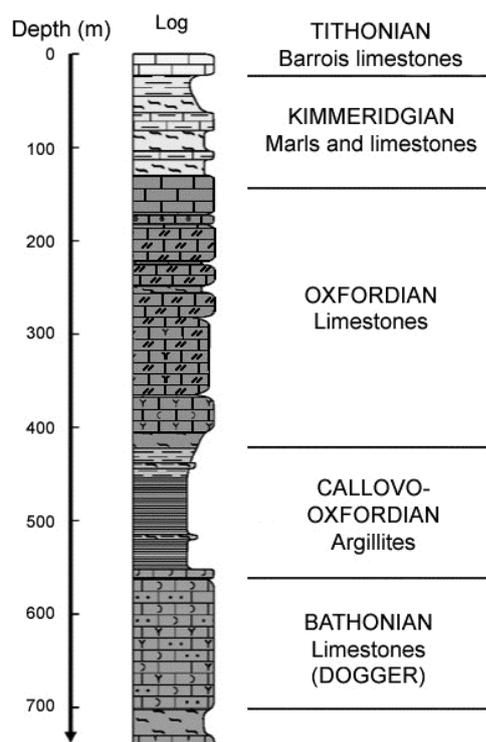


Fig. 4: Stratigraphic log of the Jurassic sedimentary sequence in the studied area, according to Andra's report: - D PL ADPE 03-0070/A (2003).

V.D Isotopic analyses

Hydrogen and oxygen isotopic analysis are expressed in the classical δ notation as ‰ relative to V-SMOW. D/H analyses of water were performed in continuous flow mode using an coupled elemental analyser mass spectrometer GV Isoprime. For δD , 3 μl of water are reduced in H_2 over a chromium reactor under He flux. Injections of reference gaz at two different pressure prior sample allow H_3^+ correction specific for each injection. Sample analysis were repeated 3 times and internal standards are analyzed after four or five samples. External reproducibility is $\pm 1\%$ in standard procedure. For experiments based on isotopic dilution (see section V.E.2.d), better reproductibility was important to reach in order to reduce error propagation. This has been achieved by repeating combined analyses of sample and internal standard and selecting periods of highest analytical stability. Following this approach ± 0.5 to 0.3% reproducibility were reached for 10 to 15 repeated injections. $\delta^{18}O$ analysis were performed by water- CO_2 equilibration at 25 °C. One cm^3 of

water was equilibrated at 0.9 bar with CO₂ in 7 cm³ pre-evacuated septum tubes. 50 μmol aliquots of equilibrated CO₂ were analyzed in dual-inlet mode on VG 602 mass spectrometer. The overall reproducibility of measurements is ± 0.1 ‰.

For the Sr isotope ratios, sample preparations are performed in a clean lab, in Teflon material (FEP or PTFE). Two different methods are used according to sample types, liquid or solid. 1) The mixture pore water and CaCO₃ sursaturated solution obtained by the dilution method (about 15 cc of the liquid sample) is evaporated to dryness. 2) The carbonate fraction is extracted from CO_x argillites reduced in powder with a SPEX. About 20 mg of powder is leached by 1 cc of acetic acid 1 N during 5 min including about 2 min under ultra sounds and 3 min in centrifuge. The floating is evaporated to dryness. The residues obtained from liquid samples and from carbonate fraction are dissolved by hot purified HNO₃ 2 N, and centrifuged for 3 min at 7000 rpm before introducing in a Sr-resin column for separating the Sr of the other elements according to the procedure of Pin et al. (2003). Samples are deposited on Ta filaments. A thermo-ionisation mass spectrometer Triton TI allow to measure Sr isotope ratios in Nîmes GIS laboratory with an accuracy of 1 to 6.10⁻⁶ (2 σ) after measuring the isotopic ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 90 to 120 times. Repeated analyses of the standard NBS987 allow to control the standard reproducibility.

V.E Analytical protocol

The analysis of pore water in low porosity rocks faces several problems at each steps of the sampling process from drilling to pore water extraction. In this section we review all steps of the procedure in the aim to establish the best analytical protocol. Experiments have been performed in order to quantify the dynamic of water exchange during coring and handling of the samples. Then, special attention is paid to pore water analysis techniques and three techniques are compared: dehydration, CO₂ equilibration and water dilution.

V.E.1 Sampling

For pore water analysis, the first difficulty is the possible contamination during handling before dehydration. This contamination could be related to drilling fluids, to sample storage or to sample handling in laboratory. In order to scale the sample sensibility to contamination, we realized exchange experiments between core and water vapor using deuterium-enriched water.

Exchange were been realized on ca. 10 cm long core sections. Sections are placed in a 5 l glass container at 20°C. 100 ml of D enriched water ($\delta D = +1246 \text{‰}$) was placed below the samples in order to maintain a water saturated atmosphere around the core. Testing sample TOU/F2/REF4 from Tournemire Site has been used for this test. Three sections of the same core have been exposed for exchange during 4, 11 and 49 days. For testing the diffusion effects, different samples are compared from the centre and the rim of core. Pore water were extracted from exchanged and reference samples by the dehydration technique (see section V.E.2.b). The measured δD are presented in Table 1.

The D enrichment is faster in rims than in central part of the core (Table 1). In experiments of 4 and 11 days long, the enrichment seems linear, about 1.2 ‰ per hour in rims and about 0.76 ‰ per hour in the centre of core. After 49 days, the enrichment tends towards the isotopic equilibration. The isotopic fractionation ($1000 \ln \alpha$) between the final exchanged water and the extracted water is +87, still away from the equilibrium fractionation. This exchange experiment allows illustrating kinetic of exchange between the pore water and the external media. With an isotopic contrast of 1300 ‰, this exchange is about 1.2 ‰ per hour for the external part of the core. The sample handling being realized at air, the isotopic contrast is comparatively minor, about 10 to 30 ‰. This operation lasts about 30 minutes and cannot modify significantly the isotopic composition of the pore water. In this study we used samples drilled with water, which may potentially contaminate de pore water, by exchange at the rim of the core. Water drilling is however preferred to dry drilling, that generates dehydration by heating. Nevertheless the drilling water being not very isotopically quite close to the pore water, the exchange effect should be limited. For all samples, we avoid the rims of cores in order to analyze pore waters as pristine as possible.

Immediately after drilling, whole core sections of about 30 cm long for EST312 and of 20 cm long for EST211/212 were sampled. They are sealed in two bags filled by nitrogen

gas, transported to laboratory in cold bags and stored in a cold room at 4°C before isotopic analyses. The maximum period of storage has been three months.

In addition to exchange in the atmosphere, the core tends to dehydrate spontaneously at room conditions as soon as the core is extracted. In order to determine the best conditions for sample preparation, we tested dehydration rate in air at 4 °C (cold room) and 24°C. Dehydration has been monitored over one day by weighing core fractions of centimeter size.

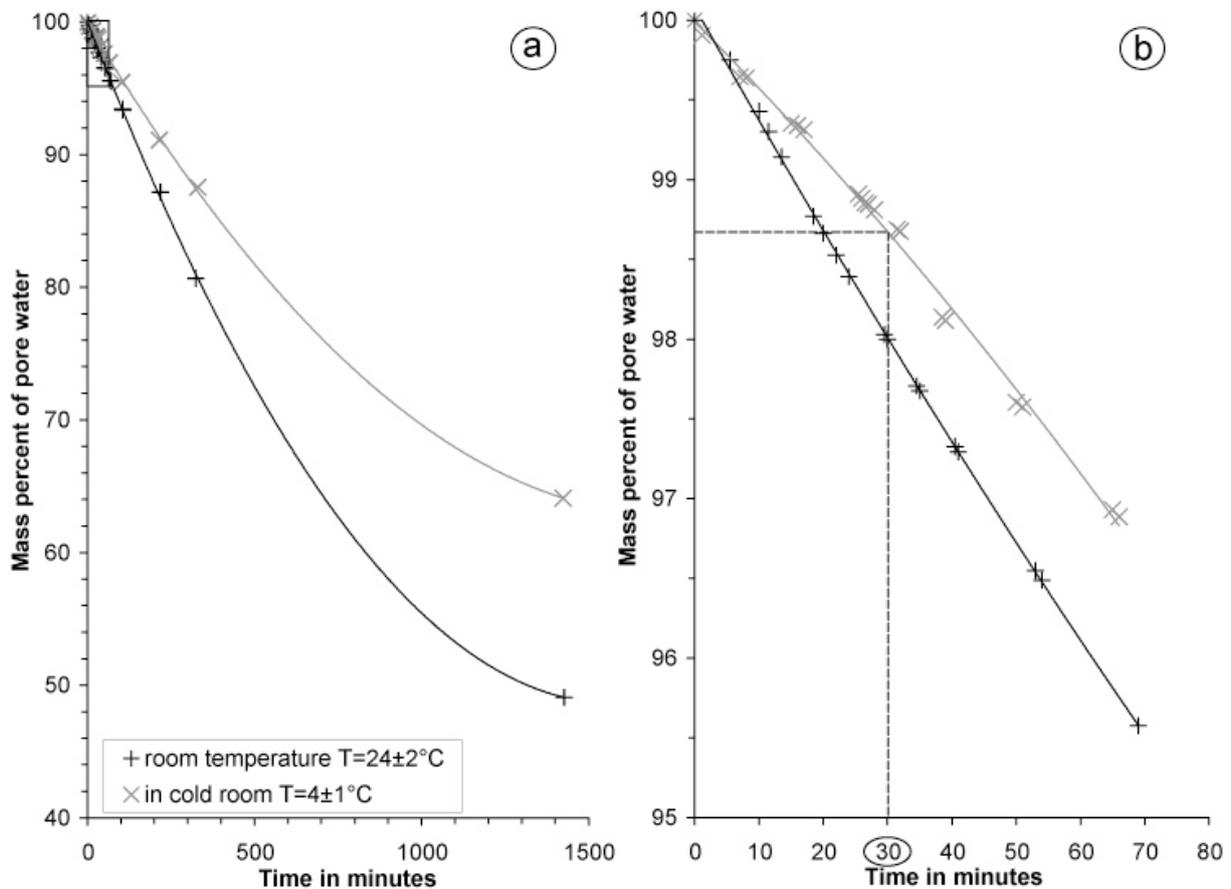


Fig. 5: Loss of pore water versus time at room temperature at 24 °C (black line) and in a cold room at 4 °C (grey line) for sample EST10027 (borehole EST312), a) for a large time interval of 1500 min, b) for a time interval of one hour.

The experiments (Fig. 5) confirm that low temperature reduces significantly the magnitude of dehydration. Over a typical handling period of 30 minutes, the water loss is about 2 % of the total pore water at 24 °C and 1.4 % at 4 °C. Assuming a Rayleigh distillation with a liquid-vapour fractionation of 100.56 at 4 °C and 76.96 at 24 °C for hydrogen and 11.31 at 4 °C and 9.4 at 24 °C for oxygen (Horita and Wesolowski, 1994), the difference between the analyzed $\delta^{18}\text{O}$ and the initial $\delta^{18}\text{O}$ should be 0.16 ‰ at 4 °C and

0.19 ‰ at 24 °C, and the difference between the analyzed δD and the initial δD should be 1.40 ‰ at 4 °C and 1.54 ‰ at 24°C. We consider these gaps as negligible compared to other error sources.

Nevertheless most core samples were cut and prepared in the cold room. The time required to cut the core and place the samples in the stainless steel tubes is about 30 min, which allows to study the pore water without significant dehydration nor fractionation (Fig. 5 b).

V.E.2 Analytical experiments

Three techniques have been developed and compared in this study. Vacuum dehydration allows direct quantification and analysis of water released at chosen temperature. This procedure is simple and flexible but serious problems of experimental bias have been reported (Araguàs-Araguàs et al., 1995; Moreau-Le Golvan et al., 1997). In particular, sample size dependence has been clearly identified by these authors. A second procedure was adapted from classical stable isotope analysis by isotopic equilibration with CO₂. Finally a third method is based on dilution of the sample with water and further water separation by centrifugation prior analysis.

V.E.2.a Sample handling

Samples are taken from core using chisel avoiding the rim of the core that are potentially more modified. Based on preliminary tests (France-Lanord et al., 1999) we chose to prepare and manipulate pieces larger than 3cm in diameter; 3 to 4 pieces representing about 100 g of sample were used for each experiment. While this implies relatively large vessel, it has several advantages. i) Samples are more representative than small samples that may be influenced by rock heterogeneity. ii) Large size allows minimizing spontaneous dehydration effects. iii) Finally it facilitates experiments involving extracted water as we manipulate pore water quantities above 5 ml. The counterparts of using large fragments is that dehydration or exchange process are slower. Therefore, we adapted in vacuo crushing techniques used for fluid inclusions (Boullier et al., 1991) to first grind the fragments in the

experiment vessel. It allows to significantly speedup dehydration or exchange processes. For this we used 5 x 40 cm stainless steel tubes welded on one side and fitted with Cajon cork and valve (Fig. 6). After sealing, the tube is flattened using a hydraulic press and carefully re-opened. This allows to reduce grain size to less than 5 mm.

All fragments were weighted prior to introduction in tube vessel. For dehydration and CO₂ equilibration, the sample tube is first placed in liquid nitrogen and non condensable gas (air) are evacuated prior crushing. For water dilution, sample tubes are simply closed with a rubber cork.

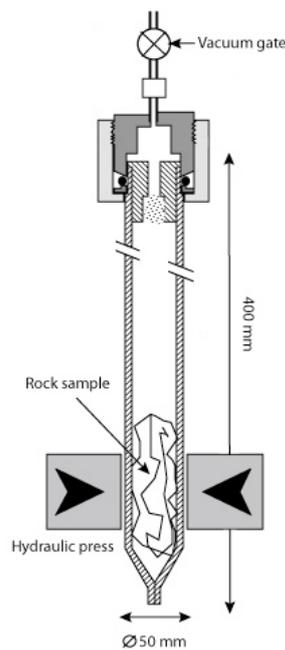


Fig. 6: Sketch representation of crushing in the stainless steel tubes.

V.E.2.b **Vacuum dehydration**

The dehydration method allows to separate the different types of water present in the sample using different temperature of dehydration. Interstitial water and adsorbed water have low energy bounds with the mineral matrix and are released generally at temperatures lower than 200°C. Structural water being linked by covalent bounds, requires higher temperatures to be released, that depends on clay minerals type and atmosphere. For instance, illite dehydroxylation starts around 350°C under atmospheric pressure and at 250°C under 2 Pa residual pressure (Bardot, 1998) while, for kaolinite, the starting

temperature are 400 and of 280°C for atmospheric pressure and 2 Pa, respectively (Sayed 2005, Sayed et al. Submitted to Langmuir).

After crushing, the sample tube is connected to a water trap placed in liquid nitrogen and vacuum line. A heating device allows controlling dehydration temperature between 20 and 200°C. Higher temperature experiments were conducted in silica tube with non-crushed samples. Water extracted can be isolated and precisely weighted in the water trap for water concentration measurement. Then standard methods are used for H and O isotopic analysis (see section V.D).

We performed dehydration experiments in order to determine best dehydration temperature and to precise the relative quantities between the different types of water and their associated isotopic differences. For each step, the extracted water was quantified and analyzed for δD . This stage allows to determine and quantify the different types of water as well as the extraction temperature relative to the types of water.

Table 2 presents the results of vacuum dehydration with temperature steps on five samples similar to COx argillites. Different temperature steps are tested, as well as evaporation tests on sample reduction in powder (P) and contamination tests on the external parts of the cores (EX). The evaporation test on powder (P) was performed in order to evaluate the effects of dehydration. The test on the external part (EX) of the core was made in order to determine if the drilling fluids have exchanged with the pore water.

Between 20 and 200 °C, 7 to 8 % of the total weight of the core is extracted, whereas less of 0.5 % are extracted between 200 and 350 °C. For higher temperatures (step 200-1200 °C) about 3 % of the total weight is extracted. During the vacuum dehydration of the sample TSD, 89.8 % of the water extracted between 20 and 350 °C is extracted between 20 and 120 °C.

The test made on the external parts (EX) of the sample TSC does not show significant difference of water content (weight %) extracted between 20 and 200 °C. Unlike, the water content extracted for the powder tests (P) is smaller with 6.5 % (20-150 °C step) for TSC and 5.5 % (20-200 °C step) for TSE, since a part of the pore water was evaporated at air.

Concerning the δD analysis of the extracted water, the values are relatively similar between 20 and 200 °C, except on the powder tests (P) which show values more enriched in

D. In this test, δD corresponds to the released waters at each temperature step. As shown in Fig. 7, the δD of the water evolves with temperature, -44.4 and -38.8 ‰ for 20-120 °C and 120-200 °C steps, a particularly D enriched value 3.1 ‰ for the 200-250 °C step, and -59.1 and -54.4 ‰ for the 250-300 °C and 300-350 °C steps, respectively. The waters extracted at high temperature (200-1200 °C step) show similar values at -58.3 and -54.2 ‰.

The results presented in Table 2 suggest that 7 to 8 % of the argillite like matrix weight is constituted by water easily extractible at temperature lower than 120 °C. This water corresponds to 90 % of all the waters extracted below 350 °C. This pore water is representative of the mixture of the free water and of the adsorbed waters on the clay surfaces and in the interlayers. At high temperatures (>350 °C), the extracted water consists in the structural water of clay minerals. The test on the external wall of the core shows that the process used for drilling, for packaging and storing does not disturb quantitatively the pore water content, nor the isotopic composition of hydrogen, then drilling fluids does not exchange isotopically with the pore water of the core during the drilling. The test on the powder shows unlike that the air dehydration disturbs strongly the water content and the δD of this water.

A part of water adsorbed mainly on clay particles (the water extracted between 200 and 250 °C) is strongly enriched in deuterium compared to the other types of water. This water being neglected 0.06 %, (Table 2) compared to the total water content, it does not disturb the pore water isotopic analyses. This enrichment may be related to adsorption sites on the clay surfaces possibly as residual water associated to interlayer cations of swelling clay minerals. This hypothesis can be tested considering that at BET monolayer coverage, 0.28 to 0.56 mmol/g of water is attributed to interlayer water of swelling minerals (Giannesini, 2006), which correspond to 0.51 to 1.0 weight %. Assuming that statistically, there are 6 water molecules per interlayer cation, and that after dehydration it remains 0.5 water molecules per cation, the residual water content is in the range of 0,042 to 0,083%. This range includes 0.06 % of extracted water between 200 and 250 °C, supporting the hypothesis that the D enriched value of 3.1 ‰ corresponds to residual water associated to interlayer cations.

The water extract between 250 and 350 °C likely originates from the beginning of the dehydroxylation of structural water, and is impoverished in deuterium by about 10 to 15 ‰ in comparison with the water extracted in the first steps. These data are coherent with

clay minerals δD from the literature (e.g. Savin and Epstein, 1970) and therefore should correspond to structural water.

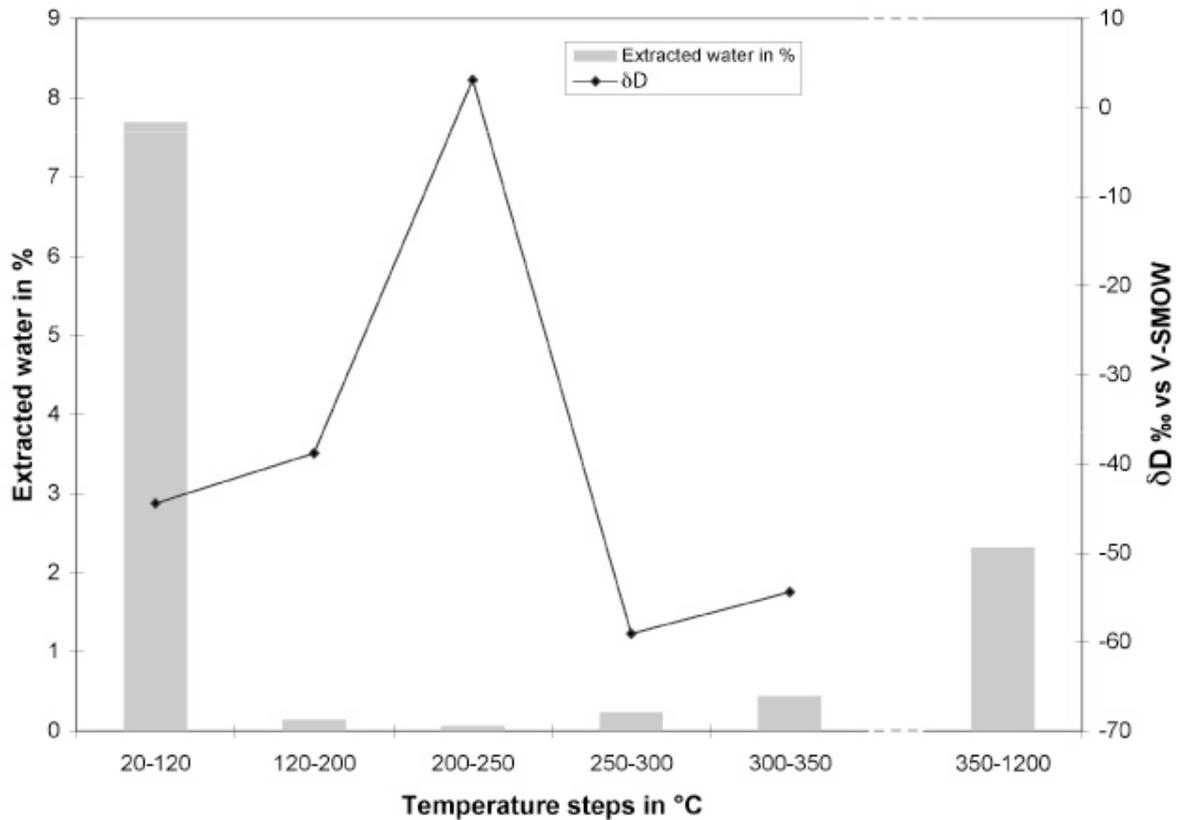


Fig. 7: Vacuum dehydration of TSD sample similar to COx argillites. Evolution of the extracted water content in % and of the δD versus the extraction temperature steps in °C.

V.E.2.c Isotopic equilibration with CO₂

This technique is derived from the classical method used to analyze $\delta^{18}O$ of waters. It allows to analyze the pore water directly in the sample. A measured quantity of CO₂ (≈ 10 mmol) is introduced in the tube after crushing. Equilibration is controlled by temperature and therefore, the sample tube is placed in thermostatic bath at 25 ± 0.1 °C. Aliquot of CO₂ are taken after equilibration and measured for $\delta^{18}O$. $\delta^{18}O$ value of pore water is then calculated based on budget equation:

$$(5) \quad \delta_{mix} = x_{CO_2}^i \cdot \delta_{CO_2}^i + x_{pw}^i \cdot \delta_{pw}^i = x_{CO_2}^f \cdot \delta_{CO_2}^f + x_{pw}^f \cdot \delta_{pw}^f + aliquot$$

$$(6) \quad \alpha_{CO_2-pw}^f = \frac{(1000 + \delta_{CO_2}^f)}{(1000 + \delta_{pw}^f)}$$

$$(7) \quad \delta_{pw}^f = \left[\frac{(1000 + \delta_{CO_2}^f)}{\alpha_{CO_2-pw}^f} - 1000 \right]$$

$$(8) \quad \delta_{pw}^i = \frac{x_{CO_2}^f \cdot \delta_{CO_2}^f + x_{CO_2}^i \cdot \left[\frac{(1000 + \delta_{CO_2}^f)}{\alpha_{CO_2-pw}^f} - 1000 \right] + aliquot - x_{CO_2}^i \cdot \delta_{CO_2}^i}{x_{pw}^i}$$

where i and f correspond to initial and final conditions, X_{CO_2} and X_{pw} being the molar oxygen ratios of the CO_2 and of the pore water to total oxygen.

Based on conservative uncertainties of the different parameters (raw $\delta^{18}O$ value $\pm 0.1\text{‰}$, extracted water sample weight ± 1 mg, added CO_2 amount $\pm 1\%$ and equilibration temperature ± 0.5 °C) the overall propagated error is always lower than ± 0.2 ‰. This relatively low uncertainty is valid as long as X_{pw} is high. Successive uptakes of CO_2 aliquots allow to check for complete equilibration. Stable results within 0.3 ‰ are obtained after 12 hours of equilibration. Standard practice has been to allow a minimum of 48 hours of equilibration. Reported values are average of four to eight aliquots taken over several days. Test of pure water- CO_2 equilibration in the same conditions but without rock matrix were performed between 25 and 60°C for equilibration. Calculated $\delta^{18}O$ from equilibration agree within 0.1 ‰ with the initial water composition.

V.E.2.d **Water dilution**

In this method, the core fragment is mixed with a known amount of water. This further allows the matrix-water separation by centrifugation. We added 40 cm³ of water to the sample (100 g) prior to crushing. This corresponds to the dilution of the sample pore water by a factor five to ten. After about one week of equilibration at room temperature, the resulting mud was centrifuged at 7000 rpm in order to separate and analyse the water by standard techniques. Water was filtrated at 0.2 μm to avoid particles contamination.

$\delta^{18}O$ and δD values of pore water were calculated based on classical budget equation. Pore water content of the sample is based on dehydration experiments. The major

source of uncertainty is linked to the importance of the dilution factor and to the uncertainty of the pore water content of the sample. In order to reduce to the maximum the overall uncertainty, we paid special attention to reduce analytical errors. This includes repeated analyses of isotopic compositions for $\delta^{18}\text{O}$ (>3) and δD (>10), and three parallel dilution runs. Experimental uncertainties are variable between different runs, therefore single run overall uncertainties vary between ± 0.2 and 1.2 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and ± 4 and 10 ‰ for δD . Agreement between the different runs is usually better. Reported values (Table 3) are weighted averages and standard deviations of the three parallel runs on one sample using Isoplot 3 software.

Sr isotopic ratios were measured from the same dilution experiments. The dilution does not introduce major uncertainty on isotopic ratios since Sr is mostly controlled by pore water. However a major problem is due to the occurrence of matrix carbonates which tend to dissolve within the added water. In order to avoid this problem, we prepared a water oversaturated with respect to Ca carbonate, but free of Sr. The leaching of the host-rock allows comparing the Sr isotopic signature between the carbonate matrix and the pore water. The Sr isotopic composition of the carbonate matrix is obtained by leaching with diluted acetic acid (1M) during 5 minutes. The Sr pore water ratio is calculating like hereafter (Faure, 1986):

$$\text{The } f \text{ factor is defined like } f = \frac{pw}{pw + sol}$$

with pw: pore water, sol: CaCO_3 solution and mix: the mixture

$$[\text{Sr}]_{mix} = [\text{Sr}]_{pw} \cdot f + [\text{Sr}]_{sol} \cdot (1 - f)$$

The total ^{87}Sr atom number by mass unit in the mixture is:

$$^{87}\text{Sr}_{mix} = \frac{[\text{Sr}]_{pw} \cdot \text{Ab}_{pw}^{87} \cdot N \cdot f}{W_{pw}} + \frac{[\text{Sr}]_{sol} \cdot \text{Ab}_{sol}^{87} \cdot N \cdot (1 - f)}{W_{sol}}$$

with Ab_{pw}^{87} and Ab_{sol}^{87} the isotopic abundances of ^{87}Sr , W_{pw} and W_{sol} the Sr atomic mass in pore water and solution respectively, and N the Avogadro number.

A similar equation could be written for the total $^{86}\text{Sr}_{mix}$ atom number, therefore the $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{mix}$ ratio is :

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mix}} = \frac{[\text{Sr}]_{\text{pw}} \cdot \text{Ab}_{\text{pw}}^{87} \cdot f \cdot W_{\text{sol}} + [\text{Sr}]_{\text{sol}} \cdot \text{Ab}_{\text{sol}}^{87} \cdot (1-f) \cdot W_{\text{pw}}}{[\text{Sr}]_{\text{pw}} \cdot \text{Ab}_{\text{pw}}^{86} \cdot f \cdot W_{\text{sol}} + [\text{Sr}]_{\text{sol}} \cdot \text{Ab}_{\text{sol}}^{86} \cdot (1-f) \cdot W_{\text{pw}}}$$

the following approximations could be made: $W_{\text{pw}} = W_{\text{sol}}$ and $\text{Ab}_{\text{pw}}^{86} = \text{Ab}_{\text{sol}}^{86}$

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{mix}} = \frac{[\text{Sr}]_{\text{pw}} \cdot \text{Ab}_{\text{pw}}^{87} \cdot f + [\text{Sr}]_{\text{sol}} \cdot \text{Ab}_{\text{sol}}^{87} \cdot (1-f)}{\text{Ab}^{86} \cdot ([\text{Sr}]_{\text{pw}} \cdot f + [\text{Sr}]_{\text{sol}} \cdot (1-f))}$$

since $\text{Ab}_{\text{pw}}^{87} / \text{Ab}_{\text{pw}}^{86} = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{pw}}$ and $\text{Ab}_{\text{sol}}^{87} / \text{Ab}_{\text{sol}}^{86} = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{sol}}$

$$\left[\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right]_{\text{mix}} = \frac{\left[\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right]_{\text{pw}} \cdot [\text{Sr}]_{\text{pw}} \cdot f}{[\text{Sr}]_{\text{mix}}} + \frac{\left[\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right]_{\text{sol}} \cdot [\text{Sr}]_{\text{sol}} \cdot (1-f)}{[\text{Sr}]_{\text{mix}}}$$

The (1) and (5) equations allow to calculate the Sr content $[\text{Sr}]_{\text{pw}}$ and the isotopic composition of Sr of pore water $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{pw}}$.

V.E.2.e Results and comparison of the three methods

All of the data of the three methods presented in the Table 3 and Table 4, are plotted in the Fig. 8 and Fig. 9. For the dilution method, three data of EST312 borehole are missing due to experimental problems. For $\delta^{18}\text{O}$ data (Fig. 8), dilution and CO_2 equilibration methods show similar values with a good correlation near the 1/1 line and all the values in or very close to the zone corresponding to the deviation of $\pm 0.5\text{‰}$ compared with this line. Nevertheless the vacuum dehydration method shows significant impoverished values compared to the CO_2 equilibration method since all the data plotted under the 1/1 line and out of the zone corresponding to the deviation of $\pm 0.5\text{‰}$ compared with this line (Fig. 8). The weight averages of all the data, of all EST312 data and of all EST211/212 data presented in Table 4 confirm these interpretations. The $\delta^{18}\text{O}$ weight average of all the data obtained for the dilution method $-5.14 \pm 0.34\text{‰}$ is indeed similar to that obtained for the isotopic exchange with CO_2 method: $-5.70 \pm 0.21\text{‰}$. On the other hand, dehydration method gives a weight average of all the data more impoverished in ^{18}O with a value of $-6.87 \pm 0.36\text{‰}$. The same trend is shown for δD data (Fig. 9) where the vacuum dehydration method gives ^{18}O depleted values compared to the dilution method. However, this tendency is less marked for H data than for O data, a few data being in the zone corresponding to the deviation of $\pm 5\text{‰}$ compared with this the 1/1 line. The weighted average given in Table 4 that show

depletion in D values for vacuum dehydration method, but at the limit of the errors bars. These results are in agreement with those of Araguàs-Araguàs et al. (1995) and Moreau-Le Golvan et al. (1997) that showed that vacuum dehydration method lead to depletion in heavy isotopes. Since isotopic equilibration with CO₂ method is derived from classic oxygen stable isotope analysis, this method is assumed to give coherent results. The good correspondence between CO₂ equilibration and dilution methods further supports their correctness.

To understand why the vacuum dehydration method gives results depleted in heavy isotopes, we can consider the precipitation of CaCO₃ during the dehydration, which which is enriched in ¹⁸O relative to water at low temperature. The amount of carbonate is however insufficient and this hypothesis could not account for the H bias. The persistence after dehydration of adsorbed water enriched in heavy isotopes on clay surfaces (see section V.E.2.b), is the more probable hypothesis. Since the vacuum dehydration is realized at 150°C max, the enriched water remains adsorbed on clay surfaces and then we analyze a ¹⁸O and D depleted pore water. According to calculation it would remain from 6.6.10⁻⁹ to 2.5.10⁻⁸ mol of ¹⁸O per gram of argillite on the COx clay surfaces after vacuum dehydration (if comparing to CO₂ equilibration δ¹⁸O) and from 5.10⁻¹⁰ to 1.10⁻⁸ mol of D per gram of argillite on the COx clay surfaces.

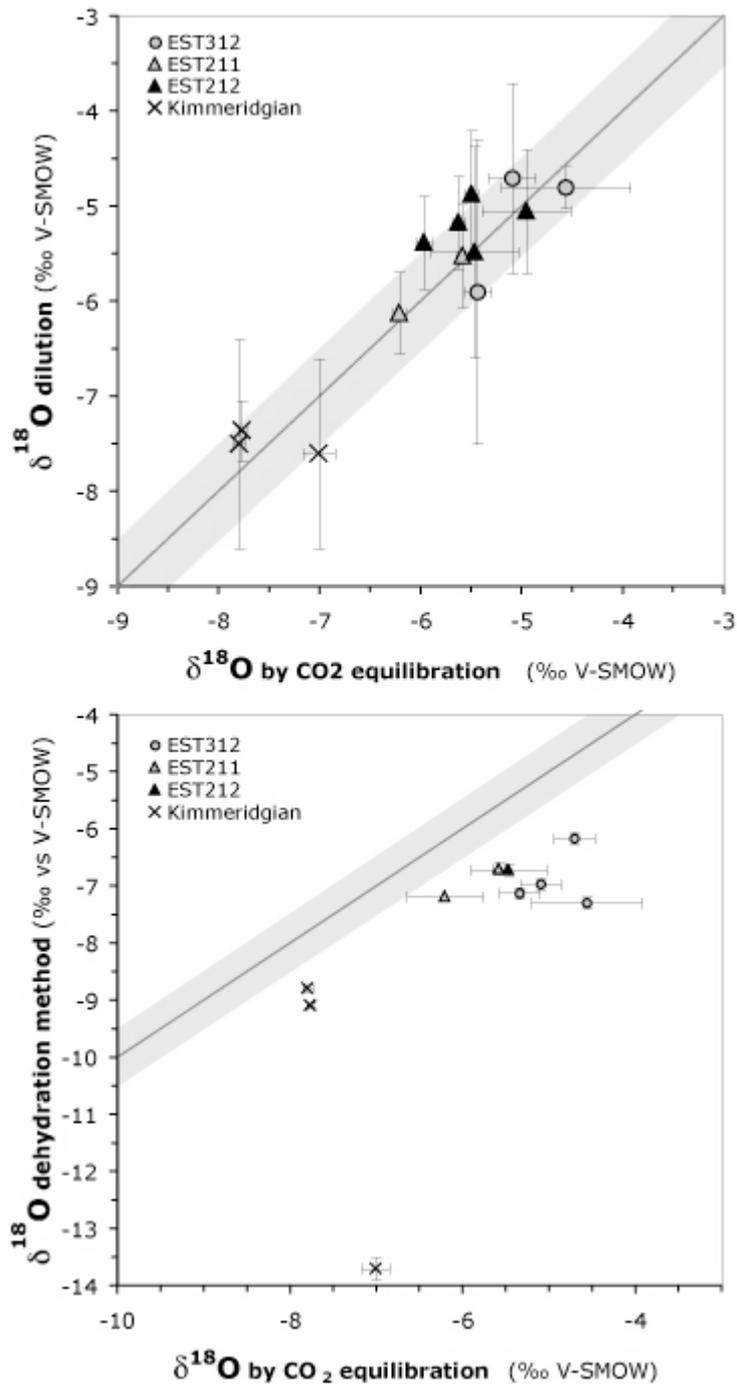


Fig. 8: Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ measurements by the three methods; grey circles for the EST312 samples, black triangles for the EST211/EST212 samples, black cross for the Kimmeridgian samples, the grey line corresponds to the 1/1 line and the grey zone to the deviation of ± 0.5 ‰ compared with this line.

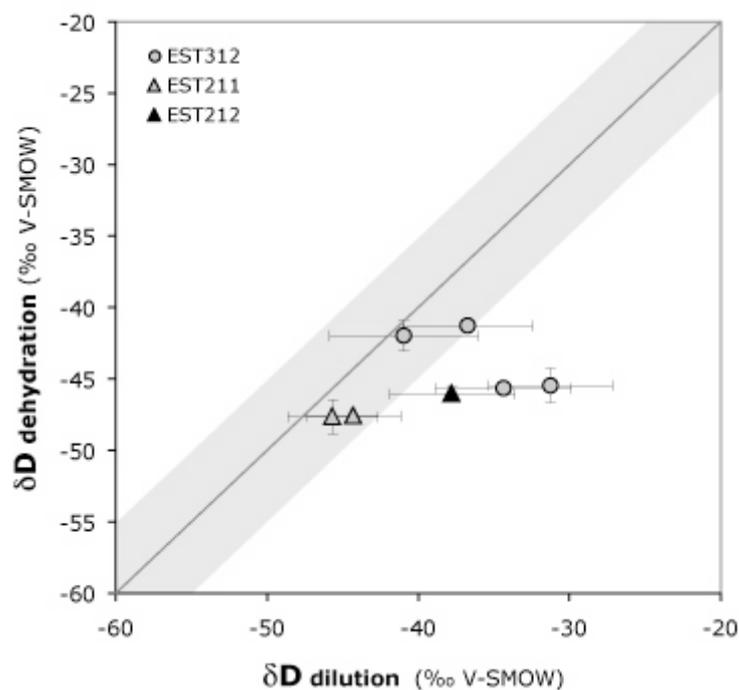


Fig. 9: Comparison of δD measurements by the vacuum dehydration and dilution methods; grey circles for the EST312 samples, black triangles for the EST211/EST212 samples and the grey line corresponds to the 1/1 line.

V.E.2.f The isotopic composition of Sr from the dilution method

Generalities about the method:

The main question is related to the representativeness of Sr contents and Sr isotopic ratios measured in pore waters. The first difficulty concerns the presence of matrix carbonates that are able to dissolve within the added water. The solution over saturated in CaCO_3 used to dilute pore waters allows to avoid this problem. Other minerals of the matrix could also dissolve in course of pore water dilution. Buschaert et al. (submitted) claims that celestite is not significantly dissolved during leaching. So, only clay minerals are able to influence the Sr isotopic ratio during dilution, but the experimental conditions are gentle with the CaCO_3 solution, even when the dissolution of clay minerals requires generally acid conditions. A possibility of Sr contamination could be due to the exchangeable Sr of the clay matrix. This Sr represents 4 % of the total exchangeable cations (Buschaert et al.,

submitted). This Sr should however be in equilibrium with the pore water and should not then influence the measurements of Sr ratios.

The original approach of the pore water Sr gives data about Sr concentrations and Sr isotopic ratios (Table 5) obtained from the budget calculation (see section V.E.2.d). The CaCO₃ solutions used to dilute Kimmerigian pore waters and COx pore waters present different isotopic ratios, respectively 0.710215 ± 1.10^{-5} and 0.707975 ± 15.10^{-6} , whereas Sr concentrations are similar and very low (3 ± 1 ppb).

Possibilities of influence from Sr wearing by others phases:

For the COx pore waters, the calculated Sr concentrations range from 9.5 and 32.4 ppm (Table 5). Isotopic Sr ratios of the pore waters range from 0.707243 to 0.710243 with all the data between 0.707243 and 0.707436 except one high value at 0.710243 for the sample EST12305 (Table 5). The large difference between Sr ratios in the later and in the matrix carbonate of the same sample (0.707351) is an argument to prove that the carbonate matrix should not be dissolved during the pore water dilution. Moreover, the large difference between the Sr contents in the CaCO₃ solution (3 ppb) and in the pore waters (9-33 ppm) does not allow to suspect the Sr influence of the diluting solution. Moreover, because Sr represents 4 % of the total exchangeable cations (Buschaert et al., submitted), and the CEC range between 12 to 22 meq/l (Sammartino et al., 2003), the exchangeable Sr in 100 g of COx argillites range from $2.4.10^{-4}$ to $4.4.10^{-4}$ mol. By comparison, the Sr contents measured in the mixture pore waters + dilution solution is at least of two orders of magnitude lower: $8.1.10^{-7}$ to $3.4.10^{-6}$ mol. This consideration, associated with Sr contents in the order of magnitude of those determined by modeling study (Buschaert et al., submitted), argue that no addition of the exchangeable Sr occurred in course of dilution. Furthermore, this exchangeable Sr is likely isotopically equilibrated with the Sr dissolved in pore water, so no isotopic exchanges should have occurred in course of dilution.

Results:

The EST12305 water sample presents a particularly remarkably high Sr isotopic ratio (0.710243), compared to those of the matrix carbonates ranging from 0.707210 to 0.707606 and higher than the Sr isotopic composition of Callovian (0.70681-0.70737) and

Oxfordian (0.70674-0.70720) sea water according to Koepnick et al. (1990) (Fig. 11). This value is close to current Trias groundwaters in Lorraine region, i.e. Amneville, Nancy thermal and Morsbronn that range in the 0.71022-0.711335 domain, with similar Sr concentrations (12-43 ppm; Giannesini et al., Submitted). In spite of the hypothesis of the occurrence of paleocirculations of meteoric fluids of Triassic origin in the calcareous formations surrounding the COx argillites (Buschaert, 2001; Maes, 2002; Buschaert et al., 2004; Hibsich et al., 2005), no trace of this type of circulation was ever identified in the COx argillites. Moreover, the sample with a radiogenic Sr ratio was taken in the borehole EST212, on the URL site, far from the fault systems that are potential zones of fluid circulations. The report in the mixture diagram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ (Fig. 10 b) allow to compare possibility of mixing between the calculated pore waters and the domain of lixiviation of COx argillites (fraction < 0.2 μm , borehole HTM102) with diluted HCl 1M (Rousset, 2002) in order to explain the high isotopic ratio measured on the EST12305 sample. Various possible mixing lines could explain the higher [Sr] and "radiogenic" character of this sample, suggesting possible contribution of Sr of the clay matrix dissolved in course of the experiments. An alternative is the dissolution of the clay matrix by the pore water in situ. But there is no reason why dissolution or exchange would have occurred in this particular sample and not in the other analyzed pore waters. The Sr of the COx clay particles is known to be more radiogenic, as usual, than those of the COx carbonates (Maes, 2002; Rousset, 2002). The mixture of Sr from pore water and from clay minerals appears to be the best explanation for the high Sr ratio of the EST12305 sample. In all cases, it is not possible to exclude that the Sr ratio measured on the EST12305 pore water be so radiogenic (0.710243).

In Callovo-Oxfordian argillites, the Sr isotopic ratios of pore waters are slightly different of Sr isotopic ratios of the carbonate fractions (Fig. 11), except for the EST12305 sample described before which shows a large enrichment in ^{87}Sr . Pore waters present no trend to be more or less radiogenic than the carbonate phase. So, except the anomaly of the EST12305 sample, the Sr isotopic ratios of the COx pore waters are near the isotopic equilibrium with the carbonate matrix, reflecting interactions with this phase. The Sr isotopic ratios of pore waters plot at the upper limit of the Callovian and Oxfordian sea water domain defined according to Koepnick et al. (1990) (Fig. 11).

In Kimmeridgian marls, the Sr isotopic ratios of the pore waters seem to be equilibrated with the matrix carbonates.

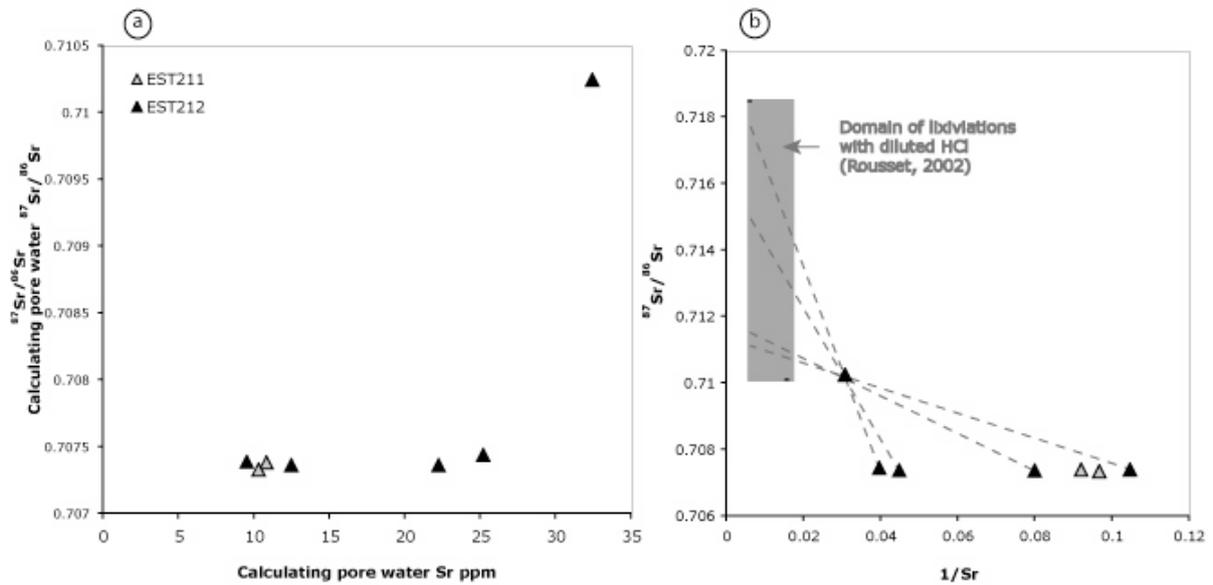


Fig. 10: Comparison of the Sr isotopic ratio of the different calculated pore waters, a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $[\text{Sr}]$ of the pore waters, b) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ mixing diagram. Pore waters are compared to lixiviations of the COx argilites (fraction $< 0.2 \mu\text{m}$, borehole HTM102) with diluted HCl (Rousset, 2002), possible mixing lines (dotted lines) between pore waters and the lixiviation domain are plotted in order to explain the abnormal Sr isotopic composition of the EST12305 pore water.

