

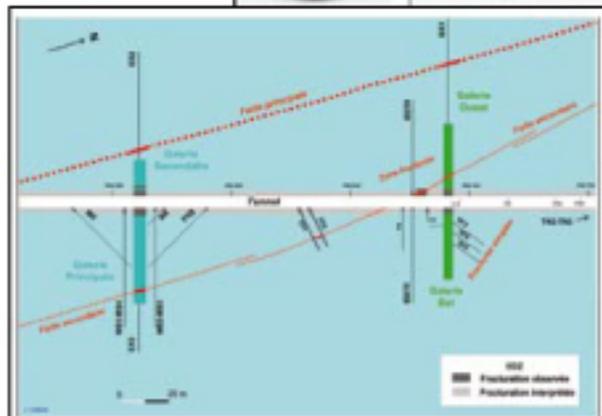
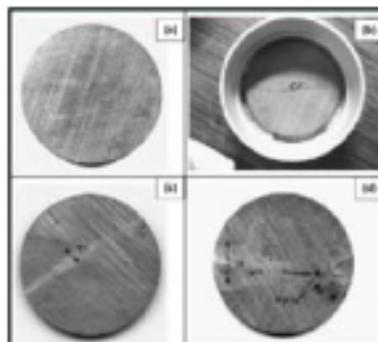
Mémoire d'habilitation à diriger des recherches

Apport des traceurs à la compréhension des processus de transport au sein de formations argileuses indurées

Sébastien SAVOYE

IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE



Collection HDR

EDITORIAL

L'habilitation à diriger les recherches (HDR) est un diplôme délivré par l'université. Pour un chercheur, elle constitue la consécration d'une dizaine d'années d'activité dans son domaine, et une validation de son projet scientifique. Ce diplôme est, à l'université, la condition nécessaire pour obtenir du Conseil national des universités (CNU) la « qualification » qui permet de postuler aux fonctions de Professeur des universités. A l'IRSN, l'obtention d'une HDR confère aux chercheurs de l'Institut un statut comparable à celui de leurs alter ego universitaires : à la fois reconnaissance de la qualité du travail de recherche réalisé et équivalence par rapport aux collègues de l'enseignement supérieur avec lesquels ils co-encadrent les doctorants de l'Institut.

La Direction scientifique de l'IRSN incite donc les chercheurs qui en remplissent les conditions à présenter une HDR. L'activité de recherche doit avoir été validée par un nombre significatif de publications scientifiques dans des revues à comité de lecture et par des communications dans des conférences internationales. Le chercheur doit aussi avoir participé à l'encadrement de stagiaires et surtout de doctorants. L'habilitation est conditionnée à la rédaction d'un mémoire, où le candidat présente l'ensemble de ses activités de recherche et dessine les grandes lignes de son projet scientifique à venir. Ce mémoire est, enfin, défendu devant un jury composé de spécialistes du domaine scientifique concerné.

Ce sont ces mémoires d'habilitation que la collection « HDR » de l'IRSN se propose de publier. Dans l'esprit de mettre en lumière la recherche menée dans les laboratoires de l'IRSN, de valoriser la qualité de ses chercheurs et d'en diffuser les travaux, la collection « HDR » abordera au gré des soutenances les domaines de la protection radiologique et de la sûreté nucléaire, spécifiques à l'Institut. Ces ouvrages visent le monde de la recherche, et notamment les chercheurs universitaires et industriels, les experts et les étudiants.

Nous sommes particulièrement fiers de présenter ce premier numéro de la collection, qui sera suivi dans un avenir proche par l'ensemble des mémoires de HDR présentés par les chercheurs de l'IRSN dans les années récentes.

Dominique Gobin,
Directeur scientifique
de l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire
Octobre 2008

Mémoire présenté devant l'Université Paris-Sud pour l'obtention
du **Diplôme d'habilitation à diriger des recherches**

Spécialité Sciences de la Terre

par **Sébastien SAVOYE**
Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire
Laboratoire d'études des transferts dans le sol et les sous-sols

APPORT DES TRACEURS A LA COMPRÉHENSION DES PROCESSUS DE TRANSPORT AU SEIN DE FORMATIONS ARGILEUSES INDURÉES

Le 24 janvier 2008 à l'Université d'Orsay

Devant le jury composé de MM. :

Dr. Pierre De Cannière	SCK-CEN Mol	Rapporteur
Pr. Roberto Gonfiantini	CNR Pise	Examineur
Pr. Ghislain de Marsily	Université Paris 6	Examineur
Pr. Martin Mazurek	Université de Berne	Rapporteur
Pr. Maurice Pagel	Université Paris 11	Examineur
Pr. Pierre Toulhoat	Université Lyon 1	Rapporteur

SOMMAIRE

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
2 L'OBJET D'ÉTUDE : DEUX FORMATIONS ARGILEUSES INDURÉES	9
2.1 L'OBJET « SAIN »	12
2.2 L'OBJET ENDOMMAGÉ PAR LA TECTONIQUE ET PAR L'HOMME	12
2.2.1 LES FRACTURES D'ORIGINE TECTONIQUE À TOURNEMIRE	12
2.2.2 IMPACT DE L'HOMME SUR L'ARGILITE DE TOURNEMIRE	14
3 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE SAINNE	15
3.1 APPORT DES TRACEURS NATURELS	15
3.1.1 ÉTAT DE L'ART SUR LES MÉTHODES DE DÉTERMINATION À TOURNEMIRE	15
3.1.2 LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU	18
3.1.3 LES ANIONS MOBILES	26
3.1.4 MODÉLISATION	30
3.2 APPORT DES TRACEURS ARTIFICIELS	30
3.2.1 DU LABO AU TERRAIN : L'EFFET D'ÉCHELLE	31
3.2.2 COMPORTEMENT DES IONS IODURES	33
4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE ENDOMMAGÉE	39
4.1 APPORT DES TRACEURS NATURELS	39
4.1.1 INFLUENCE DES FRACTURES SUR LES TENEURS EN ISOTOPES STABLES DE L'EAU	41
4.1.2 TEMPS DE RÉSIDENCE DES EAUX DE FRACTURE	44
4.2 APPORT DES TRACEURS ARTIFICIELS	46
4.2.1 DIFFUSION DANS LES FRACTURES	46
4.2.2 PERMÉABILITÉS DES ZONES ENDOMMAGÉES AUTOUR DES OUVRAGES	49
5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	53
6 CURRICULUM VITAE	59
7 RÉFÉRENCES	71
8 ANNEXE 1 : ARTICLES TRAITANT DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE SAINNE	79
9 ANNEXE 2 : ARTICLES TRAITANT DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE ENDOMMAGÉE	80

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un des axes de recherches retenus par plusieurs pays pour gérer le devenir de leurs déchets radioactifs à vie longue et à haute activité, porte sur la faisabilité d'un stockage en profondeur, notamment au sein de formations argileuses indurées. Ce type de roche présente, en effet, la plupart des qualités requises pour assurer un confinement efficace des déchets, c'est-à-dire retarder au maximum le transfert des éléments radioactifs vers la biosphère : sa faible teneur en eau (moins de 10% en masse) et la très petite taille des pores (seulement quelques nanomètres) en font une roche très imperméable, limitant le transport des radio-éléments essentiellement au très lent processus de diffusion moléculaire. De plus, les minéraux argileux dont cette roche est constituée, ont pour propriété de pouvoir retenir fortement à leur surface les radio-éléments chargés positivement, ralentissant ainsi encore un peu plus leur migration.

L'évaluation de la sûreté d'un stockage en milieu argileux nécessite de connaître les temps caractéristiques de migration des radio-éléments au travers de cette roche. Etant entendu que dans de tels scénarii de stockage, la migration est envisagée au travers de la roche saine, mais aussi au travers de la roche endommagée. La roche peut être en effet endommagée par l'homme, via l'excavation des galeries d'accès, ou lors la réalisation des forages mais aussi par des événements naturels, d'origine

tectonique et qui s'expriment sous forme de discontinuités la traversant. Ces perturbations peuvent alors induire une dégradation des propriétés de confinement du matériau, qui pourra être le siège d'une migration préférentielle des radio-éléments. Pour ce qui est des moyens mis en œuvre, c'est là où toute la belle machine se grippe. La migration au travers de ces formations argileuses indurées n'intéresse en effet la communauté scientifique que depuis une vingtaine d'années, dans le cadre des recherches pour le stockage. Or, les propriétés particulières de ces formations qui en font des sites hôtes potentiels rendent *a contrario* difficile leur caractérisation. L'une des façons la plus aisée pour estimer ces temps caractéristiques a tout d'abord été de mener, au laboratoire de surface, des expériences de diffusion et de percolation de traceurs artificiels, au travers d'échantillons de taille centimétrique (Boisson et al., 2001, van Loon et al., 2004a). Mais s'est alors posée la question de l'effet d'échelle, toujours valable actuellement : est-il possible de considérer que ces données acquises au laboratoire sur des échelles restreintes, tant spatialement (< 1 cm) que temporellement (< 1an) soient représentatives de ce qui se passe à l'échelle du massif, et ce, pour la durée du stockage (soit plus de 100 000 ans) ? Afin de répondre à cette question, des expériences de diffusion ont alors été directement menées dans les massifs argileux comme par exemple dans le laboratoire souterrain du Mont Terri, en Suisse (Palut et al., 2003). Bien que la profondeur de pénétration des traceurs artificiels pour ces expériences *in situ* était plus importante que celle observée au laboratoire à petite échelle, elle restait néanmoins limitée aux premiers décimètres, même pour les traceurs les plus rapides, en raison des contraintes évidentes de durée d'expérience (tout au plus quelques années).

Aussi, afin d'appréhender des échelles de temps et d'espace plus représentatives de celles intéressant un stockage potentiel, d'autres méthodes ont été développées en parallèle qui s'appuient sur les indications données par l'eau elle-même, piégée dans la matrice rocheuse depuis des millions d'années. Ainsi, mouvements de fluides, mélanges et transferts élémentaires peuvent être tracés par des solutés « conservés », non affectés par des réactions chimiques (par exemple certains halogénures tels Cl- et Br- ou certains gaz nobles dissous dans l'eau tels l'hélium, l'argon), ou bien par la composition isotopique des éléments constitutifs de la molécule d'eau elle-même. Ces éléments sont appelés des traceurs naturels.

On voit d'ores et déjà que le champ d'investigation de cette thématique « migration » se doit d'être le plus large possible, pour qu'*in fine* les différentes données acquises par toutes ces méthodes complémentaires permettent de converger vers un modèle de migration cohérent et, si possible unique. Afin d'exposer dans ce mémoire les sujets d'étude développés dans le cadre de cette thématique, j'ai procédé comme suit.

Dans une première partie, je rappellerai synthétiquement les propriétés des deux formations argileuses étudiées dans ce mémoire (l'argilite toarcienne/domérienne de Tournemire et l'argile à opalines du Mont Terri). Je m'attacherai, ainsi tout d'abord à une description des deux objets d'étude dans leur état « sain », puis je me concentrerai sur l'argilite de Tournemire pour la description du matériau dit « endommagé », n'ayant pas étudié l'argile à opalines dans cet état. Dans une seconde partie, je présenterai les résultats issus de mes recherches sur la roche saine et obtenus, d'une part, à l'aide des traceurs naturels, et, d'autre part, à l'aide des approches utilisant des traceurs artificiels. La troisième partie du mémoire portera sur l'étude de la roche endommagée, en séparant perturbations d'origine naturelle de celles d'origine anthropique. Enfin, la conclusion générale tentera de mettre en exergue le fil directeur de ces recherches, puis d'en extraire les perspectives à plus long terme.

2 L'OBJET D'ÉTUDE : DEUX FORMATIONS ARGILEUSES INDURÉES

Afin de bien resituer le contexte de ces études, nous ferons un rappel des caractéristiques principales des deux formations argileuses suivantes :

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

La station expérimentale de l'IRSN a été installée dans un ancien tunnel ferroviaire, situé à proximité de la commune de Tournemire (sud de l'Aveyron, France). Ce tunnel relie la vallée du Cernon au nord à celle du Souzlon au sud. Il est long de 1885 m et traverse une formation argileuse d'âge toarcien-domérien épaisse d'environ 250 m (figure 2.1).

Plusieurs ouvrages ont été réalisés depuis 1990 par l'IRSN dans la station. Quatre galeries ont été excavées perpendiculairement à l'axe du tunnel, deux, se faisant face, en 1996 puis deux autres en 2003. De nombreux forages, enfin, ont permis d'effectuer la reconnaissance du massif, tant verticalement qu'horizontalement (figure 2.2).

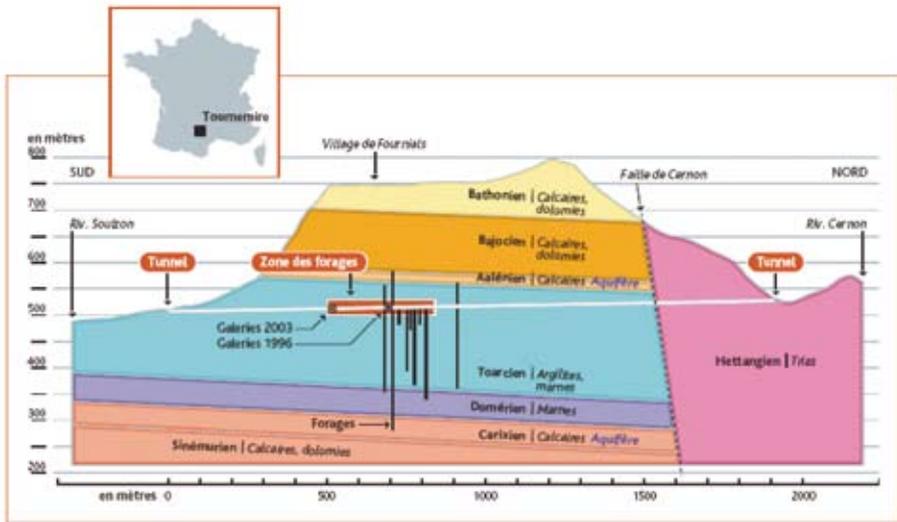


Figure 2.1 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire et localisation du tunnel (Rejeb, 2005).

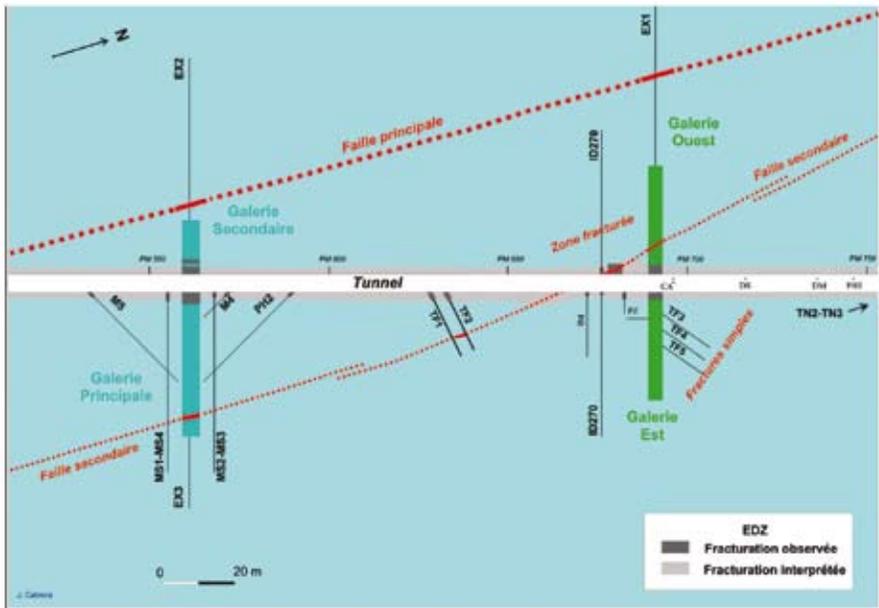


Figure 2.2 : Carte de localisation des ouvrages, des principales structures et de la zone perturbée par l'ancien tunnel (Cabrera, 2005).

Quant au laboratoire souterrain du Mont Terri, il est situé dans les montagnes du Jura dans le nord-ouest de la Suisse. Les premières investigations ont été réalisées dans la galerie de sécurité du tunnel autoroutier reliant Porrentruy à Delémont, et ce, dès 1996. Ce tunnel intercepte l'anticlinal du Mont Terri, qui a été plissé au cours d'une période allant de 10 à 2 millions d'années. Le laboratoire souterrain du Mont Terri recoupe, sur une section de 243 m de long, les argiles à opalines qui ont un pendage de 20 à 60° vers le sud-ouest. Leur épaisseur apparente est d'environ 160 m.

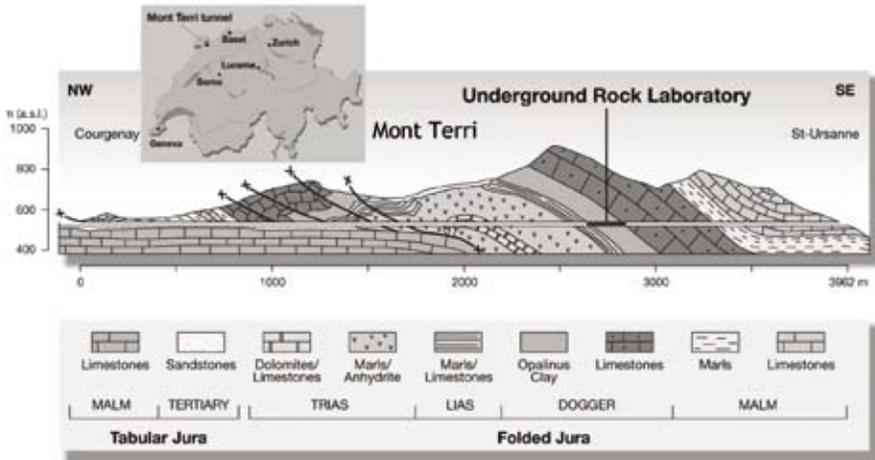


Figure 2.3 : Localisation du laboratoire souterrain du Mont Terri.

Depuis 2002, plusieurs galeries ont été excavées (Figure 2.4), parmi lesquelles, deux ont été dédiées à l'étude de la diffusion des traceurs à l'échelle du terrain : la niche DI excavée en 2002 pour la réalisation des expériences DI-A et DI-B et la dernière niche excavée en 2005 pour l'expérience de diffusion long terme DR.

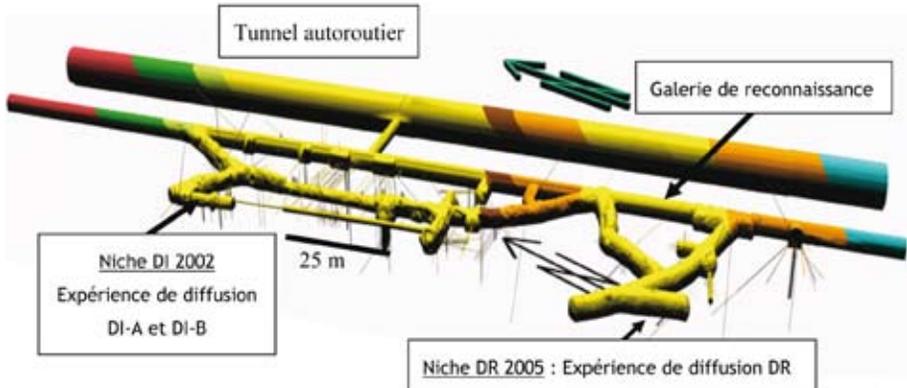


Figure 2.4 : Vue 3D du laboratoire souterrain du Mont Terri : galeries, niches et forages (d'après Croizet et al., 2004).

2.1 L'OBJET « SAIN »

Le tableau 2.1 résume les principales caractéristiques des deux matériaux. Les deux roches montrent des similitudes dans leur composition minéralogique, avec quelques variations dans la proportion relative de chaque minéral. Dans les deux cas, la fraction supérieure à 2 μm est principalement composée de calcite, quartz et pyrite. La fraction argileuse, légèrement supérieure dans l'argile à opalines, est constituée d'illite, d'interstratifiés illite/smectite, de kaolinite et de chlorite. En général, les interstratifiés présentent une proportion plus importante de smectite dans l'argile à opalines par rapport à celle de Tournemire, ce qui est confirmé par les surfaces spécifiques plus importantes mesurées à l'azote et à l'eau. Notons que l'eau, à la différence de l'azote, rentre dans les espaces interfoliaires des minéraux permettant d'évaluer la teneur en argiles gonflantes (Fernandez et al., 2004). Les résultats obtenus par les deux méthodes dans l'argilite de Tournemire sont assez proches, tandis que pour l'argile à opalines, les surfaces mesurées à l'eau sont supérieures à celles déterminées à l'azote. Toutes ces données sont aussi en accord avec les valeurs de capacité d'échange cationique (CEC), plus faibles pour l'argilite de Tournemire.

Les teneurs en eau pondérales de l'argilite de Tournemire (<5% de la masse humide) sont inférieures à celles de l'argile à opalines (6,5 à 8% de la masse humide). Ceci est corrélé à la distribution de la taille des pores : au Mont Terri, les pores accessibles au mercure, c'est-à-dire ceux qui ont un diamètre moyen supérieur à 7,6 nm, représentent environ 60% de la porosité totale, tandis qu'à Tournemire, ils ne représentent que 30 à 60% de la porosité totale. Les variations de ces deux paramètres (teneur en eau et proportion de pores accessibles au mercure) entre les deux sites seraient associées aussi bien, aux variations minéralogiques qu'aux variations dans l'arrangement des particules argileuses, y compris leur relation avec les autres constituants de la roche. Cette dernière caractéristique régit, également, la capacité de la roche à se déformer, évaluée par le gonflement libre, qui est lui-même plus important au Mont Terri qu'à Tournemire. A Tournemire, des études micro-texturales (Charpentier, 2001) ont montré le développement d'un ciment de calcite micritique qui limite les possibilités de gonflement des minéraux argileux.

2.2 L'OBJET ENDOMMAGÉ PAR LA TECTONIQUE ET PAR L'HOMME

2.2.1 LES FRACTURES D'ORIGINE TECTONIQUE À TOURNEMIRE

Le massif de Tournemire est séparé par une faille majeure transmissive, la faille du Cernon (de 80 km de long, figure 2.1). Cette faille régionale montre une extension kilométrique et une orientation ouest-est qui permet la communication entre les deux aquifères encadrant la formation.

La formation argileuse est aussi affectée par des failles sub-verticales principales et secondaires d'extension hectométrique et orientées N170–180°E (figure 2.2), i.e. proche de la direction des contraintes horizontales maximales $\sigma_H = N162 \pm 15^\circ E$ avec une contrainte horizontale minimale $\sigma_h = N72 \pm 15^\circ E$. Les valeurs de contraintes pour les deux directions ont été déterminées grâce à des tests de fracturation hydraulique conduits en forage (Rejeb et Tijani, 2003). Les résultats suggèrent l'existence d'une anisotropie des contraintes avec $\sigma_v = 3.8 \text{ MPa}$, $\sigma_h = 2.1 \text{ MPa}$ et $\sigma_H = 4.0 \text{ MPa}$ (Rejeb et Cabrera, 2006).

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

Tableau 2.1 : Comparaison des propriétés minéralogiques, pétrophysiques et de diffusion des deux roches argileuses. ^a Pearson et al. (2003); ^b Mazurek et al. (1999); ^c Gaboriau et al. (2001); ^d Sauzeat et al. (2000); ^e Martin et al. (2004); ^f van Loon et al. (2004a); ^g Meunier et Almeida Martins (2000); ^h Cabrera et al. (2001); ⁱ Savoye et al. (2001); ^l Daupley (1997)ⁿ; Charpentier et al. (2003)

Quant aux failles secondaires, elles sont généralement partiellement remplies de calcite et montrent des conductivités hydrauliques aussi faibles que la roche saine (de 10^{-14} à 10^{-15} m.s⁻¹) (Boisson et al., 2001; Cabrera et al., 2001). Ces failles secondaires sub-verticales présentent quelquefois des cavités géodiques localisées à la jonction de deux failles. Dans ces cavités, des fluides ont pu être échantillonnés et leur présence suggère l'existence de transferts verticaux. Ce sont ces fractures produisant de l'eau qui ont fait et font encore l'objet d'études à Tournemire. Elles donnent en effet l'opportunité d'appréhender l'effet d'une discontinuité sur les propriétés de transport du matériau.

2.2.2 IMPACT DE L'HOMME SUR L'ARGILITE DE TOURNEMIRE

Deux autres types de réseaux de fractures existent à Tournemire, réseaux qui peuvent avoir un rôle important sur les écoulements des fluides et le transport des espèces dissoutes. Ces réseaux de fractures sont confinés autour du tunnel et des galeries, et dans une moindre mesure, en raison de la dimension des ouvrages, autour des forages.

Le premier type de réseaux est du à la redistribution des contraintes pendant et après l'excavation des ouvrages. Ce comportement mécanique est principalement gouverné par le caractère anisotrope de l'argilite. En effet, le rapport des deux modules de déformabilité parallèlement et perpendiculairement à la stratification est de l'ordre de 2,8. La résistance maximale avant rupture, en compression et en cisaillement, s'échelonne de 20 à 57 MPa (Rejeb, 2005). L'extension de la zone endommagée par l'excavation (Excavated Damaged zone, EDZ) autour de chaque ouvrage est résumée dans le tableau 2.2 (d'après Rejeb et Cabrera, 2006).