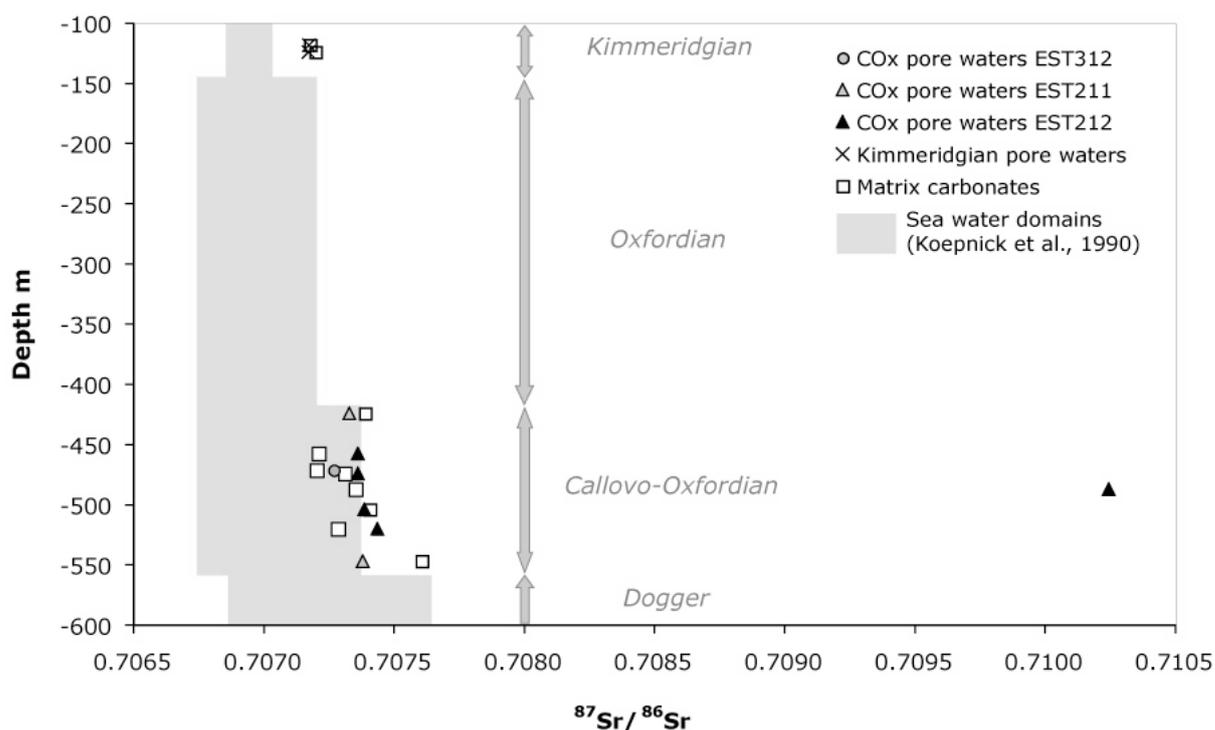


Fig. 11: Comparison of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from matrix carbonates with pore waters of the COx argillites (boreholes EST312, 211 and 212) and the Kimmeridgian marls.

V.E.3 Conclusions about the analytical methods

Sample handling for pore water analysis had to be performed with maximal precautions. First, drilling should be made with water isotopically close to the pore waters for H and O. Handling must minimize the time of core exposition to air. The handling time of 30 min is reasonable to avoid the quantitative air dehydration and the fractionation that is linked. The isotopic exchanges that occur between pore waters and air is low if the contact time with atmosphere remains less than 30 minutes.

The vacuum dehydration is a good method to quantify the pore water concentration. The δD of the water extracted at 120 °C is the same as the cumulative δD obtained on water extracted between 20 and 300 °C, despite the presence of water particularly enriched in D extracted between 200 and 250 °C. Nevertheless this method introduce an analytical bias in H and O isotopic analysis, the extracted waters being depleted in heavy isotopes as already observed by Araguàs-Araguàs et al. (1995), Moreau-Le Golvan et al. (1997) and Rübél et al.

(2002). Vacuum dehydration allows then to obtain quantitative water contents but cannot be used to determine isotopic compositions of H and O in pore waters.

The agreement between the dilution method and the isotopic equilibration with CO₂ for oxygen support the correctness of these method. The CO₂ equilibration method provides lower experimental uncertainty than the dilution approach which is interesting to include in the analytical protocol due to multi isotopes analysis possibility. For δD and Sr isotopic ratio, the dilution is the unique method completed by pore water concentration determined by dehydration.

Finally, the Sr contents and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr calculated seem to be representative of the pore waters. These measured Sr concentrations are in the same range than those determined by modeling (Buschaert et al., submitted).

V.F Isotopic composition of the argillite pore water and consequences

In this section, only dilution method data are considered.

Figure 12 presents profile plots for δ¹⁸O and δD values and water contents for samples of the COx together with adjacent aquifers data from the Dogger and Oxfordian (Giannesini et al., In prep.). Pore water contents reported in Table 6 range from 5.5 to 8.9 wt%, the highest value is found for the middle of the COx formation. These data are in coherence with the range of 6 to 9 wt% according to Gaucher et al. (2004). H- and O-isotopic compositions of COx pore water are clearly enriched in heavy isotopes relative to Oxfordian groundwaters. These relatively high values are present in Dogger groundwaters in a few boreholes, like in EST312 borehole (Giannesini et al., Submitted). δ¹⁸O and δD of the EST211 pore waters are lower than EST211 and EST312 pore waters. Cores from EST211 borehole are however located at the top and at the bottom of the COx formation. This situation could explain the depletion in heavy isotopes by interactions with groundwaters of the surrounding limestone formations. It seems to be clear for the top of the formation, in contact with the Oxfordian limestones, which contains depleted groundwaters, δ¹⁸O ranging from -8 to -9 ‰ and δD from -55 to -60 ‰ (Giannesini et al., submitted).

Groundwaters sampled in the Dogger formation on the Bure site are also depleted in D and ^{18}O (borehole EST210 water $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of respectively -7.1 -48.2 ‰). However, Dogger groundwaters sampled in the EST312 borehole present $\delta^{18}\text{O}$ and δD values similar to those of COx pore waters. In all cases, COx pore waters present less laterally variable isotopic compositions of H and O than Dogger groundwaters in the studied area. Kimmeridgian pore waters present $\delta^{18}\text{O}$ and δD slightly less negative than the underlying Oxfordian groundwaters (Fig. 12) and than the Kimmeridgian groundwater (Fig. 13, Giannesini et al., Submitted).

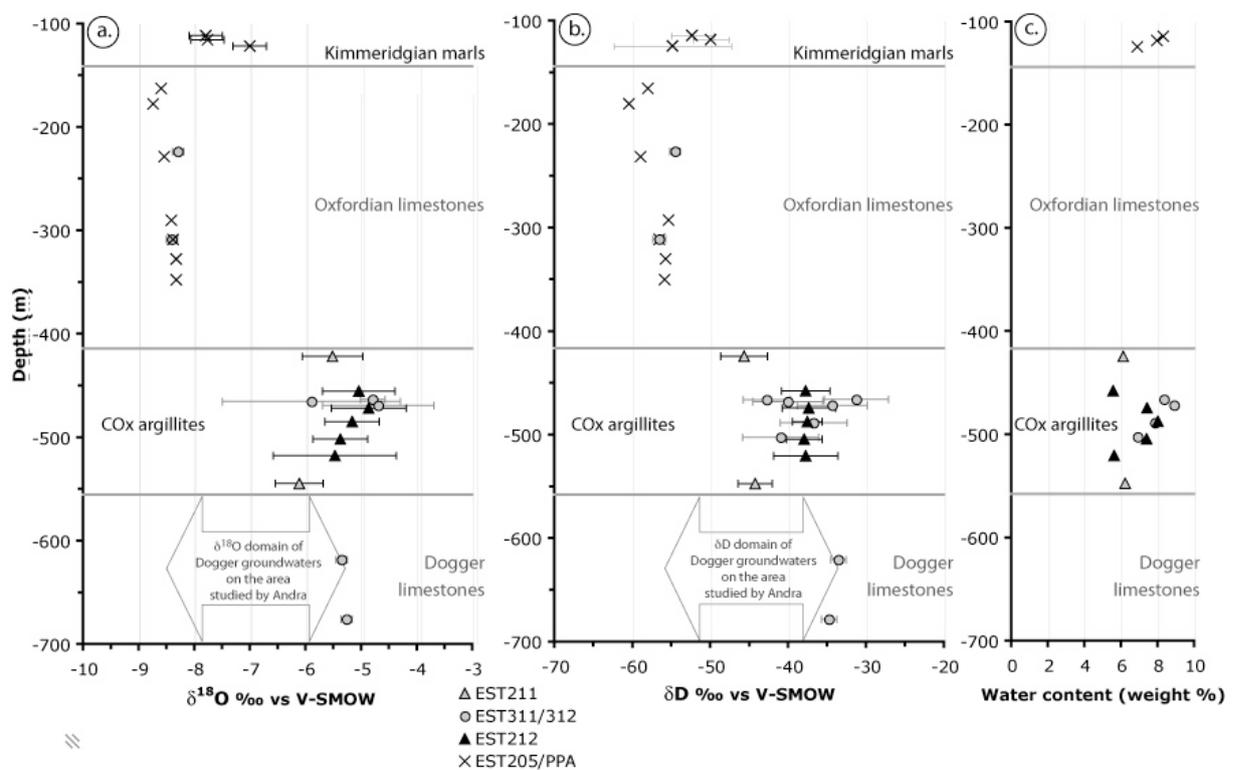


Fig. 12: (a.) $\delta^{18}\text{O}$ and (b.) δD profiles of waters in the sedimentary series, Kimmeridgian and COx waters are pore waters measured by dilution method; Oxfordian and Dogger groundwaters values are plotted for comparison (Giannesini et al., In prep.); c. water content profile of the COx argillites and of the Kimmeridgian marls.

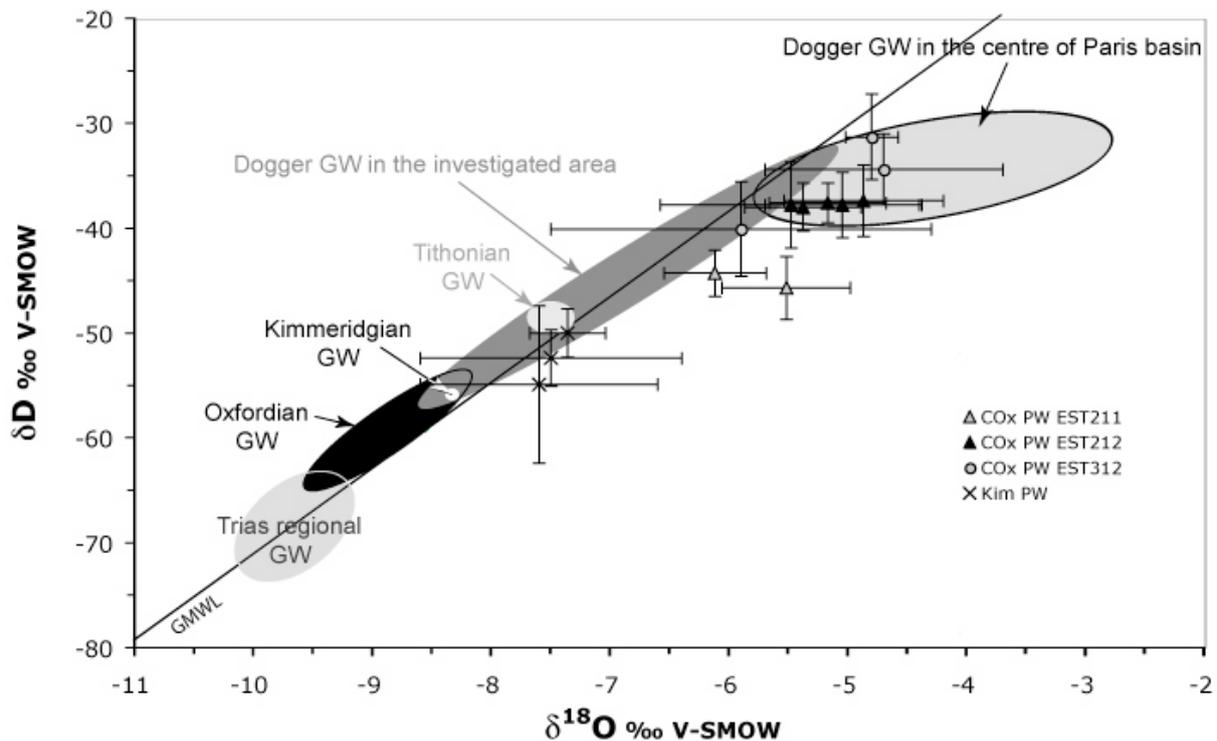


Fig. 13: δD vs $\delta^{18}O$ diagram of COx pore waters (COx PW) from EST211, EST212 and EST312 boreholes and of Kimmeridgian pore waters (Kim PW) compared to different Dogger, Oxfordian, Kimmeridgian and Tithonian groundwaters (GW) from the investigated area according to Giannesini et al. (In prep.), Trias regional groundwaters according to Marty et al. (2003) and Dogger groundwaters in the centre of Paris basin according to Matray et al. (1994); the straight line representing the GMWL (Global Meteoric Water Line).

In the δD vs $\delta^{18}O$ diagram (Fig. 13), COx pore water data are compared to different waters from the investigated area (Giannesini et al., submitted), the Oxfordian and Dogger groundwaters correspond to the surrounded limestone formations, Kimmeridgian and Tithonian waters being the more superficial formations in the URL site environment. In the diagram, the Trias groundwaters were sampled at the regional scale (Marty et al., 2003), and most of the Dogger groundwaters come from the centre of the Paris basin (Matray et al., 1994). COx pore waters, enriched in heavy isotopes, plot mainly in the Dogger groundwaters from the centre of Paris basin (Matray et al., 1994), except pore waters from the EST211 borehole corresponding to the top and the bottom of the formation. Kimmeridgian pore waters present signatures more depleted in heavy isotopes. The COx pore waters lie next to the GMWL (Global Meteoric Water Line) indicating a meteoric origin in agreement with results of Girard et al. (2005). These pore waters could be

essentially meteoric waters or a mixture between meteoric waters and sea water. At time of deposition, sea waters were present in the COx argillites. Either a flushing event had replaced all the sea water in the COx argillite formation, or an invasion event had brought meteoric waters that have mixed with the original connate waters. Despite the meteoric origin, all COx pore waters plot under the GMWL, this fact could be explained by three processes:

1. Isotopic exchange with carbonate of the matrix could have enriched pore water in ^{18}O . The isotopic exchange with carbonates affects the $\delta^{18}\text{O}$ data toward increasing values ($\delta^{18}\text{O}$ of COx matrix carbonates: +26 to +28 ‰). Isotopic equilibration with carbonate are suggested by Sr isotopic compositions near the equilibrium in pore waters and carbonate matrix.

2. Ultrafiltration due to the membrane behavior of the Callovo-Oxfordian argillites. In such case, resulting waters are enriched in both D and ^{18}O defining a straight line with a 3.1 slope which is not the case.

3. Mixture of meteoric water and brine: Brines derived from evaporation of marine waters give isotopic signatures in a domain placed under the GMWL with values enriched in ^{18}O .

All these hypotheses could be approached in addition to chlorinity of COx pore waters. The modeling study and leaching experiments on COx argillites (Buschaert et al., Submitted) gives chloride content in COx pore water ranging from 400 to 3500 mg/l for all the boreholes drilled by Andra. The chlorine contents are higher in the lower part of the COx formation in the boreholes EST312, EST212 and EST207 (URL site). The Dogger groundwaters present similar chlorinity, reaching about 4000 mg/g in the EST312 borehole, (Giannesini et al., In prep.). The COx pore waters chlorine is close or slightly lower than that of Dogger groundwaters. Three hypotheses could then be discussed in order to explain this similarity:

1. The chlorinity of the COx pore waters is derived from that of Dogger groundwaters, as suggested by Cl concentrations profiles. The Dogger seems actually to supply the chlorine concentration gradient of the system. Chlorine distribution profiles could be interpreted by an upward diffusive flow (Buschaert et al., submitted). But the Cl/Br ratios measured by anion leaching by Gaucher et al. (2004) are not in this sense. Cl/Br ratios are actually on the same order than sea water (291) in the upper part of the COx argillites (334 ± 42), to decrease in the lower part toward lower values (236 ± 33). If chlorine is

derived by diffusion processes, no marine Cl/Br ratio have to be found in COx argillites, nor lower ratios in the lower part.

2. The chlorine contents of the COx pore waters are derived from mixture between meteoric waters and sea waters (original connate waters). In this case, the Cl contents measured in the COx pore waters should correspond to dilution of marine waters (about 19 g/l) by a factor of 5 to 20. Assuming a mixture between meteoric waters and sea water, and assuming $\delta^{18}\text{O}$ and δD of sea water of 0 ‰, for a dilution factor of 5, $\delta^{18}\text{O}$ the at the origin of the mixture should range between -7.6 and -5.9 ‰, and δD between -57 and -39 ‰ (Table 7). For a dilution factor of 20 this should be -6.4 to -5 ‰ and -48 to -33 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively. These dilution factors are given for example, assuming that Cl diffusion occurs from the COx argillites towards the Oxfordian limestones groundwaters located above (Lavastre et al., 2005). In this case, most of the data cannot be explained without isotopic exchanges with the matrix carbonates to account the slight ^{18}O enrichment relative to the GMWL. Except if the sea water dilution factor is lower, about of 2, and in this case, the lack of important quantity of Cl could be hardly related to low $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the meteoric water at the origin of the mixture (Table 7) since it should correspond to cold climatic conditions of recharge and then to recent events that appear no realistic.

3. A mixture between meteoric waters and brines is at the origin of COx pore waters. In this case, the dilution factor of brines should be larger than the range of possible dilution factors of a sea water (5-20) in order to be representing of Cl concentrations. $\delta^{18}\text{O}$ and δD of meteoric waters at the origin of the mixture should be more close to those of the actual pore waters than those determined for the dilution of sea water. But an invasion process should be found in order to explain the presence of brines in the argillites. This type of process was observed in the limestones formation surrounding the COx claystone (Buschaert, 2002; Maes, 2002; Buschaert et al., 2004; Hibsich et al., 2005). But in the COx argillites, no trace of intensive circulations was observed such as the presence of secondary carbonate cement induced by such circulation (Buschaert et al., 2004).

These three hypotheses are not exclusive of each other. As suggested by Lavastre et al. (2005), the superimposition of several processes is likely. With Cl contents and Cl isotopic ratios tools, these authors suggest a dilution event in Dogger and COx formations, a double sided diffusion process from the COx argillites to the surrounding limestones and a Cl input from the Triassic formation. An upward diffusive flow occurring after these events.

The stable isotopes of hydrogen and oxygen support the dilution event by meteoric waters. The presence slight quantities of sea water, or brines or both is not known. According to different scenarios, the range of mean annual temperature of meteoric water recharge was calculated according to Dansgaard's equation (1964). This range is included between 8.5 and 12.7 °C (Table 7). This mean annual temperature of recharge is only a rough estimate since they are calculated by reference to present day.

The Sr contents of the COx pore waters range from 9.5 to 32.4 ppm, corresponding to $1.1 \cdot 10^{-4}$ to $3.9 \cdot 10^{-4}$ mol/l. These data appear to be about of the same order of magnitude than values predicted by modeling study: $1.12 \cdot 10^{-3}$ mol/l (Buschaert et al., Submitted). The Sr isotopic ratios of the COx pore waters are included in the COx carbonate matrix domain 0.707003-0.707982 defined according to Maes (2002), except the sample EST12305 that shows a radiogenic value suggesting the influence of the clayey phase.

So the COx pore waters Sr ratios reflect interactions between pore waters and the carbonate matrix, which is mostly the carbonate phase of the COx argillites, except for the radiogenic data (EST12305 sample). Whatever the initial Sr ratio of the meteoric waters that have invaded the COx formation, isotopic exchanges with the carbonate matrix had occur. However, the difference existing with the Sr ratios of the total rocks suggests that no intensive water/rocks interactions occurred since nor the pore water nor the carbonate matrix tend to be influenced by the radiogenic clayey phase, allowing to conclude that the temperatures remained low and the diagenesis was very slight in the COx argillites as ever shown by Maes (2002) and Rousset and Clauer (2003).

V.G Conclusions

Analyzing stable isotopes compositions of pore waters in low permeability claystones requires cautions in order to analyze representative waters. The Callovo-Oxfordian argillites, containing about 5 to 9 % of pore waters, are sensitive to dehydration at air and to isotopic exchanges with the external media. Therefore, period of handling must be as short as possible and the size of sample fragment should be as large as possible. We used about 100 g of argillites with three or four cm size fragments, which allow to avoid

significant sample dehydration and to manipulate large quantities of pore water. In order to speedup extraction or exchange, a crushing step derived from fluid inclusion analysis was developed prior pore water analysis.

The three methods studied here to analyze $\delta^{18}\text{O}$ and δD of low porosity claystones are vacuum dehydration at controlled temperature, isotopic equilibration with CO_2 , and dilution by known water. The vacuum dehydration method generates experimental bias that depletes dehydrated water in heavy isotopes contents, particularly ^{18}O . This could be related to incomplete water extraction or/and to preferential adsorption of heavy isotopes on the clay minerals surfaces. Nevertheless, the two other methods give convergent results. We also applied the dilution method to analyze the Sr ratio of pore waters, using a CaCO_3 supersaturated solution to avoid dissolution of matrix carbonates. The preferred protocol therefore includes (1) dehydration at 120-150°C for pore water content determination, (2) 90% dilution with water for H-, O- and dissolved Sr isotopic analyses, and eventually (3) pore-water CO_2 equilibration to reduce the uncertainty on $\delta^{18}\text{O}$.

Sr concentration derived from the dilution method agree with concentrations determined by modeling, with slightly lower values, even though exchangeable Sr contents are of two order larger. The Sr concentrations measured should be then those of pore waters and no addition of Sr from the exchangeable phase occurred. Moreover, since exchangeable Sr is likely equilibrated with the pore water Sr, no isotopic exchanges occur in course of dilution experiments. The dilution method is then also a representative approach to analyze the Sr isotopic ratio of pore waters in low water content claystones.

H- and O-isotopic compositions of COx pore waters have meteoric water signatures relatively high, and slightly enriched in ^{18}O . They imply that an influx of water of meteoric origin occurred after deposition of sediments replacing the depositional sea-water. This influx had to occur after the emergence of the basin margins. It could have occurred at the early Cretaceous period, or during Oligocene, when the basin margins were uplifted. This period could equally be more recent, when the Plio-Quaternary tectonic events gave the actual hydraulic behavior to the Paris Basin. The presence of a saline component in this COx pore waters (Lavastre et al., 2005) could be related to various origins: sea waters, brines or Cl input from the underlying Dogger formation by diffusion process, these three components could be associated to each other. Isotopic exchanges with the carbonate matrix is the process that likely could explain the deviation of meteoric signatures towards an enrichment in ^{18}O , supported by the Sr isotopic ratios of the pore waters that are near the

isotopic equilibrium with the carbonate matrix. In all cases, the lateral variability of chlorine concentrations observed in all borehole drilled by Andra (Buschaert et al., Submitted) differs with the relative stability of $\delta^{18}\text{O}$ and δD values. This difference is an argument in favour of pore waters mainly constituted by meteoric waters and the acquisition of Cl by diffusion for example from the Dogger underlying formation. An important point is the difference between COx pore waters and Oxfordian limestones groundwaters H and O isotopic signatures, implying the lack of connections between these two formations.

The Sr isotopic ratios of the COx pore waters are near the isotopic equilibration with the carbonate matrix of argillites. These data differ of the Sr isotopic ratios of the total rocks, largely more radiogenic due to clay minerals presence. These differences suggest the lack of water-rock interactions and are coherent with the low maximal temperatures measured in the COx argillites (50 °C; Landais and Elie, 1997).

V.H Acknowledgments

We thank the French National Research Council (CNRS), the GdR FORPRO (Research groupment on geological deep formations) and the French Radioactive Waste Management Agency (ANDRA) for their support. The thesis of Sophie Giannesini is supported by Andra and GdR FORPRO.

V.I References

- Altinier, M. V., Massault, M., Savoye, S., Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Waber, H. N., (2004). Using different technical approaches for isotopic characterisation of pore water in argillaceous rocks. International Workshop on the application of isotope techniques in hydrological and environmental studies, Paris, France.
- ANDRA (2003). Lithostratigraphie simplifiée - D PL ADPE 03-0070/A, ANDRA.
- Araguas-Araguas, L., Rozanski, K., Gonfiantini, R., Louvat D. (1995). "Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses." Journal of hydrology 168: 159-171.
- Armstrong, S. C., Sturchio, N. C., Hendry, M. J. (1998). "Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer, Alberta, Canada." Applied Geochemistry 13(4): 463-475.
- Bardot, F. (1998). Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle: influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Géosciences - Physico-chimie des interfaces. Nancy, France, Institut National Polytechnique de Lorraine: 232pp.
- Bardot, F., Gaboriau, H., Haas, H., Gallé, P., Hugues, G., Villiéras, F. (2002). Caractérisation physique et texturale des argilites du Callovo-Oxfordien, BRGM/RP-52034-FR: 52p.
- Bérend, I. (1991). Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Nancy, France, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Bihannic, I. (1998). Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Physique des matériaux. Orléans, France, Université d'Orléans: 176p.

- Boullier, A. M., France-Lanord, C., Dubessy, J., Adamy, J., Champenois, M., (1991). "Linked fluid and tectonic evolution in the High Himalaya mountains (Nepal)." Contrib. Minarel. Petrol. 107: 358-372.
- Bradbury, M. H., Baeyens, B. (1998). "A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks." Geochemica et Cosmochimica Acta 62(5): 783-795.
- Buschaert, B., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M., Trouiller, A. (2004). "Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements." Applied Geochemistry 19(8): 1201-1215.
- Buschaert, S. (2001). Origine, âge et processus physico-chimiques des circulations de fluides dans les fractures: exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard, Est). Science de l'Univers. Nancy, Université de Nancy I: 259.
- Cuevas, J., Villar, M. V., Fernandez, A. M., Gomez, P., Martin, P. L. (1997). "Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration." Applied Geochemistry 12: 473-481.
- Dansgaard, W. (1964). "Stable isotopes in precipitation." Tellus 16: 436-468.
- De Marsily, G., Gonçalves, J., Violette, S., Castro, M.-C. (2002). "Migration mechanisms of radionuclides from a clay repository toward adjacent aquifers and the surface." C. R. Physique 3: 945-959.
- Degeldre, C., Scholtis, A., Laube, A., Turrero, M. J., Thomas, B. (2002). "Study of the porewater chemistry through an argillaceous formation: a paleohydrochemical approach." Applied Geochemistry.
- Faure, G. (1986). Principles of isotope geology, second edition.

- France-Lanord, C., Sheppard, S. M.F. (1992). Hydrogen isotope composition of pore waters and interlayer water in sediments from the central western pacific, leg 129. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. L. Y. Larson R. L. 129: 295-302.
- France-Lanord, C. (1997). Les eaux interstitielles des argiles du Callovo-Oxfordien: caractéristiques isotopiques. Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-Le-Duc, France.
- France-Lanord, C., Guilmette C. (1999). Site Gard - Bilan isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau dans la couche silteuse de Marcoule - D RP O CRP 99-001, ANDRA: 31.
- Gaboriau, H., Seron, A., Saada, A., Villiéras, F., Griffault, L. (2001). Characterization and distribution of porewater in low permeable clayey formations: contribution of physical methods. 10th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-10).
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Négrel, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A., Bouchet, A., (2004). "ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigative drilling." Physics and chemistry of the earth 29: 55-77.
- Giannesini, S., France-Lanord, C., Lancelot, J., Guilmette, C., Buschaert, S. (2004). Investigation of the pore water of argillites of the Callovo-Oxfordian with the stable isotopes of oxygen and hydrogen. Third meeting of the french stable isotope society, Paris, France.
- Giannesini, S., France-Lanord, C., Lancelot, J., Guilmette, C., (2005). New methodologies for O, H and Sr isotopic measurements in pore water of Callovo-Oxfordian argillites from the Andra underground research laboratory. Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Andra International Meeting, Tours, France.

- Giannesini, S. (2006). Géochimie isotopique couplée des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute-Marne. Marseille, France, University Paul Cezanne, Aix-Marseille III.
- Giannesini, S., Lancelot, J., France-Lanord, C., Clauer, N., Guilmette, C., Palhol, F. (In preparation). "Geochemical approach of the carbonate aquifer waters surrounding the host formation near the Bure site (France)."
- Girard, J.-P., Fléhoc, C., Gaucher, E. (2005). "Stable isotope composition of CO₂ outgassed from cores of argillites: a simple method to constrain $\delta^{18}\text{O}$ of porewater and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved carbon in mudrocks." Applied Geochemistry.
- Girard, J.-P., Fléhoc, C., Gaucher, E., Huiban, Y., Prinzhofer, A., Buschaert, S. (2005). Isotopie C-O-H du CO₂, H₂O vapeur et des alcanes dégazés par les argilites du Callovo-Oxfordien: implication pour l'eau porale. 2ème Journée du partenariat de Recherche et Développement entre le BRGM et l'ANDRA, Orléans, France.
- Hendry, J. M., Kelln, C.J., Wassenaar, L.I., Shaw J. (2004). "Characterizing the hydrogeology of a complex clay-rich aquitard system using detailed vertical profiles of the stable isotopes of water." Journal of Hydrology 293: 47-56.
- Hibsch, C., Siebenaller, L., Vennin, E., Cathelineau, M., Techer, I., Lancelot, J., Fourcade, S., Lavastre, V., Agrinier, P. (2005). "Reconstitution des paléocirculations de fluides et caractérisation des eaux porales actuelles dans le Dogger dans l'environnement du site Andra de Meuse/Haute-Marne par analyses isotopiques couplées (C, O, Sr) et minéralogiques (forage FRF)." Forpro 2005/10 Rf: 97p.
- Horrita, J., Wesolowski, D. J. (1994). "Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature." Geochimica et Cosmochimica Acta 58(16): 3425-3437.
- Johnson, T. M., De Paolo, D. J., (1997). "Rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems 2. Flow investigation using Sr isotope ratios." Water Resources Research 33(1): 197-209.

- Koehler, G., Wassenaar, L. I., Jim Hendry, M. (2000). "An automated technique for measuring δD and $\delta^{18}O$ values of porewater by direct CO_2 and H_2 equilibration." Analytical Chemistry.
- Landais, P., Elie, M., (1997). Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-Le-Duc, France.
- Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., Evrard, M. (2005). "Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence." Geochemica et Cosmochimica Acta 69(21): 4949-4961.
- Lebon, P., Mouroux, B. (1999). "Knowledge of the three French underground laboratory sites." Engineering Geology 52: 251-256.
- Maes, P. (2002). Circulations de fluides et interactions eau-roche passées et actuelles dans la pile sédimentaire du site de Meuse/Haute-Marne: apport des isotopes du Sr et conséquences. Physique et Chimie de le Terre. Montpellier, France, Université Montpellier II: 286.
- Marty, B., Dewonck, S., France-Lanord, C. (2003). "Geochemical evidence for efficient aquifer isolation over geological timeframes." Nature 425: 55-58.
- Matray, J. M., Lambert, M., Fontes, J.C. (1994). "Stable isotope conservation and origin of saline waters from the middle Jurassic aquifer of the Paris Basinn France." Applied Geochemistry 9: 297-309.
- Moreau-Le Golvan, Y., Michelot, J. L., Boisson, J. Y. (1997). "Stable isotope content of porewater in a claystone formation (Tournemire, France) : assessment of the extraction technique and preliminary results." Applied Geochemistry 12: 739-745.
- Motellier, S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J. (2003). "Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the

interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation." Applied Geochemistry 18: 1517-1530.

Ortega-Guerrero, A., Cherry, J. A., Aravena, R. (1997). "Origin of pore water and salinity in the lacustrine aquitard overlying the regional aquifer of Mexico City." Journal of Hydrology 197: 47-69.

Patriarche, D., Ledoux, E., Simon-Coinçon, R., Michelot, J.-L., Cabrera, J. (2004). "Characterization and modelling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argillites (Aveyron, France)." Applied Clay Science 26: 109-122.

Pin, C., Joannon, S., Bosq, C., Le Fèvre, B., Gauthier, P.-J. (2003). "Precise determination of Rb, Sr, Ba, and Pb in geological materials by isotope dilution and ICP-quadrupole mass spectrometry following selective separation of the analytes." Journal Anal. At. Spectrom. 18: 135-141.

Rebour, V., Billiotte, J., Deveughele, M., Jambon, A., Le Guen, C. (1997). "Molecular diffusion in water-saturated rocks: A new experimental method." Contaminant Hydrology 28: 71-93.

Rousset, D. (2002). Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. Géochimie. Strasbourg, France, Université de Strasbourg: 270p.

Rousset, D., Clauer, N. (2003). "Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K-Ar and Rb-Sr) study." Contrib. Mineral. Petrol. 145: 182-198.

Rübel, A., Rogge, T., Lippmann J., Sonntag, C. (1998). Two methods to extract porewater of clay stones for stable isotope analysis and the determination of water content: vacuum distillation and direct equilibration. Atelier thématique 98/1, GdR ForPro, Grenoble, France.

- Rübel, A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F. J., Gautschi, A. (2002). "Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland." Geochemica et Cosmochimica Acta 66(8): 1311-1321.
- Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J.C., Tevissen, E. (2003). "Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)-implications on ionic species diffusion and rock sorption capability." Applied Clay Science 23: 157-166.
- Sauzéat, E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M. (2000). "Distribution et caractéristiques de l'eau interstitielle dans les argilites: essais méthodologiques sur l'exemple de Tournemire et Mont-Terri." GdR Forpro : rapport d'action 99.I.
- Savin, S. M., Epstein, S. (1970). "The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals." Geochemica et Cosmochimica Acta 34: 25-42.
- Savoie, S., Wittebroodt, C., Michelot, J.-L. (2005). Determination of natural tracer contents (^2H , ^{18}O , Cl) in porewaters from Tournemire Toarcian argillite by radial diffusion. Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Andra International Meeting, Tours, France.
- Sayed-Hassan, M. (2005). Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. Nancy, France, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Sayed-Hassan, M., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., Barrés, O., Bauer, A., Lambert, J., Mullet, M., Gaboriaud, F. (Submitted). "The influence of the thermal treatment on the surface properties of kaolinites." Langmuir.
- Steinmann, M., Déjardin, P. (2004). "The temporal evolution of fluid flow through the Tahiti barrier reef traced by Sr isotopes and pore water chemistry." Chemical Geology 203: 51-73.

Waber, H. N., Gimmi, T., Mazurek, M., Vinsot, A., Gauschi, A. (2005). Chloride and stable water isotopes in pore water of the Callovo-Oxfordian Shales and surrounding formations at the Bure site, France. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, Andra International Meeting, Tours, France.

V.J List of tables

Mass of core section (g)	Exchange time (days)	Core position	δD (‰ V-SMOW)	H ₂ O (weight %)
	0		-55	3.7
675	4	Rim	57.2	3.7
	4	Centre	19	3.6
679	11	Rim	303	3.7
	11	Centre	144.7	3.6
728	49	Centre	666	3.9
	49	Centre	657.8	3.9
final water	49		808.1	

Table 1: Exchange with D enriched water ($\delta D=+1246$ ‰) on three sections of the TOU/F2/REF4 sample according to time (0 to 49 days) and to core position (rim/centre).

Sample	Weight (g)	Type*	Temperature step (°C)	Time (h)	H ₂ O (10 ³ g)	H ₂ O % weight	δD ‰ V-SMOW
TSA	10.11		20-200	200	802	7.93	-47.2
	9.65		20-200	180	534	7.21	-47.7
TSB	2.913		20-120	42	237	8.13	-47.1
	7.012		20-120	183	575	8.2	-48.9
TSC	10.5		20-200	168	950	7.89	-48.6
	9.65		20-200	216	850	-	-47.6
	7.79	EX	20-200	110	637	7.56	-48.3
	5.32	P	20-150	72	370	6.5	-34.6
TSD	6.25		20-120	46.4	481	7.69	-44.4
			120-200	114.8	8.5	0.14	-38.8
			200-250	63.5	3.66	0.06	3.1
			250-300	55	15.19	0.24	-59.1
			300-350	98.5	27.2	0.44	-54.4
	8.313		20-120	40	640	7.7	-44.4
	0.0686		200-1200	0.5	2.26	3.06	-58.3
	0.0877		200-1200	0.5	2.88	3.04	-54.2
TSE	5.1235	P	20-200	96	283	5.53	-24.5
	9.088		20-200	216	697	7.67	-42.4

Table 2: Evolution of the extract water content (in weight % compared to the initial argillite) and of the δD versus different dehydration temperature steps. *aliquote type: P: sample reduced in powder for evaporation test, EX: external part of the core for contamination test.

Borehole	Sample	Depth relative to PPA (m)	Method	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ vs}$ V-SMOW	$\delta\text{D} \text{‰ vs}$ V-SMOW
EST312	EST10027	-465.7	dilution	-4.80 ± 0.22	-31.3 ± 4.1
EST312	EST10028	-465.8	dilution	-	-42.8 ± 3.0
EST312	EST10040	-467.8	dilution	-5.90 ± 1.60	-40.1 ± 4.5
EST312	EST10073	-471.4	dilution	-4.70 ± 1.00	-34.4 ± 3.4
EST312	EST10177	-488.4	dilution	-	-36.8 ± 4.3
EST312	EST10268	-502.1	dilution	-	-41.0 ± 4.9
EST312	EST10027	-465.7	isotopic CO ₂ equilibration	-4.57 ± 0.64	-
EST312	EST10028	-465.8	isotopic CO ₂ equilibration	-5.48 ± 0.48	-
EST312	EST10040	-467.8	isotopic CO ₂ equilibration	-5.44 ± 0.14	-
EST312	EST10073	-471.4	isotopic CO ₂ equilibration	-5.10 ± 0.23	-
EST312	EST10177	-488.4	isotopic CO ₂ equilibration	-4.71 ± 0.24	-
EST312	EST10268	-502.1	isotopic CO ₂ equilibration	-5.35 ± 0.24	-
EST312	EST10027	-465.7	dehydration	-7.29 ± 0.10	-45.4 ± 1.2
EST312	EST10073	-471.4	dehydration	-6.96 ± 0.10	-45.6 ± 0.4
EST312	EST10177	-488.4	dehydration	-6.16 ± 0.10	-41.2 ± 0.4
EST312	EST10268	-502.1	dehydration	-7.12 ± 0.10	-41.9 ± 1.1
EST211	EST13987	-424	dilution	-5.52 ± 0.54	-45.7 ± 3.0
EST212	EST12115	-457.5	dilution	-5.05 ± 0.65	-37.8 ± 3.1
EST212	EST12204	-474	dilution	-4.87 ± 0.67	-37.4 ± 3.4
EST212	EST12305	-487	dilution	-5.17 ± 0.49	-37.6 ± 1.9
EST212	EST12404	-504	dilution	-5.38 ± 0.49	-38.0 ± 2.3
EST212	EST12477	-520	dilution	-5.48 ± 1.11	-37.8 ± 4.1
EST211	EST15858	-547	dilution	-6.12 ± 0.43	-44.3 ± 2.2
EST211	EST13987	-424	isotopic CO ₂ equilibration	-5.59 ± 0.07	-
EST212	EST12115	-457.5	isotopic CO ₂ equilibration	-4.81 ± 0.23	-
EST212	EST12204	-474	isotopic CO ₂ equilibration	-5.50 ± 0.07	-
EST212	EST12305	-487	isotopic CO ₂ equilibration	-5.63 ± 0.07	-
EST212	EST12404	-504	isotopic CO ₂ equilibration	-5.97 ± 0.08	-
EST212	EST12477	-520	isotopic CO ₂ equilibration	-5.32 ± 0.20	-
EST211	EST15858	-547	isotopic CO ₂ equilibration	-6.21 ± 0.07	-
EST211	EST13987	-424	dehydration	-6.70 ± 0.10	-47.6 ± 1.2
EST212	EST12477	-520	dehydration	-6.71 ± 0.10	-46.0 ± 0.5
EST211	EST15858	-547	dehydration	-7.18 ± 0.10	-47.6 ± 0.7
EST205	EST08871	-114	dilution	-7.50 ± 1.10	-52.4 ± 2.7
EST205	EST08886	-118	dilution	-7.36 ± 0.32	-50.0 ± 2.3
EST205	EST08929	-124	dilution	-7.60 ± 1.00	-54.9 ± 7.5
EST205	EST08871	-114	isotopic CO ₂ equilibration	-7.79 ± 0.12	-
EST205	EST08886	-118	isotopic CO ₂ equilibration	-7.77 ± 0.04	-
EST205	EST08929	-124	isotopic CO ₂ equilibration	-7.02 ± 0.15	-
EST205	EST08871	-114	dehydration	-8.79 ± 0.06	-
EST205	EST08886	-118	dehydration	-9.09 ± 0.05	-
EST205	EST08929	-124	dehydration	-13.7 ± 0.20	-

Table 3: $\delta^{18}\text{O}$ and δD measured with the different methods: dilution, isotopic CO₂

equilibration and dehydration. The δD EST211 samples are measured by standard bracketing on the mass spectrometer. EST205 samples are from the Kimmeridgian marls formation.

Method	Data	$\delta^{18}O$ weight average $\pm 2\sigma$ in ‰ vs V-SMOW	δD weight average $\pm 2\sigma$ in ‰ vs V-SMOW
Dilution	all data	-5.14 ± 0.34	-39.5 ± 2.3
	data EST312	-4.81 ± 0.21	-38.3 ± 4.9
	data EST211/212	-5.46 ± 0.42	-39.9 ± 3.3
Isotopic exchange with CO_2	all data	-5.70 ± 0.21	-
	data EST312	-5.24 ± 0.32	-
	data EST211/212	-5.75 ± 0.30	-
Dehydration	all data	-6.87 ± 0.36	-44.5 ± 2.4
	data EST312	-6.88 ± 0.80	-43.4 ± 4.0
	data EST211/212	-6.86 ± 0.68	-46.6 ± 2.3

Table 4: Weight averages of results on all the data performed on EST312 and on EST211/212 samples.

Sample	Formation Borehole	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{mix}$	$[Sr]_{mix}$ ppb	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (carbonate fraction)	calculating $[Sr]_{pw}$ ppm	calculating $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{pw}$
EST15858	COx EST211	0.707380 ± 0.000003	1420	0.707606 ± 0.000004	10.855	0.707379
EST13987	COx EST211	0.707328 ± 0.000006	1420	0.707388 ± 0.000004	10.328	0.707327
EST10073	COx EST312	0.707268 ± 0.000005	-	0.707203 ± 0.000003	-	-
EST12204	COx EST212	0.707361 ± 0.000004	2010	0.707312 ± 0.000006	12.492	0.707360
EST12404	COx EST212	0.707386 ± 0.000018	1540	0.707407 ± 0.000036	9.550	0.707385
EST12477	COx EST212	0.707436 ± 0.000016	3040	0.707283 ± 0.000006	25.206	0.707436
EST12305	COx EST212	0.710242 ± 0.000008	5550	0.707351 ± 0.000006	32.442	0.710243
EST12115	COx EST212	0.707361 ± 0.000003	2840	0.707210 ± 0.000009	22.271	0.707360
EST08886	Kimmeridgian	0.707173 ± 0.000008	-	0.707177 ± 0.000009	-	-
EST08929	Kimmeridgian	0.707171 ± 0.000011	-	0.707197 ± 0.000009	-	-

Table 5: $^{87}Sr/^{86}Sr$ of the mixture pore water + $CaCO_3$ solution compared to $^{87}Sr/^{86}Sr$ of the carbonate fraction obtained by leaching.

Sample	Borehole	Depth (m)	Water content (weight %)
EST10027	EST312	-465.7	8.33
EST10028	EST312	-465.8	
EST10040	EST312	-467.8	
EST10073	EST312	-471.4	8.88
EST10177	EST312	-488.4	7.84
EST10268	EST312	-502.1	6.89
EST13987	EST211	-424.0	6.09
EST12115	EST212	-457.5	5.54
EST12204	EST212	-474.0	7.40
EST12305	EST212	-487.0	7.99
EST12404	EST212	-504.0	7.37
EST12477	EST212	-520.0	5.59
EST15858	EST211	-547.0	6.20
EST08871	EST205	-114	8.29
EST08886	EST205	-118	7.94
EST08929	EST205	-124	6.86

Table 6: Measured water contents of the different sample from EST312 and EST211/212.

dilution factor of sea water	$\delta^{18}\text{O}$ mix	δD mix	$\delta^{18}\text{O}$ mw	δD mw	T (Dansgaard, 1964) ($\delta^{18}\text{O}=0.70\text{T}-13.6$)
	-4.70	-31.3	-4.70	-31.3	12.7
	-6.12	-45.7	-6.12	-45.7	10.7
2	-4.70	-31.3	-9.40	-62.6	6.0
2	-6.12	-45.7	-12.24	-91.4	1.9
5	-4.70	-31.3	-5.88	-39.1	11.0
5	-6.12	-45.7	-7.65	-57.1	8.5
20	-4.70	-31.3	-4.95	-32.9	12.4
20	-6.12	-45.7	-6.44	-48.1	10.2

Table 7: Ranges of $\delta^{18}\text{Omw}$ and δDmw of the calculated meteoric waters assuming a mixture between sea water and meteoric waters for the dilution factors of 5 and 20. The $\delta^{18}\text{Omix}$ and δDmix of the mixture correspond to the limit of the pore water measured ranges. The mean annual temperature of the water recharge defined according to Dansgaard (1964) are given for relative information according to the $\delta^{18}\text{Omw}$. Where no dilution factor was marked, it should rather correspond to mixture with brines or to meteoric waters only, and the dilution factor of 2 is noted for test, this hypothesis appearing no realistic.

VI Influence de la phase argileuse sur les mesures isotopiques de O et H

VI.A Introduction

Lors des analyses de $\delta^{18}\text{O}$ et de δD des eaux porales extraites par déshydratation sous vide, un décalage des résultats vers des valeurs appauvries en isotopes lourds apparaît de manière systématique (France-Lanord et Guilmette, 2000; section V de ce manuscrit). L'état de l'eau, sa distribution au sein de la matrice argileuse et les énergies d'interaction entre l'eau et les surfaces des minéraux argileux peuvent être à l'origine d'un tel appauvrissement. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de mettre en œuvre des protocoles analytiques qui permettront de comprendre les processus mis en jeu ainsi que leurs conséquences.

La déshydratation sous vide est une technique qui consiste à placer l'échantillon d'argilite dans un tube relié à une ligne sous vide et à un piège froid (placé à $T_{\text{N}_2\text{liq}}$); l'ensemble de la ligne ainsi que le tube sont tout d'abord placés sous vide (pompe turbomoléculaire) l'eau porale étant préalablement piégée dans l'échantillon à $T_{\text{N}_2\text{liq}}$, le tube est ensuite chauffé pendant une semaine à 150°C , l'eau libérée est piégée en continu dans le piège froid, cf. Figure V- 15 page 110.

VI.B Protocole opératoire

Afin de comprendre et de quantifier les mécanismes qui interviennent entre la matrice argileuse et les différents types d'eau, nous avons travaillé sur des phases argileuses purifiées que l'on a pu comparer aux argilites du Callovo-Oxfordien (COx). Ont été choisis : une smectite et un mica, des phyllosilicates de type 2 : 1, possédant des cations interfoliaires, hydratés pour le premier, d'où ses propriétés gonflantes, et anhydres pour le second. Des comparaisons sont réalisées avec des échantillons argileux du COx. La smectite choisie est la montmorillonite MX80. Le mica étudié est une illite en provenance du Puy. Ces minéraux argileux sont tout d'abord purifiés, un échange avec une solution saline est effectué pour rendre ces minéraux homoioniques, le cation interfoliaire jouant un rôle prépondérant dans la réactivité de ces minéraux. Le Ca^{2+} a été choisi du fait de la forte présence de carbonate de calcium dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

Le comportement de la texture de ces matériaux vis à vis de l'eau a été étudié dans la section III.C.

VI.B.1 Purification des échantillons argileux et permutation des cations superficiels du Na au Ca

Afin d'isoler la fraction argileuse et de la rendre homoionique (échangée Ca dans ce cas), l'illite et la montmorillonite sont décarbonatées, lavées, purifiées puis échangées selon le protocole suivant :

1. 40g d'argile sont placées dans une solution de CH_3COONa 1M, mettre sous agitation,
2. le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pHmètre,
3. il est ajusté à pH 5 par ajout de CH_3COOH

4. le mélange est placé dans un ballon tricol, mettre sous agitation à l'aide d'un agitateur à pales (col du centre, à boucher pour éviter évaporation), placer un thermomètre et une colonne à distiller dans les deux autres cols)
5. la décarbonatation de l'argile se fait par chauffage a 80 °C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégazage (quelques heures).
6. laisser refroidir, toujours sous agitation,
7. le mélange est versé dans des pots de centrifugation puis on laisse centrifuger pendant 30 min à 13000 rpm (rotations par minutes) (en réalité, la centrifugation se fait à 13000 rpm pendant 15 min, les 15 min précédentes permettant d'atteindre les 13000 rpm),
8. le culot est placé dans une solution de CaCl_2 1M afin d'obtenir une argile échangée Ca (NaCl si on veut une montmorillonite échangée Na),
9. mettre sous agitation 5 à 6 heures,
10. la centrifugation est à nouveau réalisée dans les conditions précédemment décrites,
11. le culot est à nouveau placé dans une solution de CaCl_2 1M,
12. agitation 5 à 6 heures,
13. centrifugation à nouveau dans les mêmes conditions,
14. le culot est placé une troisième fois dans une solution de CaCl_2 1M,
15. laisser agiter pendant 5 à 6 heures
16. centrifuger encore une fois,
17. placer enfin le culot dans de l'eau ultra pure (Milli Q),
18. placer sous agitation 5 à 6 heures,
19. réaliser en tout 5 lavages à l'eau ultra pure, entrecoupés de centrifugation selon les paramètres donnés plus haut,
20. la qualité du rinçage est vérifiée en ajoutant quelques gouttes de nitrate d'argent (0.1N) au surnageant, l'apparition d'un précipité de chlorure d'argent indique que le rinçage n'est pas parfait et doit être renouvelé.
21. à l'issue de ce protocole les échantillons sont centrifugés, congelés puis lyophilisés.

VI.B.2 Équilibrations eau CO₂ en présence de matrices argileuses

Le but de l'expérience est de mettre en évidence l'influence des effets de surface des minéraux argileux, s'ils existent, sur la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau porale. Pour cela, des phases argileuses « pures » et un échantillon d'argilites du COx sont placés sous vide (pompe turbomoléculaire), que l'on chauffe à 120°C (Sauzéat et al., 2000) pendant 10 à 15 h afin d'éliminer l'eau adsorbée sur les argiles. Toujours sous vide, une quantité connue d'eau est mise en présence de ces matrices argileuses sur lesquelles elle vient majoritairement s'adsorber. Le suivi du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau est réalisé grâce à l'ajout de CO₂ de $\delta^{18}\text{O}$ connu, qui s'équilibre avec l'eau selon un facteur de fractionnement fonction de la température ; l'équilibration est donc réalisée en bain thermostaté à $25 \pm 0,2$ °C. Le prélèvement d'aliquotes de CO₂ permet de mesurer le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau dès 48 h d'équilibration. Le schéma représenté Figure V- 16 synthétise le fonctionnement de la méthode.

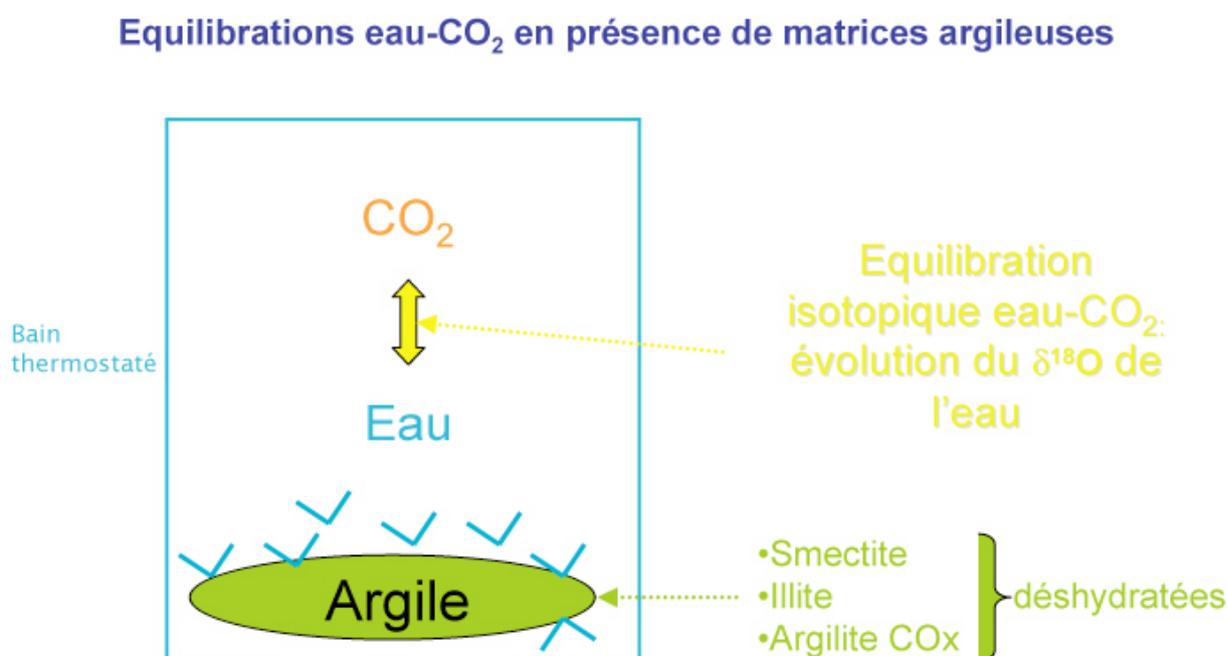


Figure V- 16 : Schéma descriptif des équilibrations eau-CO₂ en présence des matrices argileuses qui peuvent être la smectite MX80 ou l'illite du Puy échangées Ca ou bien être les

argilites du CO_x. Le CO₂ ajouté permet de mesurer le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau à proximité de la matrice argileuse.

Pour la smectite, les expériences sont réalisées à 20,86 et 13,15 % d'eau (pourcentage massique), soit respectivement 14,64 et 8,41 mmol/g. L'isotherme d'adsorption d'eau sur la smectite MX80 (Figure V- 10 page 99) montre qu'à 20,86 et 13,15 % d'eau, c'est le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores qui intervient, à 20,86 % d'eau il s'agit de la fin de ce phénomène.

Pour l'illite, les expériences sont réalisées à 1,71 et 0,38% d'eau (pourcentage massique), soit respectivement à 0,96 et 0,21 mmol/g. L'isotherme d'adsorption d'eau sur l'illite du Puy (Figure V- 11 page 100) montre qu'à ces deux teneurs en eau, c'est l'adsorption d'eau sur les surfaces externes des minéraux argileux qui intervient.

Dans le cas des argilites du CO_x, les teneurs en eau choisies l'ont été à des fins de comparaison avec la smectite, i.e. 13,94 et 20,53 %. Il s'est cependant avéré que dans les deux cas ces teneurs en eau sont au delà des phénomènes d'adsorption (Figure V- 9 page 98) puisque les argilites ont une capacité d'adsorption inférieures à la MX80. Les argilites se trouvent donc dans un état sursaturé en eau par rapport à leur hydratation *in situ* (5 à 9 %).

VI.C Résultats et discussion

Dans un premier temps, l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau mesuré en fonction du temps et de la température d'équilibration a été réalisée (Figure V- 17, dont les données sont consignées dans le Tableau V- 2). La Figure V- 17 ne montre pas de variations significatives des $\delta^{18}\text{O}$ en fonction ni du temps, ni de la température d'équilibration. Seule la teneur en eau au contact des matrices argileuses semble influencer sur les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées. Une différence significative est notée entre le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau initiale et les $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau mesurés après équilibration en présence des matrices argileuses. Pour chaque matrice

argileuse, l'écart au $\delta^{18}\text{O}$ initial est supérieur pour les teneurs en eau les plus faibles. De la même façon, si on ne tient pas compte du type de matrice argileuse, mais du type de phénomène qui intervient à l'hydratation, l'écart croît avec le passage de matrices totalement sursaturées en eau à une matrice à la fin du phénomène de condensation et enfin à une matrice en cours de condensation capillaire qui induit les écarts les plus importants.

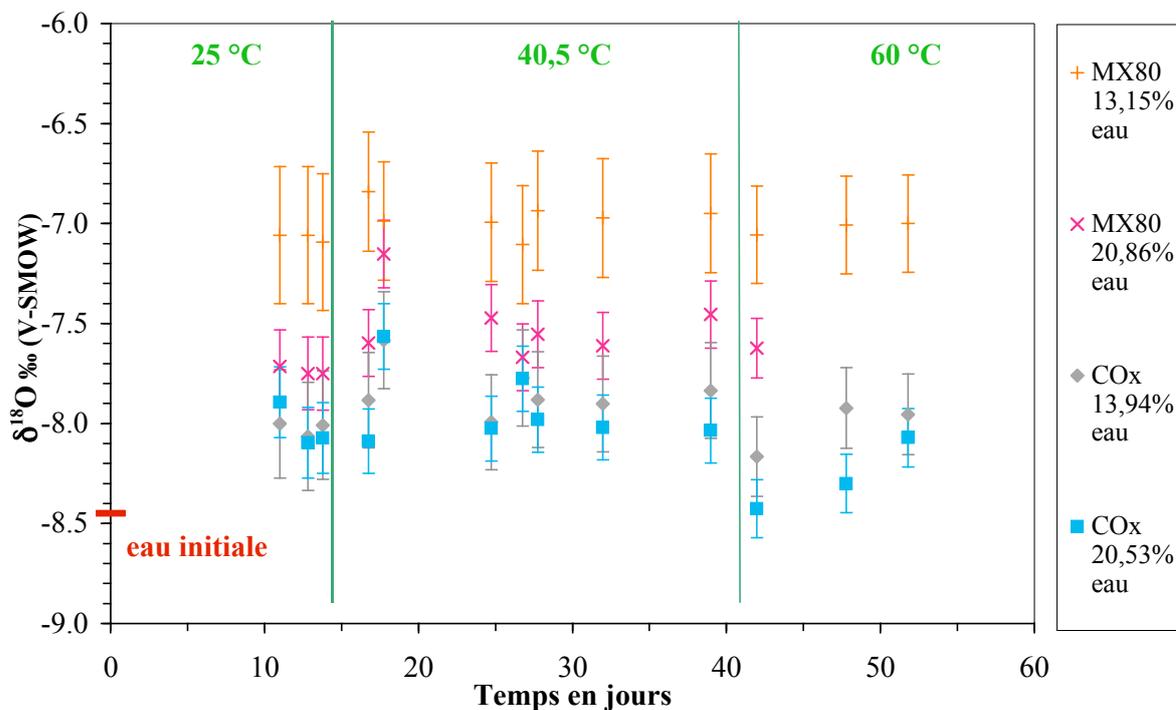


Figure V- 17 : Évolution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau mesuré par équilibration avec du CO_2 en présence de matrices argileuses (MX80 et argilites du COx) en fonction du temps et de la température d'équilibration; pour chaque matrice argileuse, les analyses en fonction de deux teneurs en eau ont été comparées; le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau initiale est placé en rouge sur l'axe des ordonnées.

Échantillon	eau ajoutée en g	teneur en eau en %	Température d'équilibration en °C	Temps d'équilibration en jours	$\delta^{18}\text{O}$ calculé de l'eau en ‰ VSMOW	±
MX80	0.766	13.15	25	11.00	-7.06	0.34
MX80	0.766	13.15	25	12.81	-7.06	0.34
MX80	0.766	13.15	25	13.77	-7.09	0.34
MX80	0.766	13.15	40.5	13.96		
MX80	0.766	13.15	40.5	16.75	-6.84	0.30
MX80	0.766	13.15	40.5	17.75	-6.99	0.30
MX80	0.766	13.15	40.5	24.73	-6.99	0.30
MX80	0.766	13.15	40.5	26.75	-7.11	0.29
MX80	0.766	13.15	40.5	27.75	-6.94	0.30
MX80	0.766	13.15	40.5	31.96	-6.97	0.30
MX80	0.766	13.15	40.5	38.97	-6.95	0.30
MX80	0.766	13.15	60	40.97		
MX80	0.766	13.15	60	41.96	-7.06	0.24
MX80	0.766	13.15	60	47.79	-7.01	0.24
MX80	0.766	13.15	60	51.79	-7.00	0.24
MX80	1.297	13.15	25	11.00	-7.71	0.18
MX80	1.297	13.15	25	12.81	-7.75	0.18
MX80	1.297	13.15	25	13.77	-7.75	0.18
MX80	1.297	13.15	40.5	13.96		
MX80	1.297	13.15	40.5	16.75	-7.60	0.17
MX80	1.297	13.15	40.5	17.75	-7.15	0.17
MX80	1.297	13.15	40.5	24.73	-7.47	0.17
MX80	1.297	13.15	40.5	26.75	-7.67	0.17
MX80	1.297	13.15	40.5	27.75	-7.55	0.17
MX80	1.297	13.15	40.5	31.96	-7.61	0.17
MX80	1.297	13.15	40.5	38.97	-7.46	0.17
MX80	1.297	13.15	60	40.97		
MX80	1.297	13.15	60	41.96	-7.62	0.15
COx	0.907	13.94	25	11.00	-8.00	0.27
COx	0.907	13.94	25	12.81	-8.06	0.27
COx	0.907	13.94	25	13.77	-8.01	0.27
COx	0.907	13.94	40.5	13.77		
COx	0.907	13.94	40.5	16.75	-7.88	0.24
COx	0.907	13.94	40.5	17.75	-7.58	0.24
COx	0.907	13.94	40.5	24.73	-7.99	0.24
COx	0.907	13.94	40.5	26.75	-7.77	0.24
COx	0.907	13.94	40.5	27.75	-7.88	0.24
COx	0.907	13.94	40.5	31.96	-7.90	0.24
COx	0.907	13.94	40.5	38.97	-7.83	0.24
COx	0.907	13.94	60	40.97		
COx	0.907	13.94	60	41.96	-8.17	0.20
COx	0.907	13.94	60	47.79	-7.92	0.20
COx	0.907	13.94	60	51.79	-7.95	0.20
COx	1.391	21.53	25	11.00	-7.89	0.18
COx	1.391	21.53	25	12.81	-8.10	0.18
COx	1.391	21.53	25	13.77	-8.07	0.18
COx	1.391	21.53	40.5	13.77		
COx	1.391	21.53	40.5	16.75	-8.09	0.16
COx	1.391	21.53	40.5	17.75	-7.57	0.16
COx	1.391	21.53	40.5	24.73	-8.02	0.16
COx	1.391	21.53	40.5	26.75	-7.78	0.16
COx	1.391	21.53	40.5	27.75	-7.98	0.16
COx	1.391	21.53	40.5	31.96	-8.02	0.16
COx	1.391	21.53	40.5	38.97	-8.03	0.16
COx	1.391	21.53	60	40.97		
COx	1.391	21.53	60	41.96	-8.43	0.15
COx	1.391	21.53	60	47.79	-8.30	0.15
COx	1.391	21.53	60	51.79	-8.07	0.15

Tableau V- 2 : Données concernant l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau mesuré par équilibration
Page 164 sur 291

avec du CO₂ en présence de matrices argileuses (smectite MX80 et argilites du COx); sont donnés : le type de matrice argileuse, la masse d'eau ajoutée, la teneur en eau du système, la température d'équilibration, le temps d'équilibration, puis le δ¹⁸O calculé ainsi que l'erreur associée calculée par propagation d'erreurs.

Les données calculées de δ¹⁸O de l'eau obtenue après équilibration en présence des matrices argileuses sont présentées dans le Tableau V- 3. Le test sans matrice argileuse E7 est utilisé comme référence. Le δ¹⁸O obtenu dans ce cas -8.42±0.42 ‰ est identique à celui de l'eau initiale introduite dans le tube -8.45±0.10 ‰. Les résultats montrent que l'eau analysée est plus enrichie en ¹⁸O en présence des trois matrices argileuses que dans le test E7, quelles que soient les teneurs en eau. Cependant, l'enrichissement semble dépendre de la teneur en eau pour une matrice donnée, plus la teneur en eau est faible, plus l'enrichissement est important. Ces considérations sont illustrées sur la Figure V- 18.

La référence sans matrice argileuse montre que la technique d'analyse est représentative puisqu'il n'apparaît pas de différence entre le δ¹⁸O de l'eau avant introduction dans le tube et après la procédure analytique. La mise en présence de matrices argileuses déshydratées semble modifier la composition isotopique de l'oxygène au contact de ces argiles. Puisque dans les conditions analytiques, l'eau est adsorbée sur les surfaces argileuses, nous supposons que ces surfaces argileuses induisent des fractionnements isotopiques de l'oxygène (liés aux processus de sorption). Une hypothèse serait qu'il subsiste de l'eau adsorbée sur les surfaces des minéraux argileux, même après déshydratation sous vide (à 120 °C) et que cette eau résiduelle induit l'enrichissement en ¹⁸O observé. L'expérience E12 permet de tester cette hypothèse, elle est réalisée sur une illite préalablement équilibrée en atmosphère d'eau de mer, donc significativement plus enrichie en ¹⁸O que l'eau atmosphérique de Nancy. Après déshydratation sous vide puis ajout de l'eau connue (à -8.45 ± 0.10 ‰), l'eau se trouve largement plus enrichie (+44,0 ± 7,3 ‰) que dans le cas des autres échantillons d'illite à teneurs en eau comparables. Ces résultats supportent l'hypothèse qu'il subsiste une eau adsorbée sur les surfaces des minéraux argileux, même après déshydratation sous vide, et que cette eau est échangeable.

Étant donné que les effets isotopiques affectent autant l'illite du Puy que les argiles gonflantes, il semble que ce soit l'eau adsorbée sur les surfaces externes des minéraux

argileux qui intervient. De plus, la différence de $\delta^{18}\text{O}$ observée entre la référence E7 et l'eau en présence de matrices argileuses est plus faible dans les cas des argilites du COx et de la smectite que dans celui de l'illite, et ce, en dépit du fait que les teneurs en eau sont largement plus faibles au contact de l'illite. Cette constatation permet de conclure que ce n'est pas l'eau d'hydratation des cations interfoliaires qui induit principalement l'enrichissement en ^{18}O . La présence d'eau résiduelle adsorbée sur les surfaces argileuses, même après déshydratation à 120 °C sous vide, est probablement à l'origine de cet enrichissement. C'est pourquoi l'expérience E12 a été réalisée. L'illite a, dans ce cas, été placée en atmosphère d'eau de mer avant la déshydratation et l'ensemble de la procédure analytique. L'eau adsorbée sur les surfaces des minéraux argileux n'est donc pas totalement désorbée lors de la déshydratation sous vide, et l'eau résiduelle est fortement enrichie en ^{18}O . Cette dernière induit des échanges isotopiques avec l'eau ajoutée. Le pompage extrait donc préférentiellement ^{16}O , alors que ^{18}O reste préférentiellement adsorbé sur les surfaces argileuses. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus grâce aux tests de centrifugation (IV.A.3, page 107).

Il apparaît intéressant de noter que non seulement l'eau d'hydratation des cations interfoliaires échange isotopiquement avec l'eau ou la vapeur d'eau avec laquelle elle est en contact (Savin et Epstein, 1970), mais il semble que c'est également le cas de l'eau adsorbée sur les surfaces externes des minéraux argileux, comme le suggèrent ces résultats.

Échantillon	Type	Traitement particulier	Eau ajoutée en g	Teneur en eau en %	$\delta^{18}\text{O}$ calculé, après équilibration, en ‰
E1	smectite MX80		0.766	13.15	-7.00 ± 0.07
E2	smectite MX80		1.297	20.86	-7.07 ± 0.17
E3	COx		0.907	13.94	-7.93 ± 0.14
E4	COx		1.391	21.53	-8.04 ± 0.21
E5	illite du Puy		0.0791	1.71	-5.70 ± 0.75
E6	illite du Puy		0.0174	0.37	17.0 ± 1.8
E7	pas de matrice argileuse		0.3206	100	-8.42 ± 0.42
E9	sable de Fontainebleau	porphyrisé	0.0292	0.56	-4.0 ± 2.3
E10	illite du Puy		0.0296	0.60	9.0 ± 1.6
E11	illite du Puy		0.0337	0.65	4.0 ± 0.9
E12	illite du Puy	préalablement placé en atmosphère d'eau marine	0.0306	0.56	44.0 ± 7.3

Tableau V- 3 : $\delta^{18}\text{O}$ calculé de l'eau adsorbée sur les particules argileuses après équilibration en bain thermostaté, en fonction de la teneur en eau du mélange matrice argileuse + eau ajoutée ; le $\delta^{18}\text{O}$ initial de l'eau ajoutée est -8.45 ± 0.10 ‰. L'échantillon E7 sans matrice argileuse est pris comme référence. L'échantillon E12 a d'abord été placé en atmosphère d'eau marine.

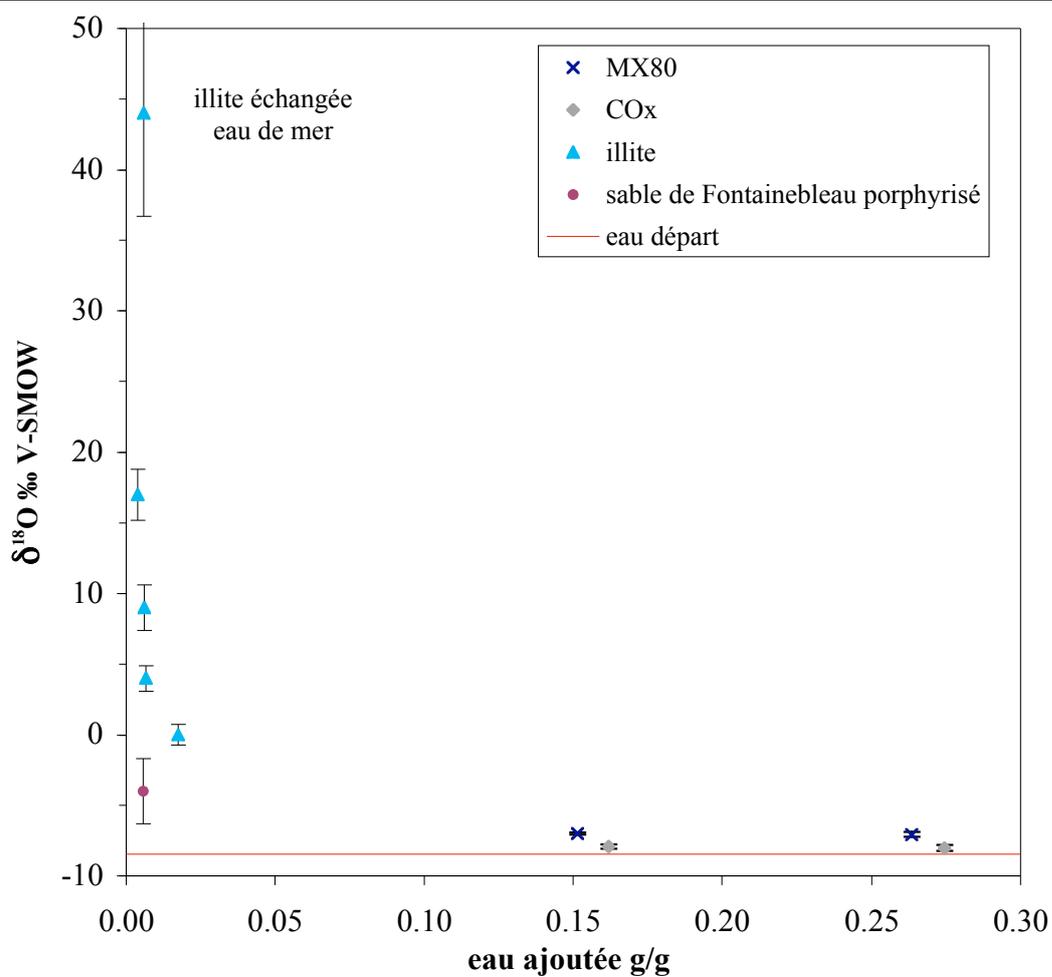


Figure V- 18 : $\delta^{18}\text{O}$ mesuré par équilibration avec du CO_2 de l'eau en présence de matrices argileuses en fonction de la quantité d'eau ajoutée.

Échantillon	Technique expérimentale	nombre d'atomes ^{18}O résiduels en mol/g	nombre d'atomes D résiduels en mol/g
smectite MX80		2.4E-08	
smectite MX80		4.0E-08	
COx		9.3E-09	
COx		1.2E-08	
illite du Puy	équilibre eau CO ₂ en	5.3E-09	
illite du Puy	présence de matrices	1.1E-08	
illite du Puy	argileuses	1.2E-08	
illite du Puy		9.1E-09	
illite du Puy			
échangée eau mer		3.5E-08	
COx 10027		2.5E-08	1.0E-08
COx 10073		1.8E-08	8.6E-09
COx 10177		1.3E-08	3.0E-09
COx 10268	déshydratation sous vide	1.4E-08	5.4E-10
COx 13987		7.5E-09	1.0E-09
COx 12477		8.6E-09	4.0E-09
COx 15858		6.7E-09	1.8E-09

Tableau V- 4 : Nombres d'atomes ^{18}O et D résiduels adsorbés sur les minéraux argileux; pour les tests réalisés par équilibration eau-CO₂ en présence de matrices argileuses, le calcul est réalisé par comparaison entre l'eau initiale et l'eau mesurée après adsorption sur la matrice argileuse, pour les résultats obtenus par déshydratation sous vide sur les argilites du COx, les données de ^{18}O sont calculées en référence aux équilibres avec du CO₂ et celle de D sont calculées par comparaison aux données de dilution.

Le nombre de moles d'atomes de ^{18}O restés adsorbés sur les surfaces argileuses après déshydratation est calculé par comparaison entre la quantité d'eau ajoutée et le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau mesuré au contact des matrices argileuses (Tableau V- 4). Ces quantités varient entre 5.10^{-9} et 4.10^{-8} mol/g. Elles sont plus élevées pour la smectite MX80, ainsi que pour l'illite préalablement échangée en atmosphère d'eau de mer. Les écarts d'abondances en ^{18}O mesurés entre les données de déshydratation sous vide et l'équilibration avec du CO₂ sont du même ordre de grandeur: $6,7.10^{-9}$ à $2,5.10^{-8}$ mol/g (Tableau V- 4). Cette constatation traduit le fait qu'il subsiste de l'eau enrichie en ^{18}O adsorbée sur les surfaces des minéraux argileux après déshydratation sous vide et que cette eau est à l'origine de l'extraction d'une eau appauvrie en ^{18}O par la méthode de déshydratation sous vide.

VII Les abondances et compositions isotopiques en gaz rares

VII.A Procédures analytiques

L'analyse des compositions isotopiques des gaz rares contenus dans l'eau interstitielle d'échantillons de roche à faible porosité est difficile à réaliser. À l'heure actuelle, des manipulations semblables ont déjà été réalisées par Ösenbrück et al. (1998). Le but de ce travail est de développer et de valider les protocoles d'extraction des gaz rares des argillites du Callovo-Oxfordien.

VII.A.1 Extraction, séparation et purification des gaz

Dès leur carottage, les échantillons sont conditionnés dans des sacs d'aluminium plastifiés haute densité thermosoudables et « imperméables » aux gaz. L'air contenu dans le sac est remplacé par de l'azote, pour éviter la contamination de l'échantillon par les gaz atmosphériques, le volume à l'intérieur des sacs est en outre minimisé. Pour une meilleure protection, un second sac en aluminium enveloppe le premier. Le temps de contact entre l'échantillon et l'air est minimisé au maximum.

À leur arrivée au laboratoire de Chimie Nucléaire Analytique et Bioenvironnementale (CNAB), les sacs sont stockés au réfrigérateur, puis ouverts en boîte à gants sous azote (de qualité U), où les échantillons sont découpés pour n'analyser que la partie centrale de la carotte, l'eau porale contenue dans les parties externes étant vraisemblablement modifiée par déshydratation et/ou par les fluides de forage. Le sciage à sec est évité car l'échauffement de l'échantillon provoquerait une forte perte de gaz rares de

l'eau porale, les gaz suivent en effet la loi de Henry selon laquelle la solubilité est inversement proportionnelle à la température. Des cubes de quelques centaines de grammes sont découpés à l'aide d'un burin, une taille relativement importante étant requise pour que la pollution d'origine expérimentale (déshydratation, diffusion, échange avec l'air...) soit négligeable face à la quantité de gaz provenant de l'eau porale non contaminée.

Toujours sous azote, les cubes sont placés dans des réservoirs de dégazage, scellés et reliés à une ligne de purification des gaz par une vanne. Les réservoirs sont remplis d'azote qui est ensuite pompé pendant une à deux minutes sous vide primaire. Cette opération qui est répétée deux fois permet de se prémunir contre une quelconque contamination atmosphérique ou une adsorption de surface sur l'échantillon qui pourrait biaiser les mesures. Un blanc de réservoir (réservoir vide) est toutefois réalisé afin de déterminer l'abondance et la composition isotopique des gaz rares introduits par la procédure d'échantillonnage. Selon Osenbrück et al. (1998), les pertes de gaz rares de l'étape de foration au pompage des réservoirs sont inférieures à 20 à 30 %. Les vannes sont fermées et les réservoirs laissés tels quels pendant cinq semaines ; du fait de leur très faible solubilité dans l'eau, les gaz rares se désorbent facilement de l'eau porale et sont ainsi libérés dans le réservoir.

La séparation et la purification sont effectuées dans une ligne ultravide, composée de différents volumes en métal inoxydable et individualisés par l'intermédiaire de vannes étanches.

L'obtention d'une extraction complète de tous les gaz contenus dans le réservoir est réalisée grâce au passage à travers un capillaire qui induit un flux continu de vapeur d'eau dans la ligne entraînant avec elle les gaz rares, le moteur du flux étant la présence de pièges froids au-delà du capillaire. La séparation consiste à retenir dans un premier temps les gaz condensables sur les pièges froids que sont un getter chargé de poudre de titane et un piège de zéolites (3 Å) placés à la température de l'azote liquide (-196°C). Ces gaz sont les gaz rares condensables: Ar, Kr et Xe, l'eau et les gaz d'origine atmosphérique. Les deux pièges sont réchauffés à 200°C et les gaz libérés passent à travers d'autres zéolites (5 Å) qui piègent une partie de l'eau, puis sont adsorbés sur un charbon actif placé à la température de l'azote liquide. La fraction condensable est réchauffée et purifiée sur plusieurs getters chargés de Ti et de CuO qui piègent les gaz tels que O₂, H₂... à des paliers de température

décroissants de 750 à 200°C. Des jauges de pressions de type Pirani permettent de suivre l'évolution de la purification jusqu'à obtention des gaz rares dépourvus d'eau.

La fraction non condensable (He et Ne) est purifiée en piégeant la fraction de gaz condensables résiduelle sur des charbons actifs placés à la température de l'azote liquide. Pour s'affranchir de la présence des autres gaz tels que H₂, O₂... on utilise des getters chargés de poudre de titane, de palladium et de CuO qui piègent ces gaz sur une gamme de températures décroissantes entre 750 et 200°C. La concentration absolue de l'hélium et du néon est déterminée avec précision en appliquant la méthode de la dilution isotopique. Tout d'abord une fraction du gaz extrait est analysée pour mesurer la composition de He et Ne dans l'échantillon. Une deuxième fraction est ensuite mélangée à un volume très bien calibré de gaz étalon constitué d'un mélange d'hélium et de néon de composition connue différente de celle des gaz rares de l'échantillon. Une partie de ce gaz est introduite dans le spectromètre de masse pour déterminer les abondances isotopiques. La comparaison des rapports isotopiques dans les deux fractions, pure et diluée permet de remonter avec précision au pourcentage que représente l'échantillon dans le mélange et donc à la concentration absolue des gaz rares.

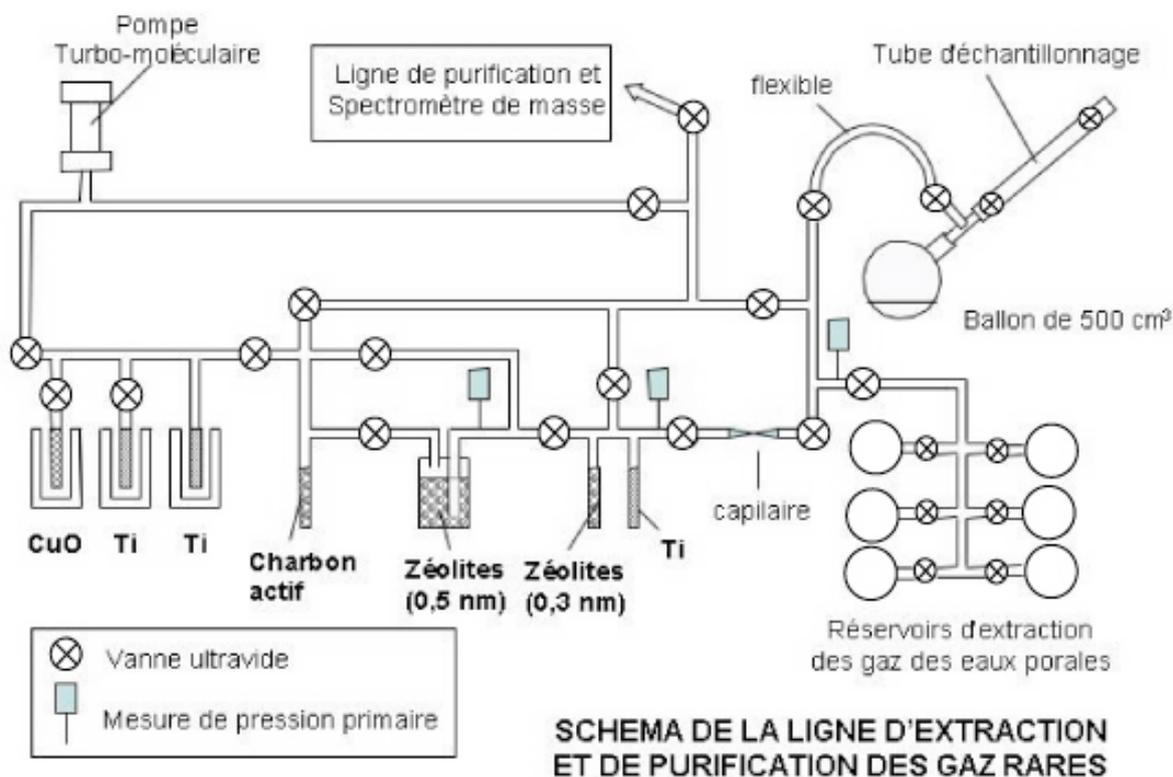


Figure V- 19 : description de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares.

VII.A.2 Mesures par spectrométrie de masse

Les mesures d'abondances et compositions isotopiques en gaz rares ont été réalisées au (CNAB) de Bordeaux-Gradignan dans un spectromètre de masse de secteur magnétique de 60°, de courbure 12 cm, équipé d'une source de type Nier, d'un multiplicateur d'électrons et d'un microprocesseur. La recherche de pics et le traitement des signaux est contrôlée par un ordinateur à l'aide de programmes développés au CNAB.

Afin d'obtenir des mesures d'abondances avec précision, le principe de la dilution isotopique est appliqué. On utilise pour cela des gaz connus répartis dans deux pipettes une pour les gaz rares condensables à la température de l'azote liquide et une autre pour les incondensables. La pipette He/Ne est de compositions isotopiques suivantes : $^3\text{He}/^4\text{He}=1,856$, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}=0,40868$ et $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}=0,17998$. Pour les condensables Ar/Kr/Xe, les compositions isotopiques des gaz de dilution isotopique sont les suivantes : $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=0,001$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=0,1$, $^{78}\text{Kr}/^{82}\text{Kr}=0,00346\pm 0,00003$, $^{80}\text{Kr}/^{82}\text{Kr}=0,04414\pm 0,00012$, $^{83}\text{Kr}/^{82}\text{Kr}=0,191\pm 0,00011$, $^{84}\text{Kr}/^{82}\text{Kr}=0,07392\pm 0,00014$, $^{86}\text{Kr}/^{82}\text{Kr}=0,00015\pm 0,00008$, $^{124}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,000004\pm 0,000001$, $^{126}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,000008\pm 0,000002$, $^{128}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,000031\pm 0,000003$, $^{129}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,00065\pm 0,00002$, $^{130}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,00113\pm 0,00002$, $^{132}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,00192\pm 0,00006$, $^{134}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,00029\pm 0,00001$, $^{136}\text{Xe}/^{131}\text{Xe}=0,00109\pm 0,00002$.

Les mesures de blancs sont primordiales alors qu'il s'agit de réaliser des analyses d'abondances et de compositions isotopiques précises. Un blanc de réservoir permet de déterminer la contamination apportée par la procédure d'échantillonnage complète (conditionnement, stockage en sacs thermosoudables, découpe, mise en réservoir, stockage en réservoir pendant 5 mois pour dégazage). En outre, l'azote utilisé dans la boîte à gants et pour le « rinçage » des réservoirs avant dégazage est analysé pour ses abondances en gaz rares. Un blanc de la ligne de purification est réalisé afin de vérifier que les différentes étapes telles que les passages dans les zéolites ne biaisent pas les mesures des gaz rares condensables. De même un blanc de la procédure pour la phase non condensable est fait pour tenir compte des apports de la ligne. Tous les blancs précédemment cités sont mesurés à l'aide de gaz de dilution isotopique. Le blanc du spectromètre de masse permet également le contrôle de la non contamination des analyses.

Les rapports isotopiques des échantillons sont analysés pour tous les gaz sauf pour l'hélium car la différence d'abondance entre ^3He et ^4He radiogénique est supérieure à 10^6 , rapport trop important pour être mesuré avec suffisamment de précision avec un multicollecteur.

Afin d'éviter l'introduction de trop fortes pressions de gaz dans le volume du spectromètre de masse ainsi que de possibles interférences en masse, les gaz rares condensables sont séparés cryogéniquement, à -125°C pour séparer l'Ar du Kr et du Xe, et à -80°C pour séparer le Kr du Xe. Dans tous les cas les abondances respectives du Kr et du Xe sont mesurées dans la phase Ar, celles de l'Ar et du Xe le sont dans la phase Kr, et celles de l'Ar et du Kr dans la phase Xe.

VII.A.3 Détermination des teneurs en eau

Les teneurs en eau sont déterminées gravimétriquement par pesée de l'échantillon avant et après passage à 105°C , jusqu'à stabilisation de la masse (quelques jours). Une erreur systématique est introduite par la mesure de la teneur en eau. En effet, elle ne correspond pas exactement à la teneur en eau porale proprement dite car à 105°C , les eaux physisorbées ne sont pas quantitativement extraites. C'est pourquoi ces données ont été comparées aux teneurs en eau évaluées par déshydratation sous vide réalisées dans le cadre des analyses en isotopes stables sur des échantillons très proches (Table 6). Les écarts obtenus différent de 1 à 2 % ils sont associés à la fois aux quantités d'eaux physisorbées, mais aussi aux hétérogénéités de la roche, dont la porosité et donc la teneur en eau porale n'est pas homogène.

VII.B Échantillons

Les échantillons analysés proviennent de deux forages : le forage FSP EST312 situé à quelques kilomètres au NE du site et les forages FRF EST211/EST212 situés sur le site même de Meuse/Haute-Marne.

VII.C Résultats et discussion

Sont ici présentées les abondances des gaz rares mesurées dans les eaux porales grâce à la technique de la dilution isotopique (Tableau V- 5).

De nombreux réservoirs ont subi deux à trois extractions successives, la troisième extraction n'a jamais permis d'extraire une quantité notable de gaz rares. La seconde a permis d'extraire de faibles quantités de gaz, en moyenne : 9,5 % de l'hélium total, 0,37 % du néon, 0,23 % de l'argon, 0,87 % du krypton et 2 % du xénon, ces résultats sont en accord avec les réextractions réalisées par Osenbrück et al. (1998). Ces quantités étant faibles, sauf pour l'hélium, une seule extraction a ensuite été réalisée par réservoir.

Concernant les données d'abondances en hélium, un doute pèse sur l'étanchéité à l'hélium des sacs thermosoudables. Des tests récents menés par le laboratoire semblent indiquer que ces sacs ne retiendraient l'hélium que seulement une centaine d'heures. Compte tenu des temps de transport et de stockage des carottes avant le conditionnement de l'argile dans nos réservoirs, il est très probable qu'une grande partie de l'He et du Ne et à un degré moindre des gaz plus lourds Ar, Kr, et Xe a été perdue par dégazage.

Forage	Échantillon	Prof. (m)	He	Ne	Ar	Kr	Xe
EST312	EST10041	-412	18.03 ± 0.11	1.2501 ± 0.0100	3133 ± 18	0.9136 ± 0.0058	0.2493 ± 0.0012
EST312	EST10178	-437	26.61 ± 0.42	0.3141 ± 0.0052	628 ± 7	0.1978 ± 0.0021	0.1039 ± 0.0015
EST312	EST10220	-446	9.81 ± 0.16	0.0069 ± 0.0040	1547 ± 36	0.5240 ± 0.0120	0.1888 ± 0.0049
EST312	EST10074	-417	24.61 ± 0.34	0.3351 ± 0.0070	816 ± 9	0.3257 ± 0.0038	0.1236 ± 0.0016
EST211/212	EST13988	-424.5	3.81 ± 0.06	3.0100 ± 0.0480	2757 ± 32	0.5418 ± 0.0065	0.1225 ± 0.0018
EST211/212	EST12116	-457.5	3.30 ± 0.05	1.2452 ± 0.0260	2491 ± 36	0.8332 ± 0.0099	0.2472 ± 0.0035
EST211/212	EST12306	-487	5.03 ± 0.08	0.9050 ± 0.0150	1719 ± 20	0.4974 ± 0.0055	0.1733 ± 0.0024
EST211/212	EST12478	-520	4.96 ± 0.08	0.3810 ± 0.0060	733 ± 8	0.2488 ± 0.0027	0.1152 ± 0.0015
EST211/212	EST15859	-548	8.63 ± 0.14	0.6830 ± 0.0110	1273 ± 14	0.5331 ± 0.0060	0.2367 ± 0.0034

Tableau V- 5 : Abondances en gaz rares en $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ dans les eaux de porosité des argilites du Callovo-Oxfordien dans les échantillons des forages EST312 et EST211/212.

Les quantités de gaz rares extraites des échantillons des forages EST312 et EST211/212 sont du même ordre de grandeur. Du point de vue de l'hélium, dont les abondances mesurées ne sont pas représentatives des abondances in situ, les quantités mesurées sont légèrement plus élevées dans les carottes du forage EST312. Ceci peut être

expliqué par deux facteurs : d'une part un temps de stockage plus court et d'autre part le diamètre des carottes. En effet, les carottes du forage EST312 ont été placées dans les réservoirs de dégazage quelques jours après leur arrivée au laboratoire, alors que les carottes de EST211/212 sont restés stockées quelques semaines avant d'être préparées et placées en cellule de dégazage. La taille des carottes a également subi des variations entre la campagne FSP dans les forages réalisés à quelques kilomètres du site et les forages FRF réalisés sur le site de M/HM ; les premières étant d'un diamètre assez grand (~ 11 cm) et de longueur conséquente (~ 20 cm) alors que les secondes sont beaucoup plus petites (diamètre : ~ 7 cm et longueur ~ 15 cm), ce qui favorise les pertes d'hélium.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
eau à 0°C	0.491	2.26	5050	1.257	0.197
eau à 5°C	0.476	2.13	4420	1.071	0.162
eau à 10°C	0.465	2.02	3910	0.9247	0.136
eau à 20°C	0.448	1.86	3160	0.7154	0.0992

Tableau V- 6 : Abondances en gaz rares en $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$ dans l'eau en équilibre avec l'atmosphère en fonction de la température de recharge.

Concernant les teneurs en néon, un échantillon du forage EST312 : EST10220 n'en contenait pas (Tableau V- 5). C'est assez surprenant et nous ne comprenons actuellement pas la raison de cette absence. Il ne s'agit pas d'un problème analytique puisque le Ne et l'He sont analysés dans la même fraction de volume, et l'hélium est présent en abondance certes plus faible que dans les autres échantillons du même forage, mais son abondance est conséquente et supérieure aux abondances mesurées dans les échantillons du forage EST211/212. Les abondances en néon mesurées sont le plus souvent inférieures aux abondances théoriques d'eaux en équilibre avec l'atmosphère (Tableau V- 6). Un échantillon du forage EST211/212 échappe cependant à cette règle, il s'agit de l'échantillon EST13988 provenant du toit de la formation Callovo-Oxfordienne. Il présente une abondance de $3,010 \pm 0,048 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$, du même ordre de grandeur que les eaux des calcaires Oxfordiens sus-jacents (Lavielle et al., 2004; Com. person.) (Figure V- 21).