	Tunnel de 1881	Galerie de 1996	Galerie de 2003
Type de fractures	En pelure d'oignon	Parallèle à la stratification	Parallèle à la stratification
Extension de l'EDZ	0,22 R	0,20 R	0,16 R

Tableau 2.2 : Extension de la zone endommagée autour de chaque ouvrage (d'après Rejeb et Cabrera, 2006).

Le second type de réseaux est constitué de fissures subhorizontales qui se développent parallèlement au litage (plusieurs mètres de profondeur avec des ouvertures millimétriques et une fréquence d'environ une fissure tous les dix centimètres). Ce réseau est directement lié aux variations saisonnières de l'atmosphère régnant dans les galeries (hygrométrie et température) et est attribué aux variations du potentiel chimique des solutions interstitielles soumis aux cycles de gonflement/retrait des minéraux argileux (Ramambaso, 2001; Valès et al., 2004). En effet, l'hygrométrie mesurée depuis 1999 montre clairement des variations saisonnières (de 40% RH et 8°C en hiver à 100% et 14 °C en été) avec une valeur moyenne annuelle de la valeur de RH de 77%, qui conduit à une évaporation partielle de l'eau interstitielle.

3 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE SAINÉ

3.1 APPORT DES TRACEURS NATURELS

3.1.1 ÉTAT DE L'ART SUR LES MÉTHODES DE DÉTERMINATION À TOURNEMIRE

Les méthodes utilisées jusqu'en 2000, pour la détermination des teneurs en traceurs à Tournemire sont relativement peu nombreuses, étant entendu que l'acquisition directe soit *in situ* par échantillonnage en forage soit laboratoire par pressage des carottes n'est pas possible, en raison des trop faibles valeurs de perméabilité et de teneurs en eau de ce matériau. Ainsi, les seules expériences de pressage tentées par Cave et al. (1997) (i) n'ont pas permis d'obtenir assez d'eau pour l'analyse des isotopes stables et (ii) ont conduit à des teneurs en chlorure beaucoup trop faible par rapport à ce qui était attendu. Il semblerait que les chlorures durant le pressage restent bloqués dans les pores du fait de leur très petite taille (Entwisle, communication personnelle).

Aussi, pour les isotopes stables de l'eau, seule la technique de déshydratation sous vide a été explorée, et ce, soit à une température d'extraction de 60°C (Ricard, 1993 ; Moreau le Golvan et al., 1997, Michelot et al., 2000) ou de 180°C (France-Lanord

et Guimette, 2000). Cette technique qui est bien adaptée à des matériaux ayant des teneurs en eau importantes (> 15% massique) souffre à Tournemire d'artefacts expérimentaux, mis en évidence par Moreau-Le Golvan (1997) et Moreau-Le Golvan *et al.* (1997). Ces auteurs ont ainsi montré que les paramètres suivants pouvaient influencer les données en isotopes stables ainsi acquises :

- 1) Le temps de contact entre l'échantillon et l'atmosphère, lors des manipulations (foration, conditionnement, broyage), doit être aussi limité que possible afin d'éviter un fractionnement isotopique associé à l'évaporation. Ceci conduirait à un enrichissement en isotopes lourds de l'eau porale présente dans l'échantillon ;
- 2) Le rendement de l'extraction, exprimé par la quantité d'eau extraite lors de la distillation par rapport à celle extraite par étuvage à 105°C, doit être supérieur à 90%. Ce rendement est évidemment contrôlé par la température et le temps de distillation ; une distillation incomplète conduit à un appauvrissement en isotopes lourds de l'eau extraite.
- 3) La taille de grains utilisée pendant l'expérience affecte les valeurs en oxygène-18. Ainsi, plus la granulométrie est fine, plus l'eau extraite est riche en oxygène-18. Pour certains auteurs, tels qu'Araguàs-Araguàs *et al.* (1995), ceci traduirait un accès privilégié à différents types d'eau, plus ou moins liés au solide, plus ou moins accessibles en fonction de la granulométrie utilisée lors de l'extraction. Ceci impliquerait que les différents types d'eau (libre, adsorbé à la surface des minéraux et située entre les feuillets de certains minéraux argileux) qui se trouvent dans les roches argileuses, auraient des signatures isotopiques distinctes. C'est cette dernière hypothèse sur des signatures isotopiques distinctes qui conduit Moreau-Le Golvan (1997) à travailler à une température d'extraction relativement faible (60°C), pour éviter de mobiliser une eau adsorbée susceptible de contaminer la signature isotopique de l'eau dite « libre ».

Une première inter-comparaison menée dans le cadre du GdR Forpro avait permis de mettre en évidence l'étendue de la gamme de valeurs isotopiques, particulièrement de l'oxygène-18, pourtant acquises sur des échantillons voisins avec la même méthode, mais à des températures d'extraction différentes (figure 3.1). On constate également une légère tendance à l'augmentation des teneurs en deutérium avec la température d'extraction, suggérant l'accès à un autre type d'eau plus enrichi. On retrouve aussi l'effet de la granulométrie sur les teneurs en oxygène déterminées par France-Lanord et Guimette (2000).

Malgré ces problèmes méthodologiques reconnus, la distillation sous vide apparaissait comme une technique simple à mettre en œuvre dans ce type de matériau. Néanmoins, au vu des artefacts expérimentaux liés à la détermination des compositions en oxygène-18, Moreau-Le Golvan (1997) n'utilisait, pour l'interprétation, que les données en deutérium, moins affectées par les conditions opératoires que l'oxygène-18. Il a ainsi réussi à montrer que les eaux interstitielles des argilites avaient une signature météorique, indiquant une dilution du signal marin originel par des entrées d'eaux d'aquifères. La forme en cloche du profil en deutérium qu'il a obtenu suggérait alors que ce processus de dilution pouvait être la diffusion moléculaire. Enfin, il a mis en évidence un enrichissement des valeurs en deutérium pour les prélèvements effectués à moins d'un mètre d'une fracture, enrichissement qu'il attribue à des processus de transferts locaux.

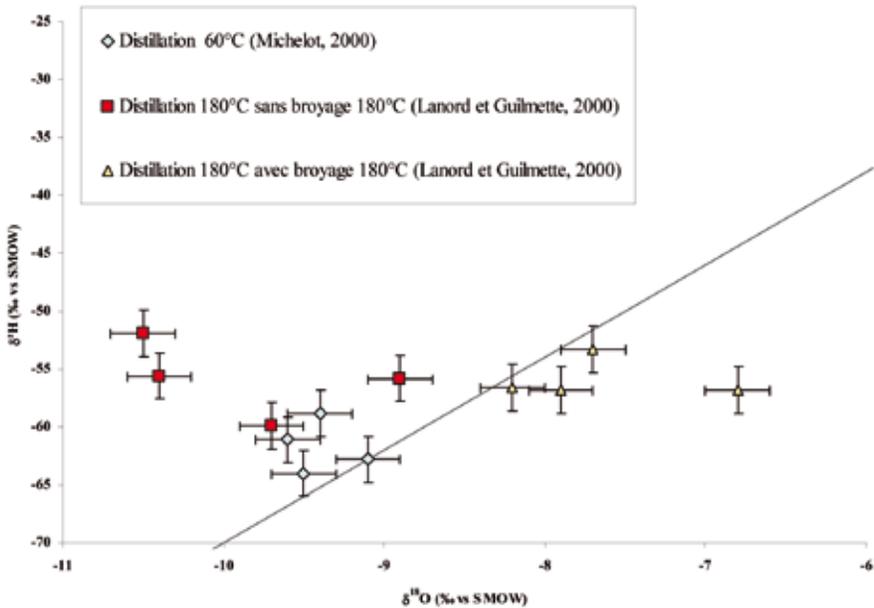


Figure 3.1 : Comparaison des teneurs isotopiques mesurées, sur des échantillons voisins par distillation sous vide à différentes températures (d'après Michelot et al., 2000 & France-Lanord et Guilmette, 2000).

Pour l'obtention des teneurs en chlorure, une seule voie, hormis le pressage évoqué précédemment, a été testée : le lessivage à l'aide d'eau déionisée (Ricard, 1993 ; Moreau Le Golvan, 1997 ; Waber et Mazurek, 1998 ; Charpentier, 2001). L'application de cette technique à l'argilite de Tournemire a aussi conduit à la mise en évidence de deux types de singularités :

1. Tout comme pour la distillation sous vide, les conditions opératoires (rapport eau/roche, granulométrie) influent directement sur les valeurs de stock de chlorure rapportées par kg de roche. Ces valeurs de stocks peuvent ainsi varier d'un facteur trois sur des échantillons du même niveau stratigraphique ;
2. Enfin, ces valeurs de stock ne représentent que de 10 à 30% de la quantité totale de chlore présent dans la roche obtenue par fusion alcaline.

Charpentier (2001) a mis en évidence à la micro-sonde des quantités non négligeables de chlores peu labiles piégés dans certains minéraux (assemblage chlorite/illite ou mica) et qui pourraient être re-mobilisables via des expériences de lessivage aux plus faibles granulométries.

Il est à noter également que fort de cette valeur de chlorure par kg de roche, l'estimation des concentrations en chlorure dans les solutions interstitielles nécessite de connaître également la valeur de porosité accessible aux ions chlorures. Or, en raison des effets d'exclusion anionique induits par les charges négatives présentes sur les minéraux argileux (Bolt, 1982), cette porosité est différente de la porosité vue par l'eau elle-même. Néanmoins, en raison de l'absence alors de technique pour l'estimation de la porosité accessible aux chlorures, les auteurs ne prenaient en compte que la seule porosité efficace (Waber et Mazurek, 1998).

Quant à la modélisation, seul Moreau Le Golvan (1997) a tenté un calage de ses données en deutérium obtenues par distillation sous vide avec un modèle de diffusion pure avec mise en place entre 50 et 125 millions d'années. Néanmoins, l'auteur reconnaît des carences dans sa démarche, notamment (i) la non-prise en compte des variations des conditions aux limites avec le temps (les teneurs en deutérium des aquifères varient nécessairement sur 125Ma) et (ii) l'absence de calage avec des données paléo-géographiques (date d'activation des aquifères encadrants, etc.).

En définitive, tous ces travaux, notamment ceux de Moreau-Le Golvan (1997) ont souligné l'intérêt grandissant des traceurs naturels pour tester les hypothèses relatives aux transferts de fluide dans une formation semi-perméable, particulièrement l'hypothèse de transfert par diffusion. Néanmoins, les difficultés méthodologiques rencontrées posaient déjà clairement la question de la représentativité de ces quantités de traceurs estimées par rapport à celles réellement mobilisées à l'échelle du massif dans les processus de transfert.

3.1.2 LES ISOTOPES STABLES DE L'EAU

N'ayant pas trouvé de méthode pouvant remplacer la distillation sous vide et ne la considérant pas encore à l'époque comme réhabilitée, nous avons décidé, dans le cadre de la thèse de Delphine Patriarche (IRSN, Université d'Orsay & Ecole des Mines de Paris) de continuer à l'utiliser, moyennant quelques adaptations, forts du retour d'expérience de Moreau-Le Golvan (1997). Ainsi, la température d'extraction a été limitée à 50°C pour éviter d'extraire des eaux « liées » contaminantes, et le temps de contact entre les échantillons et l'atmosphère a été minimisé en ne manipulant que 4 échantillons à la fois (Patriarche et al., 2004a).

Les résultats obtenus sont proches de ceux de Moreau-Le Golvan (1997) (figure 3.2) : la forme en cloche du profil en deutérium était ainsi confirmée et nous permettait de réaliser une modélisation des transferts plus poussée (cf. § 4.1.4.).

Cependant à l'issue de ce travail, restait en suspens la question évoquée par Moreau-Le Golvan et al. (1997) à propos de la représentativité des résultats obtenus par la méthode de distillation sous vide. Ce questionnement était alors alimenté par deux faits inexplicables : le premier concernait l'écart à la tendance générale de diffusion, des teneurs en deutérium mesurées sur des échantillons situés à moins de 1 m d'une fracture (figure 3.2) ; ce point sera évoqué plus en détails dans la partie traitant de l'influence des fractures ; le deuxième point, lui, fait état également d'un écart, mais entre les teneurs en isotopes stables mesurées sur des échantillons collectés à proximité d'arrivées d'eau et celles mesurées directement sur ces mêmes fluides (figure 3.3). Les eaux de fracture qui ont des âges carbone¹⁴ variant entre 17 000 et 28 000 ans (Beaucaire et al., en révision, cf § 4.1.2) ont probablement atteint par diffusion, l'équilibre avec l'eau interstitielle de la roche et constituent de ce fait une bonne base de comparaison. Or, les eaux analysées par distillation sont plus pauvres en isotopes lourds que les eaux de fracture, suggérant un possible biais analytique.