Les teneurs en argon et en krypton (Tableau V- 5) sont variables et inférieures ou du même ordre de grandeur que les abondances théoriques d'eaux en équilibre avec

l'atmosphère (Tableau V- 6). Par contre, les abondances en xénon (Tableau V- 5) peuvent être supérieures aux abondances théoriques d'eaux en équilibre avec l'atmosphère (Tableau V- 6).

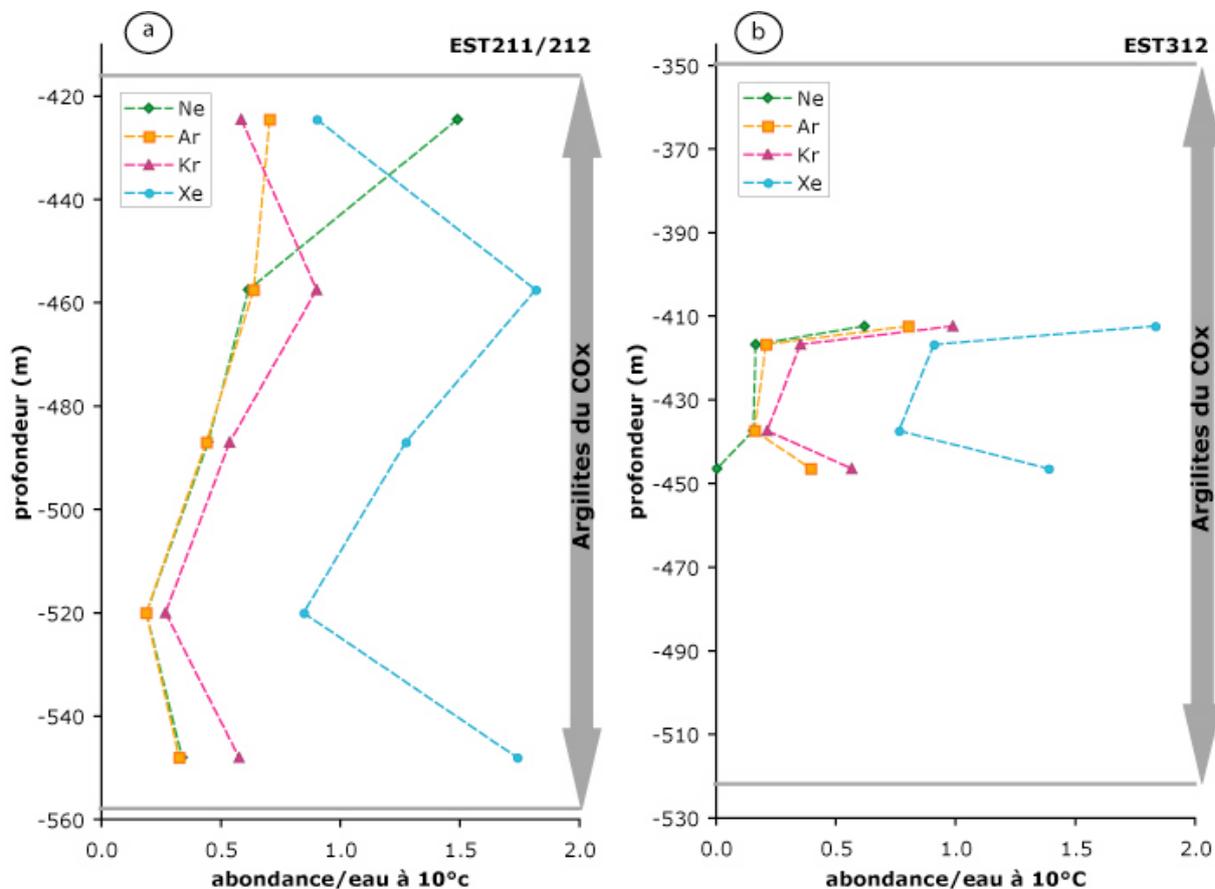


Figure V- 20 : Rapports d'abondance en Ne, Ar, Kr et Xe mesurées dans les eaux porales par rapport aux abondances théoriques d'une eau en équilibre avec l'atmosphère à 10°C, a) sur le site de M/HM dans les échantillons des forages FRF EST211 et EST212, b) dans le forage EST312.

Les rapports d'abondance des gaz rares mesurés/abondances des gaz rares théoriques dans le cas d'eaux équilibrées avec l'atmosphère permettent de visualiser le fractionnement élémentaire observable dans les eaux porales du Callovo-Oxfordien (Figure V- 20). Ces graphiques montrent que le rapport augmente avec la masse des gaz. Sur le forage EST312 on ne note pas d'observation minéralogique particulière ni de variation notable de la CEC qui pourrait rendre compte des profils d'abondances en gaz rares et du fractionnement élémentaire favorisant les gaz rares lourds. Pour expliquer la répartition inégale des gaz rares en fonction de leur masse, on peut invoquer deux processus principaux qui ne s'excluent pas l'un-l'autre. Une des possibilités est la perte de gaz lors de l'échantillonnage et

du conditionnement qui peut induire ces résultats fractionnés élémentairement ; c'est le cas pour l'He, mais les autres gaz ont pu être affectés par ce processus. Dans ce cas, la perte préférentielle de gaz rares légers est logique. Cependant, la perméabilité des sacs a pu induire l'entrée d'air. L'influence de l'air atmosphérique est illustrée Figure V- 22 où l'on peut constater, sur un diagramme Xe/Ar vs Kr/Ar, que l'ensemble des points représentant des eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien se situe dans un domaine qui peut être interprété comme celui d'un mélange entre une composante atmosphérique et la signature des eaux porales des argilites elles-mêmes. La seconde possibilité pour expliquer ces résultats est que les abondances mesurées en Ne, Ar, Kr et Xe sont effectivement représentatives d'un fractionnement élémentaire dans les eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien. La production radiogénique et nucléogénique ne peuvent pas rendre compte d'un tel fractionnement. L'adsorption sur les surfaces minérales et en particulier sur les surfaces argileuses est une bonne hypothèse pour expliquer la présence de gaz rares lourds. L'adsorption des gaz rares a déjà été proposée par Fanale et Canon (1971) et par Podosek et al. (1981) pour expliquer des fractionnements élémentaires favorisant les gaz rares lourds. Les rayons atomiques des gaz rares, i.e. 1,55 Å pour Ne, 1,88 Å pour Ar, 2,00 Å pour Kr et 2,18 Å pour Xe (Pyykkö, 1997) leur permet l'accès à tout les types de porosité, y compris la microporosité essentiellement composée des espaces interfoliaires des minéraux smectitiques de taille comprise entre 10 et 20 Å. L'adsorption des gaz rares lourds et du xénon en particulier a dû survenir à un moment précoce de l'histoire du sédiment. Les gaz rares lourds ont pu être introduits et piégés lors de la sédimentation. Il pourrait s'agir des gaz rares lourds dissous dans l'eau marine originelle qui a ensuite été lessivée par l'introduction d'eau météorique dans le milieu. Dans ce cas, les gaz rares légers ont pu être lessivés en même temps, alors que les gaz rares lourds, adsorbés sur les surfaces minérales et dans les espaces interfoliaires, où les collisions sur les surfaces ralentissent le processus de fuite avec les eaux lessivées, seraient restés piégés dans le milieu.

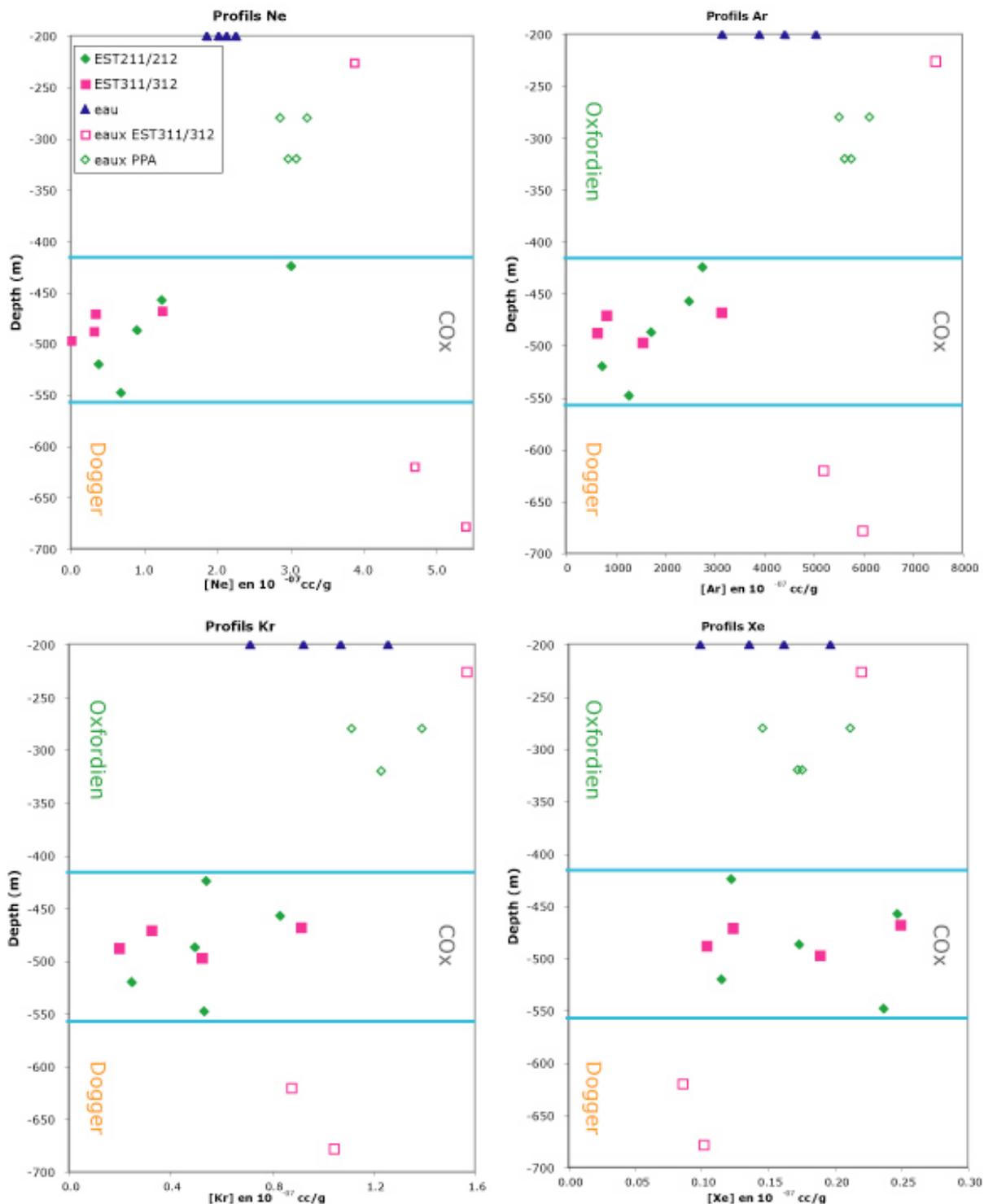


Figure V- 21 : Profils [Ne], [Ar], [Kr] et [Xe] d'abondances en gaz rares dans les eaux de porosité des argilites du COx et dans les eaux des formations calcaires sus et sous jacentes (Lavielle et al., 2004 ; Com. person.); les eaux du site sont représentées en vert (PPA et EST211/212), celles du forage EST311/312 en rose; les abondances sont exprimées en 10^{-7} cm³/g d'eau; pour comparaison les triangles bleus représentent les abondances théoriques des eaux en équilibre avec l'atmosphère à 20, 10, 5 et 0 °C (de gauche à droite).

Dans tous les cas, les abondances en gaz rares mesurées dans les eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien semblent résulter de plusieurs processus. D'une part, les faibles teneurs en He sont reliées à des pertes survenues lors du conditionnement et du stockage des carottes. La composante atmosphérique, clairement représentée sur la Figure V-22, suggère que les gaz rares de l'air ont "pollué" les échantillons, probablement lors de la période de stockage en sacs d'aluminium thermosoudables. Enfin, le fractionnement élémentaire, ainsi que les teneurs en Xe, qui peuvent atteindre jusqu'à deux fois les abondances de l'eau en équilibre avec l'atmosphère (à 10°C ; Figure V-21), suggère que les gaz rares dissous dans l'eau porale correspondent à l'addition de plusieurs composantes. En effet, les gaz rares lourds peuvent avoir été piégés dans le sédiments par des processus tels que l'adsorption alliée à des collisions au sein même de l'espace interfoliaire qui aurait ralenti le processus de perte.

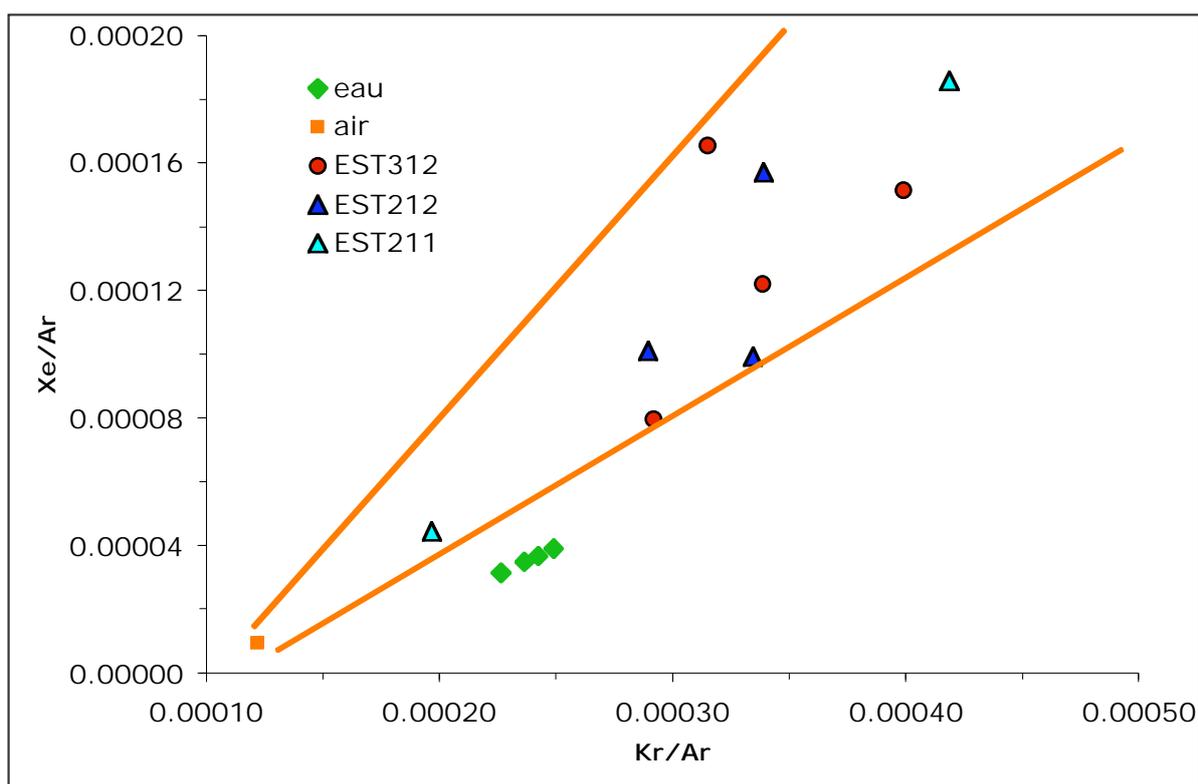


Figure V- 22 : Diagramme Xe/Ar vs Kr/Ar de l'ensemble des eaux porales étudiées, comparées aux valeurs de l'air (carré orange) et des eaux en équilibre avec l'atmosphère à 20, 10, 5 et 0 °C (losanges verts).

VII.D Conclusions sur l'étude des abondances en gaz rares dans les eaux porales

Cette étude concernant les gaz rares dans les eaux porales des argilites a permis d'établir et mettre au point les procédures d'extraction et de purification des gaz au laboratoire du CNAB. Après validation, ces procédures ont conduit à des déterminations précises des concentrations des gaz rares dans les échantillons introduits dans les cellules de dégazage.

Cependant, du point de vue analytique, la perte d'hélium lors du conditionnement et du stockage en sac thermosoudable soulève le problème de l'échantillonnage. Il apparaît nécessaire, comme cela avait été suggéré (Giannesini, 2002), d'éviter le conditionnement en sacs thermosoudables et de placer directement les parties centrales des carottes dans les réservoirs de dégazage. Cette option est plus difficile à mettre en œuvre car elle nécessite la présence d'une personne du laboratoire avec les réservoirs, mais elle permet de mesurer les teneurs en hélium radiogénique afin de déterminer les temps de résidence des fluides. Dans le cadre de l'observatoire interdisciplinaire de l'EDZ, cette option vient d'être choisie par B. Lavielle, elle fournit des résultats dans lesquels la composante atmosphérique n'est pas visible.

Les abondances en gaz rares dans les eaux de porosité des argilites du Callovo-Oxfordien présentent un fractionnement élémentaire favorisant les gaz lourds. Ce type de fractionnement, favorisant principalement le xénon, a déjà été montré par Fanale et Canon (1971) et Podosek et al. (1981). Le processus le plus probable à l'origine d'un tel fractionnement est l'adsorption sur les surfaces minérales et en particulier dans les interfeuillettes des minéraux argileux, dont la taille est faible et donc apte à retenir encore plus facilement les gaz rares lourds.

**Chapitre V : LES EAUX DES
FORMATIONS ENCAISSANTES
DES ARGILITES**

I Introduction

Les formations calcaires étudiées ont été déposées lors de cycles de transgression-régression au Jurassique, il s'agit des calcaires du Dogger (Bathonien) et de l'Oxfordien, dont les limites constituent respectivement le mur et le toit des argilites du Callovo-Oxfordien. Ces calcaires produisent des eaux à des débits relativement faibles (transmissivités de l'ordre 10^{-6} à 10^{-9} m²/s) dont l'origine et les propriétés de transfert est une problématique importante alors qu'il s'agit d'isoler les argilites du Callovo-Oxfordien de transferts d'eau et de solutés.

Les outils isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et les éléments majeurs sont ici utilisés dans l'investigation de l'origine des eaux de formation des calcaires du Bathonien (Dogger) et de l'Oxfordien, ainsi que la mobilité à long terme de ces eaux souterraines.

À l'échelle du bassin de Paris, il est généralement admis que la recharge de l'aquifère du Dogger se fait au niveau des zones d'affleurement à l'Est et au Sud ; on considère que les eaux gravitent jusqu'à la Manche, mais à partir du centre du bassin la vitesse d'écoulement est quasi nulle (Menjot et al., 1993). D'après Matray (1994), les $\delta^{18}\text{O}$ et δD de l'eau augmentent progressivement de l'affleurement (respectivement -7,8 ‰ et -48 ‰) au centre du bassin (-3,0 ‰ et -30 ‰).

Les compositions isotopiques en strontium ont été déterminées sur les eaux souterraines des calcaires oxfordiens et bathoniens, prélevées en 2003 et en 2004, lors de la campagne de Forages Scientifiques Profonds FSP, des forages de garde du Puits Principal d'Accès (PPA) et des Forages de Reconnaissance de la Fracturation (FRF) réalisés par l'Andra.

Dans cette étude, les compositions isotopiques en H, O, S et Sr, ainsi que les teneurs en éléments majeurs et en Sr ont été utilisées pour caractériser ces différentes eaux souterraines, pour investiguer les possibilités de connexions éventuelles entre les niveaux producteurs et contribuer ainsi à la définition de leur mobilité à long terme.

II Les calcaires de l'Oxfordien et du Dogger

II.A Les formations carbonatées de l'Oxfordien et du Bathonien

Le Bathonien correspond à l'étage supérieur du Dogger. Dans la zone d'étude, les calcaires Bathoniens forment la bordure orientale de la plate-forme centrale du Bassin de Paris. Au cours du dépôt de l'unité D4 (cf. Chap. II Tableau 1) bathonienne, la répartition des faciès est gouvernée par l'édification de la barrière orientale, recoupée par le forage EST312 séparant les dépôts de mer ouverte du bassin souabe à l'Est de ceux de la plate-forme interne à l'Ouest. La barrière est représentée essentiellement par des faciès oolithiques et bioclastiques, à texture majoritairement grainstone. Les faciès de plate-forme plus interne sont plus variés. À des dépôts relativement envasés à texture packstone et wackstone, traduisant des conditions de calme relatif, viennent se mêler un grand nombre de couches souvent très oolithiques, à texture grainstone, indiquant une influence forte et répétée de la barrière (ANDRA, 2004).

Les phénomènes diagénétiques semblent avoir fortement affecté la série sédimentaire, avec des faciès le plus souvent largement recristallisés (ANDRA, 2004).

Dans les calcaires du Bathonien, les mesures de porosité totale varient de 3 % (HTM102) à 6,4 % (MSE101), avec une porosité moyenne pour tout le Bathonien supérieur de 6 %. Quelques niveaux à porosité plus importante existent cependant à la base de l'unité D4 et au sommet de l'unité D3, au sein des faciès grainstone oolithiques et bioclastiques où la porosité est proche de 15 % et atteint au maximum 18 %.

II.B Les eaux des formations carbonatées

Les formations calcaires encadrant la formation hôte, d'âge Bathonien en dessous, et d'âge Oxfordien au-dessus, renferment des venues d'eau à la fois sur le site du laboratoire et dans les forages FSP situés à quelques kilomètres autour du site. Les venues d'eau d'un forage ne sont pas nécessairement présentes dans les autres forages à cause des discontinuités lithostratigraphiques des formations calcaires.

Depuis le début des recherches sur le site de Meuse/Haute-Marne, plusieurs campagnes de forages ont été réalisées. La campagne 1994-1996 a permis la réalisation des forages EST103, EST107, MSE101 et HTM102. La campagne 2000 s'est focalisée sur le site même du laboratoire en y implantant les forages EST201 à EST206. Les échantillons dont il est question dans ce manuscrit sont issus de la campagne 2003 correspondant aux Forages Scientifiques Profonds (FSP) EST311/312/313, EST321/322, EST331, EST342, EST351, à un des Forages de Reconnaissance de la Fracturation (FRF) EST210 réalisé en 2004, au Puits Principal d'Accès (PPA), ainsi qu'à la reprise des forages MSE101 et HTM102 creusés lors de la première campagne. Les forages EST311, EST312 et EST313 correspondent à la même plate-forme de forage; EST321 et EST322 correspondent à une autre même plate-forme de forage. La localisation des différents forages se trouve sur la carte Figure VI- 1.

Afin d'obtenir des prélèvements représentatifs des différentes venues d'eau, un pompage durant plusieurs semaines a été réalisé avant le prélèvement des échantillons. Deux types de prélèvements ont été réalisés. Il s'agit, d'une part, d'un échantillonnage suite à un Pompage Longue Durée (PLD) qui représente l'ensemble des venues d'eau du forage, au pro rata du débit de chaque horizon poreux. L'autre type d'échantillonnage a été réalisé grâce à une cabine DIAPO permettant de prélever l'eau d'un horizon producteur en particulier puisque cette cabine se place à une profondeur précise dans le forage.

En règle générale, la formation oxfordienne est plus productive que la formation Bathonienne (Tableau VI- 1). Sa charge hydraulique est légèrement plus

forages FSP.

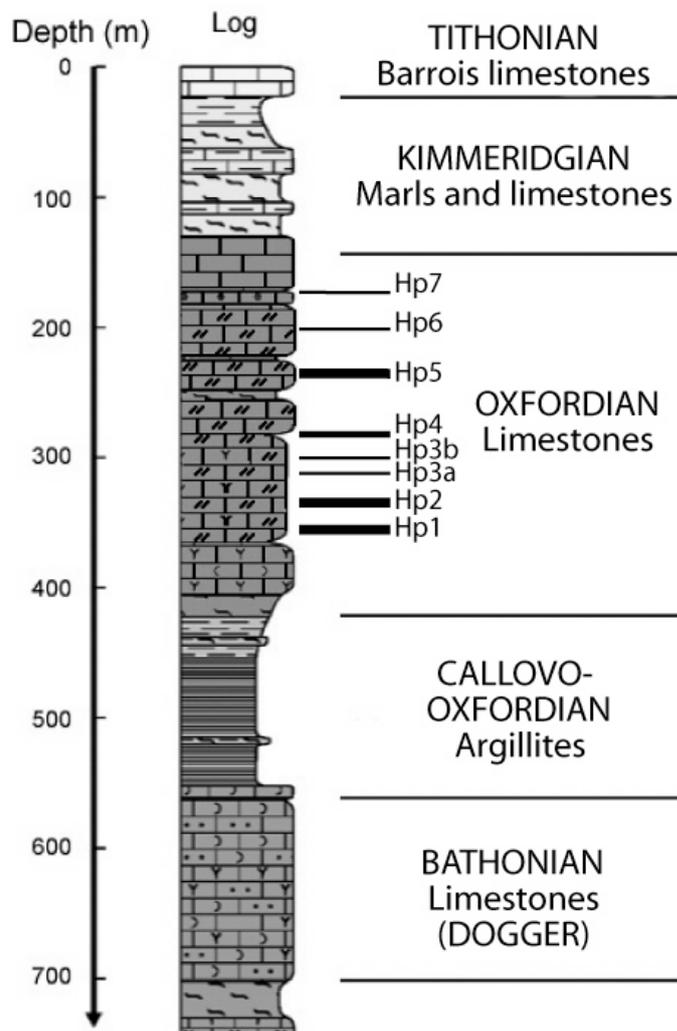
II.B.1 Les eaux des calcaires Oxfordiens

Pour l'ensemble de l'Oxfordien, les transmissivités globales établies à partir de tests de pompage ont conduit à des valeurs comprises entre $1,3 \cdot 10^{-7}$ et $1,1 \cdot 10^{-6}$ m²/s, ce qui donne une perméabilité moyenne comprise entre $1,6 \cdot 10^{-10}$ et $8,3 \cdot 10^{-9}$ m/s (ANDRA, 2004). Sur l'ensemble des forages de l'Andra, deux zones des forages EST321 et EST311 présentent des transmissivités qui dépassent largement la gamme connue. Il s'agit de production d'eau sur fractures dans le forage EST321 ($2,6 \cdot 10^{-3}$ à $3,3 \cdot 10^{-3}$ m²/s) et de la zone à oolithes non cimentées à -110 m/sol dans le forage EST311 ($5,2 \cdot 10^{-6}$ à $6,4 \cdot 10^{-6}$ m²/s) (ANDRA, 2003).

Sur le site du laboratoire dans le Puits Principal d'Accès (PPA), les 7 niveaux poreux producteurs principaux ont été identifiés comme Horizons poreux (Hp) numérotés du plus profond Hp1 au plus superficiel Hp7 (Figure VI- 2).

Dans les forages FSP, les eaux des calcaires oxfordiens proviennent des forages suivants: EST311, EST321, EST331, EST351 et MSE101. Les logs stratigraphiques de certains de ces forages sont placés en annexe 1 de ce manuscrit.

Divers outils isotopiques ont été utilisés pour déterminer les temps de résidences des eaux souterraines de l'Oxfordien. Les analyses en tritium montrent que ces eaux n'ont pas été rechargées durant la période post-essais nucléaires (Lacroix, 2005). Les activités en ¹⁴C de certains échantillons sont significativement au dessus des valeurs des blancs, ce fait demeure inexplicable dans l'hypothèse d'une absence naturelle de ¹⁴C dans ces eaux (Michelot et Massault, 2005). En faisant des hypothèses sur la distance à la recharge et sur le ³⁶Cl/Cl ratio de la recharge hypothétique, les teneurs en ³⁶Cl suggèrent des temps de résidence de l'ordre de $2 \cdot 10^5$ à $9 \cdot 10^5$ ans (Benedetti et al., 2005).



Source - Lithostratigraphie simplifiée - D PL ADPE 03-0070 / A - Andra 2003

Figure VI- 2 : log stratigraphique des formations jurassiques sur le site du laboratoire avec la localisation des différents Horizons poreux échantillonnés.

Forage	Formation géologique	Radier m NGF	Transmissivité totale m ² /s	Charge moyenne m NGF	Débit total de fond l/min
EST311	Oxfordien	277,07	2,6.10 ⁻⁶ /1,6.10 ⁻⁵	263,24	12/18
EST321	Oxfordien	364,85	2,9.10 ⁻³	268,7	60,0
EST331	Oxfordien		3.10 ⁻⁷ /7.10 ⁻⁷		2
EST351	Oxfordien	360,25	4,8.10 ⁻⁶	272,1	18
MSE101	Oxfordien			256,0	
EST312	Bathonien	275,35	1,2.10 ⁻⁷	287,9	1
EST322	Bathonien	364,85	1,6.10 ⁻⁷ /3,4.10 ⁻⁶	272,2	0,45
EST342	Bathonien	293,49	4,6.10 ⁻⁸ /1,4.10 ⁻⁷	251,3	2,3/2,9

Tableau VI- 1 : Présentation de caractéristiques hydrogéologiques des forages: transmissivités, charges et débits mesurés lors de la campagne FSP (ANDRA, 2004).

II.B.2 Les eaux des calcaires du Bathonien

Dans les forages FSP, les eaux des calcaires bathoniens proviennent des forages suivants: EST312, EST322, EST342, MSE101, HTM102 et EST210. Les logs stratigraphiques de certaines de ces forages sont placés en annexe 1 de ce manuscrit.

Les temps de résidence des eaux souterraines du Bathonien ont été étudiés par divers outils isotopiques. Comme dans les eaux de l'Oxfordien, les analyses en tritium montrent que ces eaux n'ont pas été rechargées durant la période post-essais nucléaires (Lacroix, 2005). Les activités en ¹⁴C de certains échantillons sont significativement au-dessus des valeurs des blancs, ce fait demeure inexplicable dans l'hypothèse d'une absence naturelle de ¹⁴C dans ces eaux (Michelot et Massault, 2005). Les teneurs en chlore élevées corrélées aux abondances en ³⁶Cl dans les eaux du Bathonien ne permettent pas d'estimer les temps de résidence à l'aide de ce traceur (Benedetti et al., 2005).

III Procédures analytiques

III.A Les isotopes stables de H et O dans les eaux

Les procédures analytiques relatives aux déterminations des δD et $\delta^{18}O$ des eaux sont décrites au chapitre IV.A.5 page 110.

III.B La composition isotopique en strontium

La préparation des échantillons et la séparation du strontium pour analyse au spectromètre de masse se font en salle blanche, sous atmosphère contrôlée afin d'éviter toute contamination accidentelle des échantillons. Les eaux sont tout d'abord évaporées à sec, le résidu obtenu est attaqué par 1cc d'HCl 4N, le tout est séparé sur résines échangeuses d'ions spécifique au Sr « Sr-resin ». La fraction contenant le Sr est déposé sur un filament de rhénium ou de tungstène qui sera introduit dans la source du spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse à thermoionisation utilisé est un Finnigan Triton TI. Sa précision est de l'ordre de 10^{-6} sur le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ après 90 à 120 mesures du rapport isotopique.

Le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ a été mesuré sur divers types d'échantillons: 1) les eaux circulantes des calcaires tithoniens, kimméridgiens et oxfordiens (niveau Hp7), 2) les calcites matricielles des marnes kimméridgiennes, 3) les eaux porales des marnes kimméridgiennes. La préparation et l'attaque des échantillons sont spécifiques de chaque type d'échantillon, elles sont suivies d'une séparation chimique du strontium, puis de l'analyse au spectromètre de masse.

III.B.1 Préparation des échantillons

III.B.1.a Préparation des échantillons de roche (analyse des calcites matricielles):

Afin de déterminer le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des calcites matricielles, les échantillons de argilites du Callovo-Oxfordien sont d'abord fragmentés au burin, puis pulvérisés au mortier d'Abich et réduits en poudre grâce à un broyeur SPEX.

III.B.2 Attaque des échantillons

La dissolution des échantillons et la séparation du strontium pour analyse ultérieure au spectromètre de masse se font en salle blanche, sous atmosphère contrôlée afin d'éviter toute contamination accidentelle des échantillons. Le matériel de chimie en téflon (PTFE ou FEP) a été préalablement lavé selon le protocole décrit ci-dessous.

III.B.2.a Procédure de lavage:

Le matériel est préalablement lavé plusieurs fois comme suit:

1. un lavage à l'eau régale (50% eau ultra pure, 30% HNO_3 et 20 % HCl) dans un bécher sur plaque chauffante, pendant 24h au minimum;
2. Second lavage en milieu HNO_3 dilué à 50% avec de l'eau ultra pure; le bécher est maintenu sur plaque chauffante pendant encore au moins 24h;
3. le matériel est rincé trois fois avec de l'eau ultra pure, puis placé une dernière fois sur plaque chauffante pendant 24h dans l'eau ultra pure.

III.B.2.b **Réactifs utilisés:**

◇ L'eau ultra pure est de matériel ELGA.

Les réactifs utilisés sont distillés plusieurs fois en salle blanche:

◇ Les acides HCl et HNO₃ sont distillés à partir d'acides de qualité "NORMATOM" distillés trois fois (deux fois pour HNO₃) grâce à un dispositif de distillation isothermale en téflon.

III.B.2.c **Attaque de la fraction carbonatée:**

Cette attaque ménagée est également appelée "leaching" ou "lessivage".
L'échantillon (20 à 30 mg) subit ici les traitements suivants:

1. Attaque par 1 ml d'acide acétique 1N pendant 5 min (2 min sous ultrasons et 3 min dans la centrifugeuse);
2. Récupération du surnageant avec une micropipette, puis évaporation à sec;
3. Reprise du résidu par 0.45 ml de HCl 4N, passage 2 min sous ultra sons puis centrifugation; le surnageant est enfin récupéré pour la séparation chimique des éléments.

III.B.2.d **Attaque des eaux:**

Pour les eaux circulantes des formations aquifères:

1. un volume de 40 ml d'échantillon est placé dans un bêcher d'évaporation en téflon PTFE de 50 ml, sur plaque chauffante sous hotte à flux laminaire vertical jusqu'à un volume approximatif de 2 à 3 ml (environ 10 h);

2. le volume obtenu est versé dans un bécher en téflon FEP (vissant) de 5 ml, à son tour placé sur plaque chauffante jusqu'à la fin de l'évaporation (environ 5 h);

3. le résidu est attaqué par 1 ml d'HCl 4N, soumis 3 min aux ultra sons, puis centrifugé.

III.B.3 Séparation chimique des éléments

Cette séparation doit être rigoureuse, le ^{87}Sr possédant un isobare: le ^{87}Rb , c'est à dire un isotope d'un autre élément, le rubidium, mais de masse identique, qui pourrait induire des interférences lors des analyses au spectromètre de masse.

La séparation chimique des éléments est effectuée en salle blanche sur résine échangeuse d'ions du type Sr-resin par la méthode décrite par Pin et al. (2003).

III.B.4 Analyse au spectromètre de masse

Les analyses isotopiques ont été effectuées sur un TIMS (spectromètre de masse à thermo-ionisation) Finnigan Triton TI. L'acquisition des résultats est réalisée en multicollecion dynamique suite à la mesure de la ligne de base (mesure du bruit de fond), chaque masse est mesurée sur un collecteur différent, trois fois de suite en changeant à chaque fois de collecteur afin d'éviter les corrections de gain de chaque collecteur. Le rapport est ensuite calculé pour chaque séquence, chacune étant répétée 100 fois afin d'améliorer la précision. Les mesures du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du standard NBS 987 permet le contrôle périodique de la précision analytique.

***IV Article: Geochemical signature
of the groundwaters from
limestone formations surrounding
the Callovo-Oxfordian argillites in
the eastern Paris Basin***

**Geochemical signature of the groundwaters from limestone
formations surrounding the Callovo-Oxfordian argillites in the
eastern Paris Basin**

Giannesini Sophie^{1,2}, Lancelot Joël¹, France-Lanord Christian², Clauer
Norbert³, Vimeux Françoise⁴, Palhol Fabien² and Guilmette Caroline²

In preparation for Applied Geochemistry

¹GdR FORPRO 0788/ GIS-CEREGE, UMR6635, 150 rue G. Besse, 30035 Nîmes,
France

²GdR FORPRO 0788/ CRPG-CNRS UPR2300, 15 rue de Notre Dame des Pauvres,
BP20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France

³GdR FORPRO 0788/ CGS, UMR7517, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex,
France

IV.A Abstract

Groundwaters of the Oxfordian and Bathonian aquifers of the eastern Paris Basin are investigated here using major elements and isotopic tracers (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$). The studied sedimentary sequence correspond to limestone formations surrounding the Callovo-Oxfordian (COx) argillites, a low permeability and low porosity claystone formation where Andra is investigating the feasibility of a long-term radioactive waste storage. The characterization of water and solute movements should allow to check the hydrogeochemical behavior in the adjacent calcareous series if hazardous wastes were to be stored in the confined argillite media.

Oxfordian and Bathonian groundwaters were sampled in eight sites covering a 300 km² study area. All of the studied waters are of meteoric origin. Strong geochemical contrasts exist for the groundwater major-elements and isotopic signatures in the two studied formations. Oxfordian groundwaters yield lower mineralization that should have been acquired in carbonate media whereas Bathonian groundwaters are characterized by larger mineralization mainly resulting of a saline component influence.

δD and $\delta^{18}O$ values in the Oxfordian groundwaters plot in a restricted domain in the GMWL, indicating either connections between different sampled productive levels or similar recharges and behavior in the Oxfordian limestones. These groundwaters are more depleted than recent meteoric waters suggesting colder climatic conditions of recharge than the present one. $\delta^{18}O$ and $\delta^{34}S$ of dissolved sulfates distinguish in two types. The lower values corresponding to sulfide oxidation are present in groundwaters being the less mineralized, and considered as having a lower residence time. The $\delta^{18}O$ and $\delta^{34}S$ of dissolved sulfates of the other Oxfordian groundwaters are compatible with marine sulfate washing. The dissolved Sr ratios suggest near equilibrium with the carbonate matrix with the slight influence of a more

radiogenic phase, being likely the carbonate fillings in fractures and geodes, related to fluids paleocirculations.

δD and $\delta^{18}O$ values in the Bathonian groundwaters spread out over a broad range of variations on the GMWL. These data, associated with positive correlations between Cl, Na, Ca, K, and Sr suggest a mixture between meteoric fresh waters and a saline component that could be related to Triassic formation in order to explain origins of these waters. This consideration is supported by the Cl/Br ratio that plot on a domain of dilution of primary brines (resulting of sea water evaporation) on a log-log [Cl]/[Br] vs [Cl] diagram. However, the Na/Cl ratios are in most cases too high to be explained by a simple mixture with primary brines, nor by dissolution of evaporites only, and a process of Na addition is required to account the Na/Cl ratios of these groundwaters. The sulfates are characterized by $\delta^{18}O$ and $\delta^{34}S$ resulting of marine sulfates origin that has undergone bacterial reduction. In the mixing diagram $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $1/[Sr]$, Bathonian groundwater points define a mixture line suggesting a progressive equilibration with the Sr of the carbonate matrix, with a slight influence of a more radiogenic pole in agreement with the occurrence of a Triassic component.

Most of the geochemical tracers used here allow to clearly distinguish groundwaters from the two formations that surround the COx claystone, highlighting the lack of connections between Oxfordian and Bathonian limestones and the role of impermeable barrier of the clay rich formation during geological times.

IV.B Introduction

In the eastern Paris Basin, the Callovo-Oxfordian argillites are extensively studied in order to investigate the feasibility of a long-term radioactive waste storage. Andra (French Agency for Nuclear Waste Management) builds an Underground Research Laboratory (URL) in this compacted clay rich rock of very low permeability. This claystone is surrounded by two limestone formations of Bathonian and Oxfordian ages, producing relatively scarce waters at discrete levels. Knowledge of water and solute movements in limestones are of primary importance for studying

the long-term behavior of a storage site of high activity and long life radioactive wastes.

The aim of this paper is to understand the origin of the different groundwaters sampled in the Oxfordian and Bathonian limestones, and to show if connections exist between groundwaters from the two limestone formations, through the aquitard. In addition, it is important to understand the relations existing between these current groundwaters and the paleocirculations which have influenced in the past the permeability of the limestone formations (Buschaert, 2001; Maes, 2002; Buschaert et al., 2004, Hibsich et al., 2005).

Using a geochemical approach with major ions, stable isotopes of hydrogen and oxygen, strontium isotopic ratios and the isotopic compositions of oxygen and sulfur of dissolved sulfates, we study here the hydrogeochemical properties of groundwaters flowing through a limited number permeable levels in the limestone formations adjacent to the COx argillites. Major ions give the signature of groundwater acquired during its percolation in the geological formations. The isotopic differences between hydrogen and oxygen of natural waters according to their sources makes them useful tools to trace the origin of underground fluids. In sedimentary basins, meteoric waters, connate waters and brines are the main types of water usually encountered. These different sources can be differentiated by the isotopic compositions of hydrogen and oxygen. During transit, interactions with the geological media may generate oxygen and/or hydrogen isotopic changes. Mixture, exchanges, physico-chemical processes like evaporation, crystallization of authigenic minerals are process that can be traced by isotopic compositions of hydrogen and oxygen. The isotopic composition of dissolved strontium in the hydrosphere depends on the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the rocks in contact with the water. Strontium isotopic ratios are often used as natural flow tracers in hydrogeological studies since it provides informations about the solute sources and possible interactions with the geological media. It follows that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio could change along the flow path and that it cannot be considered like a conservative tracer but rather like a dynamic tracer (Johnson and De Paolo, 1997). The isotopic compositions of O and S of dissolved sulfates give informations on the origin of sulfates present in the groundwater, and then informations to investigate the past-movement of the groundwater.

IV.C Geological and hydrogeological background

The Paris Basin is a large subsiding zone filled by accumulating Mesozoic and Cenozoic sediments. At the eastern margin, Andra investigated an area of about 300 km² limited by the Gondrecourt, Marne and Joinville fault systems (Figure VI- 3). In this area, the Andra URL has been excavated in the COx argillites (160 Ma), at a depth of 500 m. The studied sedimentary sequence corresponds to a serie of transgression-regression cycles, characterized by an alternation of claystones and limestones. The COx formation is a claystone layer of about 130 m thick corresponding to a sedimentation during a high marine level period; the upper part of the COx formation is enriched in carbonates. This clayey formation is surrounded by two limestone formations of Bathonian (below) and Oxfordian (above) ages (Figure VI- 4). An alternation of marls and limestones of Kimmeridgian age lay above the Oxfordian limestones; at the top of the sedimentary sequence, the Tithonian limestones, so-called Barrois limestones, outcrops on the URL site.

On a larger scale, the recharge areas of the main aquifers are located on the eastern and south-eastern edges of the Paris basin. The Dogger formation is aquifer in all the Paris Basin, its central part has been studied for drinking water supply, and for oil recovery purposes (Matray et al., 1989; Coudrain-Ribstein and Gouze, 1993; Matray et al., 1994). The residence time has been approached thanks to hydrogeological modeling (Menjoz et al., 1994), stable isotopes (Matray et al., 1994) and noble gas evidence (Marty et al., 1993; Castro et al., 1998; Pinti and Marty, 1998). These groundwaters appears to results of mixing of old waters, recharged at a warmer period than the present one (Eocene) and younger waters coming from the southern recharge (Pinti et al., 1997).. In the Dogger aquifer, the chlorine concentrations increase from a few thousand mg per liter in the eastern basin to up to 10000 mg per liter in the center (Matray et al., 1989). This salinity was shown to result from a mixture of meteoric waters and brines of Triassic origin (Matray et al., 1989; Matray and Fontes, 1990; Fontes and Matray, 1993a; Matray et al., 1994).

At the regional scale, it was shown by Marty et al. (2003) on the basis of He

isotopes that the Lias aquitard, located below the Dogger, isolates the Dogger aquifers from the Triassic groundwaters influence, however these authors acknowledge the possible advective transfers of Triassic groundwaters via the regional faults.

In the studied area, the main ground water flow is of East-West direction (Babot, 1997; Andra, 2003). The COx argillites are highly impermeable (10^{-12} to 10^{-14} m.s⁻¹) with a porosity of about 16-19 % (Sammartino et al., 2003). On the investigated zone, Bathonian and Oxfordian limestones are characterized by a very low porosity and permeability (10^{-8} to 10^{-13} m.s⁻¹, Andra, 2003), although some more porous levels with higher permeability are slightly water productive. These low porosities are due to the carbonate cementation of the macroporosity (microcavities, microcracks) induced in the past by continental water inflow(s) in the Oxfordian limestones (Buschaert, 2001; Maes, 2002; Buschaert et al., 2004) and in the Bathonian formation (Hibsch et al., 2005). Fluids at the origin of fillings are supposed to be related to the Triassic aquifer (Maes, 2002; Lancelot et al., 2004; Hibsch et al., 2005) but there is no proof of this assumption.

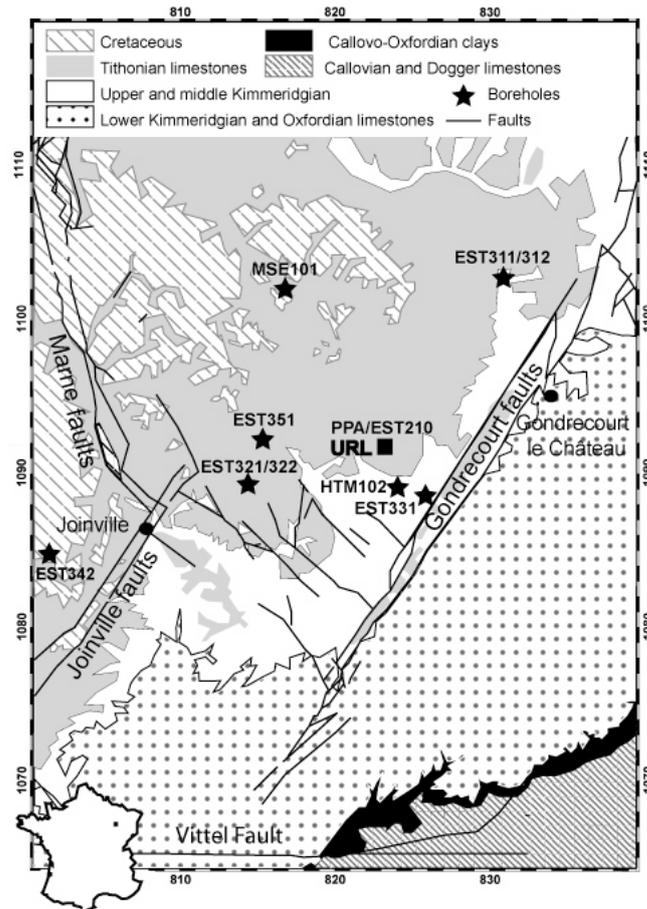


Figure VI- 3 : Geological map of the area investigated by Andra in the eastern part of the Paris Basin, with the location of the URL (black square) and boreholes (black stars).

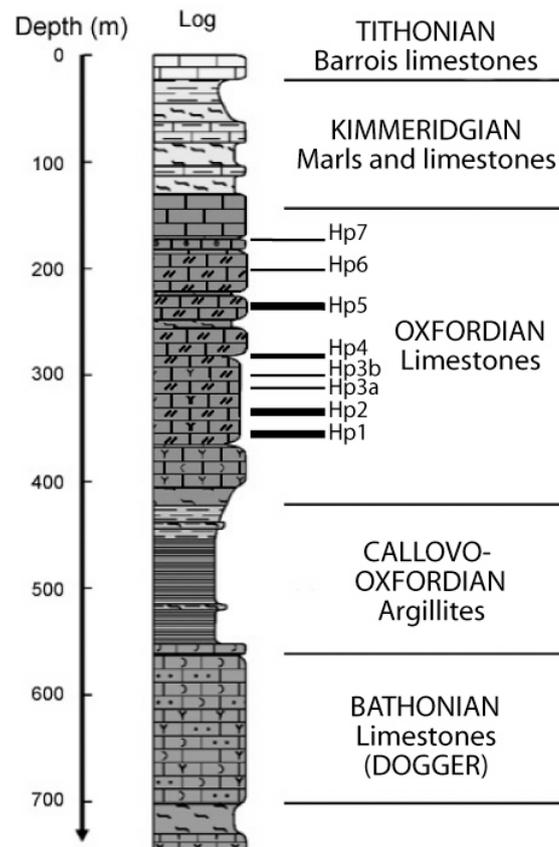


Figure VI- 4 : Stratigraphic log of the main principal shaft (PPA) located on the URL site, with locations of the different Hp productive levels in Oxfordian limestones.

IV.D Sampling and analytical methods

IV.D.1 Sampling

During the excavation of the main shaft (called PPA for "Puits Principal d'Accès"), the different water productive levels in porous horizons (called Hp for "Horizons Poreux") were sampled in the Oxfordian limestones. They are numbered from 1 for the deepest, to 7 for the shallowest. On the investigated area, eight boreholes were drilled in order to characterize the extension of water productive levels in the Oxfordian and in the Bathonian limestones. The majority of these boreholes

allowed sampling Oxfordian and Bathonian waters, but the continuity of the Hp levels was not shown in course of boreholes drillings. Two types of sampling were used to collect these groundwaters. The first one, named PLD for Pumping Long Duration, allows sampling of an integrated groundwater sample of all the producing levels in Bathonian or Oxfordian limestones crosscut by the borehole. In this case, sampling was performed after several weeks of pumping in order to eliminate the pollution introduced by the drilling fluids. The second one sampling type was performed with a DIAPO submerged pump which allows the sampling of a single water productive level. The various analyzed samples discussed in the following sections are presented in Tableau VI- 2. Most of the groundwater sampled is issued of the matrix porosity, except in the EST321 borehole in the Oxfordian limestones where fractures with width in the order of centimeter (and length of 30 to 100 cm) produce waters sampled. For the overall transmissivity measured in this borehole ranges from $2 \cdot 10^{-3}$ to $4 \cdot 10^{-3}$ m²/s while in other boreholes transmissivity ranges between $3 \cdot 10^{-7}$ and $2 \cdot 10^{-5}$ m²/s (Andra, 2004). In addition to Oxfordian and Bathonian groundwaters sampled in the area investigated by Andra, were also studied Triassic groundwaters in order to compare the geochemical signatures. The Triassic waters were sampled at the regional scale because no borehole reaching the Triassic formation exists in the studied area, these samples were taken in Amneville, Nancy and Morsbronn thermal sites located in the East and North-East direction.

Sample	Borehole	Geological formation	Sample type (Hp for PPA, for the other boreholes: PLD: Pumping Long Duration or DIAPO)	Depth m (for DIAPO or PPA)	Conductivity $\mu\text{s}/\text{cm}^2$ at 25 °C
EST00648F	PPA	Oxfordian	Hp7	165	
EST00169F	PPA	Oxfordian	Hp6-7	180	1017
EST00192F	PPA	Oxfordian	Hp5	231	960
EST01430F	PPA	Oxfordian	Hp4-Hp3b	292.35	1087
EST00711F	PPA	Oxfordian	Hp3a	311	1102
EST00707F	PPA	Oxfordian	Hp2	329.9	1161
EST01486F	PPA	Oxfordian	Hp1	339.5 à 358	1226
EST01234F	EST311	Oxfordian	PLD		2240
EST01271F	EST311	Oxfordian	DIAPO	170	1681
EST01560F	EST311	Oxfordian	DIAPO	230 to 290	1315
EST01262F	EST321	Oxfordian	PLD	389	426
EST01266F	EST331	Oxfordian	PLD		545
EST01569F	EST331	Oxfordian	DIAPO	262	548
EST01465F	EST351	Oxfordian	PLD		709
EST01481F	EST351	Oxfordian	DIAPO	393	676
EST01570F	MSE101	Oxfordian	PLD		1155
EST01761F	MSE101	Oxfordian	DIAPO	242	1168
EST01400F	MSE101	Bathonian	PLD		6260
EST01405F	MSE101	Bathonian	DIAPO	665	6270
EST01395F	EST312	Bathonian	PLD		12620
EST01416F	EST312	Bathonian	DIAPO	560	12860
EST01421F	EST312	Bathonian	DIAPO	595	13200
EST01448F	EST322	Bathonian	DIAPO	709.6	2390
EST01471F	EST342	Bathonian	PLD		4650
EST01476F	EST342	Bathonian	DIAPO	705	4700
EST01776F	HTM102	Bathonian	PLD		4580
EST1825F	EST210	Bathonian	PLD		5860

Tableau VI-2 : Presentation of studied groundwater samples, with the source boreholes, the geological formation, the type (Hp level for PPA, PLD for Pumping Long Duration and DIAPO for the submerged pump) and depth of sampling, as well as the measured conductivity during sampling.

IV.D.2 Analytical methods

Hydrogen, oxygen and sulfur isotopic data are expressed in the classical δ notation as ‰ relative to V-SMOW for H and O and to CDT for S. D/H analyses of water were performed in continuous flow mode using the Eurovector-GVIsoprime coupling of Nancy CRPG. Three μl of water are reduced in H_2 over a chromium reactor under He flux. Injections of reference gas at two different pressure prior sample allow H_3^+ correction specific for each injection. Sample analyses were repeated three times and internal standards are analyzed after four or five samples. External reproducibility is ± 1 ‰ in standard procedure. $\delta^{18}\text{O}$ analysis were performed by water- CO_2 equilibration at 25 °C. One cm^3 of water was equilibrated at 0.9 bars with CO_2 in 7 cm^3 septum tubes. Fifty μmol aliquots of equilibrated CO_2 were analyzed in dual-inlet mode on a VG 602 mass spectrometer at Nancy CRPG. The overall reproducibility of measurements is ± 0.1 ‰. $\delta^{34}\text{S}$ analyses are made using a Eurovector-GV Isoprime on BaSO_4 precipitated by BaCl_2 added in hot (200°C) acid solution (HCl for HCO_3^- and CO_3^{2-} elimination).

For the Sr isotope ratios, 50 to 60 cc of the water sample are evaporated to dryness. The residue is dissolved by HNO_3 2N, and introduced in a Sr-resin column in order to separate the Sr of the other elements according to the procedure of Pin et al. (2003). A thermo-ionization mass spectrometer Triton TI allow to measure Sr isotope ratios in Nîmes GIS laboratory with an accuracy of 1 to $6 \cdot 10^{-6}$ on the isotopic ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. The standard NBS987 allows controlling the external reproducibility.

IV.E Results

The analytical data on major ions contents and isotopic compositions of Oxfordian and Bathonian groundwaters are reported in Tableau VI- 3 and Tableau VI- 4. Major ions were analyzed at the CGS laboratories (Strasbourg, France). The differences between the anions and the cations sums do not exceed 2 %, showing the

quality of analysis (Tableau VI- 4). The triangular diagrams (Figure VI- 5) present the groundwaters major ions signatures. A classic $\delta^{18}\text{O}$ - δD diagram (Figure VI- 7) show the groundwater signature along with the Global Meteoric Water Line (GMWL) initially defined by Craig (1961) and modified by Gat (1980). Strontium data of Oxfordian and Bathonian groundwaters are presented in the mixing diagram of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ (Figure VI- 8) where the sea water domains of Oxfordian, Bathonian and Trias periods (Koepnick et al. 1990; Jones et al., 1994) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the Oxfordian and Bathonian limestone matrix (this study and Maes, 2002) are shown. The $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagram (Figure VI- 9) plot data of dissolved sulfates of the Oxfordian and Bathonian groundwaters, Dogger groundwaters of the centre of Paris Basin (Fouillac et al., 1990) are also plotted, in addition to the marine Jurassic sulfates globally defined by Claypool et al. (1980) and to the sulfates from the Keuper formation in the Lorraine evaporitic basin (Fanlo and Ayora, 1998).

Sample	Borehole	Geological formation	Sample type (FdG: forage de garde du PPA, PLD: pumping long puration)	équivalente dans PPA (m/sol)	[Sr] ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{18}\text{O}/_{\text{‰}}$ vs V-SMOW	$\delta\text{D}/_{\text{‰}}$ vs V-SMOW	$\delta^{18}\text{O}/_{\text{‰}}$ vs V-SMOW	$\delta^{34}\text{S}/_{\text{‰}}$ vs CDT
EST00648F	PPA0012	Oxfordian	Hp7	-165	7.2	0.707115 ± 0.000003	-8.60	-58.06	16.57	20.3
EST00169F	PPA0013	Oxfordian	Hp6-7	-180	8.08	0.707110 ± 0.000003	-8.75	-60.50	17.17	20.00
EST00192F	PPA0015	Oxfordian	Hp5	-231	5.39	0.707089 ± 0.000006	-8.55	-59.00	17.36	18.40
EST01430F	PPA0017	Oxfordian	Hp4-Hp3b	-292,35	3.91	0.707113 ± 0.000010	-8.42	-55.40	16.20	16.80
EST00711F	PPA0019	Oxfordian	Hp3a	-311	3.8	0.707091 ± 0.000008	-8.39	-56.60	16.84	17.20
EST00707F	PPA0021	Oxfordian	Hp2	-329.9	3.76	0.707105 ± 0.000007	-8.33	-55.80		
EST01486F	PPA0022	Oxfordian	Hp1	-350	3.4	0.707141 ± 0.000006	-8.33	-55.90	17.13	17.80
EST01234F	EST311	Oxfordian	PLD		10.7	0.707132 ± 0.000003	-8.41	-55.36	18.17	22.30
EST01271F	EST311	Oxfordian	DIAPO	-226	11.4	0.707109 ± 0.000007	-8.30	-54.57	18.13	21.20
EST01560F	EST311	Oxfordian	DIAPO	-311	6.62	0.707106 ± 0.000004	-8.41	-56.60	17.56	20.30
EST01262F	EST321	Oxfordian	PLD	-325	2.8	0.707145 ± 0.000005	-9.46	-63.67	13.50	-2.80
EST01266F	EST331	Oxfordian	PLD		4.5	0.707117 ± 0.000004	-9.37	-63.68	12.51	-1.80
EST01569F	EST331	Oxfordian	DIAPO	-342	3.5	0.707090 ± 0.000006	-9.49	-63.43	14.45	20.60
EST01465F	EST351	Oxfordian	PLD		4.8	0.707120 ± 0.000002	-9.06	-61.00		8.90
EST01481F	EST351	Oxfordian	DIAPO	-308	4.6	0.707124 ± 0.000005	-9.11	-61.40		
EST01570F	MSE101	Oxfordian	PLD				-8.69	-57.93	16.46	20.70
EST01761F	MSE101	Oxfordian	DIAPO			0.707138 ± 0.000004	-8.64	-57.97	16.31	21.30
EST01400F	MSE101	Bathonian	PLD		21.4	0.707319 ± 0.000005	-6.97	-46.10	17.53	31.80
EST01405F	MSE101	Bathonian	DIAPO	-583	17.4	0.707328 ± 0.000003	-6.96	-44.00	17.07	31.20
EST01395F	EST312	Bathonian	PLD		26.6	0.707261 ± 0.000006	-5.45	-33.60	16.82	34.90
EST01416F	EST312	Bathonian	DIAPO	-620	34.1	0.707262 ± 0.000005	-5.36	-33.60	16.78	35.00
EST01421F	EST312	Bathonian	DIAPO	-678	32.4	0.707271 ± 0.000007	-5.27	-34.80	17.08	35.30
EST01448F	EST322	Bathonian	DIAPO	-640	12.7	0.707335 ± 0.000006	-8.52	-56.20	15.09	16.80
EST01471F	EST342	Bathonian	PLD		15.4	0.707317 ± 0.000003	-6.51	-41.20	15.85	33.50
EST01476F	EST342	Bathonian	DIAPO	-660	16.5	0.707296 ± 0.000004	-6.52	-42.20	15.67	34.20
EST01776F	HTM102	Bathonian	PLD			0.707309 ± 0.000005	-7.61	-50.50	16.98	30.70
EST01825F	EST210	Bathonian	PLD			0.707320 ± 0.000007	-7.10	-48.20	18.62	34.60

Tableau VI- 3 : Geochemical data acquired on the Oxfordian and Bathonian groundwaters: the sample names, the boreholes, the geological formation, the sample type, the equivalent depth relative to PPA are indicated, in addition to [Sr²⁺], ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δ¹⁸O, δD, and δ¹⁸O and δ³⁴S of dissolved sulfates.

Sample	Borehole	Geological formation	[NH ₄ ⁺] mMol/l	[Na ⁺] mMol/l	[K ⁺] mMol/l	[Mg ²⁺] mMol/l	[Ca ²⁺] mMol/l	Alcalinity meq/l	[Cl ⁻] mMol/l	[NO ₃ ⁻] mMol/l	[SO ₄ ²⁻] mMol/l	[PO ₄ ³⁻] mMol/l	[F ⁻] mMol/l	[Br ⁻] mMol/l	Σcations meq/l	Σanions meq/l
EST00648F	PPA0012	Oxfordian						2.63								
EST00169F	PPA0013	Oxfordian						2.38								
EST00192F	PPA0015	Oxfordian						1.84								
EST01430F	PPA0017	Oxfordian	0.088	4.66	0.254	2.42	0.93	5.85	1.92	0.002	1.83	<0.001	0.242	0.005	11.696	11.679
EST00711F	PPA0019	Oxfordian	0.095	4.85	0.285	2.34	0.90	5.80	1.94	0.002	1.82	<0.001	0.234	0.004	11.712	11.62
EST00707F	PPA0021	Oxfordian	0.095	5.54	0.261	2.32	0.87	5.93	2.22	0.002	1.97	<0.001	0.269	0.005	12.28	12.366
EST01486F	PPA0022	Oxfordian	0.096	6.15	0.317	2.20	0.88	5.76	2.32	0.001	2.23	<0.001	0.28	0.006	12.713	12.827
EST01234F	EST311	Oxfordian	0.126	5.43	0.601	7.79	3.12	7.40	0.674	0.007	9.94	<0.001	0.199	0.004	27.977	28.164
EST01271F	EST311	Oxfordian	0.118	6.06	0.449	4.45	1.88	6.95	1.39	0.007	5.54	<0.001	0.257	0.005	19.287	19.689
EST01560F	EST311	Oxfordian		6.28		2.78	1.11	6.53	1.85		3.02			0.005	14.06	14.425
EST01262F	EST321	Oxfordian	<0.001	0.42	0.081	1.33	0.79	3.67	0.116	0.002	0.39	<0.001	0.204	<0.001	4.731	4.772
EST01266F	EST331	Oxfordian	0.023	0.665	0.096	1.72	0.92	4.38	0.192	0.007	0.69	<0.001	0.197	<0.001	6.056	6.158
EST01569F	EST331	Oxfordian		1.16		1.56	0.82	4.40	0.374		0.56			<0.001	5.92	5.884
EST01465F	EST351	Oxfordian	0.039	1.56	0.186	2.12	0.90	5.49	0.254	0.001	0.95	<0.001	0.267	0.001	7.817	7.909
EST01481F	EST351	Oxfordian	0.055	1.7	0.19	2.14	0.88	5.45	0.336	<0.001	1.01	<0.001	0.243	0.001	7.985	8.05
EST01570F	MSE101	Oxfordian						0.614			2.51					
EST01761F	MSE101	Oxfordian						0.672			2.53					
EST01400F	MSE101	Bathonian	0.252	47.2	0.596	4.75	3.07	6.40	40.2	<0.01	8.75	<0.002	0.251	0.095	63.688	64.446
EST01405F	MSE101	Bathonian	0.251	47.5	0.695	4.73	3.17	6.24	40.4	<0.01	8.89	<0.002	0.258	0.096	64.246	64.774
EST01395F	EST312	Bathonian	0.403	96.9	0.899	8.88	5.30	3.64	103	<0.01	9.33	<0.003	0.197	0.251	126.562	125.748
EST01416F	EST312	Bathonian	0.408	98.9	1.3	9.25	5.72	4.55	108	<0.01	9.41	<0.003	0.225	0.259	130.548	131.854
EST01421F	EST312	Bathonian	0.419	104	0.906	9.69	5.65	4.60	112	<0.01	9.52	<0.003	0.227	0.278	136.005	136.145
EST01448F	EST322	Bathonian	0.113	17.5	0.341	2.19	1.30	6.70	9.21	0.002	4.46	<0.001	0.327	0.023	24.934	25.182
EST01471F	EST342	Bathonian	0.268	32.2	0.695	4.55	2.78	6.54	24.7	<0.001	8.32	<0.001	0.28	0.056	47.823	48.216
EST01476F	EST342	Bathonian	0.27	32.3	0.645	4.55	2.83	6.59	24.8	<0.001	8.31	<0.001	0.277	0.055	47.975	48.342
EST01776F	HTM102	Bathonian						20.1			6.62					
EST01825F	EST210	Bathonian	0.233	40.6	0.89	6.02	3.77	38.1	0.002	7.61	<0.001	0.224	0.064	61.303		

Tableau VI- 4 : Geochemical major ions data acquired on the Oxfordian and

Bathonian groundwaters: $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, alkalinity, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{F}^-]$, $[\text{Br}^-]$, as well as the cations and anions additions.

IV.E.1 Major elements

Oxfordian groundwaters are less mineralized than Bathonian groundwaters, with lower conductivities (Tableau VI- 2), lower $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Br}^-]$, $[\text{Sr}^{2+}]$ and to some extent $[\text{SO}_4^{2-}]$, unlike nitrate which shows higher concentrations (Tableau VI- 3 and Tableau VI- 4). The triangular diagrams (Figure VI- 5) show the clear differences between Oxfordian and Bathonian groundwaters that plot in distinct domains. Oxfordian groundwaters are $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Mg-Na}$ types whereas Bathonian groundwaters are mainly Cl-Na type.

Oxfordian groundwaters seem to stand out in two groups (Figure VI- 5). The first one corresponds mainly to groundwaters from the EST311 borehole and from the deepest porous horizons Hp1 to Hp4 (lines b and f on the triangular diagrams based respectively on cations and anions; Figure VI- 5). The second concerns groundwaters sampled in the EST321, 331 and 351 boreholes, mainly carbonated (HCO_3 endmember line g on the triangular diagram concerning anions, and line c on those on cations Figure VI- 5). In addition, this second group is characterized by a lower conductivity (380-628 $\mu\text{s/cm}$ at 20 °C) than the first one (947-1966 $\mu\text{s/cm}$ at 20 °C) (Tableau VI- 2), and by a lower $[\text{Na}]$ and $[\text{Cl}]$ contents Figure VI- 6 a.

In the triangular diagram based on cations concentrations (Figure VI- 5), all Bathonian groundwaters define an alignment (line a) with an endmember corresponding to the Na+K endmember. In the triangular diagram concerning anions (Figure VI- 5), the alignment is clear between Bathonian groundwaters (line d) that tend to the Cl endmember, with an exception, which corresponds to the EST322 borehole sample. The later could be explained by a mixture between EST342 (Bathonian) and a domain corresponding to the more mineralized Oxfordian groundwaters (line e). Nevertheless on a Cl vs Na plot (Figure VI- 6 b) the Bathonian groundwaters plot on a mixing line (slope of 1.21; $r^2=0.997$) suggesting the influence of a saline endmember.

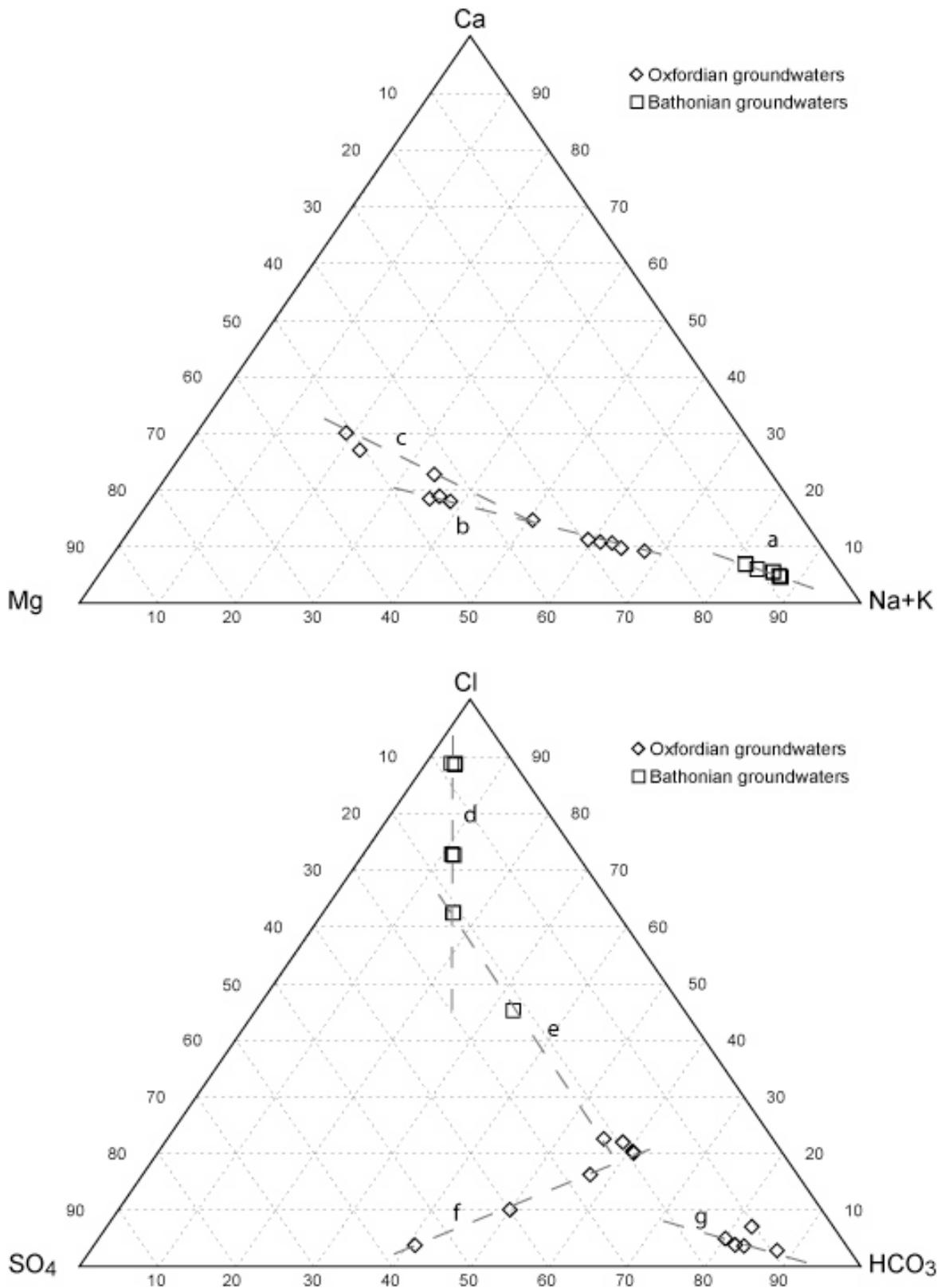


Figure VI- 5 : Triangular diagrams of the major cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$) and anions (Cl^{-} , SO_4^{2-} , HCO_3^{-}), Oxfordian groundwaters are represented by open diamonds and Bathonian groundwaters by open squares. Possible mixture lines are represented by dotted lines and are called from a to g (see text).

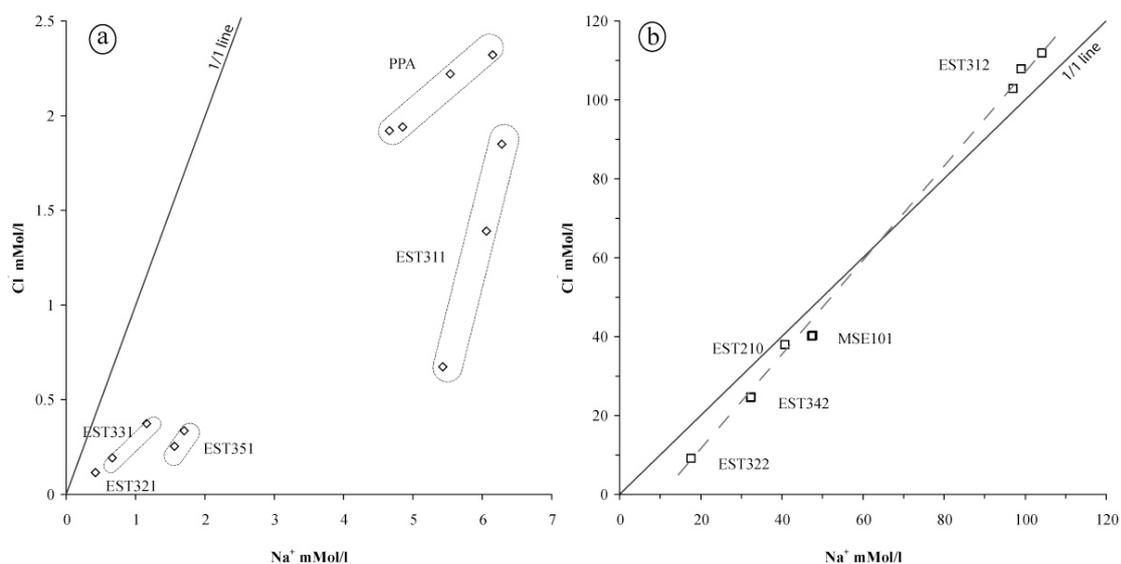


Figure VI- 6 : [Cl⁻] vs [Na⁺] of the (a) Oxfordian (open diamonds) and (b) Bathonian (open squares) groundwaters.

IV.E.2 δD vs $\delta^{18}O$ diagram

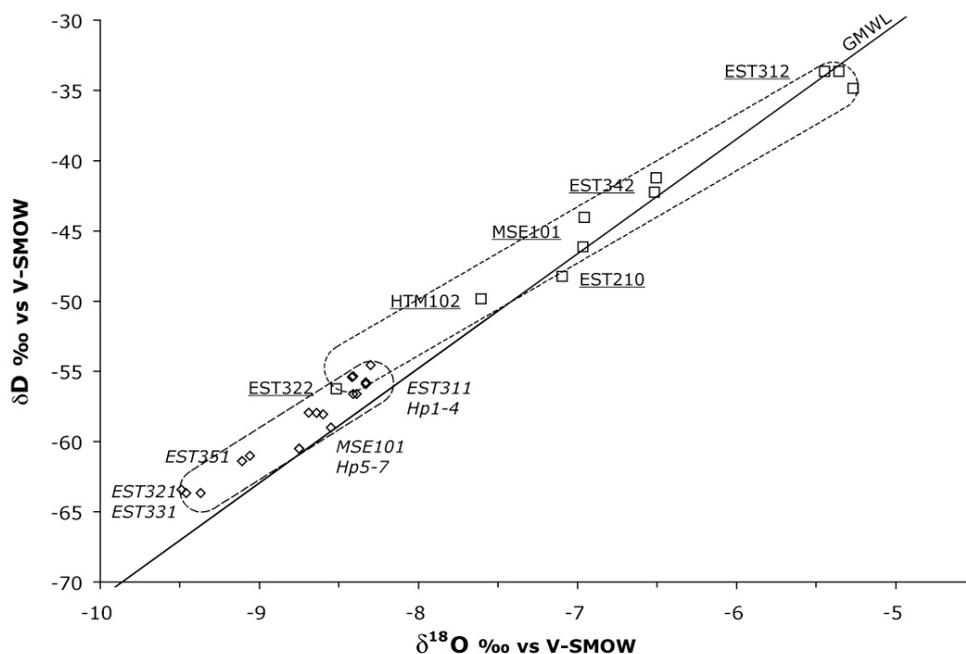


Figure VI- 7 : $\delta^{18}O$ - δD diagram of the Oxfordian (open diamonds) and Bathonian (open squares) groundwaters, boreholes are indicated, with italic and underlined characters for Oxfordian and Bathonian groundwaters respectively.

All analyzed groundwaters plot on or near the Global Meteoric Water Line (GMWL) showing the meteoric origin of the Oxfordian and Bathonian groundwaters. The difference between the plotted points compared to the GMWL could be explained by a local meteoric water line, a classic fact in stable isotope geochemistry of meteoric waters.

All of the studied Oxfordian groundwaters provide $\delta^{18}O$ and δD values in a relatively restricted domain on the Global Meteoric Water Line (GMWL) (Figure VI-7) with $\delta^{18}O$ and δD data ranging from -9.5 to -8.3 ‰ and from -63.7 to -54.6 ‰ V-SMOW respectively. The more negative values correspond to groundwaters sampled in the EST321 and EST331 boreholes. Groundwaters sampled in the EST351 borehole

form an intermediate group. The groundwaters the less depleted in heavy isotopes are those sampled in the PPA (URL site), in the EST311 and MSE101 boreholes.

The Bathonian groundwaters spread out over a broad range of variations on the GMWL, with $\delta^{18}\text{O}$ and δD ranging respectively from -8.52 to -5.27 ‰ and from -56.2 to -33.6 ‰ V-SMOW. Particularly enriched values exist for waters from the boreholes EST312 and EST342. However, for each borehole, the different water productive levels lead to similar $\delta^{18}\text{O}$ and δD . One borehole, EST322, produce groundwaters depleted in heavy isotopes, with a signature in the Oxfordian domain in the $\delta^{18}\text{O}$ vs δD diagram (Figure VI- 7).

In all cases, Oxfordian groundwater $\delta^{18}\text{O}$ and δD signatures lie in a restricted domain whereas Bathonian data spread out of along the GMWL.

IV.E.3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ diagram of dissolved strontium

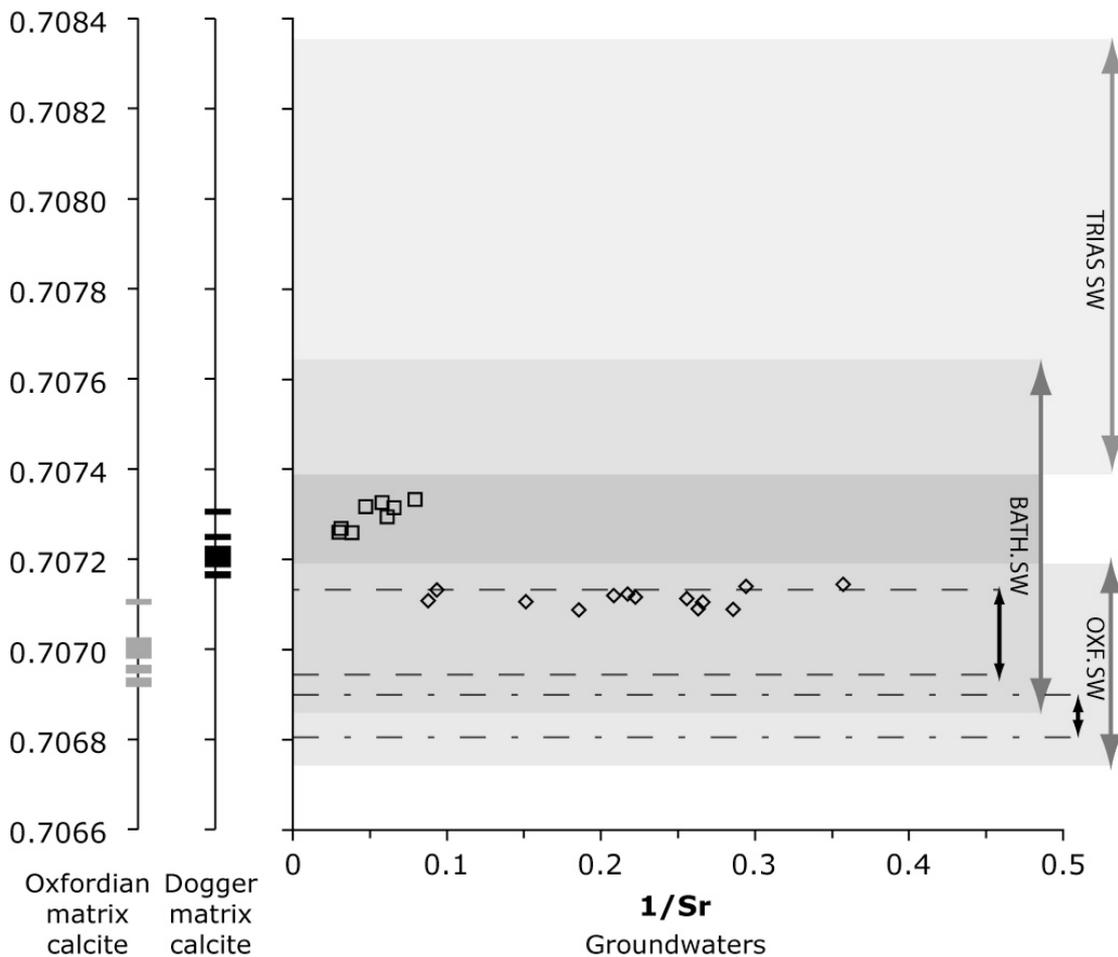


Figure VI- 8 : Mixture diagram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ of the Oxfordian (open diamonds) and Bathonian (open squares) groundwaters, compared to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the Oxfordian (black dashes) and Bathonian (grey dashes) limestones (this study and Maes, 2002) and to the Oxfordian, Bathonian and Triassic sea water (SW) according to Koepnick et al. (1990) (grey arrows and grey domains) and to Jones et al. (1994) (little black arrows and domains delimited by dotted lines).

In the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ mixing diagram (Figure VI- 8), each groundwaters display Sr isotopic ratios in specific domains. Oxfordian groundwaters range between 0.707089 and 0.707145 whereas Bathonian groundwaters display data more radiogenic from 0.707261 and 0.707335. All these data are included in Oxfordian and Bathonian sea water domains respectively (Koepnick et al., 1990). Although

dissolved Sr ratios of these groundwaters tend to the isotopic equilibrium with the carbonate matrix (Figure VI- 8, data from this study and Maes, 2002) induced by water/rock interactions and Sr equilibration between the two phases, these ratios appear slightly more radiogenic than the matrix carbonates of Oxfordian and Bathonian limestones respectively, this trends are discussed hereafter.

IV.E.4 $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagram of dissolved sulfates

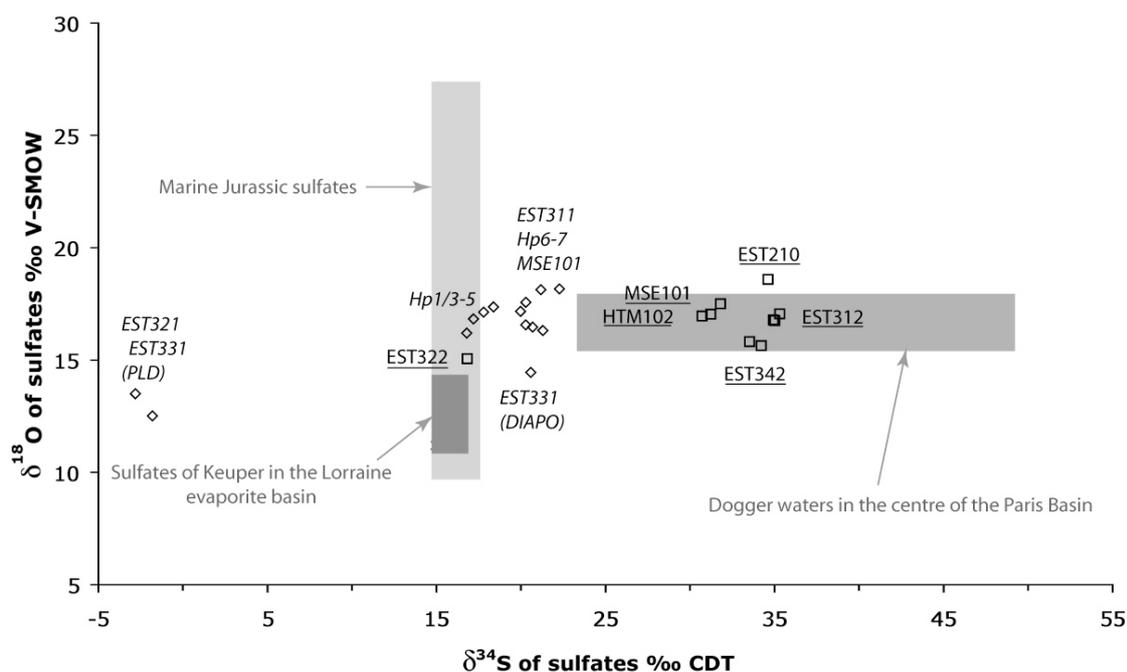


Figure VI- 9 : $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagram of the dissolved sulfates from Oxfordian (open diamonds) and Bathonian (open squares) groundwaters, compared with fields defined by dissolved sulfates of Dogger groundwaters of the central part of the Paris Basin (Fouillac et al., 1990), marine Jurassic sulfates (Claypool et al., 1980) and Keuper sulfates in Lorraine evaporite basin (Fanlo and Ayora, 1998).

In the Oxfordian groundwaters sampled on the studied area, two major groups are distinguished in the $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ of dissolved sulfates diagram (Figure VI- 9). The first is composed by sulfates from groundwaters of the EST321 and EST331 (PLD

sample) boreholes, with low $\delta^{34}\text{S}$ and low $\delta^{18}\text{O}$ reflecting oxidation of sulfides (Figure VI- 9). The second group concerns dissolved sulfates in groundwaters sampled in EST311, EST331 (DIAPO sample), PPA and MSE101 boreholes. In this group, some of dissolved sulfates are in or next to the domain of Jurassic sulfates defined by Claypool et al. (1980), it concerns those from the deepest Hps in the PPA (Hp1, Hp3a, Hp3b and Hp5). The others are slightly more enriched in ^{34}S .

In the $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ diagram (Figure VI- 9), the sulfates of Bathonian groundwaters lie in a specific domain, i. e. $\delta^{18}\text{O}$ ranging from 15 to 18.6 ‰ V-SMOW and $\delta^{34}\text{S}$ from 30.7 to 35 ‰ CDT, except the sulfates of water sampled in the EST322 borehole that also shows a lower sulfate content. This domain is characterized by an enrichment in ^{34}S relative to the marine sulfate (Claypool et al., 1980) which may mainly due to bacterial reduction. The EST322 groundwater is consistent with marine sulfates washing (Claypool et al., 1980; Fanlo and Ayora, 1998), in this case, no bacterial reduction appears.

The groundwaters from Oxfordian and Bathonian limestones could be differentiated by their coupled $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$, except for the Bathonian groundwater of borehole EST322 that plot in the Oxfordian domain.

IV.F Discussion

IV.F.1 Oxfordian groundwaters

IV.F.1.a Discussion on the origin of Oxfordian groundwaters

Major elements are plotted in two components diagrams (Figure VI- 10) where two tendencies are common for Oxfordian groundwaters. The first one is defined by groundwaters sampled in the EST311 borehole that plot on the same lines with concentrations larger than the other Oxfordian groundwaters. The second tendency is

expressed by groundwaters sampled in the deepest Hps, and in the boreholes EST321, EST331 and EST351. In the later group, the groundwaters plot generally on lines when the distribution is shown according concentrations, EST321 groundwaters present the lower concentrations, followed by the EST331, the EST351 groundwaters and finally waters sampled in the deepest Hps that join EST311 water lines. The lack of major elements data on the shallowest Hps and from the MSE101 borehole does not allow discussing major signatures of these waters.

For all Oxfordian groundwaters, Ca, Mg and SO₄ contents define positive correlations with HCO₃ (Figure VI- 10), suggesting the major acquisition of mineralization in Ca, Mg and SO₄ in interactions with limestones.

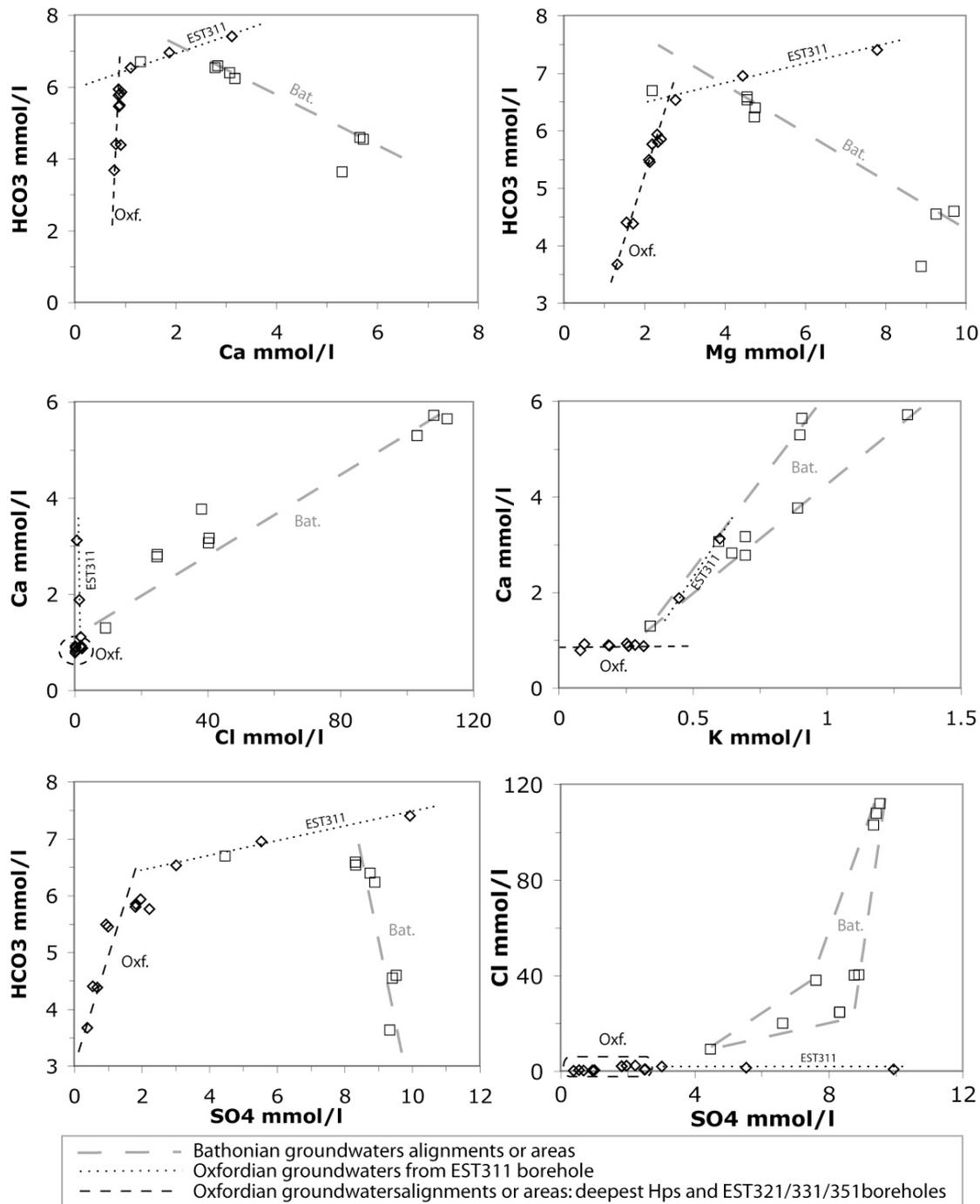


Figure VI- 10 : Major ions diagrams for Oxfordian (open diamonds) and Bathonian (open squares) groundwaters: [HCO₃⁻] vs [Ca²⁺], [HCO₃⁻] vs [Mg²⁺], [Ca²⁺] vs [Cl⁻], [Ca²⁺] vs [K⁺], [HCO₃⁻] vs [SO₄²⁻] and [Cl⁻] vs [SO₄²⁻]. Lines or areas corresponding to Bathonian groundwaters are represented in grey large dotted lines. For Oxfordian groundwaters, two groups are generally distinguished: those of waters sampled in the EST311 borehole represent by black very slight dotted lines and the other waters (i.e. the deepest Hp, and EST321, EST331 and EST351 groundwaters) represented by larger black dotted lines or areas.