Sur la base de toutes ces remarques, il apparaissait que l'évaluation de la seule méthode jusqu'alors utilisée à Tournemire -la distillation sous vide- nécessitait une comparaison avec d'autres méthodes qui n'étaient pas fondées sur le principe d'extraction. Par ailleurs, la démarche d'inter-comparaison impliquait de travailler sur des échantillons proches et bien caractérisés d'un point de vue pétrophysique, pour évaluer, entre autre, quels sont les différents types d'eaux accessibles dans la roche. C'est dans ce cadre plus méthodologique que s'est inscrit le travail de thèse de Maria Victoria Altinier (IRSN, Université d'Orsay et Unité des Sciences du Sol de L'INRA).

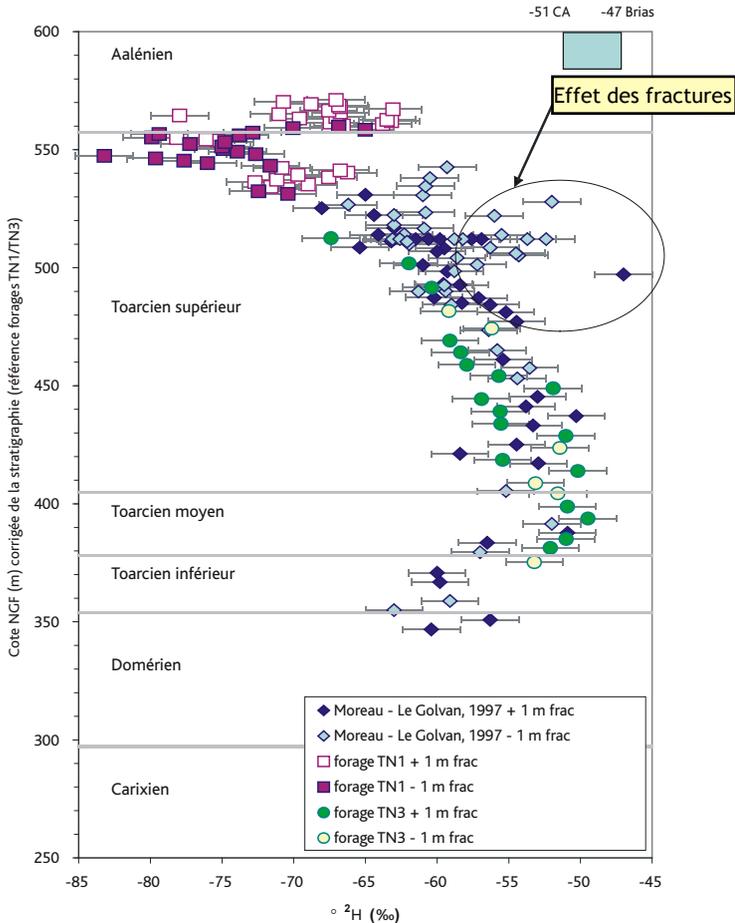


Figure 3.2 : Comparaison des teneurs en deutérium de la solution interstitielle selon la cote NGF (d'après Patriarche et al., 2004a).

Aussi, la première interrogation à lever était de savoir si les échantillons d'argile extraits du massif étaient complètement saturés ou non, ce fait pouvant directement influencer les résultats d'extraction d'eau par distillation. L'étude pétrophysique de Charpentier et al. (2003) avait en effet suggéré que la roche serait dé-saturée, jusqu'à au moins 9 m de profondeur à partir du tunnel.

La première démarche a été de faire des mesures du degré de saturation des échantillons à la fois sur site, immédiatement après leur sortie du forage dans le tunnel, et au laboratoire de surface, afin de mettre ou non en évidence un phénomène d'évaporation lors du stockage des échantillons en enveloppe aluminisée. Ce travail a permis, outre l'obtention de profils de dé-saturation autour des ouvrages (décrits plus en détail § 4.2.2), d'infirmer les premiers résultats de Charpentier et al. (2003). Nos échantillons étaient parfaitement saturés à plus d'1 m de la paroi des trois ouvrages, que la mesure soit réalisée sur site ou au laboratoire (Savoie et al., 2006a ; Altinier et al., 2007 ; Matray et al., 2007), montrant que seul un problème d'évaporation lors des manipulations avait conduit aux résultats de Charpentier et al. (2003).

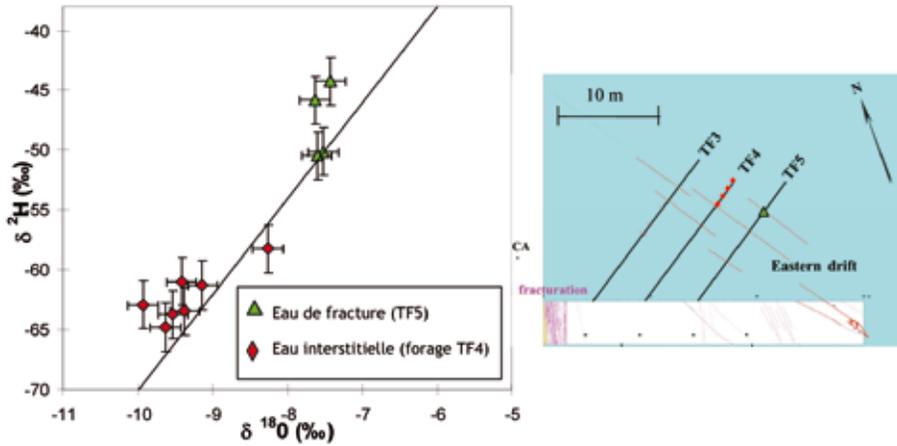


Figure 3.3 : Comparaison des teneurs en isotopes stables des eaux interstitielles du forage TF4 avec les celles des arrivées d'eau du TF5 (d'après Patriarche (2001) & Beaucaire et al. (en révision)).

Depuis, cette technique de mesure de saturation est appliquée systématiquement à tous les échantillons utilisés pour des mesures de teneurs en isotopes stables, afin de déceler un éventuel problème de conditionnement (Savoie et al., 2006a et b ; Altinier et al., 2007 ; Savoie et al., soumis (a) & (b) ; Wittebroodt et al., soumis). Deux méthodes différentes, basées sur le principe d'équilibration et non d'extraction ont alors été développées. Ces techniques sont basées sur le même principe : il s'agit d'une mise à l'équilibre de l'eau matricielle de la roche avec une eau de composition isotopique connue, appelée eau de test, et ce, soit par diffusion via la phase vapeur (Rübel et al., 2002) ou par diffusion via la phase liquide (Van der Kamp et al., 1996).

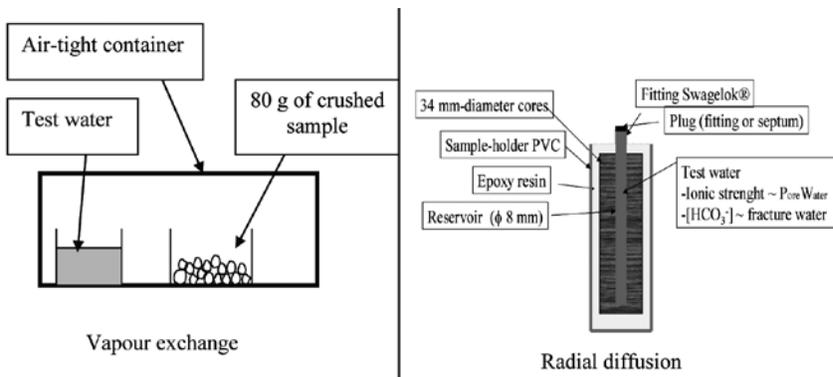


Figure 3.4 : Schéma de principe des deux méthodes d'équilibration (Altinier et al., 2007).

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques de deux méthodes d'équilibration.

	Echange vapeur	Diffusion Radiale
Références	Altinier et al. (2007)	Savoie et al. (2006a), Altinier et al. (2007)
Principe commun	Mélange diffusif entre l'eau interstitielle et une eau de composition isotopique connue	
Différence principale	Mélange via la phase vapeur	Mélange direct en phase liquide
Masse d'échantillon	~80 g	~200 g
Granulométrie	Au marteau ($\phi < 1$ cm)	Argillite massive : directement dans carotte
Temps d'équilibration	2 x 40 jours	2 x 30 jours (pour carotte ϕ 34 mm)
Eau de test	Eau avec 20 g.L ⁻¹ de NaCl pour imposer hygrométrie constante et éviter la condensation et le gonflement du matériau	Eau synthétique avec 5mM de Na HCO ₃ pour limiter la dissolution de calcite
Avantages	* Détermination simultanée - de la porosité * Facile à mettre en œuvre *	Détermination simultanée : - de la porosité - des teneurs en chlorure et la porosité accessible aux chlorures - des coefficients de diffusion * processus de diffusion identique à celui qui a lieu à l'échelle du massif
Inconvénients	Mauvaise connaissance des processus en jeu dans les échanges isotopiques phase vapeur-eau interstitielle d'argilite	* Mise en œuvre plus longue que la l'échange vapeur

Tableau 3. 1 : Comparaison des protocoles utilisés dans les méthodes d'équilibration.

Les temps de mise à l'équilibre des deux approches ont été déterminés à l'aide d'études cinétiques. Il est ainsi d'environ 15 jours pour l'argilite prélevée dans le toarcien supérieur de Tournemire via les expériences en phase vapeur (figure 3.5)

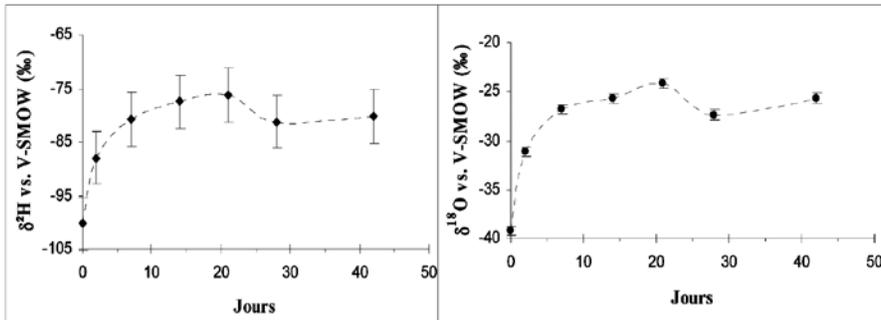


Figure 3.5 : Echange diffusif en phase vapeur : $\delta^2\text{H}$ (à gauche) et $\delta^{18}\text{O}$ (à droite) en fonction du temps (Altinier et al., 2007).

La détermination des temps de mise à l'équilibre pour la diffusion radiale permet également l'accès à une estimation des coefficients de diffusion et à la porosité (figure 3.6) en bonne accord avec ce qui est déterminé par ailleurs par d'autres techniques (Through-diffusion, Motellier et al., 2007). Ce dernier sera détaillé dans la partie relative aux traceurs artificiels (§ 3.2.2.).

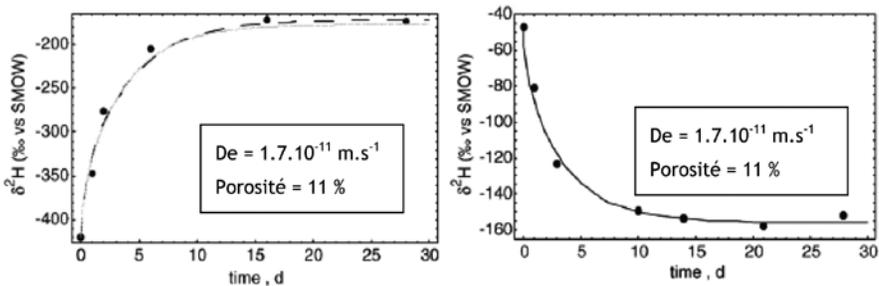


Figure 3.6 : Evolutions successives des teneurs en deutérium dans l'eau de test (Savoie et al., 2006a).

Le principal développement que nous avons apporté à ces deux techniques par rapport aux travaux initiaux de Rübel et al. (2002) et van der Kamp et al. (1996) porte sur la prise en compte de l'absorption d'eau de test par les échantillons lors des expériences (Savoie et al., 2006a, Altinier, 2006), et ce, pour recalculer les teneurs initiales en eau et les teneurs isotopiques initiales dans la porosité matricielle.