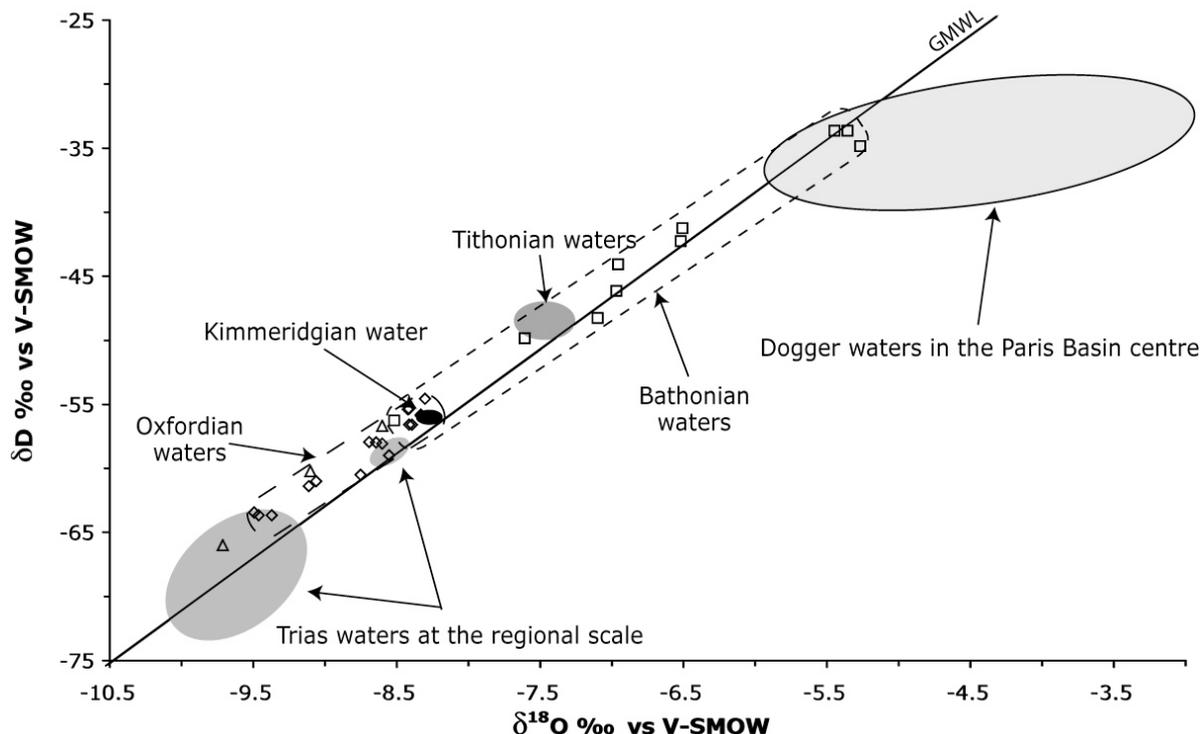


Figure VI- 11 : $\delta^{18}\text{O}$ - δD diagram of the Oxfordian (open diamonds) and Bathonian (open squares) groundwaters. For comparison, Tithonian and Kimmeridgian waters domains (of the URL site), Trias waters of the Lorraine region (this study (triangles) and Marty et al., 2003) and Dogger waters of the central part of the Paris Basin (Matray et al., 1994) are plotted. The difference between domains of Oxfordian and Bathonian groundwaters is noticeable.

$\delta^{18}\text{O}$ and δD values of oxfordian groundwaters are more depleted in heavy isotopes than recent waters. Such values suggest colder conditions of recharge than the present one. The recent climatic conditions can be represented by Tithonian groundwaters according to tritium contents (Lavastre et al., In prep.) or by Precipitations in Châlons-sur-Marne $\delta^{18}\text{O}$ of -7.27‰ , despite the geographic distance (200-300 km) that separate this city of the URL site (Dever et al., 1990 ; -7.6 to -7.4‰ and -49.3 to -48.0‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and δD respectively).

The location of boreholes associated to the global flow direction (SE-NO; Andra, 2003) cannot explain the distribution of the studied waters in the $\delta^{18}\text{O}$ vs δD diagram and the relative enrichment or depletion of one water relative to the others (map Figure VI- 3 and diagram Figure VI- 7). EST311 and EST331 are located close to the Gondrecourt faults, and then to the theoretical recharge areas, but groundwaters

sampled in these two boreholes present $\delta^{18}\text{O}$ and δD in two distinct zones. EST321 plot in the same domain than EST331 but is located far of the Gondrecourt faults and of the theoretical recharge areas. The spatial distribution of $\delta^{18}\text{O}$ and δD data seems rather correspond to a global S-N direction with the more depleted values in the southern boreholes: EST321 and EST331.

On the URL site, the H and O stable isotopes show a vertical stratification with the groundwaters the more enriched in heavy isotopes located in the deepest porous horizons and the more depleted waters in the shallowest porous horizons in the Oxfordian limestones.

In a given domain of values, the similarities in $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of all Oxfordian groundwaters could be explained by connections between the productive layers and/or by a similar recharge.

IV.F.1.b Hydrogeochemical behavior of Oxfordian aquifers

Major elements contents: Oxfordian groundwaters are less mineralized than Bathonian waters (Tableau VI- 4) that could be explained by a faster transit time. In these limestones, the different degrees of mineralization could be explained by the contact time with the carbonate rock. The less mineralized groundwaters should then have a lower residence time. It concerns first waters from the EST321 borehole, produced on centimeter size fractures and then waters from the EST331, close to the Gondrecourt faults, EST351 and finally from the deepest Hps.

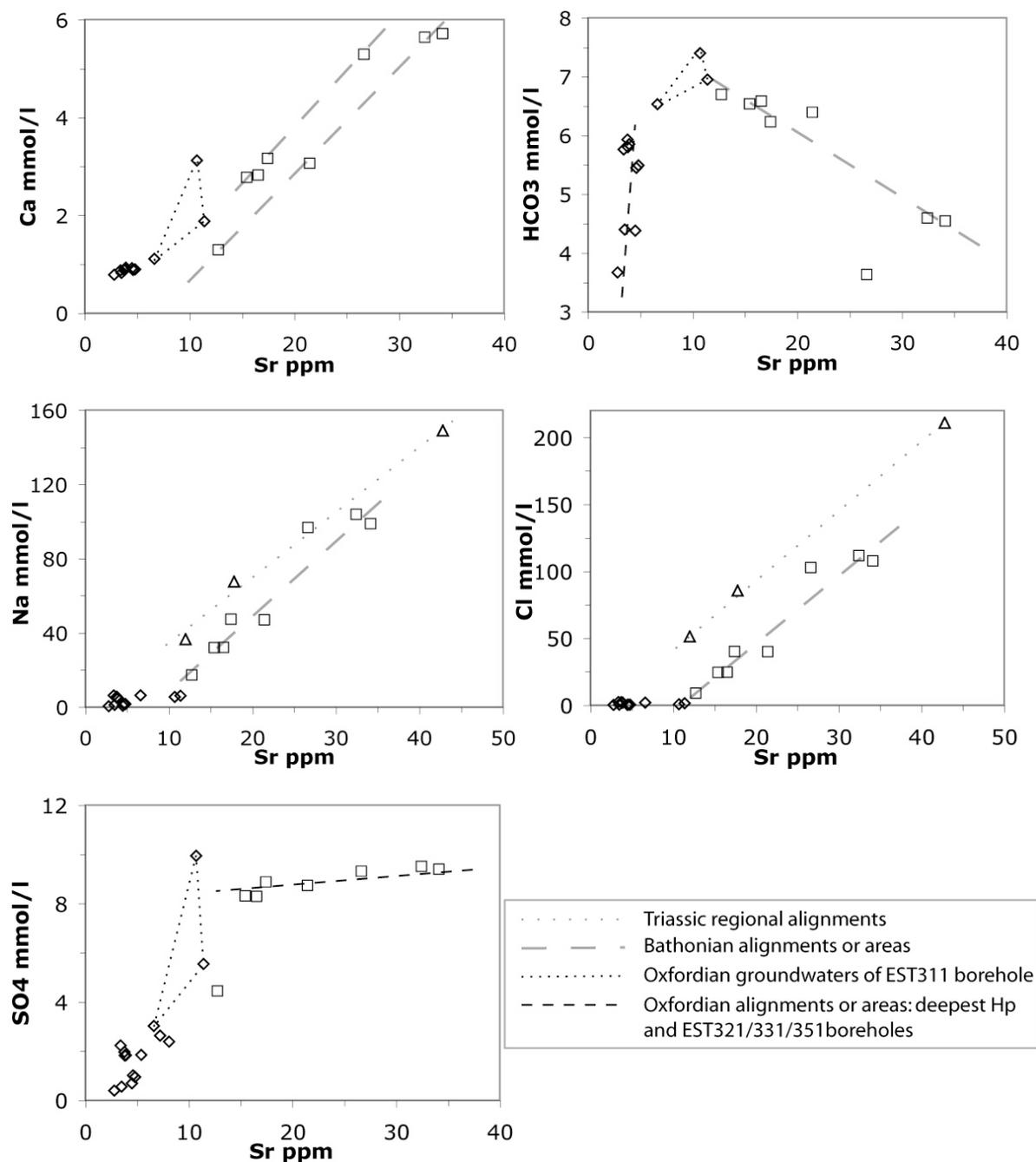


Figure VI- 12 : Major ions vs $[Sr^{2+}]$ diagrams of the Oxfordian (open diamonds), Bathonian (open squares) and when possible regional Triassic (triangles) groundwaters. Lines or areas corresponding to Bathonian groundwaters are represented in grey large dotted lines. For Oxfordian groundwaters, two groups are generally distinguished: those of waters sampled in the EST311 borehole represent by black very slight dotted lines or areas and the other waters (i.e. the deepest Hp, and EST321, EST331 and EST351 groundwaters) represented by larger black dotted lines. Lines of regional Triassic groundwaters are very slight grey dotted lines.

Sr isotopic ratios: The strontium isotopic compositions of Oxfordian groundwaters are similar to those of the carbonate fraction of the host-rock (Figure VI- 8, Figure VI- 13 and Figure VI- 14), reflecting high isotopic Sr exchanges between the groundwater and the carbonates. Moreover, the positive correlations existing between [Sr] and [Ca] and [Sr] and [HCO₃] in Oxfordian groundwaters (Figure VI- 12) suggest a carbonate origin for the dissolved strontium in these waters. Sr isotopic ratios of Oxfordian groundwaters are however slightly more radiogenic than those of the carbonate matrix, which suggests the influence of a more radiogenic phase. This later could be present in the rock fractures. In the studied area it was shown (Buschaert, 2001; Maes, 2002, Buschaert et al., 2004) that paleocirculations of fluids of meteoric origin has occurred in Oxfordian limestones, letting carbonate infillings of fractures and geodes with more radiogenic Sr isotopic signatures than the carbonate matrix one (Maes, 2002; Figure VI- 14). Oxfordian groundwaters Sr isotopic ratios are in the range of these infillings ratios and could result of a mixture between two poles: those of the infillings and those of the carbonate matrix. In this case, the equilibration of groundwater Sr is made with the two poles. Another possibility to explain the radiogenic tendency of Oxfordian groundwaters is the celestite or other sulfate phases. [Sr] and [SO₄] plot actually in a positive tendency (see Figure VI- 12) that allows implying sulfates in Sr ratios. But celestites are only punctually present and do not represent a significant part of the Oxfordian limestones. No available data permits to know the type of celestites and their origin. However, other celestites at the top of the Callovo-Oxfordian argillites and in geodes in the Dogger present respectively 0.706936 ± 1.10^{-5} and 0.707198 ± 5.10^{-6} Sr ratios, apparently too low to explain the slight radiogenic trend.

In all cases the isotopic signatures of Sr of Oxfordian groundwaters could be explained by isotopic exchanges or dissolutions of Sr bearing phases in the Oxfordian limestones, likely being matrix calcites and calcites of fractures and geodes (Maes, 2002).

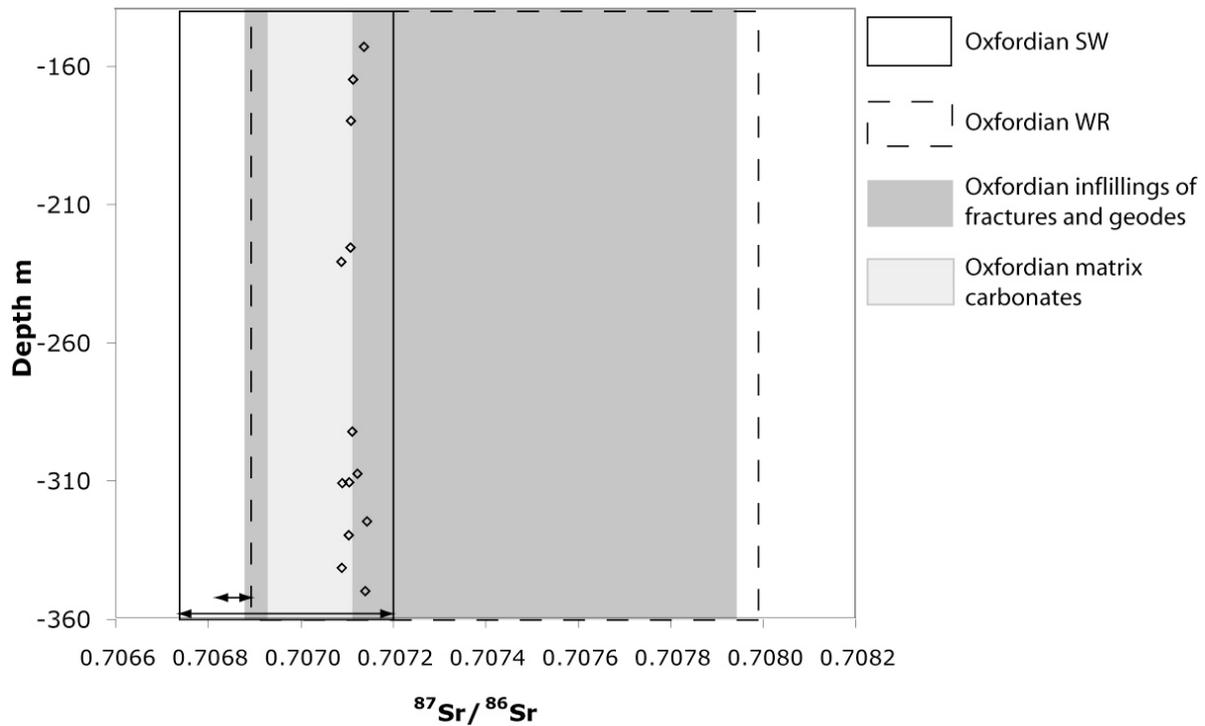


Figure VI- 14 : Profile of Oxfordian groundwaters sampled in the studied area (open diamonds) compared to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of Oxfordian sea water (SW) according to Koepnick et al., (1990) (large arrow) and to Jones et al. (1994) (small arrow), to the total rock (WR; Verdoux, unpublished data), the matrix carbonates and the carbonate infillings of microfractures and geodes (Maes, 2002).

$\delta^{18}\text{O}$ and δD : In Figure VI- 7, each borehole provides groundwaters with similar contents or isotopic signatures, implicating that, in the environment of a borehole, the different water producing levels have similar origins, similar behavior in the geological media and/or that connections occur between different producing levels of the Oxfordian limestones.

$\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$ of dissolved sulfates: For the sulfate point of view, in groundwaters where sulfates contents are low (<1 mmol/l), i.e. in EST321, EST331 (PLD sample) and in EST351 boreholes, $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulfates are low compared to the other water samples. The expressed low $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ data are compatible with sulfides as sulfur origin, and the oxidation of these sulfides. In the EST331 borehole it is surprising that the DIAPO sample bears sulfates of different origin whereas sulfates of the EST331 PLD sample results of sulfide oxidation.

Sulfides are present in the Oxfordian limestones, mainly as pyrite form as well as blende. The other groundwaters present higher sulfate contents (1.8-10 mmol/l) and higher $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values compatible with a marine sulfate origin, of Jurassic (Claypool et al., 1980) or of Triassic origin (Fanlo and Ayora, 1998) with a rather inclined to be slightly reduce by sulfato-reductive bacteria. Some sulfates are punctually present in the Oxfordian limestones: celestite, barite and anhydrite (Andra, 2003). According to Figure VI- 12 the dissolved Sr in Oxfordian groundwaters is linked to $[\text{SO}_4^{2-}]$, the celestite should then be at origin of these dissolved sulfates. These later are however little present in Oxfordian limestones letting this hypothesis little convincing. Finally, the less mineralized groundwaters (i.e. from EST321, EST331 and ET351 boreholes) display $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signatures reflecting sulfides oxidation whereas the other Oxfordian groundwaters signatures are compatible with bacterial reduction of marine sulfates in which origin has to be investigated.

IV.F.2 Bathonian groundwaters

IV.F.2.a Cl/Br ratios evidence of brine contribution

Salted brines contribution to the Bathonian groundwaters is approached using the $[\text{Cl}]/[\text{Br}]$ ratio because this later is generally conservative, except in cases of evaporite dissolutions, and when convective or diffusive mixing of saline solutions have happened (Matray and Fontes, 1990). Halite recrystallization can also potentially alter $[\text{Cl}]/[\text{Br}]$ ratios.

In all the Bathonian groundwaters, $[\text{Cl}]/[\text{Br}]$ weight ratios are similar: 178 to 200, with a slightly larger value of 264 for the groundwater sampled in the EST210 borehole (Figure VI- 15). These values suggest the influence of brines of primary origin (evaporated sea water) at the stage of halite deposition, which correspond to slightly evolved brines. In a $[\text{Cl}]/[\text{Br}]$ vs $[\text{Cl}]$ log-log diagram of Holser (1979) modified according to Matray et al. (1989) and Matray and Fontes (1990) (Figure VI- 15), location of Bathonian groundwaters suggests the dilution of primary brines by

meteoric waters with negligible chlorine and bromine contents. The simple dilution of sea water by meteoric waters is not compatible with the observed $[Cl]/[Br]$ ratios of Bathonian groundwaters because these later are lower than sea water $[Cl]/[Br]$ ratio (291). In addition, dissolution of halite minerals is not representative of these $[Cl]/[Br]$ values, because this process provides higher $[Cl]/[Br]$ ratios, see domain of secondary brines of the Holser diagram (Figure VI- 15). Dissolution of sylvite of marine origin should explain the $[Cl]/[Br]$ ratio values but this hypothesis is not able to account the correlation between $[Na]$ and $[Cl]$ (Figure VI- 6 b). The EST01825F sample from the EST210 borehole provides an higher $[Cl]/[Br]$ ratio (264) than the other Bathonian groundwaters, which could be explained by the possible influence of sea water or of a brine at an early step of halite deposition. As an hypothesis we favour the dilution of primary brines, like for the other Bathonian groundwater samples, with a very slight effects of halite dissolution (secondary brines on the Figure VI- 15). This hypothesis involves the marked presence of evaporites in the underlying Triassic formations.

In the Holser diagram, the studied Bathonian groundwaters plot in a domain close to the one defined by Dogger groundwaters from the central part of Paris Basin resulting of complex mixtures of the two types of brines. For the later, the presence of an extremely evolved primary brine was shown on the basis of lithium, rubidium and boron high concentrations (Fontes and Matray, 1993a). In absence of Li, Rb and B data, $[Cl]$ and $[Br]$ data of the Bathonian groundwaters are coherent with the dilution by meteoric waters of primary brines at the step of halite deposition. The case of EST210 sample arise possible slight contribution of secondary brines.

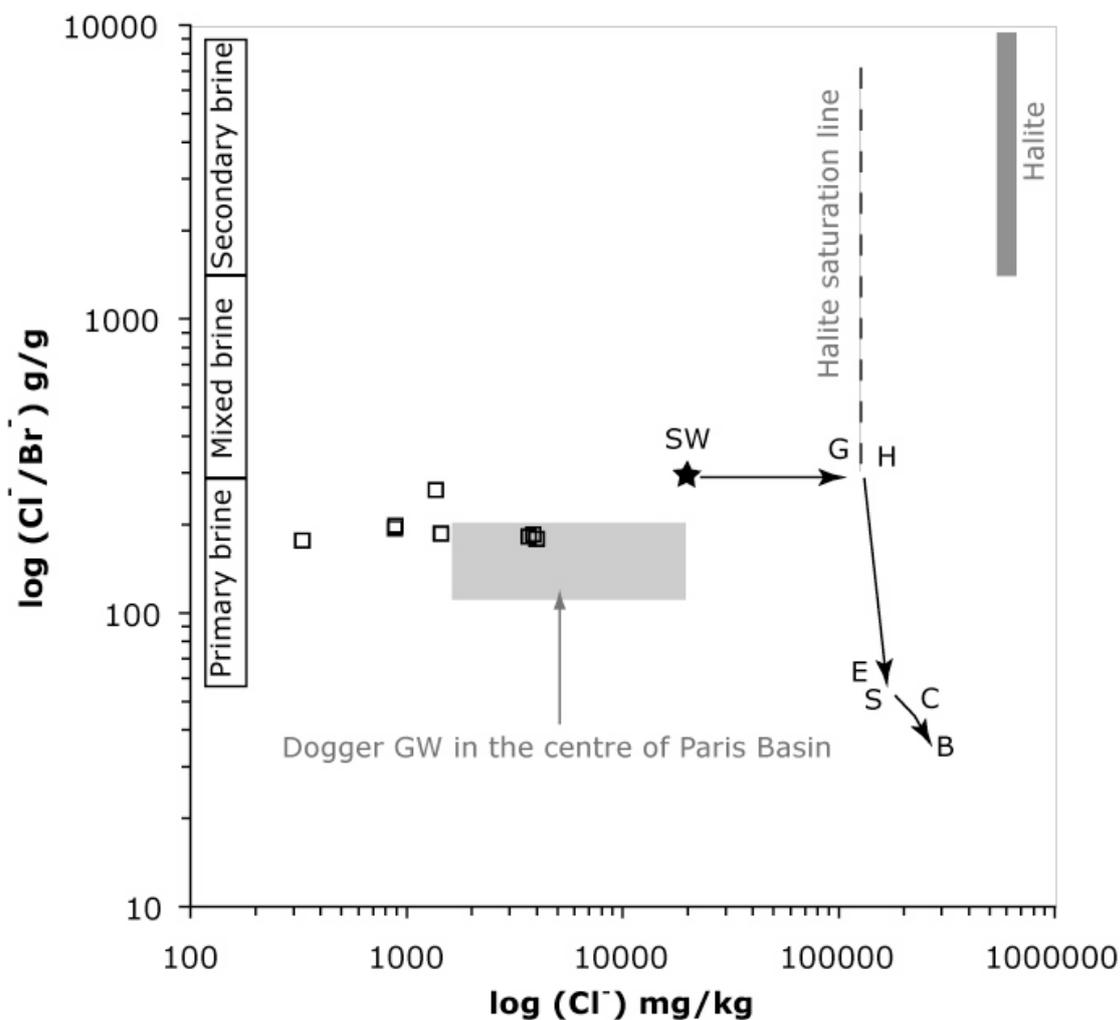


Figure VI- 15 : Bromide and chloride concentrations in Bathonian groundwaters (open squares) plotted in a Cl^-/Br^- vs Cl^- diagram (Holser, 1979; Matray et al., 1989; Matray and Fontes, 1990). The black star represents the sea water (SW) and arrows underline the evaporation path of SW with successive precipitation of gypse (G), halite (H), epsomite (E), sylvite (S), carnallite (C) and bischofite (B). Halite composition from evaporating marine solutions is indicated by the grey box in the upper right-hand corner. Dissolution of halite yields secondary brines (with high Cl^-/Br^-) whereas the primary brines results of the simple evaporation of sea water. The Dogger groundwaters (GW) domain from the central part of Paris Basin is also plot for comparison in the grey area (Fontes and Matray, 1993).

IV.F.2.b **Na/Cl ratios**

Na/Cl molar ratios of Bathonian groundwaters display on the range 0.91-1.30 with a high value at 1.90 (EST322 borehole). More the salinity is high, more the Na/Cl ratio is small. In the case of a two poles mixture, the meteoric influence is enriched in Na and/or impoverished in Cl, whereas the salted pole is approximately balanced in these two ions, with a slight depletion in Na. The salted pole could be sea water or primary brines (from SW evaporation), but these later are depleted in Na compared to Cl: Na/Cl=0.87 for SW and this ratio is lower for primary brines in course of halite deposition. In post-halite evaporites deposition path, Na/Cl ratio increases because of crystallization of Cl-minerals and could account for the high Na/Cl ratio, but in this case, a complex mixture is envisaged because the higher Na/Cl ratios are involved in groundwaters where the salinity is the lower. Dissolution of halite (secondary brines) gives data with Na/Cl \approx 1. The dissolution of halite by meteoric waters is then also possible of the [Na] and [Cl] point of view but a process of Na addition is required. In all cases, either the fresh water at the origin of dilution is rich in Na, or a process of Na addition occurred by diagenetic reactions like Na-feldspar dissolution. In the later case, the Na excess being larger in the more diluted waters, it is more probable that the Na addition has occurred before mixing particularly since [Na] and [Cl] define a linear correlation (Figure VI- 6 b). The third possibility is a complex mixture of different types of brines, one being an evolved primary brine to account the Na excess, the others having a lower Na/Cl ratio. In this case, the relative quantities of one or the other brine differ at least in EST322 borehole.

IV.F.2.c **Oxygen and hydrogen isotopic data**

The enriched values like $\delta^{18}\text{O}\approx-5.3\text{‰}$ and $\delta\text{D}\approx-34\text{‰}$ found for Bathonian groundwaters in EST312 borehole suggest climatic conditions of recharge particularly hot and/or a mixing with brines. Similar $\delta^{18}\text{O}$ - δD data were found by Matray et al.

(1994) in Dogger groundwaters in the central part of the Paris Basin (Figure VI- 11). Despite the fact that they plot in the primary brines at the step of halite deposition in the Cl/Br vs Cl diagram (Figure VI- 15), these groundwaters involved the dilution by meteoric waters of an extremely concentrated primary brine and of a secondary solution which is mainly derived from the dissolution of halite, plus some sylvite, gypsum and/or anhydrite (Fontes and Matray, 1993). Migration of brines to the Dogger formation should have been favored by structural accidents. For studied samples of Bathonian groundwaters relations between $\delta^{18}\text{O}$ and Cl or δD and Cl (Figure VI- 16), between [Na] and [Cl] (Figure VI- 6 b) and between [Sr] and [Cl] (Figure VI- 12) suggest that these groundwaters result of a binary mixing. The mixing of meteoric waters with the same salted component should be at the origin of the relationship observed between [Cl] and [Na] of Bathonian groundwaters (Figure VI- 6 b). However, the borehole EST342 does not align with the other groundwaters on the $\delta^{18}\text{O}$ versus Cl diagram or in the δD versus Cl diagram (Figure VI- 16). This borehole is located out of the area delimiting by the structural faults, allowing to assume that the meteoric water having diluted the brine could be different than those being at the origin of the mixtures in the other boreholes. In all cases, the $\delta^{18}\text{O}$ versus Cl diagram or in the δD versus Cl diagram (Figure VI- 16) allow to estimate the $\delta^{18}\text{O}$ and δD signatures of the meteoric waters at the origin of the possible two poles mixing that are respectively about -8.3 ‰ and -55 ‰, the regression line being calculated with excluding EST342 data. These values are close to the $\delta^{18}\text{O}$ and δD signature of the EST322 groundwater.

The heterogeneous data measured in the Bathonian groundwaters in the different boreholes imply either the lack connections between the aquifers, or a flow rate particularly slow in the Bathonian limestones.

One borehole, EST322, produces a groundwater depleted in heavy isotopes, with a signature in the Oxfordian domain in the $\delta^{18}\text{O}$ - δD diagram (Figure VI- 11). This later comport equally a large Na excess, hardly implying in simple two poles mixtures.

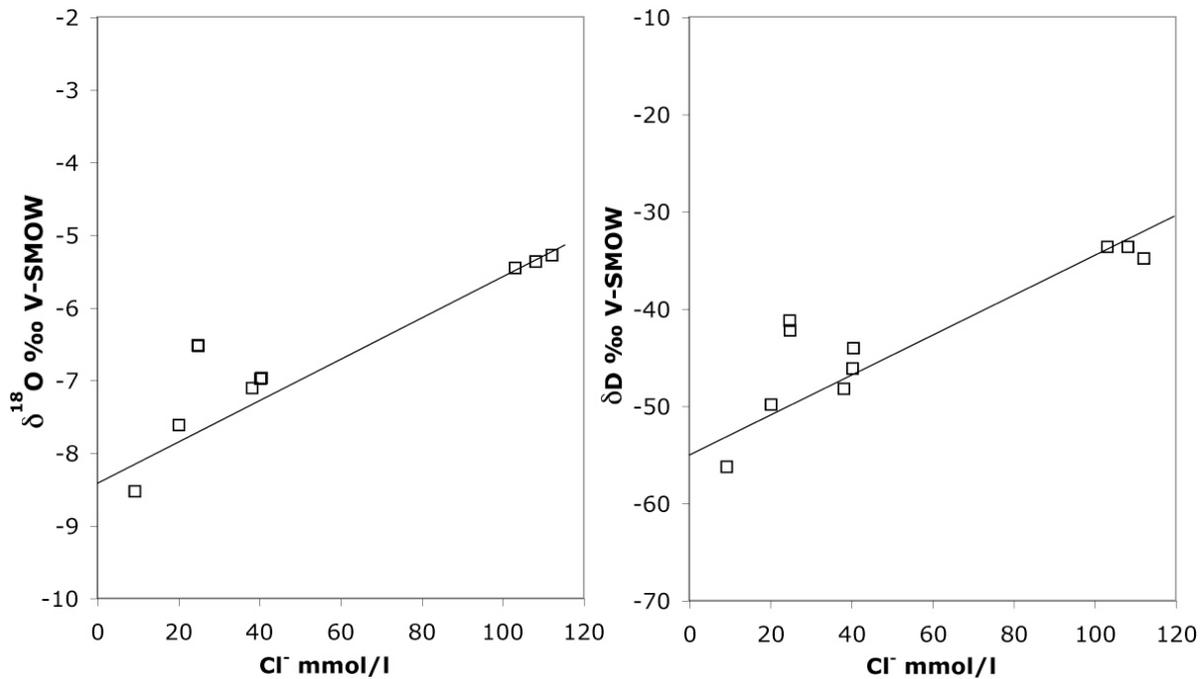


Figure VI- 16 : $\delta^{18}\text{O}$ and δD vs Cl^- diagrams for Bathonian groundwaters.

IV.F.2.d Sr isotopic ratio contribution in discussion **of these brines origin**

At the opposite of the Oxfordian groundwaters, all of the Bathonian groundwaters Sr data (Figure VI- 8 and Figure VI- 17) define an alignment in the mixing diagram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ between a low radiogenic pole corresponding to the host limestone values, and a more radiogenic and low $[\text{Sr}]$ pole. The later could be mixing with a Triassic component, coherent with the brine contribution. The Trias is the only formation able to wear saline component, it comprises Keuper evaporites present in the eastern part of the Paris Basin. The origin of Sr in solution is related to the saline component, since negative correlation is shown with HCO_3 (Figure VI- 12) and positive correlations were shown with Cl, Na, Ca and SO_4 (Figure VI- 12). The strontium content is related to the chloride content (Figure VI- 12), but more the Sr ratio is radiogenic, more the Sr and Cl contents are low. This fact could be explained by water/rock interactions, the greater Sr and Cl contents being related to

groundwaters having the Sr isotopic compositions the closest to the carbonate host-rock. This fact could be explained by two possibilities. Either the more salted waters, being more enriched in Sr, should have exchange the more Sr quantity with the matrix, beginning finally the more isotopically equilibrated with the limestone formation, or these waters are the more aggressive for the carbonate media, and then the more able to dissolve the matrix, acquiring their Sr isotopic signature.

The Sr isotopic ratios of Bathonian groundwaters are compatible with a Triassic origin associated with intensive interactions with the Bathonian limestones.

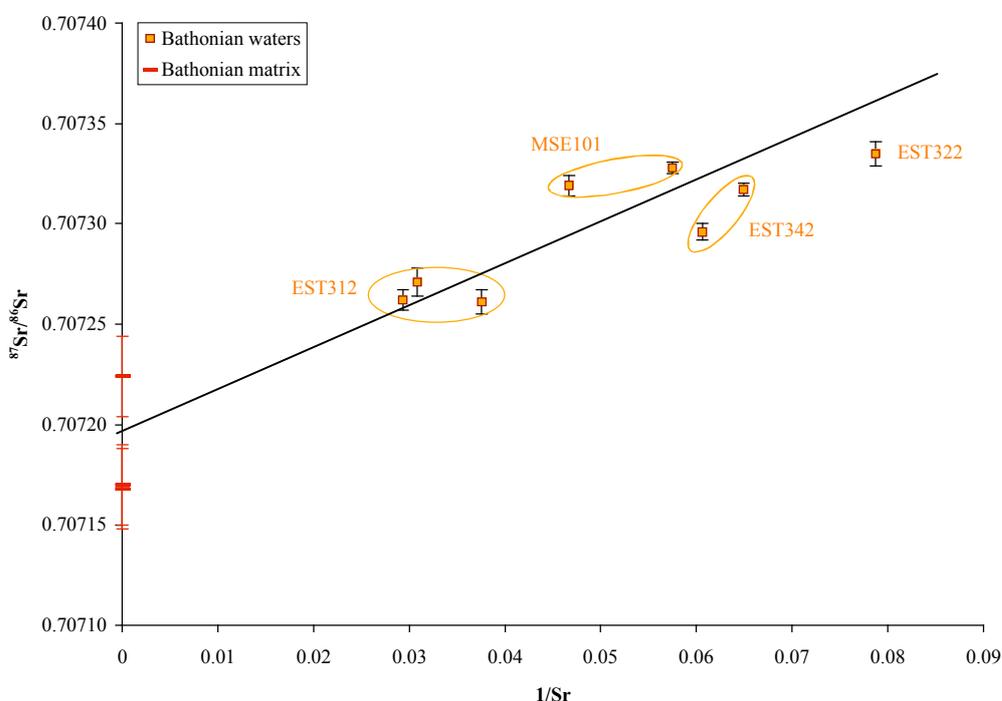


Figure VI- 17 : Mixture diagram $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/[\text{Sr}]$ of the Bathonian groundwaters, compared to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the Bathonian limestones (Maes, 2002).

IV.G Conclusion

The signatures in most of the geochemical tracers used here could differentiate the Oxfordian and Bathonian groundwaters. Correlations in major elements imply that Oxfordian groundwaters have acquired their mineralization mainly in carbonate media whereas Bathonian groundwaters present signatures in dissolved species mostly from a saliferous formation.

The Oxfordian groundwaters are of meteoric origin that should be recharged at a climatic period colder than the present one. The different boreholes could be differentiated by the major element contents that are the lower for the EST321 borehole, considered like having the lower residence time, then waters from the EST331 borehole are slightly more enriched in ionic species, EST351 compose an intermediate group before groundwaters sampled in the URL site (PPA: main principal shaft). The more mineralized groundwaters were sampled in the EST311 borehole.

For a given sedimentary formation, the different groundwaters sampled at different depths in each borehole give similar O and H isotopic compositions implying connections in a relative restricted geographic zone, but the lack of connections at a larger scale, particularly in the Bathonian limestones.

Mixtures at the origin of Bathonian groundwaters appear to be complex. It involved saline components that were diluted and/or dissolved by meteoric waters. The saline components are attributed to Triassic formation and should be brines. Brines could be of different types. Dissolution of halite giving secondary brines and/or other evaporitic minerals is possible. Primary brines induced by sea water evaporation could be of two types. It appears that very evolved brines should enter in mixtures to account the Na/Cl ratios. Further investigations have to be performed involving mixture calculations to test the different possibilities of saline components in mixing.

For certain boreholes, i.e. EST311/312, EST321/322, MSE101 and on the URL site with PPA and EST210, groundwaters were sampled in Oxfordian and in Bathonian limestones. In all these boreholes, the isotopic signatures in O and H in the two formations surrounding the host rock are different. The isotopic compositions contrast between Oxfordian and Bathonian groundwaters implies the lack of major connections between the two limestone aquifers. This observation makes it possible to underline the role of impermeable barrier played by the COx argillites.

This work show the possibilities of testing hydrological process by geochemical study involving major elements and isotopic compositions of H, O, S and Sr. This study help the knowledge of vertical transfers through a clayey aquitard in sedimentary basins.

IV.H Acknowledgments

We thank the French National Research Council (CNRS), the GdR FORPRO (Research groupment on geological deep formations) and the French Radioactive Waste Management Agency (ANDRA), especially Stephane Buschaert for their support. The thesis of Sophie Giannesini is supported by Andra and GdR FORPRO.

IV.I References

- ANDRA (2003). Laboratoire de Recherche Souterrain Meuse/Haute-Marne - Forages Scientifiques Profonds Synthèse FSP - D RP ADPE 03-0753, ANDRA: 178.
- ANDRA (2004). Laboratoire de Recherche Souterrain Meuse/Haute-Marne - Forages Scientifiques Pronfonds Synthèse FSP Volume 1 - Texte, Andra: 178p.
- André, G. (2003). Caractérisation de la structure de l'Est du Bassin de Paris: discrimination des deformations synsédimentaires mésozoïques. PhD Thesis, University of Nancy I: 238p.
- Babot, Y. (1997). Hydrogéologie des formations carbonatées jurassiques dans l'Est du bassin de Paris. Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-Le-Duc, France.
- Buschaert, B., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M., Trouiller, A. (2004). "Widespread cementation induced by

- inflow of continental water in the eastern part of Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements." Applied Geochemistry 19(8): 1201-1215.
- Buschaert, S. (2001). Origine, âge et processus physico-chimiques des circulations de fluides dans les fractures: exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard, Est). PhD Thesis, University of Nancy I: 259.
- Castro, M. C., Jambon, A., De Marsily, G., Schlosser, P. (1998). "Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms." Water Resources Research 34(10): 2443-2466.
- Chantraine, (1996). Carte géologique du Bassin de Paris, d'après la Carte géologique de la France au 1/1.000.000.
- Clauer, N. (2005). "Les compositions élémentaires d'eaux interstitielles du Dogger et de l'Oxfordien." Report Forpro 2004-09/Rf: 19-31.
- Claypool, G. E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I. (1980). "The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation." Chemical Geology 28: 199-260.
- Coudrain-Ribstein, A., Gouze, P. (1993). "Quantitative study of geochemical processes in the Dogger aquifer, Paris Basin, France." Applied Geochemistry 8: 495-506.
- Craig, H. (1961). "Isotopic variations in meteoric waters." Science 133: 1702.
- Fanlo, I., Ayora, C. (1998). "The evolution of the lorraine evaporite basin: implications for the chemical and isotope composition of the Triassic ocean." Chemical Geology 146: 135-154.

- Fontes, J. C., Matray, J.M. (1993). "Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France II. Saline solutions associated with oil fields." Chemical Geology 109: 177-200.
- Fontes, J. C., Matray, J.M. (1993). "Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France I. Brines associated with Triassic salts." Chemical Geology 109: 149-175.
- Fouillac, C., Fouillac, A.-M., Criaud, A. (1990). "Sulphur and oxygen isotopes of dissolved sulphur species in formation waters from de Dogger geothermal aquifer, Paris Basin, France." Applied Geochemistry 5: 415-427.
- Gat, J. R. (1980). The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 1. The Terrestrial Environment. F. P. a. F. J.C. Amsterdam. 1: 21-48.
- Hibsch, C., Siebenaller, L., Vennin, E., Cathelineau, M., Techer, I., Lancelot, J., Fourcade, S., Lavastre, V., Agrinier, P. (2005). "Reconstitution des paléocirculations de fluides et caractérisation des eaux porales actuelles dans le Dogger dans l'environnement du site Andra de Meuse/Haute-Marne par analyses isotopiques couplées (C, O, Sr) et minéralogiques (forage FRF)." Report Forpro 2005/10 Rf: 97p.
- Johnson, T. M., De Paolo, D. J., (1997). "Rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems 2. Flow investigation using Sr isotope ratios." Water Resources Research 33(1): 197-209.
- Jones, C. E., Jenkyns, H. C., Coe, A. L., Hesselbo, S. P. (1994). "Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater." Geochimica et Cosmochimica Acta 58(14): 3061-3074.
- Koepnick, R. B., Denison, R.E., Burke, W.H., Hetherington, E.A., Dahl, D.A. (1990). "Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$." Chemical Geology 80: 327-349.

Lancelot, J. (2004).

Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., Evrard, M. (2005). "Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence." Geochemica et Cosmochimica Acta 69(21): 4949-4961.

Lavastre, V., Legal Lasalle, C., Benedetti, L., Michelot, J.-L., Lacroix, M., Lavielle, B., Lancelot, J. (In prep.). "Dating groundwaters with ^{36}Cl , ^{14}C , ^3H , ^4He and noble gases: a case study in Dogger and Oxfordian limestone aquifer in the Eastern Paris Basin, France." Chemical Geology.

Lebon, P., Mouroux, B. (1999). "Knowledge of the three French underground laboratory sites." Engineering Geology 52: 251-256.

Maes, P. (2002). Circulations de fluides et interactions eau-roche passées et actuelles dans la pile sédimentaire du site de Meuse/Haute-Marne: apport des isotopes du Sr et conséquences. PhD Thesis, University of Montpellier II: 286.

Marty, B., Torgersen, T., Meynier, V., O'Nions, R. K., De Marsily, G. (1993). "Helium Isotope Fluxes and the Groundwater Ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin." Water Resources Research 29(4): 1025-1035.

Marty, B., Dewonck, S., France-Lanord, C. (2003). "Geochemical evidence for efficient aquifer isolation over geological timeframes." Nature 425: 55-58.

Matray, J. M., Meunier, A., Thomas, M., Fontes, J.C. (1989). "The Triassic and Dogger formation waters from the Paris Basin: History and diagenetic effects upon the reservoirs." Soc. Nat. Elf-Aquitaine (Production) 13: 484-504.

Matray, J. M., Fontes, J.C. (1990). "Origin of the oil-field brines in the Paris Basin." Geology 18: 501-504.

- Matray, J. M., Lambert, M., Fontes, J.C. (1994). "Stable isotope conservation and origin of saline waters from the middle Jurassic aquifer of the Paris Basin France." Applied Geochemistry 9: 297-309.
- Menjot, A., Lambert, M., Matray, J. M. (1993). "Flow of formation water in the Jurassic of the Paris Basin and its effects." Philosophical transactions of the Royal Society of London 344: 159-169.
- Pin, C., Joannon, S., Bosq, C., Le Fèvre, B., Gauthier, P.-J. (2003). "Precise determination of Rb, Sr, Ba, and Pb in geological materials by isotope dilution and ICP-quadrupole mass spectrometry following selective separation of the analytes." Journal Anal. At. Spectrom. 18: 135-141.
- Pinti, D., Marty, B., Andrews, J. N. (1997). "Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins." Geology 25(2): 111-114.
- Pinti, D. L., Marty, B. (1998). The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction. J. Parnell. London, The Geological Society. 144: 53-68.

**Chapitre VI : CONCLUSIONS
GÉNÉRALES**

L'ensemble des études complémentaires réalisées dans cette thèse sur les eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien et les eaux des aquifères carbonatés les encadrant permet de dresser le bilan suivant.

L'appréhension de l'eau porale des argilites callovo-oxfordiennes a été réalisée par différentes approches. L'approche texturale de la matrice argileuse permet dans un premier temps d'évaluer la porosité et les différents types d'eau, ainsi que leurs interactions avec les argilites. La mise au point de techniques analytiques pour déterminer les traceurs isotopiques δD , $\delta^{18}O$ et $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'eau porale permet de dresser un bilan sur ses origines et les interactions eau-roche au sein des argilites du Callovo-Oxfordien. Une étude préliminaire sur les influences de la présence de matrices argileuses sur la mesure du $\delta^{18}O$ de l'eau permet de comprendre les biais analytiques observés lors de l'extraction de l'eau porale par déshydratation sous vide. Enfin, la mise au point d'une technique analytique pour déterminer les abondances en gaz rares dissous dans l'eau porale permet de dresser un bilan préliminaire de ces gaz rares en milieu sédimentaire confiné et permettra dans l'avenir de dresser des interprétations quantitatives sur les temps de résidence des eaux porales.

Du point de vue de la texture, il apparaît tout d'abord que les argilites sont majoritairement mésoporeuses avec des tailles principales de pores à 19, 25, 44 et 63 Å. La microporosité correspond à seulement 13,6 % de la surface spécifique totale qui est de 26 m²/g, elle est principalement liée à l'espace interfoliaire des minéraux argileux gonflants (smectitiques). L'adsorption d'eau sur les argilites du COx est maximale à 0,1 g/g, soit à 10 % d'eau, alors qu'à l'état naturel la teneur en eau est plus faible (de 5 à 9 %). Les argilites sont donc légèrement sous-saturées en eau par rapport à leur capacité maximale d'adsorption. L'isotherme d'adsorption d'eau montre qu'à ces teneurs, l'eau se trouve dans le domaine de la condensation capillaire dans les mésopores. La différence entre les isothermes d'adsorption d'eau et d'azote permet d'estimer l'eau d'hydratation des cations interfoliaires à 5 à 20 % de l'eau totale, selon que les argilites se trouvent à 9 ou 5 % d'eau. Pour une argilite du COx à 8 % d'eau, l'eau interfoliaire représente 6 à 12 % de l'eau totale. Si on estime à trois couches d'eau, l'eau fortement liée aux surfaces, elle correspond à 3,7 % de la masse totale des argilites. Dans ce cas, l'eau liée, sans l'eau interfoliaire, correspond à 34 à 40 % de l'eau totale et l'eau libre, i.e. l'eau porale sensu stricto, à 54 %. Les expériences

d'adsorption d'eau et d'eau enrichie en ^{18}O sur les surfaces des argilites, ainsi que sur des matrices de référence: une smectite et une illite permettent de montrer que les interactions entre les minéraux argileux et l'eau ne sont pas significativement influencées par la nature isotopique de l'oxygène. Cette approche physico-chimique apporte ainsi des informations majeures concernant l'influence des isotopes sur les interactions entre l'eau et les minéraux argileux.

Afin de mettre au point une procédure analytique permettant d'analyser le δD et le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux porales, des expériences ont été mises en œuvre dans le but de connaître et de hiérarchiser les différents processus susceptibles d'influencer les teneurs en eau et les compositions isotopiques des eaux porales au cours du forage des carottes, puis du conditionnement et de la manipulation des échantillons. L'expérience d'échange entre l'eau porale et une atmosphère d'eau deutérée montre qu'avec un contraste isotopique de 1300 ‰, l'échange est de 1,2 ‰ par heure pour la partie externe de la carotte, il est beaucoup plus faible pour sa partie centrale. La foration étant réalisée avec une eau isotopiquement assez proche (δD et $\delta^{18}\text{O}$ environ -50 et -7,5 ‰) de l'eau porale (δD et $\delta^{18}\text{O}$ environ -37 et -5,3 ‰), les échanges isotopiques doivent donc être limités. Cependant, le temps que les échantillons passent à l'air doit être minimisé au maximum et ne doit pas dépasser quelques dizaines de minutes puisque la déshydratation et l'échange avec l'eau atmosphérique tendent à modifier la composition isotopique en hydrogène et en oxygène de l'eau porale. Au laboratoire, la manipulation de l'échantillon est réalisée à l'air, avec un contraste isotopique comparativement mineur, de 10 à 30 ‰. De plus, le traitement des échantillons nécessite environ 30 min et les parties externes de la carotte sont écartées. La manipulation des échantillons au laboratoire ne peut donc pas modifier significativement la composition isotopique de l'eau porale dans les conditions analytiques choisies. Hormis les échanges avec l'atmosphère, les échantillons se déshydratent spontanément à l'air. La vitesse de déshydratation a été mesurée, elle est d'environ 2 % de la teneur totale en eau porale à 24 °C et de 1,4 % à 4 °C en chambre froide. En supposant une distillation de Rayleigh avec fractionnement isotopique liquide-vapeur de 100,56 à 4 °C et de 76,96 à 24 °C pour l'hydrogène et de 11,31 à 4 °C et de 9,4 à 24 °C pour l'hydrogène, la différence entre le $\delta^{18}\text{O}$ analysé et le $\delta^{18}\text{O}$ initial serait de 0,16 ‰ à 4 °C et de 0,19 ‰ à 24 °C, et la différence entre le δD analysé et le δD initial serait de 1,40 ‰ à 4 °C et de 1,54 ‰ à 24°C. Ces différences sont considérées comme négligeables comparées aux autres sources d'erreur. Ainsi, les procédures de foration à l'eau, de conditionnement sous azote et de manipulation des

échantillons sur une durée limitée de 30 min préservent les compositions isotopiques en H et O des eaux porales des argilites du COx.

Les expériences de déshydratation des carottes sous vide par paliers de température montrent qu'en chauffant les carottes à 120 ou 150 °C, on extrait la majeure partie de l'eau porale. Une fois les paramètres de manipulation des échantillons connus, il a été possible de comparer trois méthodes d'analyse du δD et du $\delta^{18}O$ des eaux porales. La première méthode est la déshydratation sous vide associée à l'extraction de l'eau porale dans un piège froid, puis à l'analyse du δD et du $\delta^{18}O$ de l'eau ainsi extraite. La seconde méthode est l'équilibration de l'eau porale avec du CO_2 , dérivée de l'analyse classique du $\delta^{18}O$ des eaux qui permet l'analyse du $\delta^{18}O$ sans passer par une procédure d'extraction. La troisième méthode consiste à diluer l'eau porale par une eau connue, puis à calculer le δD et le $\delta^{18}O$ de l'eau porale par bilan à partir des compositions isotopiques mesurées dans le mélange. La déshydratation sous vide introduit un biais analytique important avec des résultats significativement appauvris en isotopes lourds, particulièrement en ^{18}O , comparativement aux autres méthodes. Cet appauvrissement de l'eau extraite par rapport à l'eau porale totale, déjà décrit dans la littérature, peut être expliqué par une extraction incomplète de l'eau porale. Les expériences d'influence de la phase argileuse sur la mesure isotopique de l'oxygène suggèrent qu'il subsisterait de l'eau adsorbée sur les surfaces des minéraux argileux après déshydratation sous vide, et que cette eau résiduelle serait fortement enrichie en ^{18}O . Pour l'analyse du $\delta^{18}O$, les techniques d'équilibration avec du CO_2 et de dilution fournissent des résultats similaires. La dilution des eaux porales permet également de déterminer les teneurs et rapports isotopiques du strontium dissous. Elle est pour cela réalisée par une eau sursaturée en $CaCO_3$ afin d'éviter la dissolution des carbonates matriciels. Ces derniers sont en effets susceptibles d'être dissous au cours de la dilution et par là même de modifier les concentrations et rapports isotopiques du strontium mesurés. Le protocole opératoire proposé à l'issue de l'ensemble des tests et comparaisons réalisés est basé sur la complémentarité des différentes méthodes. Il consiste à réaliser l'expérience d'équilibration avec du CO_2 pour analyser le $\delta^{18}O$ de l'eau porale, la technique de dilution pour en déterminer le δD et le rapport isotopique en strontium et la déshydratation sous vide afin de mesurer la teneur en eau de l'échantillon, donnée indispensable aux calculs des deux autres méthodes. Ce protocole opératoire fournit des résultats représentatifs de l'eau porale, tant du point de vue des teneurs et compositions isotopiques en strontium, que de celui δD et

du $\delta^{18}\text{O}$. Les données obtenues par cette méthode sont donc discutées en vue de comprendre l'origine et le comportement de l'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien.

La signature des eaux porales des argilites callovo-oxfordiennes est caractéristique d'eaux d'origine météorique. Des eaux marines étaient présentes à l'origine au moment du dépôt des argilites, cependant le remplacement de l'eau de mer par des eaux météoriques est survenu après que les marges du bassin ait été portées à l'affleurement. Le début du Crétacé est la plus ancienne période possible, lorsque le soulèvement du bloc vosgien a pu créer une charge hydraulique dans la partie Est du Bassin de Paris. Le soulèvement majeur de l'Oligocène est une autre période possible. Les mouvements tectoniques plio-quadernaires qui ont donné au bassin son régime actuel représentent la période la plus récente. Les valeurs de δD et de $\delta^{18}\text{O}$ sont comprises entre -42,8 et -31,3 ‰ et -5,9 ‰ et -4,7 ‰ respectivement avec des valeurs légèrement plus appauvries au mur et au toit de la formation argileuse allant jusqu'à des valeurs de -45,7 et de -6,12 ‰. Pour des eaux météoriques, ces signatures apparaissent comme relativement enrichies en isotopes lourds. Il est donc important de noter que les signatures des eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien diffèrent radicalement des eaux des calcaires oxfordiens sus-jacents, largement plus appauvries en isotopes lourds, ce qui implique l'absence de connections entre ces deux formations sédimentaires. Les données en δD et $\delta^{18}\text{O}$ des eaux porales sont légèrement décalées sous la droite des eaux météoriques. Ces signatures peuvent être expliquées par deux phénomènes majeurs, un début d'équilibration avec les carbonates matriciels, ou bien le résultat d'un mélange entre des eaux météoriques et des saumures. Le phénomène d'équilibration avec les carbonates des argilites du COx est mis en évidence par les rapports isotopiques en Sr de l'eau porale, ce mécanisme pourrait expliquer également la faible déviation par rapport à la droite des eaux météoriques enregistrée dans le diagramme δD vs $\delta^{18}\text{O}$. Cependant, les échanges isotopiques d'oxygène nécessitent généralement des conditions de température plus élevées ou bien des temps d'interaction beaucoup plus importants que ceux nécessaires au strontium.

Les rapports isotopiques du Sr des eaux porales du COx sont proches de l'équilibre isotopique avec les calcites matricielles des argilites. Ces données diffèrent des compositions isotopiques des roches totales des argilites, largement plus radiogéniques grâce à la forte présence de minéraux argileux. Ces différences montrent l'absence ou la très faible ampleur des interactions eau-roche dans les argilites du COx et sont donc en accord avec les faibles températures maximales mesurées dans les argilites.

Comme pour la mesure des δD et $\delta^{18}O$ de l'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien, l'étude concernant les gaz rares consiste tout d'abord en la mise au point de la procédure analytique, puis à établir les abondances en gaz rares dans les eaux porales des argilites. Les carottes ont été placées en réservoirs de dégazage, sous vide pendant plusieurs semaines. La séparation de la vapeur d'eau et des autres gaz atmosphériques s'effectue dans une ligne à ultra-vide en acier inoxydable. La procédure de dilution isotopique permet de déterminer avec précision les concentrations des gaz rares des échantillons introduits dans les cellules de dégazage. Le problème soulevé par le conditionnement concerne principalement les gaz rares légers, en particulier l'hélium. Le conditionnement des échantillons en sacs thermosoudables ne permet pas de retenir l'hélium. De plus, la présence d'une composante atmosphérique dans les résultats suggère que de l'air a "pollué" les échantillons. Il apparaît donc nécessaire de conditionner les parties centrales des carottes directement dans les réservoirs de dégazage dès la sortie du forage. Cette procédure vient d'être mise en place dans le cadre de l'observatoire interdisciplinaire de l'EDZ et fournit des données satisfaisantes car non contaminées par l'air ni présentant les signes de pertes d'hélium. Les mesures de concentrations en gaz rares dans les eaux porales des argilites du COx montrent un fractionnement élémentaire favorisant les gaz rares lourds. Ce type de fractionnement, favorisant principalement le xénon, a déjà été observé dans la littérature. Un des processus possibles à l'origine d'un tel fractionnement est l'adsorption préférentielle des gaz rares lourds sur les surfaces minérales et en particulier dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux gonflants. Cette étude montre que les abondances atmosphériques n'ont pas été préservées dans les eaux porales des argilites du Callovo-Oxfordien et qu'une composante, voire l'addition de plusieurs composantes, probablement précoce(s) enrichie(s) en gaz rares lourds subsiste dans la porosité des argilites. Il est probable que des processus d'interaction avec les surfaces des minéraux argileux (adsorption) soient à l'origine d'un tel fractionnement. Ces interactions sont plus fortes pour les éléments lourds, ce qui pourrait expliquer l'accumulation des gaz rares lourds des différentes composantes dans la porosité des argilites. Cependant, l'"excès" en gaz rares lourds peut aussi être expliqué par le fait que leur taille est plus grande (Ar: 1,88 Å, Kr: 2,00 Å et Xe: 2,18 Å) et donc, dans l'espace interfoliaire (10 à 20 Å), les collisions sur les surfaces ralentissent d'autant leur fuite. D'où l'addition de plusieurs composantes pour les gaz rares les plus lourds alors que les plus légers subiraient directement les processus de diffusion.

Les eaux des deux formations calcaires qui encadrent les argilites ont été étudiées de par leurs teneurs en éléments majeurs, ainsi qu'à l'aide des traceurs δD et $\delta^{18}O$ des eaux, $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates dissous et $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $[Sr]$ dissous. L'ensemble de ces traceurs montre des différences significatives entre les eaux de ces deux formations impliquant l'absence de connections entre les deux formations calcaires. Les corrélations entre éléments majeurs impliquent que les eaux de l'Oxfordien ont acquis leur minéralisation principalement par réaction avec le milieu calcaire, alors que les eaux du Bathonien (Dogger) sous-jacent présentent une composante saline marquée. Les δD et $\delta^{18}O$ de ces eaux montrent également des différences de comportement significatives. Alors que les eaux de l'Oxfordien se situent dans le même domaine sur la droite des eaux météoriques mondiale, les eaux du Bathonien sont étalées sur une large gamme de variation. Les différences de signatures entre les divers forages à l'échelle de 300 km² impliquent par contre l'absence de connections à une plus grande échelle dans les calcaires du Bathonien.

Les eaux des calcaires oxfordiens présentent des δD et $\delta^{18}O$ caractéristiques d'eaux d'origine météorique, plus appauvries que les eaux récentes ou actuelles représentées par les eaux du Tithonien et par les précipitations à Châlons-Sur-Marne. Les conditions climatiques correspondant à l'époque de recharge des eaux des calcaires oxfordiens sont donc probablement plus froides que les conditions actuelles. Les eaux de l'ensemble des forages montrent des signatures proches suggérant des conditions de recharge similaires et/ou des connections entre les différents niveaux producteurs. Cependant, des différences de minéralisation apparaissent dans les divers forages, qui peuvent être attribuées à des temps de résidence plus courts pour les eaux les plus faiblement minéralisées. Les données actuelles d'estimation de ces temps de résidence ne permettent pas de conclure sur ce point. Cependant, les mesures à venir d'abondances en ^{81}Kr dans ces eaux devraient fournir les informations nécessaires à résoudre cette problématique. Les eaux les moins minéralisées présentent des sulfates issus de l'oxydation de sulfures présents dans les calcaires alors que les sulfates des autres eaux semblent d'origine marine. Le strontium dissous présente une signature isotopique remarquablement homogène montrant une interaction nette avec les carbonates matriciels, ainsi qu'avec les carbonates de remplissage des fractures et des géodes. Sur le site de Meuse/Haute-Marne, les signatures isotopiques en hydrogène et oxygène suggèrent une stratification horizontale des horizons poreux, en effet, les eaux sont légèrement plus enrichies en isotopes lourds dans les horizons les plus profonds et les signatures décroissent quasi-linéairement avec la profondeur de prélèvement.

Les eaux du Bathonien présentent également des δD et $\delta^{18}O$ caractéristiques d'origine météorique, mais les données obtenues sur chaque forage sont très étalées sur la droite des eaux météoriques mondiale. Cet étalement, associé à une forte corrélation entre le Na et Cl, de même qu'avec Ca, Sr et SO_4 , montre qu'une composante saline est à l'origine de la minéralisation de ces eaux. Les rapports Cl/Br suggèrent la dilution de saumures marines primaires peu évoluées (liqueurs mères de halite) par des eaux météoriques. Cependant, les rapports Na/Cl montrent un fort enrichissement en Na pour les eaux les moins salines qui tend à suggérer l'addition d'un autre processus. Dans ce cas, des saumures primaires très concentrées pourraient rendre compte de l'enrichissement en Na. La dissolution de halite n'est cependant pas exclue, de même que la dissolution d'autres sels évaporitiques. Les mélanges à l'origine des eaux du Bathonien seraient dans ce cas proches de ceux des eaux du Dogger dans la partie centrale du Bassin de Paris, mais avec un enrichissement en Na plus important. Des calculs de mélange pour différents scénarii permettront une investigation plus précise des différentes composantes à l'origine des eaux du Bathonien de même que l'utilisation d'autres traceurs géochimiques. Dans tous les cas, comme cela a déjà été suggéré dans le centre de Bassin de Paris, les transferts d'eaux d'origine triasique ont dû survenir via les grands accidents tectoniques. Sur la zone étudiée, l'absence de forage atteignant le Trias est regrettable, de même que de prélèvements pour les analyses du rapport isotopique de l'hélium ($^3He/^4He$) dans les eaux du Bathonien. Ce traceur aurait en effet pu fournir des renseignements précieux concernant les transferts intrabasinaux, particulièrement entre le Trias et le Dogger, et enfin de conclure sur les possibilités de transport par diffusion à travers l'aquitard du Lias.

L'approche de l'influence des matrices argileuses sur la mesure isotopique de l'oxygène mérite un travail plus approfondi qui pourrait être réalisé par des expériences identiques à celles décrites dans ce manuscrit mais avec des analyses systématiques sur une gamme de variation des teneurs en eau plus étalée. Pour les minéraux argileux gonflants, les différences isotopiques existant entre l'eau interfoliaire et les autres types d'eau doivent être étudiées puisqu'il subsiste des inconnues dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

- Altinier M. V., Massault, M., Savoye, S., Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Waber, H. N.,
(2004) Using different technical approaches for isotopic characterisation of pore water in argillaceous rocks. International Workshop on the application of isotope techniques in hydrological and environmental studies.
- ANDRA. (2001) Référentiel géologique du site de Meuse/Haute-Marne - A RP ADS 99-005. Andra.
- ANDRA. (2002) Laboratoire de recherche souterrain Meuse:Haute-Marne - Lot 2 - Forages de suivi des perturbations - Rapport de synthèse B RP OANT 01-010, pp. 158p. Andra.
- ANDRA. (2003) Laboratoire de Meuse/Haute-Marne Expérimentation FSP Résultats des mesures hydrogéologiques et géochimiques au 15/11/03, pp. 101p. Andra.
- ANDRA. (2003) Lithostratigraphie simplifiée - D PL ADPE 03-0070/A. ANDRA.
- ANDRA. (2003) Laboratoire de Recherche Souterrain Meuse/Haute-Marne - Forages Scientifiques Profonds Synthèse FSP - D RP ADPE 03-0753, pp. 178. ANDRA.
- ANDRA. (2004) Laboratoire de Recherche Souterrain Meuse/Haute-Marne - Forages Scientifiques Profonds Synthèse FSP Volume 1 - Texte, pp. 178p. Andra.
- André G. (2003) Caractérisation de la structure de l'Est du Bassin de Paris: discrimination des déformations synsédimentaires mésozoïques. Thèse de doctorat, Université de Nancy.
- Araguas-Araguas L., Rozanski, K., Gonfiantini, R., Louvat D. (1995) Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. Journal of hydrology 168, 159-171.

- Armstrong S. C., Sturchio, N. C., Hendry, M. J. (1998) Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 13(4), 463-475.
- Babot Y. (1997) Hydrogéologie des formations carbonatées jurassiques dans l'Est du bassin de Paris. Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, 65-76.
- Bardot F. (1998) Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle: influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Bardot F., Gaboriau, H., Haas, H., Gallé, P., Hugues, G., Villieras, F. (2002) Caractérisation physique et texturale des argilites du Callovo-Oxfordien, pp. 52p. BRGM/RP-52034-FR.
- Benedetti L., Boulès, D., Finkel, R. (2005) Mesures de l'isotope cosmogénique ^{36}Cl dans les eaux prélevées dans les forages FSP. *Forpro* 2004-09/Rf, 89-94.
- Bérend I. (1991) Les mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioiniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Bihannic I. (1998) Structure et microtexture du gonflement cristallin de la montmorillonite. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Blavoux B., Olive, P. (1981) Radiocarbon dating of groundwater of the aquifer confined in the lower triassic sandstones of the Lorraine region, France. *Journal of Hydrology* 54, 167-183.
- Bogard D. D., Rowe, M. W., Manuel, O. K., Kuroda, P. K., (1965) Noble gas anomalies in the mineral thukolite. *Journal of Geophysical Research* 70, 703-708.

- Boullier A. M., France-Lanord, C., Dubessy, J., Adamy, J., Champenois, M., (1991) Linked fluid and tectonic evolution in the High Himalaya mountains (Nepal). *Contrib. Mineral. Petrol.* 107, 358-372.
- Bradbury M. H., Baeyens, B. (1998) A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 62(5), 783-795.
- BRGM. (1980) Synthèse géologique du Bassin de Paris. In *Mémoires du BRGM*. Vol 101.
- Burke W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, N. F., Otto, J. B., (1982) Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516-519.
- Buschaert B., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M., Trouiller, A. (2004) Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements. *Applied Geochemistry* 19(8), 1201-1215.
- Buschaert S. (2001) Origine, âge et processus physico-chimiques des circulations de fluides dans les fractures: exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard, Est). Thèse de doctorat, Université de Nancy I.
- Buschaert S., Giannesini, S., Benedetti, L., Lavastre, V., Gaucher, E. C., Lacroix, M., Lavielle, B., Michelot, J.-L., France-Lanord, C., Bourlès, D., Finkel, R. C., Lancelot, J., Benabderrahmane, H., Dewonck, S., Vinsot, A. (Submitted) The Contribution of Water Geochemistry to the Understanding of the Regional Hydrogeological System. *Bulletin de la Société Géologique de France*.
- Canalas R. A., Alexander, Jr. E. C., Manuel, O. K. (1968) Terrestrial abundance of noble gases. *Journal of Geophysical Research* 73, 3331-3334.
- Castro M. C., Jambon, A., De Marsily, G., Schlosser, P. (1998) Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms. *Water Resources Research* 34(10), 2443-2466.

- Chantraine. (1996) Carte géologique du Bassin de Paris, d'après la Carte géologique de la France au 1/1.000.000.
- Clauer N. (2005) Les compositions élémentaires d'eaux interstitielles du Dogger et de l'Oxfordien. Forpro 2004-09/Rf, 19-31.
- Clauer N., Chaudhuri S. (1995) *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*. Springer-Verlag.
- Claypool G. E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28, 199-260.
- Coplen T. B., Hanshaw, B. B. (1973) Ultrafiltration by a compacted clay membrane-I Oxygen and hydrogen isotopic fractionation. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 37, 2295-2310.
- Coplen T. B., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Ding, T., Holden, N. E., Hopple, J. A., Krouse, H. R., Lamberty, A., Peiser, H. S., Révész, K., Reider, S. E., Rosman, K. J. R., Roth, E., Taylor, P. D. P., Vocke, JR. R. D., Xiao, Y. K. (2002) Isotope-Abundance variations of selected elements. *Pure and Applied Chemistry* 74(10), 1987-2017.
- Coudrain-Ribstein A., Gouze, P. (1993) Quantitative study of geochemical processes in the Dogger aquifer, Paris Basin, France. *Applied Geochemistry* 8, 495-506.
- Craig H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702.
- Cuevas J., Villar, M. V., Fernandez, A. M., Gomez, P., Martin, P. L. (1997) Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration. *Applied Geochemistry* 12, 473-481.
- Dansgaard W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.

- De Marsily G., Gonçalves, J., Violette, S., Castro, M.-C. (2002) Migration mechanisms of radionuclides from a clay repository toward adjacent aquifers and the surface. *C. R. Physique* 3, 945-959.
- Degueudre C., Scholtis, A., Laube, A., Turrero, M. J., Thomas, B. (2002) Study of the porewater chemistry through an argillaceous formation: a paleohydrochemical approach. *Applied Geochemistry*.
- Demir I. (1988) Studies of smectite membrane behavior: electrokinetic, osmotic, and isotopic fractionation processes at elevated pressures. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 52, 727-737.
- Dennebouy S. (2001) Mise en évidence et caractérisation de la variabilité haute fréquence du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du strontium océanique. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Deschamps P., Doucelancea, R., Ghaleba, B., Michelo, J.-L. (2003) Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* 201(1-2), 141-160.
- Dever L., Marlin, C., Vachier, P. (1990) Teneurs en ^2H , ^{18}O , ^3H et en chlorures des pluies dans le Nord-Est de la France (Châlons-sur-Marne): relation avec la température et l'origine des masses d'air. *Geodinamica Acta (Paris)* 4(3), 133-140.
- Dewonck S. (2000) Géochimie isotopique des gaz rares dans les roches sédimentaires et les eaux souterraines de l'Est du Bassin parisien. Contribution aux transferts massiques intrabassinaux. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Elderfield H. (1986) Strontium isotope stratigraphy. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 57, 71-90.
- Fanale F. P., Cannon, W. A. (1971) Physical adsorption of rare gas on terrigenous sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 11, 362-386.

- Fanale F. P., Cannon, W. A. (1972) Origin of planetary rare gas: The possible role of adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 319-328.
- Faure G. (1986) *Principles of isotope geology*, second edition.
- Fontes J.C. M. J. M. (1993) Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France II. Saline solutions associated with oil fields. *Chemical Geology* 109, 177-200.
- Fouillac C., Fouillac, A.-M., Criaud, A. (1990) Sulphur and oxygen isotopes of dissolved sulphur species in formation waters from the Dogger geothermal aquifer, Paris Basin, France. *Applied Geochemistry* 5, 415-427.
- France-Lanord C., Sheppard, S. M.F. (1992) Hydrogen isotope composition of pore waters and interlayer water in sediments from the central western Pacific, leg 129. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 129* (ed. L. Y. Larson R. L.), pp. 295-302.
- France-Lanord C. (1997) Bilan isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau dans les formations argileuses de forage EST104 de l'Andra - B RP O CRP 97-001, pp. 23p. ANDRA.
- France-Lanord C. (1997) Les eaux interstitielles des argiles du Callovo-Oxfordien: caractéristiques isotopiques. *Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA*, 77-88.
- France-Lanord C., Guilmette C. (1999) Site Gard - Bilan isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau dans la couche silteuse de Marcoule - D RP O CRP 99-001, pp. 31. ANDRA.
- France-Lanord C., Guilmette, C. (2000) Dosage et analyses isotopiques H et O des eaux de porosité dans les roches argileuses à faible porosité. Validation de la méthode d'extraction des eaux de porosité par déshydratation après écrasement., pp. 23. CNRS.

- Frick U., Chang, S. (1977) Ancient carbon and noble gas fractionation. Proc. Eighth Lunar Science Conf., 263-272.
- Gaboriau H., Seron, A., Saada, A., Villiéras, F., Griffault, L. (2001) Characterization and distribution of porewater in low permeable clayey formations: contribution of physical methods. 10th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-10), 1327-1330.
- Gat J. R. (1980) The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 1. The Terrestrial Environment, Vol. 1 (ed. F. P. a. F. J.C.), pp. 21-48.
- Gaucher E., Robelin, C., Matray, J.M., Négrel, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A., Bouchet, A.,. (2004) ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigative drilling. Physics and chemistry of the earth 29, 55-77.
- Ghoreychi M. (1997) Comportement rhéologique et couplages thermo-hydro-mécaniques dans les argilites de l'Est : expériences macroscopiques et analyses microscopiques. Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA, 109-126.
- Giannesini S. (2002) Caractérisation de l'origine des eaux du Kimméridgien (site de l'Est) par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et les isotopes de H et O - tests analytiques de compositions isotopiques du Sr, des gaz rares, de δD et $\delta^{18}\text{O}$ dans les eaux porales., pp. 42.
- Giannesini S., France-Lanord, C., Lancelot, J., Guilmette, C., Buschaert, S. (2004) Investigation of the pore water of argillites of the Callovo-Oxfordian with the stable isotopes of oxygen and hydrogen. Third meeting of the french stable isotope society.
- Giannesini S., France-Lanord, C., Lancelot, J., Guilmette, C.,. (2005) New methodologies for O, H and Sr isotopic measurements in pore water of Callovo-Oxfordian

argillites from the Andra underground research laboratory. Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, Andra International Meeting.

Giannesini S., Lancelot, J., France-Lanord, C., Clauer, N., Guilmette, C., Palhol, F. (In preparation) Geochemical approach of the carbonate aquifer waters surrounding the host formation near the Bure site (France).

Giannesini S., France-Lanord, C., Lancelot, J., Villiéras, F., Guilmette, C., Buschaert, S., (Submitted) Stable isotope and Sr ratio analysis of pore waters in low porosity claystone (Eastern Paris Basin, France). *Chemical Geology*.

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

Girard J.-P., Fléhoc, C., Gaucher, E., Huiban, Y., Prinzhofer, A., Buschaert, S. (2005) Isotopie C-O-H du CO₂, H₂O vapeur et des alcanes dégazés par les argillites du Callovo-Oxfordien: implication pour l'eau porale. 2ème Journée du partenariat de Recherche et Développement entre le BRGM et l'ANDRA.

Guillocheau F. (1991) Mise en évidence de grands cycles transgression-régression d'origine tectonique dans les sédiments mésozoïques du Bassin de Paris. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 312(II), 1587-1593.

Hendry J. M., Kelln, C.J., Wassenaar, L.I., Shaw J. (2004) Characterizing the hydrogeology of a complex clay-rich aquitard system using detailed vertical profiles of the stable isotopes of water. *Journal of Hydrology* 293, 47-56.

Hibsch C., Siebenaller, L., Vennin, E., Cathelineau, M., Techer, I., Lancelot, J., Fourcade, S., Lavastre, V., Agrinier, P. (2005) Reconstitution des paléocirculations de fluides et caractérisation des eaux porales actuelles dans le Dogger dans l'environnement du site Andra de Meuse/Haute-Marne par analyses isotopiques couplées (C, O, Sr) et minéralogiques (forage FRF). *Forpro* 2005/10 Rf, 97p.

- Hoefs J. (1973) Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Honda M., Ozima, M., Nakada, Y., Onaka, T. (1979) Trapping of rare gas during the condensation of solids. *Earth and Planetary Science Letters* 43, 197-200.
- Horrita J., Wesolowski, D. J. (1994) Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(16), 3425-3437.
- Johnson T. M., De Paolo, D. J., (1997) Rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems 2. Flow investigation using Sr isotope ratios. *Water Resources Research* 33(1), 197-209.
- Johnson T. M., De Paolo, D. J., (1997) rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems 1. Development of a transport-dissolution-exchange model. *Water Resources Research* 33(1), 187-195.
- Jones C. E., Jenkyns, H. C., Hesselbo, S. P. (1994) Strontium isotopes in Early Jurassic seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(4), 1285-1301.
- Jones C. E., Jenkyns, H. C., Coe, A. L., Hesselbo, S. P. (1994) Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(14), 3061-3074.
- Kemp A. L. W., Thode, H.G. (1968) The mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotopic fractionation studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32, 71-91.
- Kharaka Y. K., Thordsen J. J. (1995) Stable isotope geochemistry and origin of waters in sedimentary basins. In *Isotopic Signatures and Sedimentary Records*, Vol. 43 (ed. N. Clauer, Chaudhuri S.), pp. 411-466. Springer-Verlag.
- Koehler G., Wassenaar, L. I., Jim Hendry, M. (2000) An automated technique for measuring δD and $\delta^{18}O$ values of porewater by direct CO_2 and H_2 equilibration. *Analytical Chemistry*.

- Koepnick R. B., Denison, R.E., Burke, W.H., Hetherington, E.A., Dahl, D.A. (1990) Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $87\text{Sr}/86\text{Sr}$. *Chemical Geology* 80, 327-349.
- Kuroda P. K., Sherill, R. D., (1977) Xenon and krypton anomalies in the Besner Mine, Ontario, thucolite. *Geochem. J.* 11, 9-19.
- Lacroix M. (2005) Datation par le tritium de la recharge des aquifères du Dogger et de l'Oxfordien sur le site du laboratoire souterrain. *Forpro* 2004-09/Rf, 79-82.
- Landais P., Elie, M., (1997) Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le Callovo-Oxfordien du site de l'Est de la France. Étude de l'Est du Bassin Parisien - Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA.
- Lavastre V. (2002) Evènements sédimentaires, diagénétiques et post-diagénétiques dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien (Bassin de Paris, France): enregistrement isotopique des minéraux et de l'eau porale. Thèse de doctorat, Université de Paris VII.
- Lavastre V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., Evrard, M. (2005) Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 69(21), 4949-4961.
- Lavastre V., Legal Lasalle, C., Benedetti, L., Michelot, J.-L., Lacroix, M., Lavielle, B., Lancelot, J. (In prep.) Dating groundwaters with ^{36}Cl , ^{14}C , ^3H , ^4He and noble gases: a case study in Dogger and Oxfordian limestone aquifer in the Eastern Paris Basin, France. *Chemical Geology*.
- Lavielle B., Lavastre, V., Thomas, B., Gilibert, E., Giannesini, S. (2004) Détermination des paléotempératures de recharge des eaux de formation de l'Oxfordien et du Dogger (site de Meuse/Haute-Marne). *Forpro* 2003-I.
- Lebon P., Mouroux, B. (1999) Knowledge of the three French underground laboratory sites. *Engineering Geology* 52, 251-256.

- Lehmann B. E., Purtschert, R. (1997) Radioisotope dynamics - The origin and fate of nuclides in groundwater. *Applied Geochemistry* 12, 727-738.
- MacNamara J., Thode, H.G. (1950) Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulphur. *Physical review* 78(307).
- Maes P. (2002) Circulations de fluides et interactions eau-roche passées et actuelles dans la pile sédimentaire du site de Meuse/Haute-Marne: apport des isotopes du Sr et conséquences, Université Montpellier II.
- Mamyrin B. A., Anufriev, G. S., Kamenskii, I. L., Tolstikhin, I. N. (1970) Determination of isotopic composition of atmospheric helium. *Geochem. Internat.* 7, 498-505.
- Marty B., Torgersen, T., Meynier, V., O'Nions, R. K., De Marsily, G. (1993) Helium Isotope Fluxes and the Groundwater Ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin. *Water Resources Research* 29(4), 1025-1035.
- Marty B., Dewonck, S., France-Lanord, C. (2003) Geochemical evidence for efficient aquifer isolation over geological timeframes. *Nature* 425, 55-58.
- Matray J.-M., Michelot, J.-L., Vidart, B. (2001) Site Est - Caractérisation chimique et isotopique de l'eau et du carbone organique et inorganique dissous dans les eaux des formations carbonatées affleurantes encadrant la couche des argilites callovo-oxfordiennes -D RP OANT 00-067, pp. 29. Andra.
- Matray J. M., Meunier, A., Thomas, M., Fontes, J.C. (1989) The Triassic and Dogger formation waters from the Paris Basin: History and diagenetic effects upon the reservoirs. *Soc. Nat. Elf-Aquitaine (Production)* 13, 484-504.
- Matray J. M., Fontes, J.C. (1990) Origin of the oil-field brines in the Paris Basin. *Geology* 18, 501-504.
- Matray J. M., Lambert, M., Fontes, J.C. (1994) Stable isotope conservation and origin of saline waters from the middle Jurassic aquifer of the Paris Basin France. *Applied Geochemistry* 9, 297-309.

- Megnien C. (1980) Tectonogenèse du Bassin de Paris: étapes de l'évolution du bassin. Bulletin de la Société Géologique de France 4, 669-680.
- Menjoz A., Lambert, M., Matray, J. M. (1993) Flow of formation water in the Jurassic of the Paris Basin and its effects. Philosophical transactions of the Royal Society of London 344, 159-169.
- Michelot J.-L., Massault, M. (2005) Teneurs isotopiques de carbone inorganique dissous dans les eaux de formation (Oxfordien et Dogger) du site de Meuse/Haute-Marne. Forpro 2004-09/Rf, 83-88.
- Moreau-Le Golvan Y., Michelot, J. L., Boisson, J. Y. (1997) Stable isotope content of porewater in a claystone formation (Tournemire, France) : assessment of the extraction technique and preliminary results. Applied Geochemistry 12, 739-745.
- Motellier S., Ly, J., Gorgeon, L., Charles, Y., Hainos, D., Meier, P., Page, J. (2003) Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. Applied Geochemistry 18, 1517-1530.
- Nielsen H. (1968) Sulphur isotopes and the formation of evaporite deposits. Proceeding Geology of saline deposits.
- Ortega-Guerrero A., Cherry, J. A., Aravena, R. (1997) Origin of pore water and salinity in the lacustrine aquitard overlying the regional aquifer of Mexico City. Journal of Hydrology 197, 47-69.
- Osenbrück K., Lippmann, J., Sonntag, C. (1998) Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes. Geochemica et Cosmochimica Acta 62(18), 3041-3045.
- Ozima M., Podosek, F. A. (2002) Noble gas geochemistry, second edition. Cambridge University Press.

- Palmer M. R., Edmond, J.M. (1989) The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 11-26.
- Patriarche D., Ledoux, E., Simon-Coinçon, R., Michelot, J.-L., Cabrera, J. (2004) Characterization and modelling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argillites (Aveyron, France). *Applied Clay Science* 26, 109-122.
- Phillips F. M., Bentley, H. W. (1987) Isotopic fractionation during ion filtration: I. Theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 683-695.
- Phinney D. (1972) ^{36}Ar , Kr and Xe in terrestrial materials. *Earth and Planetary Science Letters* 16, 413-420.
- Pin C., Joannon, S., Bosq, C., Le Fèvre, B., Gauthier, P.-J. (2003) Precise determination of Rb, Sr, Ba, and Pb in geological materials by isotope dilution and ICP-quadrupole mass spectrometry following selective separation of the analytes. *Journal Anal. At. Spectrom.* 18, 135-141.
- Pinti D., Marty, B., Andrews, J. N. (1997) Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins. *Geology* 25(2), 111-114.
- Pinti D. L., Marty, B. (1998) The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. In *Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction*, Vol. 144 (ed. J. Parnell), pp. 53–68. The Geological Society.
- Podosek F. A., Honda, M., Ozima, M. (1980) Sedimentary noble gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1875-1884.
- Podosek F. A., Bernatowicz, T. J., Kramer, F. E. (1981) Adsorption of xenon and krypton on shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2401-2415.
- Pyykkö P. (1997) Strong closed-shell interactions in inorganic chemistry. *Chemical review* 97, 597-636.

- Rebour V., Billiotte, J., Deveughele, M., Jambon, A., Le Guen, C. (1997) Molecular diffusion in water-saturated rocks: A new experimental method. *Contaminant Hydrology* 28, 71-93.
- Rison W. (1980) Isotopic fractionation of argon during stepwise release from shungite. *Earth and Planetary Science Letters* 47, 383-390.
- Rosanne M., Mammar, N., Koudina, N., Prunet-Foch, B., Thovert, J.F., Tevissen, E., Adler, P.M. (2003) Transport properties of compact clays II. Diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* 260, 195-203.
- Rousset D. (2002) Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques. PhD Thesis, Université de Strasbourg.
- Rousset D., Clauer, N. (2003) Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K-Ar and Rb-Sr) study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 145, 182-198.
- Rübel A., Rogge, T., Lippmann J., Sonntag, C. (1998) Two methods to extract porewater of clay stones for stable isotope analysis and the determination of water content: vacuum distillation and direct equilibration. *Atelier thématique 98/1, GdR ForPro.*
- Rübel A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F. J., Gautschi, A. (2002) Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(8), 1311-1321.
- Sammartino S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J.C., Tevissen, E. (2003) Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)-implications on ionic species diffusion and rock sorption capability. *Applied Clay Science* 23, 157-166.

- Sauzéat E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M. (2000) Distribution et caractéristiques de l'eau interstitielle dans les argilites: essais méthodologiques sur l'exemple de Tournemire et Mont-Terri. GdR Forpro : rapport d'action 99.I.
- Savin S. M., Epstein, S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 25-42.
- Savoye S., Wittebroodt, C., Michelot, J.-L. (2005) Determination of natural tracer contents (^2H , ^{18}O , Cl) in porewaters from Tournemire Toarcian argillite by radial diffusion. *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Andra International Meeting.
- Sayed-Hassan M. (2005) Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Sayed-Hassan M., Villiéras, F., Razafitianamaharavo, A., Barrés, O., Bauer, A., Lambert, J., Mullet, M., Gaboriaud, F. (Submitted) The influence of the thermal treatment on the surface properties of kaolinites. *Langmuir*.
- Sheppard S. M. F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. In *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Vol. 16 (ed. J. W. V. e. al), pp. 165-183.
- Sheppard S. M. F., Charef, A. (1986) Eau organique : caractérisation isotopique et évidence de son rôle dans le gisement Pb-Zn de Fedj-el-Adoum, Tunisie. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 302 II(19), 1189-1192.
- Spötl C., Matter, A., Brévar, O. (1993) Diagenesis and pore water evolution in the Keuper reservoir, Paris Basin (France). *Journal of Sedimentary Petrology* 63(5), 909-928.
- Steinmann M., Déjardin, P. (2004) The temporal evolution of fluid flow through the Tahiti barrier reef traced by Sr isotopes and pore water chemistry. *Chemical Geology* 203, 51-73.

- Takayanagi M., Ozima, M. (1987) Temporal variation of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio recorded in deep-sea sediment cores. *Journal of Geophysical Research* 92, 12531-12538.
- Veizer J. (1989) Strontium isotopes in seawater through time. *Ann. Rev. Earth Planetary Science* 17, 141-167.
- Villieras F., Michot, L., Cases, J. M., Berend, I., Bardot, F., François, M. (1997) Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. In *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, Vol. 104 (ed. W. A. S. a. G. Z. W. Rudzinski).
- Waber H. N., Gimmi, T., Mazurek, M., Vinsot, A., Gautschi, A. (2005) Chloride and stable water isotopes in pore water of the Callovo-Oxfordian Shales and surrounding formations at the Bure site, France. *Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement*, Andra International Meeting.
- Wei H. F., Ledoux, E., De Marsily, G. (1990) Regional modelling of groundwater flow and salt and environmental tracer transport in deep aquifers in the Paris Basin. *Journal of Hydrology* 120, 341-358.
- Yurtsever Y. (1975) Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. In *Isotope Hydrology*. International Atomic Energy Agency, pp. 40p.
- Yven B., Sammartino, S., Géraud, Y., Homand, F., Villieras, F. (Submitted) Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (Eastern Paris Basin). *Bulletin de la Société Géologique de France*.
- Zaikowski A., Schaeffer, O. A. (1979) Solubility of noble gas in serpentine: Implications for meteoritic noble gas abundance. *Earth and Planetary Science Letters* 45, 141-145.

ANNEXES

I Ensemble des données géochimiques

Échantillon	Forage	Formation géologique	[Sr] ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{18}\text{O} \text{‰ vs V-SMOW}$	$\delta\text{D} \text{‰ vs V-SMOW}$	SO_4^{2-}	
							$\delta^{18}\text{O} \text{‰ vs V-SMOW}$	$\delta^{34}\text{S} \text{‰ vs CDT}$
EST00648F	PPA0012	Oxfordian	7.2	0.707115 ± 0.000003	-8.60	-58.06	16.57	20.3
EST00169F	PPA0013	Oxfordian	8.08	0.707110 ± 0.000003	-8.75	-60.50	17.17	20.00
EST00192F	PPA0015	Oxfordian	5.39	0.707089 ± 0.000006	-8.55	-59.00	17.36	18.40
EST01430F	PPA0017	Oxfordian	3.91	0.707113 ± 0.000010	-8.42	-55.40	16.20	16.80
EST00711F	PPA0019	Oxfordian	3.8	0.707091 ± 0.000008	-8.39	-56.60	16.84	17.20
EST00707F	PPA0021	Oxfordian	3.76	0.707105 ± 0.000007	-8.33	-55.80		
EST01486F	PPA0022	Oxfordian	3.4	0.707141 ± 0.000006	-8.33	-55.90	17.13	17.80
EST01234F	EST311	Oxfordian	10.7	0.707132 ± 0.000003	-8.41	-55.36	18.17	22.30
EST01271F	EST311	Oxfordian	11.4	0.707109 ± 0.000007	-8.30	-54.57	18.13	21.20
EST01560F	EST311	Oxfordian	6.62	0.707106 ± 0.000004	-8.41	-56.60	17.56	20.30
EST01262F	EST321	Oxfordian	2.8	0.707145 ± 0.000005	-9.46	-63.67	13.50	-2.80
EST01266F	EST331	Oxfordian	4.5	0.707117 ± 0.000004	-9.37	-63.68	12.51	-1.80
EST01569F	EST331	Oxfordian	3.5	0.707090 ± 0.000006	-9.49	-63.43	14.45	20.60
EST01465F	EST351	Oxfordian	4.8	0.707120 ± 0.000002	-9.06	-61.00		8.90
EST01481F	EST351	Oxfordian	4.6	0.707124 ± 0.000005	-9.11	-61.40		
EST01570F	MSE101	Oxfordian			-8.69	-57.93	16.46	20.70
EST01761F	MSE101	Oxfordian		0.707138 ± 0.000004	-8.64	-57.97	16.31	21.30
EST01400F	MSE101	Bathonian	21.4	0.707319 ± 0.000005	-6.97	-46.10	17.53	31.80
EST01405F	MSE101	Bathonian	17.4	0.707328 ± 0.000003	-6.96	-44.00	17.07	31.20
EST01395F	EST312	Bathonian	26.6	0.707261 ± 0.000006	-5.45	-33.60	16.82	34.90
EST01416F	EST312	Bathonian	34.1	0.707262 ± 0.000005	-5.36	-33.60	16.78	35.00
EST01421F	EST312	Bathonian	32.4	0.707271 ± 0.000007	-5.27	-34.80	17.08	35.30
EST01448F	EST322	Bathonian	12.7	0.707335 ± 0.000006	-8.52	-56.20	15.09	16.80
EST01471F	EST342	Bathonian	15.4	0.707317 ± 0.000003	-6.51	-41.20	15.85	33.50
EST01476F	EST342	Bathonian	16.5	0.707296 ± 0.000004	-6.52	-42.20	15.67	34.20
EST01776F	HTM102	Bathonian		0.707309 ± 0.000005	-7.61	-50.50	16.98	30.70
EST01825F	EST210	Bathonian		0.707320 ± 0.000007	-7.10	-48.20	18.62	34.60
Amneville		Trias	42.8					
Morsbronn		Trias	17.8					
Nancy thermal		Trias	12					

Tableau A- 1: Teneurs en Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ et δD des eaux, ainsi que $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des eaux de l'Oxfordien, du Bathonien (Dogger) et du Trias.