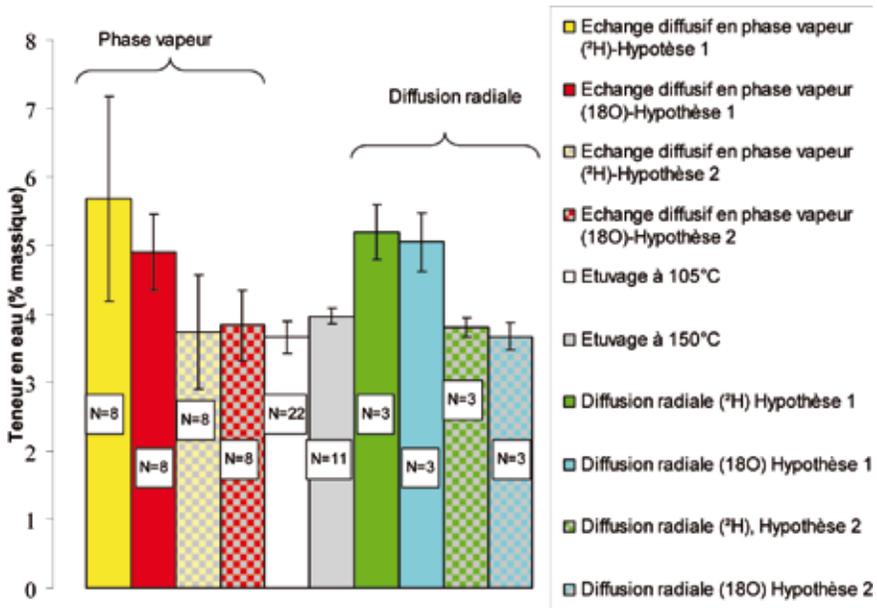


Figure 3.7 : Comparaison des teneurs en eau obtenues par différentes méthodes. Echange diffusif en phase vapeur et diffusion radiale : hypothèse 1 indique l'expérience sans considérer l'absorption d'eau par la roche ; hypothèse 2 prend en compte l'absorption d'eau. N = nombre d'échantillons (d'après Savoye et al., 2006a, Altinier, 2006 ; Altinier et al., 2007).

Cette prise en compte permet en effet de mieux estimer la teneur en eau, comme le montre la figure 3.7 où les valeurs corrigées et non-corrigées sont comparées avec celles mesurées par étuvage à 105°C et 150°C. Notons que dans la littérature ces écarts observés entre ces techniques d'équilibration et étuvage sont expliqués par le fait que les méthodes d'équilibration mobiliseraient de l'eau interfoliaire et/ou de l'eau fortement adsorbée qui ne peut être extraite par étuvage (Pearson et al., 2003). Il semblerait en fait qu'il ne s'agisse que d'un biais expérimental.

Quant aux valeurs de teneurs isotopiques, la prise en compte de l'absorption d'eau ne conduit pas à des variations très importantes (< 1 ‰ en $\delta^2\text{H}$ et < 0.2 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$) (Altinier, 2006).

En outre, pour l'inter-comparaison, en parallèle de ces deux techniques d'équilibration, nous avons, bien sûr testé la distillation sous vide à 50°C, pour se replacer dans les mêmes conditions que celles de Patriarche et al. (2004a), mais aussi la distillation à des températures plus élevées (150°C), de manière à étudier l'effet de la température sur la composition isotopique des eaux extraites. Aussi, un nouveau banc a du être développé (Altinier et al., 2007). Les deux protocoles utilisés sont comparés dans le tableau 3.2.

		Distillation sous vide à 50°C (Patriarche <i>et al.</i> , 2004a)	Distillation sous vide à 150°C (Altinier <i>et al.</i> , 2007)
Echantillon	Masse	150 à 200 g	80 à 100 g
	Granulométrie	Toutes tailles de grains confondues Broyage par concasseur à mâchoire	$\phi < 1$ cm Broyage au marteau
	Conditionnement	Ampoules en verre Congélation au carboglace (-80°C) avant extraction	Cellule hermétique en acier
Vide statique		$\sim -10^{-1}$ mBar	$\sim -10^{-6}$ mBar
Température d'extraction		50°C	150°C
Temps d'extraction		20 heures	

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

La figure 3.8 montre un schéma de la ligne d'extraction utilisée pour la distillation sous vide à 150°C.

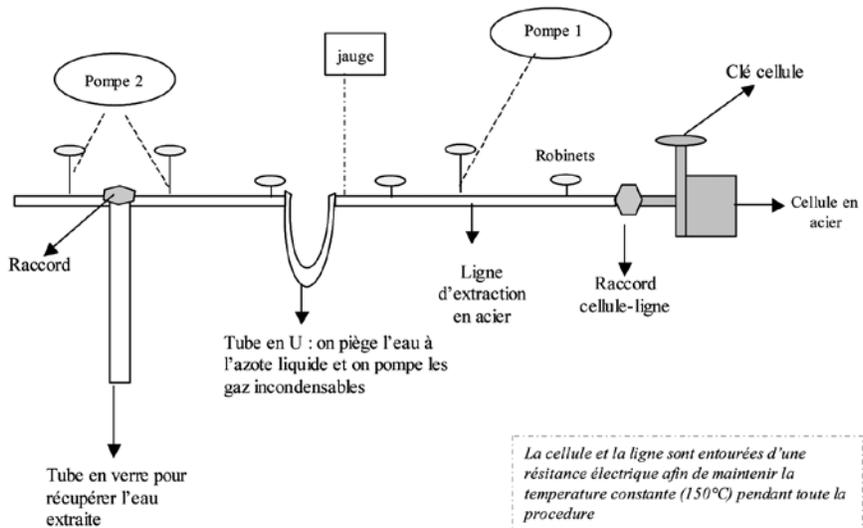


Figure 3.8 : Schéma de la ligne d'extraction par distillation sous vide à 150°C (Altinier, 2006).

Les valeurs de teneur en eau estimées à partir des deux techniques de distillation ont été comparées à celles obtenues par étuvage dans la figure 3.9. On constate que les quantités d'eau extraites par distillation sous vide à 50°C sont systématiquement inférieures à celles extraites par étuvage à 150°C (en moyenne 17%), et légèrement inférieures à celles extraites par étuvage à 105°C. Ceci suggère une possible distillation

incomplète si l'on prend comme référence la quantité d'eau extraite à 150°C, et non celle extraite à 105°C comme précédemment. Pour ce qui est des quantités extraites par distillation à plus hautes températures, elles sont cohérentes avec l'étuvage.

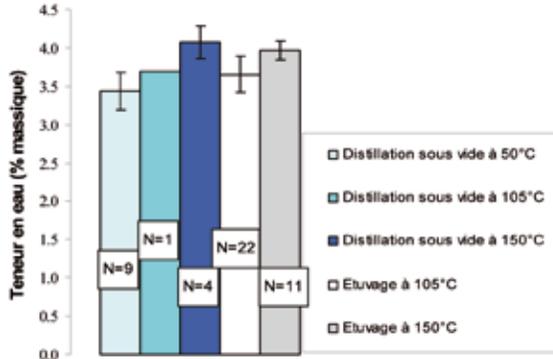


Figure 3.9 : Comparaison des teneurs en eau obtenues par distillation sous vide et par étuvage. N = nombre d'échantillons. (d'après Altinier et al., 2007).

La figure 3.10 présente enfin une comparaison des teneurs isotopiques déterminées par toutes les techniques, précédemment décrites, obtenues sur des échantillons voisins.

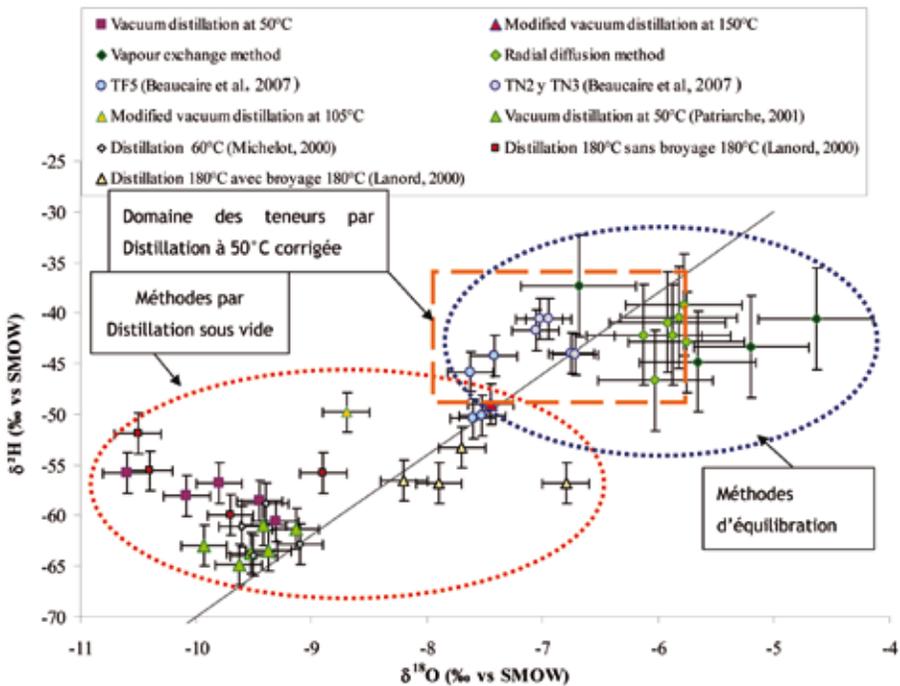


Figure 3.10 : Comparaison de valeurs de compositions isotopiques d'eaux interstitielles obtenues par différentes techniques sur le même niveau stratigraphique (Altinier et al., 2007).

On constate que les deux approches, distillation et équilibration dessinent des domaines bien distincts, les méthodes d'équilibration étant plus proches des signatures des eaux de fractures, notamment au niveau du deutérium.

L'influence de la température d'extraction dans la méthode de distillation sous vide est importante particulièrement sur les valeurs en deutérium : plus la température augmente, plus les teneurs en deutérium augmentent, ce qui est probablement attribuable à un phénomène de distillation incomplète, c'est-à-dire une extraction partielle de l'eau interstitielle.

Afin d'évaluer l'hypothèse de distillation incomplète qui serait à l'origine de l'appauvrissement en isotopes lourds, nous avons essayé de modéliser le phénomène à l'aide d'un processus de type Rayleigh, assumant un fractionnement à l'équilibre à 50°C. La différence de teneur isotopique, $\Delta\delta$ (exprimée en pour mil) entre l'eau interstitielle initiale et la fraction d'eau extraite par distillation sous vide dans un processus de type Rayleigh est décrit par (Araguás-Araguás et al., 1995) :

$$\Delta\delta = \frac{f^{1/\alpha} - f}{f - 1}$$

Où f est la fraction d'eau restant dans l'échantillon après extraction et α le facteur apparent de fractionnement isotopique. En supposant que α est égale au facteur de fractionnement à l'équilibre à 50°C pour ^2H et ^{18}O (Majoube, 1971) et que f peut être estimé par rapport à la teneur en eau moyenne obtenue par chauffage à 150°C (soit 17%), l'écart ainsi calculée est de $\Delta^2\text{H} = -20.2 \text{ ‰}$ and $\Delta^{18}\text{O} = 2.75 \text{ ‰}$.

Cette correction a été appliquée au set de données obtenu par distillation à 50°C et le domaine correspondant a été reporté dans la figure 3.10. Même si le domaine est large, il est en relativement cohérent avec les données obtenues par les méthodes d'équilibration (Altinier *et al.*, 2007).

L'écart entre les points obtenus par équilibration et par distillation à plus de 150°C, au-delà des problèmes de granulométrie, est plus difficilement explicable. On constate en effet que le point obtenu par distillation à 150°C rentre parfaitement dans la gamme de teneurs isotopiques de l'eau libre échantillonnée dans le forage TF5, situé à proximité immédiate des échantillons (- de 15 m), tandis que les points par équilibration s'inscrivent dans le domaine d'eaux libres plus éloignées (TN2 et TN3), ce qui tend à suggérer un probable enrichissement des points par ces méthodes d'équilibration. Selon Pearson *et al.* (2003), pour le cas du Mont Terri, cet enrichissement s'expliquerait par le fait que les méthodes d'échanges accèdent en plus de l'eau libre au compartiment « eau liée » qui serait, selon les auteurs, plus enrichi en isotopes lourds, contribuant ainsi à ce phénomène.

En tout état de cause, il apparaît que les valeurs obtenues par distillation sous vide à 50°C seraient systématiquement trop faibles, avec un écart de -15‰ en deutérium si on se réfère à la distillation à 150°C voire jusqu'à -20‰ et plus par rapport aux techniques d'équilibration.

3.1.3 LES ANIONS MOBILES

Considérant que le lessivage conduisait à des résultats trop aléatoires, nous avons décidé d'extraire les chlorures à l'aide du même processus supposé qui intervient à l'échelle du massif : la diffusion moléculaire. (Patriarche *et al.*, 2004b). Pour ce faire, chaque carotte d'argilite a été tronçonnée de manière à obtenir ~200g de cubes d'environ 1,5 cm de côté dont les faces étaient soit parallèles ou perpendiculaires à

la stratification. Ces cubes sont alors placés en contact avec une eau déionisée afin d'extraire les chlorures par diffusion, l'évolution de la chimie de l'eau de test étant suivie pendant au moins 1800 heures. La modélisation, effectuée à l'aide d'un code de transport (METIS, ENSMP), permet de déterminer les coefficients de diffusion et les concentrations en chlorure dans l'eau interstitielle.