Échantillon	Forage	Formation géologique	[NH ₄ ⁺] mMol/l	[Na ⁺] mMol/l	[K ⁺] mMol/l	[Mg ²⁺] mMol/l	[Ca ²⁺] mMol/l	Alcalinité meq/l
EST00648F	PPA0012	Oxfordian						
EST00169F	PPA0013	Oxfordian						
EST00192F	PPA0015	Oxfordian						
EST01430F	PPA0017	Oxfordian	0.088	4.66	0.254	2.42	0.93	5.85
EST00711F	PPA0019	Oxfordian	0.095	4.85	0.285	2.34	0.90	5.80
EST00707F	PPA0021	Oxfordian	0.095	5.54	0.261	2.32	0.87	5.93
EST01486F	PPA0022	Oxfordian	0.096	6.15	0.317	2.20	0.88	5.76
EST01234F	EST311	Oxfordian	0.126	5.43	0.601	7.79	3.12	7.40
EST01271F	EST311	Oxfordian	0.118	6.06	0.449	4.45	1.88	6.95
EST01560F	EST311	Oxfordian		6.28		2.78	1.11	6.53
EST01262F	EST321	Oxfordian	<0.001	0.42	0.081	1.33	0.79	3.67
EST01266F	EST331	Oxfordian	0.023	0.665	0.096	1.72	0.92	4.38
EST01569F	EST331	Oxfordian		1.16		1.56	0.82	4.40
EST01465F	EST351	Oxfordian	0.039	1.56	0.186	2.12	0.90	5.49
EST01481F	EST351	Oxfordian	0.055	1.7	0.19	2.14	0.88	5.45
EST01570F	MSE101	Oxfordian						
EST01761F	MSE101	Oxfordian						
EST01400F	MSE101	Bathonian	0.252	47.2	0.596	4.75	3.07	6.40
EST01405F	MSE101	Bathonian	0.251	47.5	0.695	4.73	3.17	6.24
EST01395F	EST312	Bathonian	0.403	96.9	0.899	8.88	5.30	3.64
EST01416F	EST312	Bathonian	0.408	98.9	1.3	9.25	5.72	4.55
EST01421F	EST312	Bathonian	0.419	104	0.906	9.69	5.65	4.60
EST01448F	EST322	Bathonian	0.113	17.5	0.341	2.19	1.30	6.70
EST01471F	EST342	Bathonian	0.268	32.2	0.695	4.55	2.78	6.54
EST01476F	EST342	Bathonian	0.27	32.3	0.645	4.55	2.83	6.59
EST01776F	HTM102	Bathonian						
EST01825F	EST210	Bathonian	0.233	40.6	0.89	6.02	3.77	
Amneville		Trias		149				
Morsbronn		Trias		67.6				
Nancy thermal		Trias		36.6				

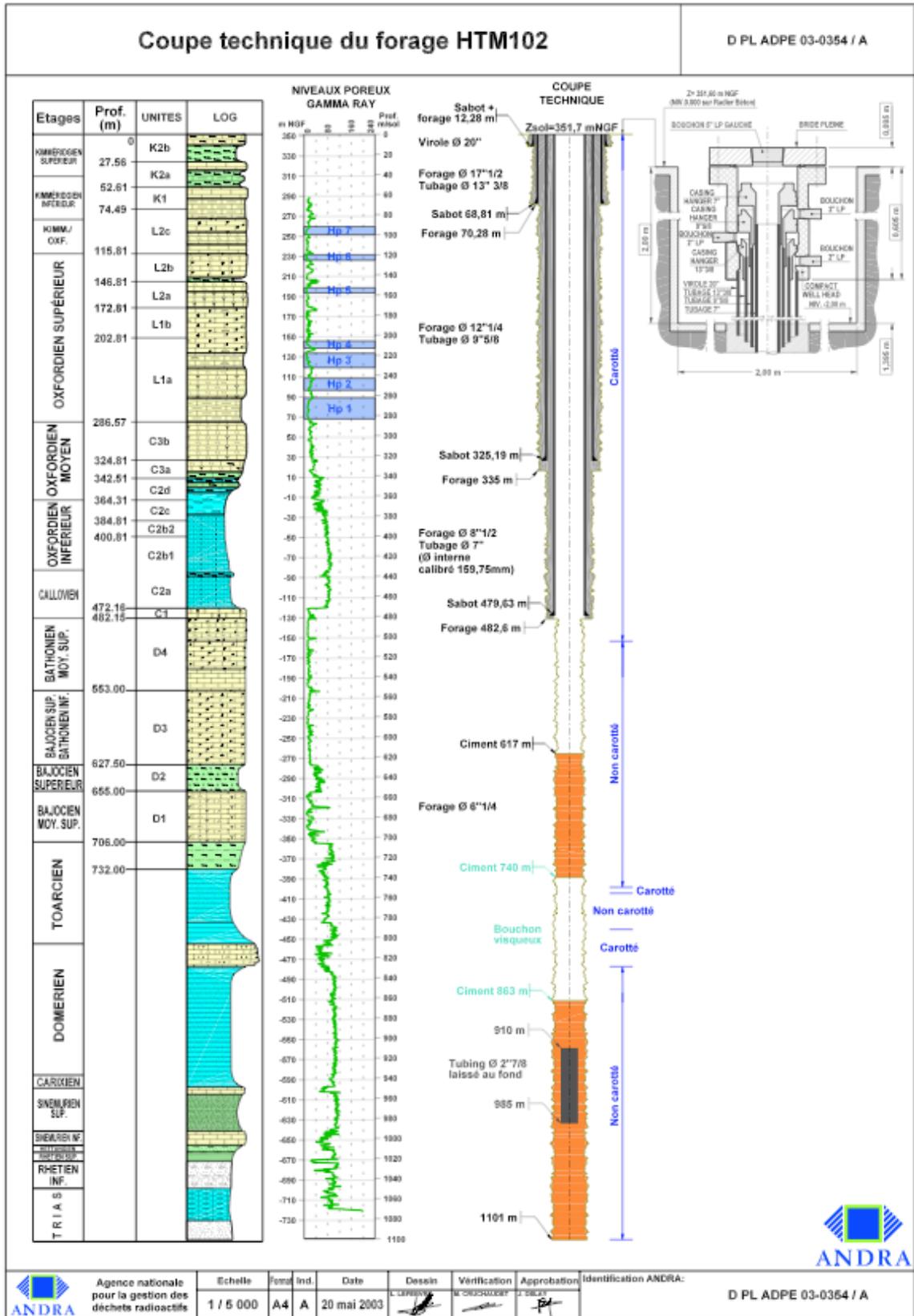
Tableau A- 2: Teneurs en cations des eaux de l'Oxfordien, du Bathonien (Dogger) et du Trias.

Échantillon	Forage	Formation géologique	[Cl ⁻] mMol/l	[NO ₃ ⁻] mMol/l	[SO ₄ ²⁻] mMol/l	[PO ₄ ³⁻] mMol/l	[F ⁻] mMol/l	[Br ⁻] mMol/l
EST00648F	PPA0012	Oxfordian			2.63			
EST00169F	PPA0013	Oxfordian			2.38			
EST00192F	PPA0015	Oxfordian			1.84			
EST01430F	PPA0017	Oxfordian	1.92	0.002	1.83	<0.001	0.242	0.005
EST00711F	PPA0019	Oxfordian	1.94	0.002	1.82	<0.001	0.234	0.004
EST00707F	PPA0021	Oxfordian	2.22	0.002	1.97	<0.001	0.269	0.005
EST01486F	PPA0022	Oxfordian	2.32	0.001	2.23	<0.001	0.28	0.006
EST01234F	EST311	Oxfordian	0.674	0.007	9.94	<0.001	0.199	0.004
EST01271F	EST311	Oxfordian	1.39	0.007	5.54	<0.001	0.257	0.005
EST01560F	EST311	Oxfordian	1.85		3.02			0.005
EST01262F	EST321	Oxfordian	0.116	0.002	0.39	<0.001	0.204	<0,001
EST01266F	EST331	Oxfordian	0.192	0.007	0.69	<0.001	0.197	<0,001
EST01569F	EST331	Oxfordian	0.374		0.56			<0,001
EST01465F	EST351	Oxfordian	0.254	0.001	0.95	<0.001	0.267	0.001
EST01481F	EST351	Oxfordian	0.336	<0.001	1.01	<0.001	0.243	0.001
EST01570F	MSE101	Oxfordian	0.614		2.51			
EST01761F	MSE101	Oxfordian	0.672		2.53			
EST01400F	MSE101	Bathonian	40.2	<0.01	8.75	<0.002	0.251	0.095
EST01405F	MSE101	Bathonian	40.4	<0.01	8.89	<0.002	0.258	0.096
EST01395F	EST312	Bathonian	103	<0.01	9.33	<0.003	0.197	0.251
EST01416F	EST312	Bathonian	108	<0.01	9.41	<0.003	0.225	0.259
EST01421F	EST312	Bathonian	112	<0.01	9.52	<0.003	0.227	0.278
EST01448F	EST322	Bathonian	9.21	0.002	4.46	<0.001	0.327	0.023
EST01471F	EST342	Bathonian	24.7	<0.001	8.32	<0.001	0.28	0.056
EST01476F	EST342	Bathonian	24.8	<0.001	8.31	<0.001	0.277	0.055
EST01776F	HTM102	Bathonian	20.1		6.62			
EST01825F	EST210	Bathonian	38.1	0.002	7.61	<0.001	0.224	0.064
Amneville		Trias	211					
Morsbronn		Trias	85.6					
Nancy thermal		Trias	51.3					

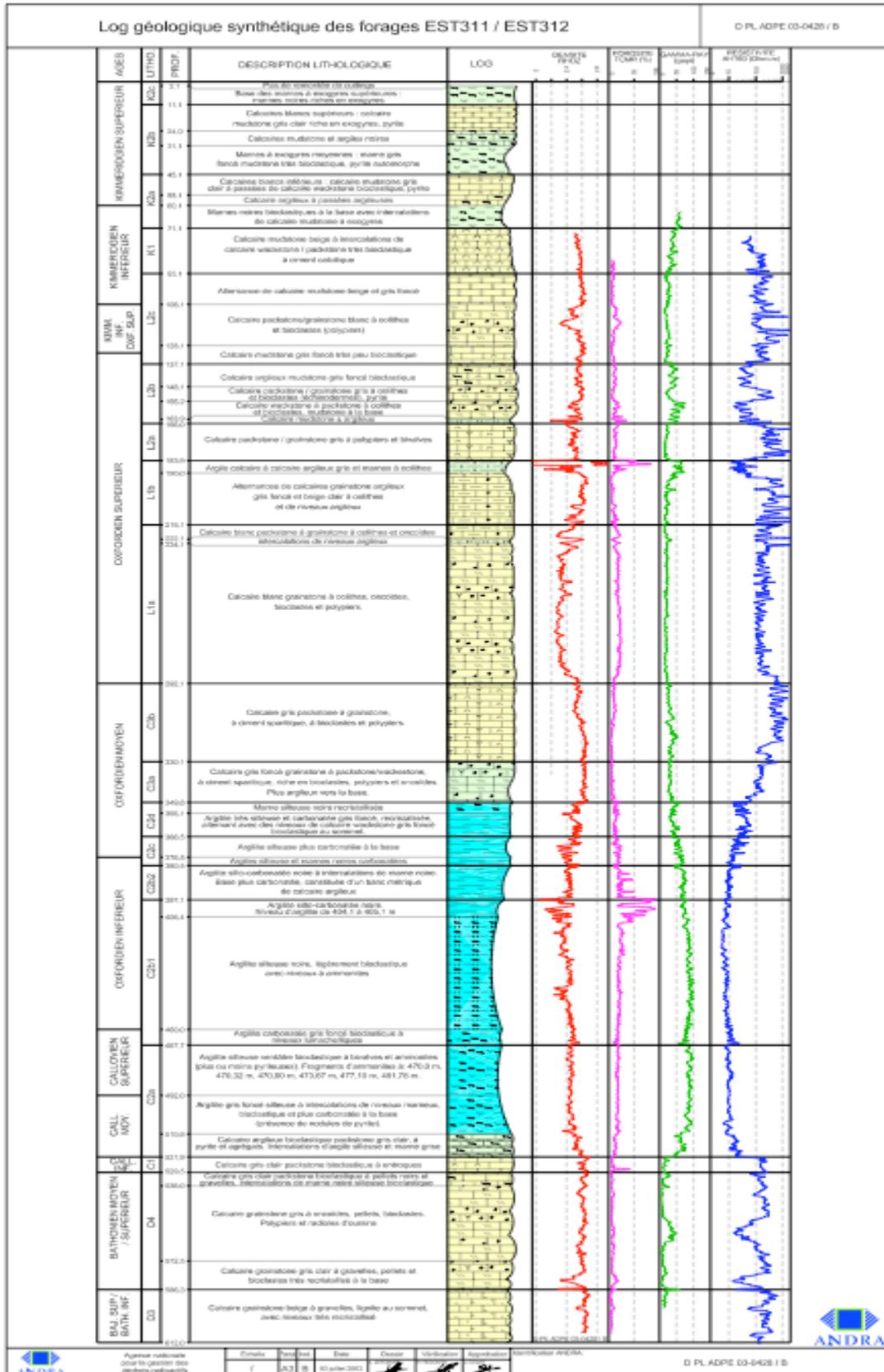
Tableau A- 3: Teneurs en anions des eaux de l'Oxfordien, du Bathonien (Dogger) et du Trias.

II Log de différents forages

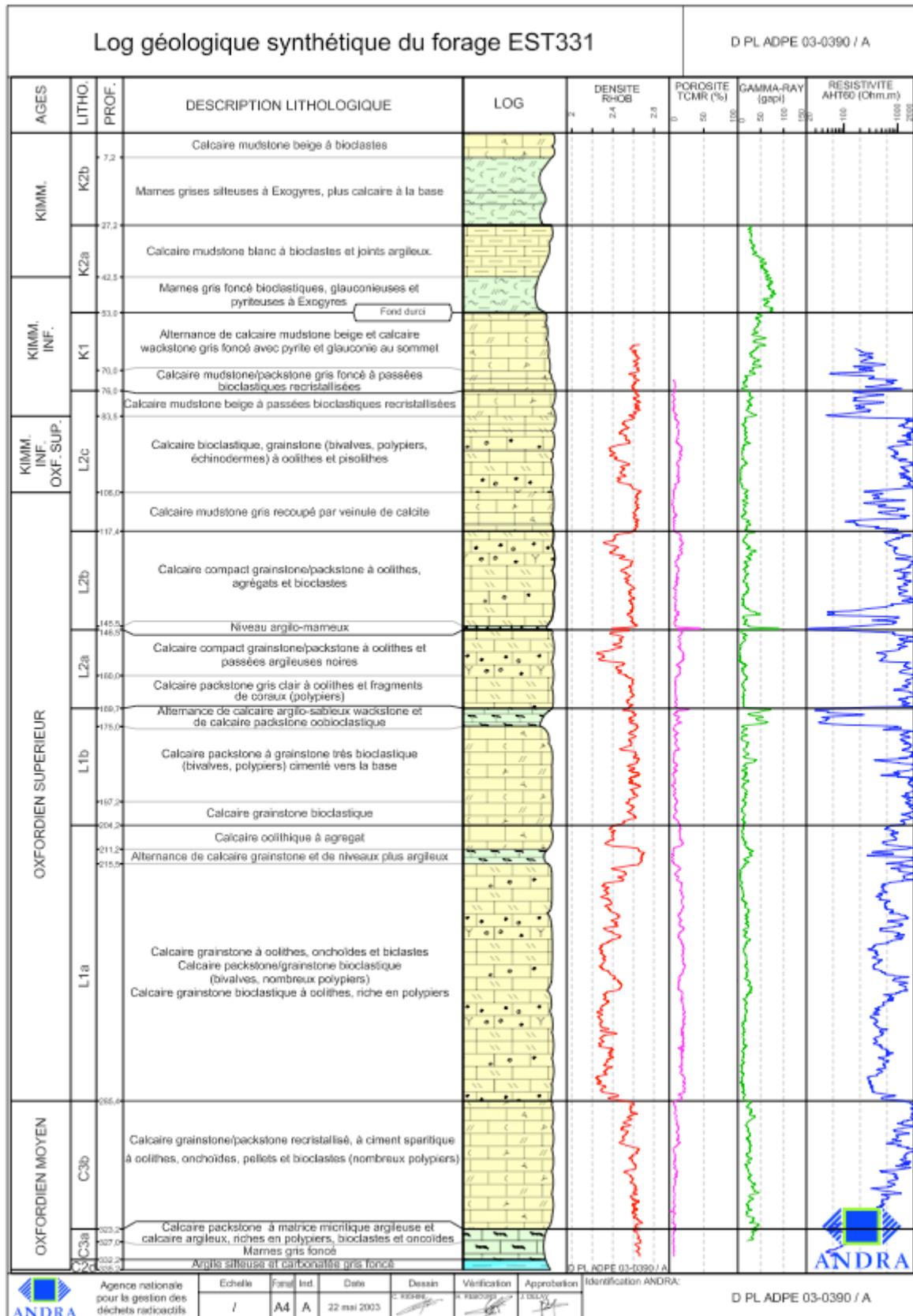
II.A Log HTM102



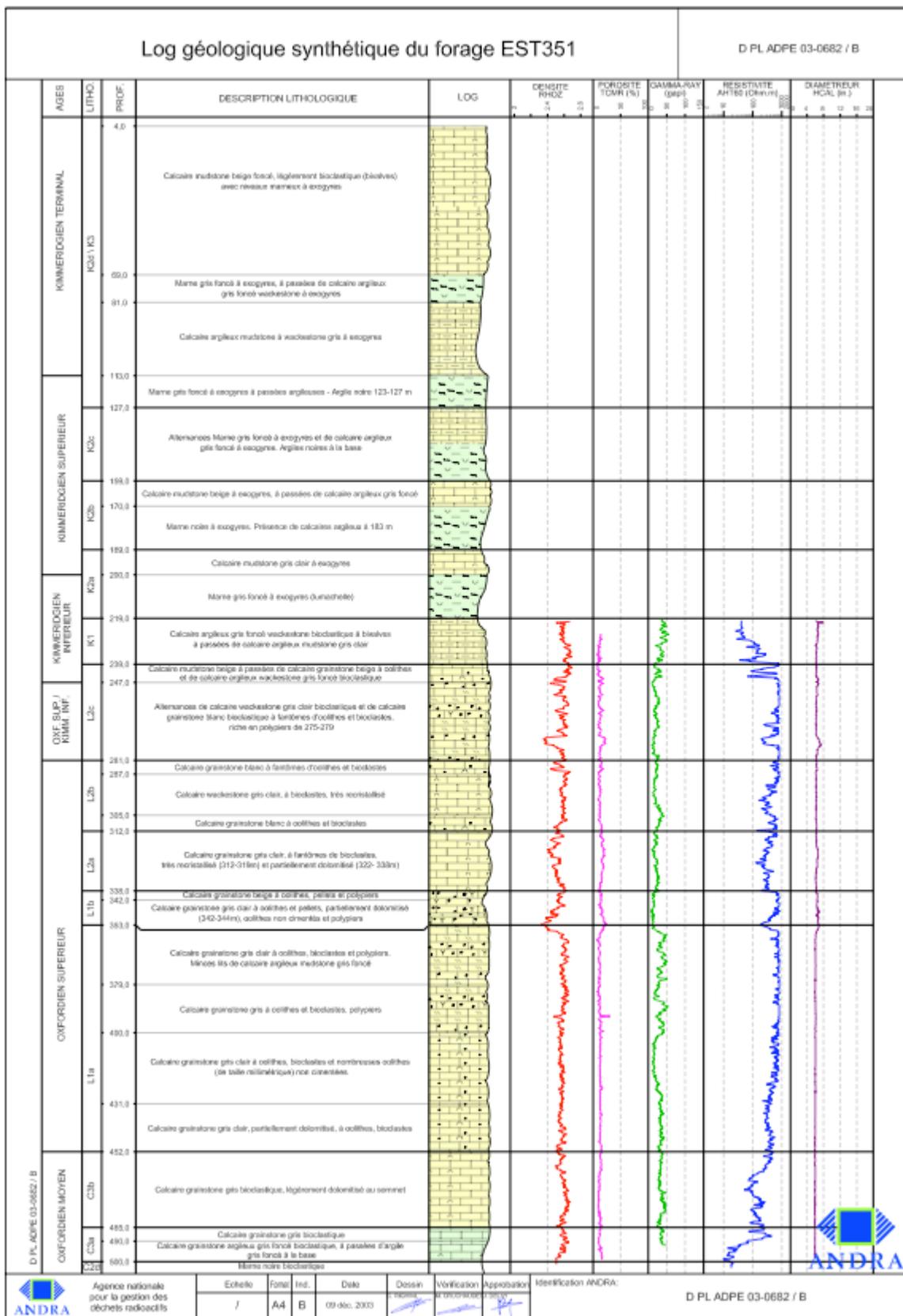
II.B Log EST311 - EST312



II.C Log EST331



II.D Log EST351



Echelle	Fonds	Ind.	Date	Dessin	Vérification	Approbation	Identification ANDRA:
/	A4	B	09 dec. 2003				

D PL ADPE 03-0682 / B

Table des matières

SOMMAIRE	9
CHAPITRE I : INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	13
CHAPITRE II : CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE ANDRA DE MEUSE/HAUTE-MARNE.....	19
I LE BASSIN DE PARIS	20
I.A <i>Histoire de la formation du Bassin de Paris</i>	22
I.A.1 Ère primaire.....	22
I.A.2 Ère secondaire	22
I.A.2.a Le Trias (-245 à -208 Ma).....	22
I.A.2.b Le Jurassique (-208 à -145 Ma)	23
I.A.2.c Le Crétacé (-145 à -65 Ma).....	23
I.A.3 Ère Tertiaire.....	24
I.B <i>Hydrogéologie globale du Bassin de Paris</i>	24
II LA ZONE D'ÉTUDE	27
II.A <i>Contexte tectonique</i>	30
II.B <i>Contexte hydrogéologique</i>	30
II.B.1 Les calcaires du Barrois	33
II.B.2 Les marnes du Kimméridgien.....	33
II.B.3 Les calcaires de l'Oxfordien.....	34
II.B.4 Les argilites du Callovo-Oxfordien	34
II.B.5 Les calcaires du Bathonien.....	35
III CONCLUSION.....	38
CHAPITRE III : OUTILS DE L'ÉTUDE.....	39
I OUTILS ISOTOPIQUES	40
I.A <i>Les isotopes stables</i>	40
I.A.1 Généralités.....	40
I.A.2 Le fractionnement isotopique	42
I.A.3 Les isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau	45
I.A.3.a Généralités	45
I.A.3.b Le cycle géochimique de l'eau	48
I.A.3.c Les eaux de formation dans les bassins sédimentaires	52
I.A.4 Les isotopes stables de l'oxygène et du soufre des sulfates.....	56
I.A.4.a Généralités concernant le soufre.....	56
I.A.4.b Mécanismes de fractionnement isotopique.....	57
I.A.4.c Les sulfates dans le cycle géochimique de l'eau	58
I.B <i>La composition isotopique du strontium</i>	60
I.B.1 Propriétés générales du strontium	60
I.B.2 L'altération continentale.....	61
I.B.3 Le strontium océanique.....	61

<i>I.C</i>	<i>Les gaz rares</i>	64
I.C.1	Généralités.....	64
I.C.2	Les origines des gaz rares	65
I.C.3	Les réservoirs terrestres de gaz rares.....	68
I.C.4	Les gaz rares en milieu sédimentaire	68
I.C.5	Des traceurs géochimiques conservatifs	71
II	ANALYSE TEXTURALE.....	72
<i>II.A</i>	<i>Détermination de la surface spécifique à l'aide du modèle BET</i>	73
<i>II.B</i>	<i>Analyse de la microporosité à l'aide du t-plot de De Boer</i>	75
<i>II.C</i>	<i>Analyse de la mésoporosité par la méthode BJH</i>	77
<i>II.D</i>	<i>Gravimétrie d'adsorption-désorption d'eau</i>	79
III	CONCLUSIONS	80
 CHAPITRE IV : APPROCHES ANALYTIQUES DE L'EAU PORALE D'UNE FORMATION ARGILEUSE À FAIBLE PERMÉABILITÉ ET CONSÉQUENCES		
81		
I	INTRODUCTION.....	82
II	LA FORMATION DU CALLOVO-OXFORDIEN	83
<i>II.A</i>	<i>Les argilites callovo-oxfordiennes</i>	83
II.A.1	Minéralogie.....	83
II.A.2	Granulométrie	87
II.A.3	Porosité.....	87
II.A.4	Une diagenèse discrète	88
<i>II.B</i>	<i>L'eau porale des argilites du Callovo-Oxfordien</i>	89
<i>II.C</i>	<i>Échantillons</i>	93
III	ANALYSE TEXTURALE DES ARGILITES DU COX ET COMPARAISON AVEC DES MATRICES ARGILEUSES À SMECTITE ET ILLITE.....	94
<i>III.A</i>	<i>Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77 K</i>	95
<i>III.B</i>	<i>Évaluation de la distribution en taille des mésopores</i>	96
<i>III.C</i>	<i>Gravimétrie d'adsorption d'eau</i>	97
<i>III.D</i>	<i>Comparaison des isothermes à l'azote et à l'eau</i>	101
<i>III.E</i>	<i>Conclusions sur l'analyse texturale des argilites du COx</i>	103
IV	APPROCHES ANALYTIQUES DE LA COMPOSITION DES EAUX PORALES PAR LES ISOTOPES STABLES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE.....	104
<i>IV.A</i>	<i>Mise au point des méthodes analytiques</i>	104
IV.A.1	Préparation des échantillons pour les méthodes de déshydratation sous vide et d'équilibration avec du CO ₂	104
IV.A.2	Procédure d'extraction de l'eau porale : la dilution.....	106
IV.A.3	Tests de centrifugation	107
IV.A.4	Procédure de déshydratation en vue de déterminer la teneur en eau	109
IV.A.5	Analyse isotopique	110
V	ARTICLE: PORE WATER ANALYSIS IN LOW POROSITY CLAYSTONES (O, H AND SR ISOTOPES)	112

V.A	<i>Abstract</i>	113
V.B	<i>Introduction</i>	114
V.C	<i>Geological setting and sampling</i>	116
V.D	<i>Isotopic analyses</i>	119
V.E	<i>Analytical protocol</i>	120
	V.E.1 Sampling.....	121
	V.E.2 Analytical experiments	123
	V.E.2.a Sample handling	123
	V.E.2.b Vacuum dehydration.....	124
	V.E.2.c Isotopic equilibration with CO ₂	127
	V.E.2.d Water dilution.....	128
	V.E.2.e Results and comparison of the three methods.....	130
	V.E.2.f The isotopic composition of Sr from the dilution method.....	133
	V.E.3 Conclusions about the analytical methods.....	137
V.F	<i>Isotopic composition of the argillite pore water and consequences</i>	138
V.G	<i>Conclusions</i>	143
V.H	<i>Acknowledgments</i>	145
V.I	<i>References</i>	146
V.J	<i>List of tables</i>	153
VI	INFLUENCE DE LA PHASE ARGILEUSE SUR LES MESURES ISOTOPIQUES DE O ET H	158
VI.A	<i>Introduction</i>	158
VI.B	<i>Protocole opératoire</i>	159
	VI.B.1 Purification des échantillons argileux et permutaton des cations superficiels du Na au Ca..	159
	VI.B.2 Équilibrations eau CO ₂ en présence de matrices argileuses	161
VI.C	<i>Résultats et discussion</i>	162
VII	LES ABONDANCES ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES EN GAZ RARES	170
VII.A	<i>Procédures analytiques</i>	170
	VII.A.1 Extraction, séparation et purification des gaz.....	170
	VII.A.2 Mesures par spectrométrie de masse.....	173
	VII.A.3 Détermination des teneurs en eau	174
VII.B	<i>Échantillons</i>	174
VII.C	<i>Résultats et discussion</i>	175
VII.D	<i>Conclusions sur l'étude des abondances en gaz rares dans les eaux porales</i>	181
CHAPITRE V : LES EAUX DES FORMATIONS ENCAISSANTES DES ARGILITES.....		183
I	INTRODUCTION	184
II	LES CALCAIRES DE L'OXFORDIEN ET DU DOGGER	185
II.A	<i>Les formations carbonatées de l'Oxfordien et du Bathonien</i>	185
II.B	<i>Les eaux des formations carbonatées</i>	186
	II.B.1 Les eaux des calcaires Oxfordiens.....	188
	II.B.2 Les eaux des calcaires du Bathonien	190
III	PROCÉDURES ANALYTIQUES.....	191

III.A	<i>Les isotopes stables de H et O dans les eaux</i>	191
III.B	<i>La composition isotopique en strontium</i>	191
III.B.1	Préparation des échantillons	192
III.B.1.a	Préparation des échantillons de roche (analyse des calcites matricielles):	192
III.B.2	Attaque des échantillons	192
III.B.2.a	Procédure de lavage:	192
III.B.2.b	Réactifs utilisés:	193
III.B.2.c	Attaque de la fraction carbonatée:	193
III.B.2.d	Attaque des eaux:	193
III.B.3	Séparation chimique des éléments.....	194
III.B.4	Analyse au spectromètre de masse	194
IV	ARTICLE: GEOCHEMICAL SIGNATURE OF THE GROUNDWATERS FROM LIMESTONE FORMATIONS SURROUNDING THE CALLOVO-OXFORDIAN ARGILLITES IN THE EASTERN PARIS BASIN	195
IV.A	<i>Abstract</i>	196
IV.B	<i>Introduction</i>	197
IV.C	<i>Geological and hydrogeological background</i>	199
IV.D	<i>Sampling and analytical methods</i>	202
IV.D.1	Sampling.....	202
IV.D.2	Analytical methods.....	205
IV.E	<i>Results</i>	205
IV.E.1	Major elements	209
IV.E.2	δD vs $\delta^{18}O$ diagram	212
IV.E.3	$^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $1/[Sr]$ diagram of dissolved strontium	214
IV.E.4	$\delta^{18}O$ vs $\delta^{34}S$ diagram of dissolved sulfates.....	215
IV.F	<i>Discussion</i>	216
IV.F.1	Oxfordian groundwaters.....	216
IV.F.1.a	Discussion on the origin of Oxfordian groundwaters	216
IV.F.1.b	Hydrogeochemical behavior of Oxfordian aquifers.....	220
IV.F.2	Bathonian groundwaters.....	225
IV.F.2.a	Cl/Br ratios evidence of brine contribution	225
IV.F.2.b	Na/Cl ratios.....	228
IV.F.2.c	Oxygen and hydrogen isotopic data.....	228
IV.F.2.d	Sr isotopic ratio contribution in discussion of these brines origin.....	230
IV.G	<i>Conclusion</i>	231
IV.H	<i>Acknowledgments</i>	233
IV.I	<i>References</i>	233
	CHAPITRE VI : CONCLUSIONS GÉNÉRALES	239
	BIBLIOGRAPHIE	247
	ANNEXES	265
I	ENSEMBLE DES DONNÉES GÉOCHIMIQUES.....	266
II	LOG DE DIFFÉRENTS FORAGES	269

<i>II.A</i>	<i>Log HTM102</i>	270
<i>II.B</i>	<i>Log EST311 - EST312</i>	271
<i>II.C</i>	<i>Log EST331</i>	272
<i>II.D</i>	<i>Log EST351</i>	273
	TABLE DES MATIÈRES	275
	TABLE DES ILLUSTRATIONS	281
I	CHAPITRE I: INTRODUCTION ET OBJECTIFS	282
II	CHAPITRE II: CONTEXTE GÉOLOGIQUE ET HYDROGÉOLOGIQUE DU SITE ANDRA DE MEUSE/Haute-MARNE.....	282
III	CHAPITRE III: OUTILS ISOTOPIQUES DE L'ÉTUDE.....	283
IV	CHAPITRE IV: APPROCHES ANALYTIQUES DE L'EAU PORALE D'UNE FORMATION ARGILEUSE À FAIBLE PERMÉABILITÉ ET CONSÉQUENCES.....	284
V	CHAPITRE V: LES EAUX DES FORMATIONS ENCAISSANTES DES ARGILITES	286

Table des illustrations

I Chapitre I: Introduction et objectifs

Figure I- 1 : Schéma conceptuel du projet de laboratoire de recherche, les deux puits: Puits Principal d'Accès (PPA) et Puits Auxiliaire (PA) permettent le contact avec les installations de surface..... 15

II Chapitre II: Contexte géologique et hydrogéologique du site Andra de Meuse/Haute-Marne

Figure II- 1: Carte géologique du Bassin de Paris; d'après la Carte géologique de la France au 1/1.000.000 (Chantraine et al., 1996): 1 : Quaternaire, 2 : Tertiaire, 3 : Crétacé supérieur, 4 : Crétacé inférieur, 5 : Jurassique supérieur, 6 : Jurassique moyen, 7 : Jurassique inférieur, 8 : Trias, 9 : Paléozoïque et socle hercynien; le cadre blanc représente la zone d'étude, d'après Chantraine (1996)..... 21

Figure II- 2: Coupe schématique Ouest-Est du Bassin de Paris, d'après Chantraine (1996). 21

Figure II- 3 : Écoulements dans l'aquifère du Dogger du Bassin de Paris, d'après Menjot et al. (1993). Les lignes de courants sont superposées à la distribution des profondeurs moyennes de production (lignes tiretées) ainsi qu'aux principales failles..... 26

Figure II- 4: Carte géologique de la zone d'étude où figure le site du laboratoire souterrain de recherche Andra de Meuse/Haute-Marne (rond rouge), les Forages Scientifiques Profonds (FSP) de 2003 (triangles roses) ainsi que les forages plus anciens (triangles jaunes) réalisés par l'Andra. 28

Figure II- 5 : Coupe géologique schématique NO-SE de l'Est du Bassin de Paris, passant par les forages Andra MSE101, EST103/104 et HTM102, d'après Babot (1997)..... 31

Figure II- 6 : Coupe hydrogéologique simplifiée NNO-SSE illustrant la répartition probable des zones potentiellement aquifères, d'après Babot (1997).	32
Figure II- 7: Schéma interprétatif de l'évolution latérale de la porosité dans les différentes unités de la couverture des argilites du COx, avec la localisation des niveaux Hp, selon un profil ONO-ESE, selon l'Andra (2003 b).	36
Figure II- 8: Schéma interprétatif de l'évolution latérale de la porosité dans les différentes unités de la couverture des argilites du COx, selon un profil OSO-ENE, selon l'Andra (2003 b).	37

III Chapitre III: Outils isotopiques de l'étude

Figure III- 1: Variations de l'énergie potentielle d'une liaison chimique impliquant un isotope lourd ou un isotope léger en fonction de la distance interatomique.	41
Figure III- 2 : Valeurs de δD de différents composés naturels (Coplen et al., 2002).	46
Figure III- 3 : Valeurs de $\delta^{18}O$ de différents composés naturels (Coplen et al., 2002).	47
Figure III- 4: Fractionnements isotopiques de l'oxygène au cours de la condensation d'un nuage, l'évolution est ici représentée en liaison avec la température.	48
Figure III- 5: Droite mondiale des eaux météoriques (GMWL) par rapport au SMOW.....	50
Figure III- 6 : Diagramme δD vs $\delta^{18}O$ montrant les évolutions possibles des eaux météoriques en fonction de la température, de la latitude, de l'altitude, de la proximité de la côte et des conditions climatiques arides ou humides.	51
Figure III- 7: Diagramme δD vs $\delta^{18}O$ où sont représentés les effets des différents processus physico-chimiques susceptibles de modifier les compositions isotopiques de l'eau, appliqués, pour exemple à une eau météorique de $\delta^{18}O$ et δD -8 et -55 ‰ respectivement. L'évaporation de l'eau de mer est également représentée, ainsi.....	53
Figure III- 8 : Valeurs de $\delta^{34}S$ de différents composés (Coplen et al., 2002).	57

Figure III- 9: Variation de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène dans les sulfates marins en fonction du temps (d'après Claypool et al., 1980 modifié par Faure, 1986).....	59
Figure III- 10: Cycle du strontium simplifié, selon Dennebouy (2001).....	62
Figure III- 11: Variation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates marins dans les temps Phanérozoïques. D'après Burke et al. (1982).	63
Figure III- 12: Abondances en gaz rares (normalisées par rapport à ^{36}Ar) par rapport aux abondances de l'air. Selon Ozima et Podosek (2002) avec les données de Bogart et al. (1965), Canalas et al. (1968), Phinney (1972), Frick and Chang (1977), Kuroda and Sherill (1977), Rison (1980), Podosek et al. (1980) pour les sédiments subaériens, de Takayanagi and Ozima (1987) pour les sédiments d'océan profond, de Zaikowski and Schaffer (1979) pour la serpentine; la courbe d'adsorption sur la météorite Allende pulvérisée est de Fanale and Cannon (1972).	70
Figure III- 13 : Les six principaux cas d'isothermes expérimentales de De Boer (d'après Bardot et al., 2002).	76
Figure III- 14 : Schéma de principe de la comparaison des isothermes de l'échantillon et de la référence, d'après Bardot (1998).....	77
Figure III- 15 : Représentation schématique de l'appareillage d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, d'après Villiéras et al. (1997).	79

IV Chapitre IV: Approches analytiques de l'eau porale d'une formation argileuse à faible perméabilité et conséquences

Erreur ! Aucune entrée de table d'illustration n'a été trouvée.

Fig. 1: Sketch representation of different states of water in claystones, the interlayer water correspond to hydration of interlayer cations in smectite minerals, the structural water is not represented but is part of the clay minerals, the bound water surrounds the grains surfaces whereas free water occupies the pore space. The total pore water includes free water, bound water and interlayer water.....	116
Fig. 2: Sketch section of the Paris basin, with location of the Andra URL.....	118
Fig. 3: Sketch geological map of the studied area with the location of the studied Andra boreholes EST211, EST212 and EST312.....	118
Fig. 4: Stratigraphic log of the Jurassic sedimentary sequence in the studied area, according to Andra's report: - D PL ADPE 03-0070/A (2003).....	119
Fig. 5: Loss of pore water versus time at room temperature at 24 °C (black line) and in a cold room at 4 °C (grey line) for sample EST10027 (borehole EST312), a) for a large time interval of 1500 min, b) for a time interval of one hour.	122
Fig. 6: Sketch representation of crushing in the stainless steel tubes.....	124
Fig. 7: Vacuum dehydration of TSD sample similar to COx argillites. Evolution of the extracted water content in % and of the δD versus the extraction temperature steps in °C.....	127
Fig. 8: Comparison of $\delta^{18}O$ measurements by the three methods; grey circles for the EST312 samples, black triangles for the EST211/EST212 samples, black cross for the Kimmeridgian samples, the grey line corresponds to the 1/1 line and the grey zone to the deviation of $\pm 0.5 \text{ ‰}$ compared with this line.	132
Fig. 9: Comparison of δD measurements by the vacuum dehydration and dilution methods; grey circles for the EST312 samples, black triangles for the EST211/EST212 samples and the grey line corresponds to the 1/1 line.....	133
Fig. 10: Comparison of the Sr isotopic ratio of the different calculated pore waters, a) $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $[Sr]$ of the pore waters, b) $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs $1/[Sr]$ mixing diagram. Pore waters are compared to lixiviations of the COx argillites (fraction $< 0.2 \mu m$, borehole HTM102) with diluted HCl (Rousset, 2002), possible mixing lines (dotted lines) between pore waters and the lixiviation domain are plotted in order to explain the abnormal Sr isotopic composition of the EST12305 pore water.	136

Fig. 11: Comparison of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from matrix carbonates with pore waters of the COx argillites (boreholes EST312, 211 and 212) and the Kimmeridgian marls. 137

Fig. 12: (a.) $\delta^{18}\text{O}$ and (b.) δD profiles of waters in the sedimentary series, Kimmeridgian and COx waters are pore waters measured by dilution method; Oxfordian and Dogger groundwaters values are plotted for comparison (Giannesini et al., In prep.); c. water content profile of the COx argillites and of the Kimmeridgian marls..... 139

Fig. 13: δD vs $\delta^{18}\text{O}$ diagram of COx pore waters (COx PW) from EST211, EST212 and EST312 boreholes and of Kimmeridgian pore waters (Kim PW) compared to different Dogger, Oxfordian, Kimmeridgian and Tithonian groundwaters (GW) from the investigated area according to Giannesini et al. (In prep.), Trias regional groundwaters according to Marty et al. (2003) and Dogger groundwaters in the centre of Paris basin according to Matray et al. (1994); the straight line representing the GMWL (Global Meteoric Water Line). 140

V *Chapitre V: Les eaux des formations encaissantes des argilites*

Figure V- 1 : Profil de la minéralogie semi-quantitative des argilites du COx, d'après le forage EST207. Données ANDRA D PL ASTE 04 0654 A..... 85

Figure V- 2 : Schéma interprétatif de l'évolution latérale des différentes unités de la couche-hôte et de sa couverture immédiate selon un profil WSW-ENE, selon le document ANDRA D RP ADPE 03-0753/1. 86

Figure V- 3 : Distribution de la porosité des argilites du Callovo-Oxfordien obtenue par la méthode de porosimétrie au mercure (MIP), échantillon EST05441 du forage EST205, selon Sammartino et al. (2003), a) courbes de volumes cumulatives, b) courbes de volumes incrémentées..... 88

Figure V- 4 : Schémas représentatifs de l'organisation de la porosité dans les argilites du Callovo-Oxfordien selon Yven et al. (Soumis à publication). Les différents types de porosité sont représentés: la macroporosité associée aux minéraux détritiques et aux espaces intergrains, la mésoporosité correspond à la porosité intra-agrégats et même à la porosité inter-agrégats dans le cas de haute teneur en argile, la microporosité est liée à l'espace interfoliaire des minéraux argileux smectitiques et à la porosité de limite de grains La représentation de l'eau libre "mobile pore water" et de l'eau liée "bound water" se trouve en haut à droite de la figure, l'eau interfoliaire "interlayer bound water" est représentée en bas à droite.	90
Figure V- 5 : Schémas représentatifs des groupes de phyllosilicates présentant la disposition des feuillets octaédriques et tétraédriques ainsi que la localisation des oxygènes et groupes hydroxyles structuraux et les cations interfoliaires avec leur cortège de molécules d'eau (selon Villiéras et al., 1997).....	92
Figure V- 6 : Photographie de la carotte EST12404 provenant du forage EST212.....	93
Figure V- 7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'argilite du COx (fraction <100 µm).....	95
Figure V- 8 : Spectre de distribution en taille des mésopores obtenu grâce à la méthode BJH sur les isothermes d'adsorption et de désorption.	97
Figure V- 9 : Isotherme d'adsorption d'eau (notée "H2O"), en vert, et d'eau enrichie à 95 % en ¹⁸ O (notée "H2O18"), en rose, sur les argilites du COx (échantillon EST2084 du forage EST104).....	98
Figure V- 10 : Isotherme d'adsorption d'eau (notée "H2O"), en bleu, et d'eau enrichie à 95 % en ¹⁸ O (notée "H2O18"), en orange, sur la smectite MX80 échangée Ca.....	99
Figure V- 11 : isotherme d'adsorption d'eau (notée "H2O"), en turquoise, et d'eau enrichie à 95 % en ¹⁸ O (notée "H2O18"), en rouge, sur l'illite du Puy échangée Ca.	100
Figure V- 12 : Comparaison des volumes adsorbés (en cm ³ /g) à l'azote (losanges bleus), à l'eau (ligne verte) et à l'eau enrichie en ¹⁸ O (ligne rose).	102
Figure V- 13 : Schéma représentatif des tubes inox munis de la tête et de la vanne à vide.	106
Figure V- 14 : Comparaison des δ ¹⁸ O et δD mesurés sur les solutions obtenues après deux vitesses de centrifugation : à 25 000 et 40 000 rpm, sur trois échantillons du forage EST312 : EST10027 à -409,5 m, EST10177 à -437,1 m et EST12268 à -453,9 m. ...	109

Figure V- 15 : Schéma de principe de la technique de déshydratation sous vide.....	110
Figure V- 16 : Schéma descriptif des équilibres eau-CO ₂ en présence des matrices argileuses qui peuvent être la smectite MX80 ou l'illite du Puy échangées	161
Figure V- 17 : Évolution du δ ¹⁸ O de l'eau mesuré par équilibration avec du CO ₂ en présence de matrices argileuses (MX80 et argilites du COx) en fonction du temps et de la température d'équilibration; pour chaque matrice argileuse, les analyses en fonction de deux teneurs en eau ont été comparées; le δ ¹⁸ O de l'eau initiale est placé en rouge sur l'axe des ordonnées.....	163
Figure V- 18 : δ ¹⁸ O mesuré par équilibration avec du CO ₂ de l'eau en présence de matrices argileuses en fonction de la quantité d'eau ajoutée.....	168
Figure V- 19 : description de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares.	172
Figure V- 20 : Rapports d'abondance en Ne, Ar, Kr et Xe mesurés dans les eaux porales par rapport aux abondances théoriques d'une eau en équilibre avec l'atmosphère à 10°C, a) sur le site de M/HM dans les échantillons des forages FRF EST211 et EST212, b) dans le forage EST312.	177
Figure V- 21 : Profils [Ne], [Ar], [Kr] et [Xe] d'abondances en gaz rares dans les eaux de porosité des argilites du COx et dans les eaux des formations calcaires sus et sous jacentes (Lavielle et al., 2004 ; Com. person.); les eaux du site sont représentées en vert (PPA et EST211/212), celles du forage EST311/312 en rose; les abondances sont exprimées en 10 ⁻⁷ cm ³ /g d'eau; pour comparaison les triangles bleus représentent les abondances théoriques des eaux en équilibre avec l'atmosphère à 20, 10, 5 et 0 °C (de gauche à droite).	179
Figure V- 22 : Diagramme Xe/Ar vs Kr/Ar de l'ensemble des eaux porales étudiées, comparées aux valeurs de l'air (carré orange) et des eaux en équilibre avec l'atmosphère à 20, 10, 5 et 0 °C (losanges verts).	180

Dans l'Est du Bassin de Paris, les argilites du Callovo-Oxfordien sont étudiées dans le cadre de la recherche sur le stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. L'étude du transfert de soluté dans cette formation à très faible porosité est ici approchée par la mise au point de protocoles analytiques du δD , $\delta^{18}O$, $87Sr/86Sr$ et des teneurs en gaz rares de l'eau porale. Les résultats obtenus sont confrontés aux analyses géochimiques des eaux des formations calcaires qui encadrent les argilites. Les origines des eaux et les interactions avec les roches avec lesquelles elle sont ou ont été en contact constituent l'intérêt de ce travail. L'analyse de la texture des argilites par adsorption de gaz permet en outre d'étudier leur porosité, leur capacité d'adsorption ainsi que leur comportement à l'hydratation.

Les eaux porales des argilites sont d'origine météorique, signifiant que les eaux marines originellement présentes ont été remplacées par des eaux météoriques. Les eaux des deux formations calcaires encadrant les argilites présentent des signatures géochimiques distinctes, révélant le rôle d'écran joué par la couche imperméable des argilites.

Coupled isotopic geochemistry of waters from clayey and carbonate formations of the Meuse/Haute-Marne Andra site (France)

In the Eastern Paris Basin, the Callovo-Oxfordian argillites are studied in the framework on the research of the radioactive wastes storage in deep geological formations. The solute transfer study in this very low porosity formation is approached here by perfecting analytical protocols on δD , $\delta^{18}O$, $87Sr/86Sr$ and noble gas abundances of the pore water. The obtained results are confronted with geochemical analysis of the groundwaters of the limestones formations surrounding the argillites. Waters origins and interactions with rocks that they are or were in contact constitute the interest of this work. The analysis of the argillites texture by gas adsorption allow besides studying their porosity, their adsorption capacity as well as their behavior to hydration.

The argillite pore waters appear to be of meteoric origin, significant that sea waters originally present were replaced by meteoric waters. The groundwaters of the two limestone formations surrounding the argillites present distinct geochemical signatures, revealing the role of screen played by the impermeable argillite layer.

Discipline: Géosciences de l'Environnement, hydro-géochimie isotopique

Mots-clés: Eau porale, eau souterraine, argilites, δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$, $87Sr/86Sr$, gaz rares, éléments majeurs, adsorption, analyse texturale, porosité, saumures, interactions eaux-roches, aquitard, transfert de soluté, Callovo-Oxfordien, Oxfordien, Dogger, Est du Bassin de Paris

Key words: Pore water, groundwater, claystone, argillites, δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$, $87Sr/86Sr$, noble gas, major elements, adsorption, textural analysis, porosity, brines, waters-rocks interactions, aquitard, solute transfer, Callovo-Oxfordian, Oxfordian, Dogger, Eastern Paris Basin

Laboratoires de recherche:

- Labo GIS-CEREGE UMR 6635, 150 rue G. Besse, 30035 Nîmes cedex,
- CRPG-CNRS UPR 2300, 15 rue de Notre Dame des Pauvres, BP 20, 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy cedex,
- CNAB-CENBG UMR 5084, BP 120, Le Haut Vigneau, 33175 Gradignan cedex,
- LEM UMR INPL CNRS 7569, 15 av. du Charmois, BP 40, 54 501 Vandoeuvre-Les-Nancy