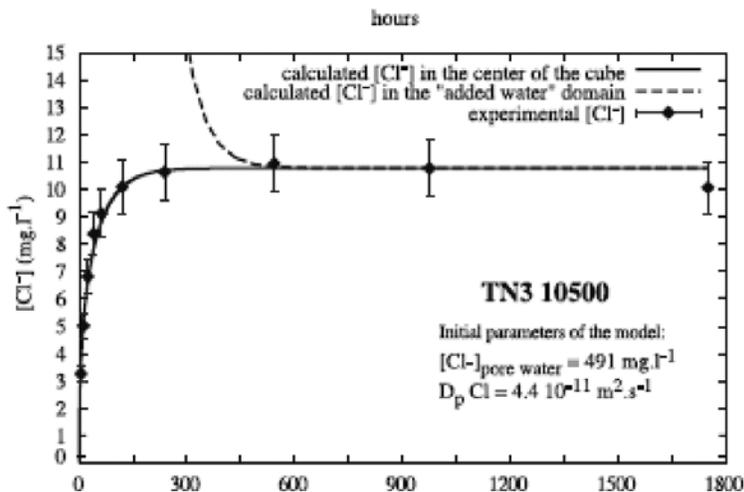


Figure 3.11 : Evolution des teneurs en chlorure en fonction du temps et modélisation associée (Patriarche et al., 2004b).

Néanmoins, cette approche ne permet pas de déterminer directement la porosité accessible aux chlorures. Cette valeur est en fait estimée à partir de la valeur de porosité efficace, obtenue par étuvage à 105°C, sur chaque échantillon, valeur elle-même divisée par un facteur 3 pour tenir compte des effets d'exclusion anionique dans la porosité. Ce facteur 3 correspond à ce qui a été estimé par Pearson (1998) sur les marnes de Palfris qui montrent des teneurs en eaux semblables à celles de Tournemire ; il demande donc à être confirmé.

Enfin, deux problèmes sont susceptibles de biaiser les résultats : (i) l'eau de contact est une eau ultra pure, qui, outre son caractère agressif vis-à-vis des minéraux, notamment la calcite, peut induire des effets osmotiques, qui se traduisent par une migration de l'eau de contact vers l'eau de pore, afin de la diluer, et *in fine* par un gonflement important des cubes; (ii) sans même considérer les effets osmotiques, les cubes d'argilite vont avoir tendance à gonfler en contact avec l'eau, n'étant pas contraint par une enveloppe (gonflement libre de 1 à 2%, c.f. tableau 2.1). Bien que l'effet de ces deux points est difficilement quantifiable, il aura néanmoins tendance à changer les conditions de diffusion régnant dans les cubes, et de ce fait, la représentativité de l'expérience au regard de ce qui se passe à l'échelle du massif.

Nous avons alors développé dans cette optique la méthode de diffusion radiale, dans laquelle le gonflement de l'échantillon est limité par la présence de résine et par l'utilisation d'une eau contenant du bicarbonate de sodium pour éviter les effets chimiques et osmotiques (Savoie et al., 2006a, 2006b) (cf. figure 3.4). De plus, afin de déterminer la porosité accessible aux chlorures, des ions bromures sont ajoutés dans l'eau de test, sachant (i) que ces ions sont présents en très faibles quantités dans l'eau interstitielle et (ii) que leur comportement diffusif est semblable à celui des chlorures.

Tout comme pour les isotopes stables de l'eau, les temps de mise à l'équilibre sont estimés à l'aide d'expériences dites « de cinétique », durant lesquelles les concentrations des différents traceurs sont suivies en fonction du temps (figure 3.12). Ceci permet également d'estimer des valeurs de coefficient de diffusion de pore pour ces anions, qui sont en bon accord avec les valeurs issues des expériences de through-diffusion et celles menées par Patriarche *et al.* (2004b) (Savoie *et al.*, 2006a).

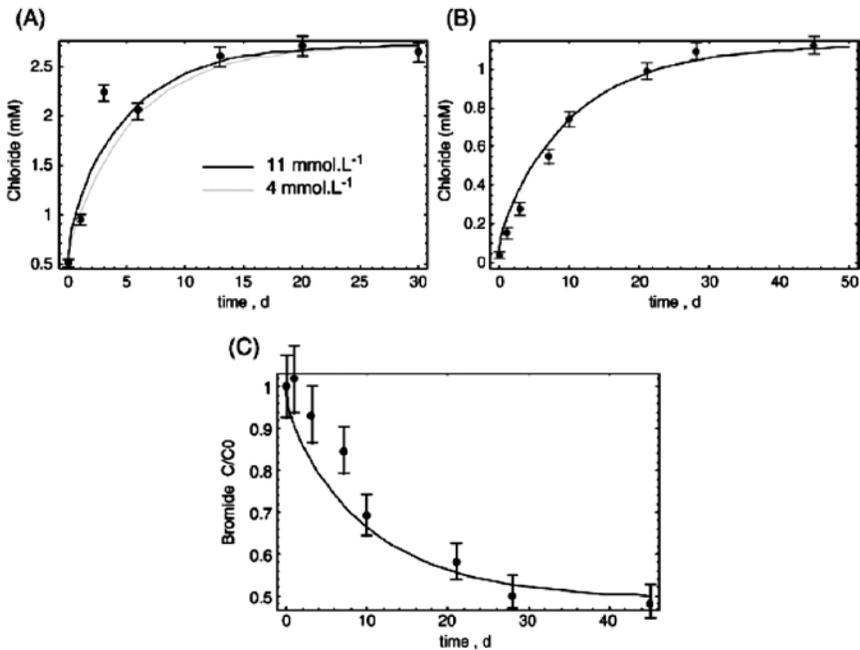


Figure 3.12 : Evolution de la teneur en halogénures dans l'eau de test d'une cellule de diffusion radiale (Savoie *et al.*, 2006a).

Comme pour les isotopes stables, l'effet du gonflement est pris en compte pour recalculer, et les valeurs de porosité accessible aux chlorures et les teneurs en chlorures dans l'eau matricielle. La comparaison des valeurs de porosité accessible aux chlorures estimées par diffusion radiale avec d'autres types de porosité (figure 3.13) montre une bonne cohérence avec (1) la porosité géochimique calculée à partir de l'arrivée d'eau du TF5, la teneur en chlorure par kg de roche obtenue par diffusion sur le forage TF4 et (2) la porosité d'eau libre calculée à l'aide d'une isotherme d'adsorption de vapeur d'eau (pour plus de détails voir Savoie *et al.*, 2006a). Le ratio porosité chlorure et porosité totale est d'environ de 30 %, ce qui confirme l'hypothèse faite par Patriarche *et al.* (2004b). Point remarquable, la porosité mercure est presque deux fois plus importante que la porosité chlorure, suggérant que seule la moitié des pores accessibles au mercure ($\phi > 7.6$ nm) est accessible aux chlorures.

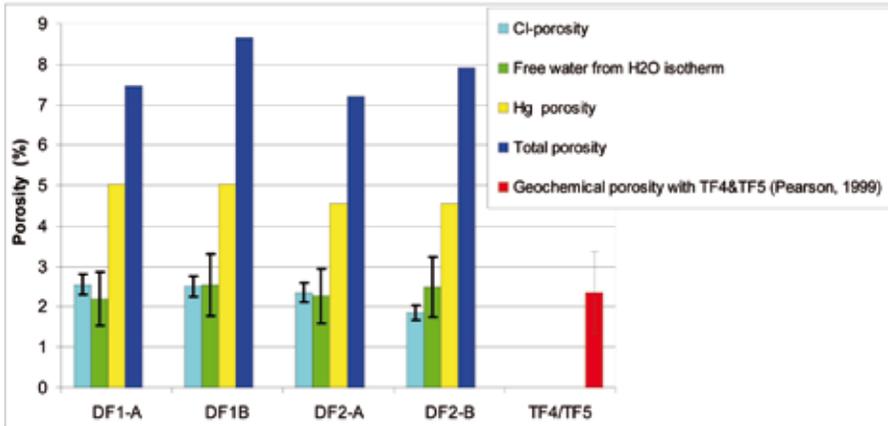


Figure 3.13 : Comparaison des valeurs de porosité accessible obtenues par diffusion radiale avec (1) la porosité géochimique calculée sur les forages TF4 et TF5, (2) la porosité kérosène (totale), (3) la porosité mercure et (4) la porosité de l'eau libre déterminée par les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau (Savoie et al., 2006a).

Enfin, les teneurs en chlorures rapportées en litre d'eau interstitielle ont été comparées avec les teneurs dans les eaux de fracture et celles obtenues par Patriarche (2001).

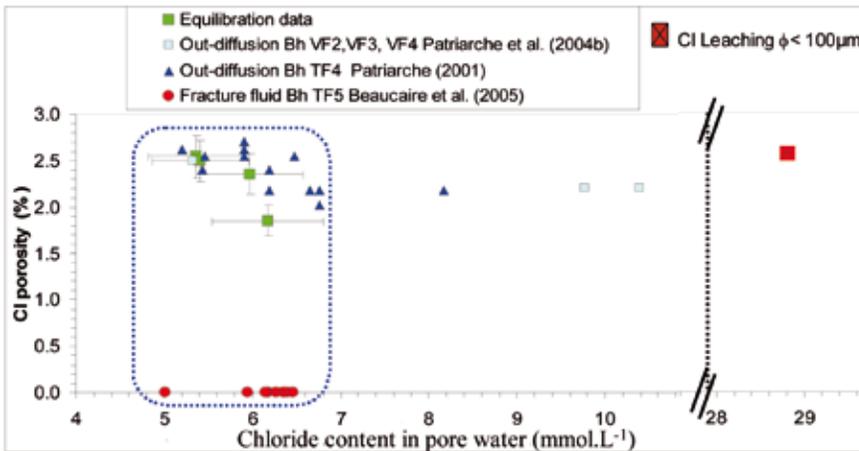


Figure 3.14 : Comparaison des teneurs en chlorure par litre d'eau interstitielle estimées par diffusion radiale avec (1) les teneurs dans les eaux de fractures et (2) celles obtenues par Patriarche (2001) par diffusion simple (Savoie et al., 2006a).

On constate un bon accord entre les teneurs en chlorures ainsi estimées et celles mesurées dans les arrivées d'eau du forage TF5, suggérant une bonne représentativité de la méthode. En définitive, il apparaît que cette méthode de diffusion radiale permet l'accès aux quantités de traceurs impliqués dans les processus de diffusion dans le massif mais également l'acquisition d'autres données importantes (les porosités accessibles aux anions, aux isotopes stables de l'eau et les coefficients de diffusion).

3.1.4 MODÉLISATION

Sur la base des concentrations en chlorure des eaux interstitielles obtenues par diffusion sur cubes, nous avons proposé un modèle conceptuel de transport dans les argilites (Patriarche *et al.*, 2004a). A partir de ce modèle et la connaissance de l'histoire géologique du massif de Tournemire, il a été possible de réaliser des simulations numériques 1-D faisant état du transport des chlorures, et ce, depuis 53 Ma. Le bon accord entre les données expérimentales et celles calculées (coefficients de diffusion et concentration en chlorure) a confirmé que la diffusion serait le principal processus de transport au sein du massif. Ce modèle a aussi été testé pour les teneurs en deutérium de l'eau interstitielle, en considérant des valeurs variables de teneur en deutérium en fonction du temps (depuis 53 Ma) dans les aquifères encadrants, et ceci, en se basant sur la dépendance des teneurs isotopiques avec la température. Ces simulations ont également mis en évidence le rôle probable des hétérogénéités lithologiques, comme les fractures, dans la distribution horizontal des fractures. Néanmoins, depuis l'étude d'inter-comparaison des méthodes isotopiques (Altinier *et al.*, 2007) le jeu de données en deutérium obtenu par distillation sous vide à 50°C, est très certainement entaché par un biais analytique d'au moins 15‰, changeant de ce fait les résultats des simulations.

3.2 APPORT DES TRACEURS ARTIFICIELS

Une des questions particulièrement critique qui se pose pour les matériaux argileux indurées porte sur la possibilité ou non de transposer directement les résultats acquis dans certaines conditions opératoires, généralement au laboratoire (en milieux dispersés, sur des échelles centimétriques) aux conditions régnant à l'échelle du massif (en milieu compact, à des échelles décimétrique, etc.). C'est cette problématique qui avait motivé la réalisation de la première expérience de diffusion *in situ* au Mont Terri par Palut *et al.* (2003). Le principe était d'injecter ponctuellement dans une chambre fermée d'un forage un cocktail de traceurs, absents initialement du massif (ici du tritium et des ions iodures) et d'en suivre l'évolution, sachant que ces traceurs allaient disparaître du circuit, via la diffusion vers la roche. Ensuite, au bout d'un an, après avoir extrait du massif la section de roche au sein de laquelle les traceurs avaient diffusé, étaient dressés au laboratoire les profils correspondants. Enfin, l'ensemble des résultats (décroissance dans le circuit + profils dans la roche) faisait l'objet de modélisation pour estimer les paramètres de diffusion. La valeur de coefficient de diffusion effectif pour le tritium ainsi obtenue était de $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour une diffusion parallèle à la stratification, valeur relativement comparable à celles mesurées par through-diffusion au laboratoire ($5.4 \pm 0.4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). En revanche, les résultats obtenus pour l'iodure n'étaient pas en accord avec ceux du laboratoire, ce qui avait été attribué à un processus d'oxydation ou de sorption de ces ions, intervenu dans le forage (Palut *et al.*, 2003). A noter également, la mise en évidence grâce à la forme des profils de traceurs, d'une zone endommagée autour de la chambre d'injection.

Les résultats de cette première expérience *in situ* suggéraient donc que l'effet d'échelle, tout du moins pour le traceur de l'eau, était relativement faible, bien qu'aucune correction de température n'ait été appliquée à la valeur de coefficient de diffusion obtenu au laboratoire de surface ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ contre 14°C en *in situ*). Restait donc à confirmer cette première conclusion, notamment avec d'autres traceurs.

Quant au comportement singulier des ions iodures, il avait déjà été mis en évidence lors d'expériences menées au laboratoire par through-diffusion sur l'argile à opalines du Mont Terri par van Loon *et al.* (2003) : une valeur du rapport de distribution, R_D , avait pu être estimée et était de l'ordre de 0.008-0.02 mL.g⁻¹.

3.2.1 DU LABO AU TERRAIN : L'EFFET D'ÉCHELLE

A la suite de la première expérience de diffusion *in situ* menée par Palut *et al.* (2003), j'ai rejoins l'équipe internationale en charge des aspects migration dans le projet Mont Terri. Le coordinateur était alors Paul Wersin de la Nagra, entouré de Sarah Dewonck (Andra), Pedro Hernan (Enresa), de Luc van Loon, Thomas Gimmi et Jost Eikenberg (tous trois de PSI), de Pep Soler (CSIC-IJA) et de moi-même. Nous avons décidé pour cette nouvelle expérience, appelée DI-A, d'injecter un cocktail de traceurs plus complet : en plus, du tritium et des ions iodures, seraient ajoutés du césium et du sodium-22, afin de tester le comportement des cations (van Loon *et al.*, 2004b). Le retour d'expérience avait permis d'améliorer plusieurs points. Tout d'abord, pour limiter les effets d'oxydation de la chambre, la complétion avait été installée immédiatement après la réalisation du forage, contrairement à l'expérience DI où il y avait eu 1 mois d'attente. Ensuite, un packer amovible remplaçait la résine pour faciliter l'opération de sur-carottage, toute la complétion pouvait ainsi être retirée avant foration (figure 3.15).

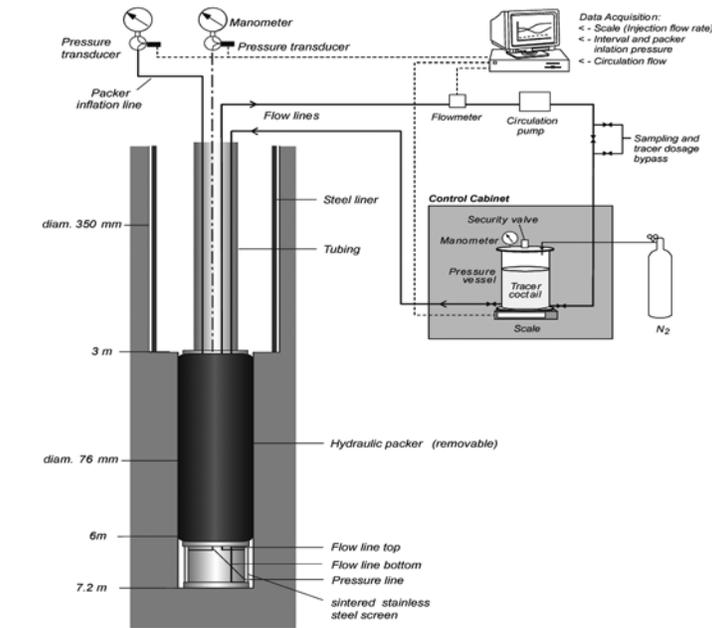


Figure 3.15 : Schéma du dispositif servant à l'expérience de diffusion *in situ* (van Loon *et al.*, 2004b).

Après 292 jours de diffusion et de suivi de l'évolution des concentrations en traceurs dans la chambre, la section de roche était sur-carottée et analysée pour la détermination des profils (figure 3.16).

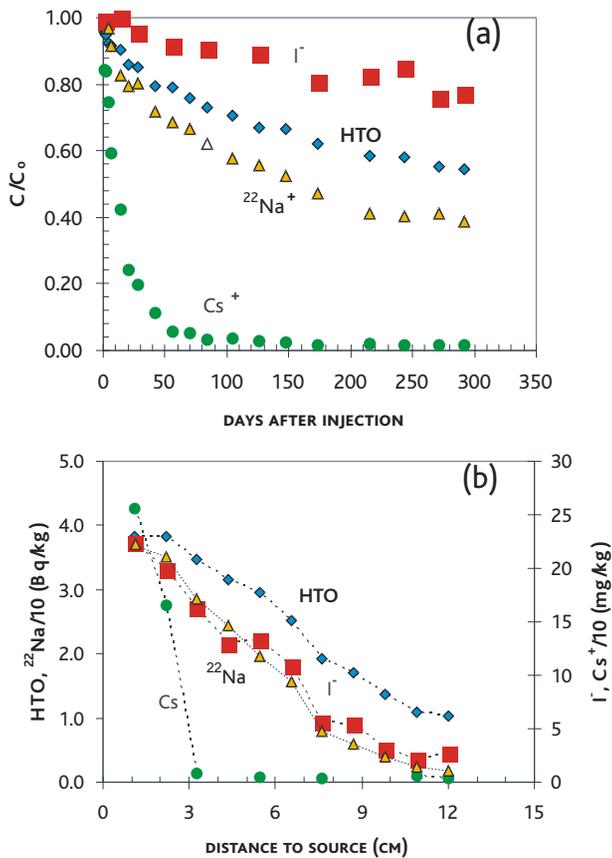


Figure 3.16 : évolution des concentrations en traceurs (a) dans le circuit en fonction du temps et (b) dans la roche en fonction de la distance à la paroi de la chambre (d'après van Loon et al., 2004b et Savoye, 2006).

Les simulations, réalisées avec le code de transport CRUNCH, ont permis d'estimer des valeurs de paramètres de diffusion, valeurs qui ont été ensuite comparées, hormis le césium, avec les valeurs (i) obtenues (i) sur l'expérience précédente de diffusion in situ, (ii) au laboratoire par through-diffusion à 23°C, (iii) au laboratoire par through-diffusion corrigées de la température et (iv) à partir des profils de traceurs naturels (figure 3.17)

On constate *in fine* un relativement bon accord entre les trois différentes approches pour les anions, en tenant compte de la barre d'erreur importante pour les données issues des profils en traceurs naturels. Pour les traceurs de l'eau, la through-diffusion montre un écart significatif, en prenant en compte les corrections de températures. Pour le sodium, la valeur de porosité apparente est tout à fait comparable avec celle obtenue par through-diffusion, au contraire de celle du coefficient de diffusion, qui, si elle est corrigée de la température, montre que l'expérience de laboratoire donne des valeurs plus petites. Ces écarts peuvent trouver leur origine dans l'existence d'une zone légèrement endommagée dans le forage, au-delà de laquelle les traceurs ne diffusent pas complètement, en raison des temps trop courts de l'expérience.

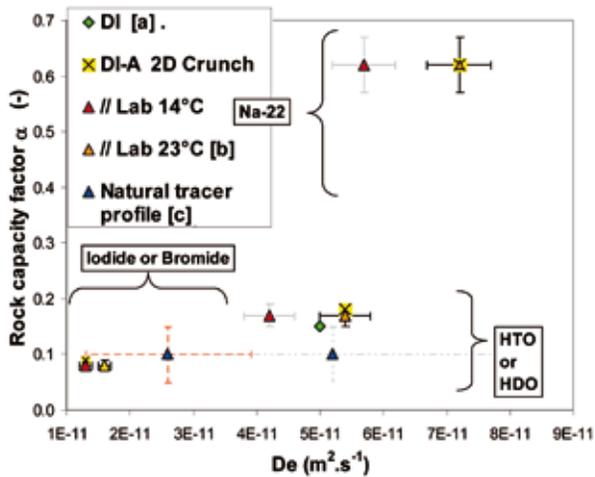


Figure 3.17 : Porosité apparente (« rock capacity factor ») en fonction des coefficients de diffusion effectifs obtenus soit au laboratoire par through-diffusion, sur le terrain. [a] Palut et al. (2003) ; [b] van Loon et al. 2004b ; [c] Degueudre et al. (2003). (d'après van Loon et al., 2004b et Savoye, 2006).

Pour le césium, cette expérience *in situ* était la première expérience de diffusion menée sur l'argile à opalines avec cet élément. Seules des expériences de sorption en batch avaient été réalisées précédemment par Lauber (2000) (cité dans van Loon et al., 2004b). Ces expériences pouvaient être ainsi décrites par une isotherme de type « Freunlich » ($s=0,372c^{0,53}$). Néanmoins, cette isotherme obtenue au laboratoire sur milieu dispersé ne permettait pas de caler les courbes simulées avec les concentrations en césium à la fois dans le circuit et dans la roche. En fait, le calage était de meilleure qualité avec une isotherme divisée par 2 ($s=0,186c^{0,53}$) et une valeur de coefficient de diffusion effectif égale à $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cet écart entre laboratoire en milieu dispersé et terrain en milieu compacté suggère un possible effet d'échelle avec une légère diminution de la capacité de sorption de la matrice rocheuse.

3.2.2 COMPORTEMENT DES IONS IODURES

L'iode est un élément particulièrement important à étudier, car un des ses isotopes radioactifs, l'iode⁻¹²⁹ constitue l'un des radio-éléments les plus pénalisants dans un site de stockage. Il serait, en effet, susceptible, de par sa longue durée de vie (16 Ma) et son absence « apparente » d'affinité avec la roche encaissante, d'être le premier à atteindre la biosphère. Aussi, depuis quelques années, des études se concentrent sur cet élément, et plus particulièrement sur la mise en évidence ou non d'une affinité même faible avec la roche encaissante (Kaplan et al., 2000). Une telle affinité, même ténue, serait en effet synonyme de ralentissement de la migration de l'iode⁻¹²⁹ vers l'exutoire.

C'est dans ce cadre, que nous avons initié les études sur le comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argilite de Tournemire, au travers du travail de DRT (Diplôme de

recherche technologique) de Karine Devivier, et ce pendant deux ans, en collaboration avec L'université d'Evry-Val-d'Essonne. Avec cette étudiante, nous nous sommes tout d'abord intéressés à leur comportement en milieu dispersé : le batch. L'étude a consisté à faire varier plusieurs paramètres (rapport eau/roche, temps de contact avec la roche...) pour tester leur influence sur le comportement de ces ions. A noter, que toutes ces expériences ont été réalisées en boîte à gant sous flux d'azote pour limiter l'oxydation (i) de l'iodeure en une espèce ayant plus d'affinité pour les phases solides (telle les iodates, IO_3^-) et de la pyrite présente dans l'argilite de Tournemire qui peut elle-même conduire à la formation d'oxy-hydroxydes de fer, susceptibles de changer les conditions du batch (Devivier *et al.*, 2004).

Après avoir choisi le meilleur rapport liquide sur solide (5 mL.g^{-1}), nous avons réalisé une étude cinétique, sur deux types d'échantillons, l'un était radio-stérilisé et l'autre non. Les résultats sont donnés dans la figure 3.18. On observe en fait un écart dans le comportement des deux échantillons, qui s'estompe au bout de 8 jours. Après avoir mis de côté la piste de dissolution-reprécipitation de phases, nous nous sommes arrêtés sur l'hypothèse des micro-organismes, qui ont pu se développer dans un cas et pas dans l'autre, d'autant que des études précédentes avaient déjà mis en évidence leur rôle (Muramatsu *et al.*, 1990).

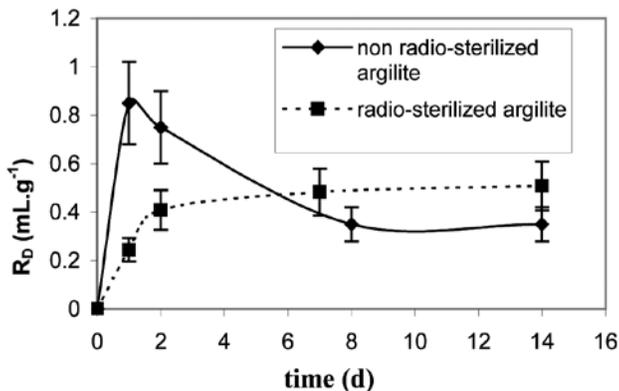


Figure 3.18 : Rapports de distributions (R_d) d'un échantillon radio-stérilisé et d'un échantillon non radio-stérilisé en fonction du temps ($v/m = 5 \text{ mL.g}^{-1}$ et $[I^-] = 10^{-2} \text{ M}$) (Devivier *et al.*, 2004).

Afin de mieux cerner le type de mécanisme à l'origine de cet écart au caractère conservatif, Devivier (2003) avait cherché à estimer la réversibilité du phénomène de « sorption », toujours à l'aide de l'approche « batch ». Malheureusement, en raison des trop faibles quantités d'iode mises en jeu, aucune tendance n'a pu être mise en évidence. Aussi, pour ce faire, nous avons au travers d'un stage d'IUP3 (Université d'Evry+ Université d'Orsay) avec Charles Wittebroodt, adapté la méthode de diffusion radiale, initialement développée par van der Kamp *et al.* (1996), aux argilites de Tournemire. Cette méthode permet en effet de déterminer des valeurs de porosité apparente, exploitables pour préciser le comportement des ions iodures (Savoie *et al.*, 2006b). A noter que ce stage avec Charles Wittebroodt, très fructueux en résultats, s'est poursuivi par une thèse commencée fin 2005 avec l'Université de Montpellier-II.

Dans un premier temps, la représentativité de la méthode a été testée à l'aide d'un traceur de l'eau, le deutérium. A partir des courbes de diffusion dans la roche et de diffusion hors roche, il a été possible d'estimer des valeurs de paramètres de diffusion, lesquelles ont été comparées avec celles obtenues par through-diffusion sur des échantillons voisins (figure 3.19).

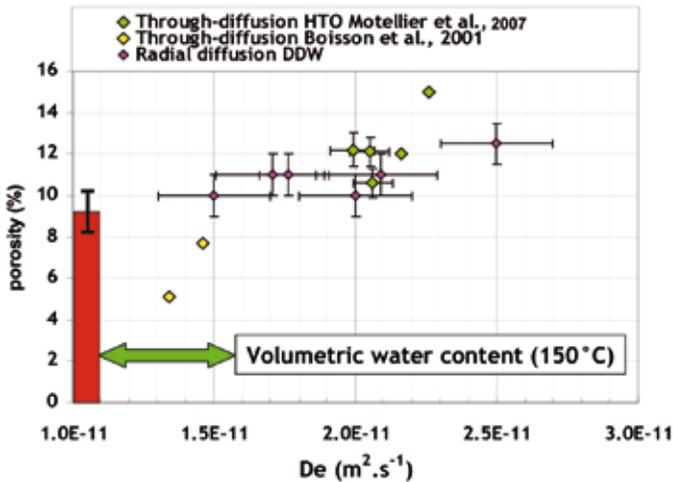


Figure 3.19 : Comparaison des valeurs de paramètres de diffusion obtenues soit par diffusion radiale ou par through-diffusion sur des échantillons voisins de l'argilite de Tournemire (Diffusion parallèle à la stratification ; d'après Savoye et al., 2006b & Motellier et al., 2007).

On remarque un bon accord avec la méthode de through-diffusion, plus classiquement utilisée pour déterminer les paramètres de diffusion. Les données obtenues par Boisson et al. (2001) sont néanmoins à considérer avec prudence en raison de l'utilisation d'eau déionisée agressive lors des expériences, avec le probable effet de dissolution-reprécipitation de calcite, induisant un changement de la porosité. On observe également un écart entre les porosités obtenues par étuvage à 150°C et celles estimées par les deux techniques de diffusion. Cette différence peut s'expliquer par l'existence de micro-fissures créées durant les opérations de foration pour la diffusion radiale ou de sciage pour la through-diffusion et, micro-fissures qui, lors de la phase de re-saturation de l'échantillon tendraient à augmenter le volume de pores (voir aussi Savoye et al., 2006a & § 3.1.). Ce résultat ne change pas drastiquement les conclusions de cette étude, puisque son principal objectif est de comparer le comportement des ions iodures avec d'autres halogénures au comportement non-réactif. Néanmoins, se pose le problème de la représentativité des résultats au vu de leur extrapolation à l'échelle du massif.

Fort de cet résultat, il est possible de réaliser l'étude à proprement parlé du comportement des ions iodures, en plaçant une solution synthétique dopée en ions iodures ($3.9 \text{ mmol.L}^{-1} < [I^-] < 17 \text{ mmol.L}^{-1}$) et en ions bromures ($[Br^-] = 0.5 \text{ mmol.L}^{-1}$) dans le réservoir central des cellules de diffusion radiale.

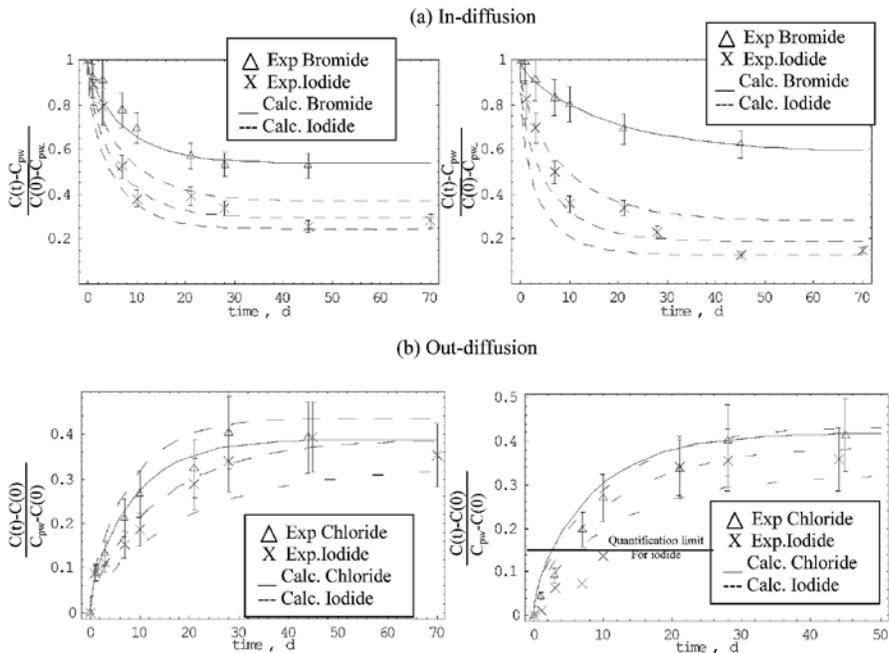


Figure 3.20 : (a) Evolution des concentrations normalisées de bromure et d'iodure I- dans le réservoir en fonction du temps (b) Evolution des concentrations normalisées de chlorure et de bromure dans le réservoir en fonction du temps. Les courbes correspondent aux solutions analytiques ajustées avec les valeurs de paramètres de diffusion. La limite de détection des iodures avec l'électrode spécifique est égale à $1.3 \mu\text{mol.L}^{-1}$, ce qui conduit à 0.13mmol.L^{-1} avec le facteur de dilution ($50 \mu\text{L}$ dans 5mL). (Savoie et al., 2006b).

On constate ainsi dans la figure 3.20 (a) que les deux comportements distincts de ces deux anions, les concentrations normalisées en iodure étant in fine plus faibles que celles en bromure, suggérant un comportement non-conservé de l'iodure.

Ensuite afin de tester le caractère réversible ou non de cette « sorption », la solution du réservoir central est remplacée par une solution exempte d'ions iodures, permettant la diffusion des ions présents dans la porosité matricielle vers le réservoir central. Dans ce cas, la comparaison s'effectue à l'aide des ions chlorures (figure 3.20(b)).

On observe alors que les ions iodures et chlorures décrivent la même courbe, suggérant un comportement analogue, c'est-à-dire conservé, avec comme question sous-jacente : où se trouve la quantité d'iodures qui a disparu lors de la première phase de l'expérience, puisque seuls les ions iodures présents dans la porosité accessibles aux halogénures sont ressortis ?

L'ajustement de la solution analytique avec les différents points expérimentaux a permis d'estimer les paramètres de diffusion, et par comparaison entre halogénures, une valeur du rapport de distribution (tableau 3.3). Les valeurs de porosité accessibles aux chlorures et aux bromures mettent bien en évidence l'effet d'exclusion anionique, avec un facteur valant en moyenne trois entre les porosités deutérium et celles-ci.

Porosity (%)				Rock capacity factor (%)					R		R _D	
Cell	WC _{105°C}	DDW		Br ⁻	Cl ⁻		I ⁻		(-)		R _D (L.kg ⁻¹)	
	by wet weight	φ ¹	φ ²	φ ²	φ ¹	φ ²	φ ¹	φ ²	φ ¹	φ ²	φ ¹	φ ²
A	9,12	11	12	3,8	3,7	3,7	20	3,7	5,4	1	0,064	0
	±0,63	±1	±1	±1	±0,8	±0,5	±5	±0,7	-2,1/ +3,2	+0,6	-0,038/ +0,069	+0,007
B	9,45	10	11	5,0	2	2 ^b	16	14	8,0	2,8	0,055	0,035
	±0,18	±1	±1	±1	±0,5		-2/+9	±4	-2,4/ +8,7	-1,2/ +1,7	-0,028 +0,098	-0,026/ +0,047
C	8,58	11	13,5	4,2	3,0	3,7 ^b	12	25	4,0	6,0	0,035	0,082
	±0,13	±2	±2	±1	±0,3		-2/+4	-10/ +15	-1,0/ +1,9	-3,1/ +6,5	-0,014/ +0,028	-0,059/ +0,151
D	7,94	a.p. ^a	a.p. ^a	4,8	3,8	4,2	21	3,7	5,5	1	0,067	0
	±0,20			±1	±0,4	±0,5	-6/ +14	±0,8	-1,9/ +4,8	+0,2	-0,033/ +0,085	+0,004
^a a.p. = analytical problem ^b not enough data for estimating error bars												

Tableau 3.3 : Valeurs de porosité efficace, de porosité calculée à l'aide des expériences de diffusion du deutérium, de porosité apparente pour les halogénures, de coefficients de retard correspondants et de coefficients R_D pour l'iodure. φ¹ et φ² signifient phase 1 and phase 2. Les erreurs reportées prennent en compte à la fois les incertitudes analytiques et les incertitudes des ajustements (Savoie et al., 2006b).

La comparaison des valeurs du rapport de distribution avec celles obtenues par Devivier *et al.* (2004) en batch fait état d'un ordre de grandeur de différence (0,4 à 0,8 mL.g⁻¹ contre 0,035 à 0,082 mL.g⁻¹), mettant en évidence, comme pour le césium (§ 3.2.1), le passage du milieu dispersé, avec probablement un plus grand nombre de surfaces réactives au milieu compact.

Néanmoins, ces premiers résultats demandent à être confirmés, notamment en optimisant les conditions de mise à l'abri de l'oxygène de l'air. Toutes les manipulations sur ces cellules ont en effet été effectuées hors boîte à gants, car nous considérons que la roche elle-même pouvait imposer au fluide ajouté ses conditions réductrices, quelques mesures de potentiel rédox le confirmant. Malheureusement, au regard des très faibles valeurs de R_D, nous nous devons d'améliorer ce point défectueux dans le protocole expérimental.

4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE ENDOMMAGÉE

4.1 APPORT DES TRACEURS NATURELS

L'utilisation des traceurs naturels s'est toujours limitée, à Tournemire, à l'analyse des seules fractures d'origine tectonique. Des arrivées d'eau ont été mises en évidence dans le tunnel de Tournemire dans des fractures d'origine tectonique dès le creusement de la galerie est en 1996 (De Windt et al., 1999). Moreau-Le Golvan (1997) a ainsi effectué des analyses de carbone-14 sur CITD des eaux collectées via la galerie est. Malheureusement, du fait des difficultés de prélèvement (possible contamination atmosphérique), il était difficile de juger de la représentativité des valeurs de C-14 obtenues. Celles-ci conduisaient à des recharges relativement « récentes », il a 4000 à 6000 ans.

C'est également autour de ce même type de fractures sub-verticales qu'un certain nombre de profils avaient été dressés.

Patriarche (2001) avait réalisé des profils en isotopes stables des eaux matricielles du forage TF4, et, ce, par la technique de distillation sous vide à 50°C. Elle avait ainsi remarqué, tout comme Moreau Le Golvan (1997) précédemment, que les échantillons collectés à moins de 1 mètre d'une fracture montraient des valeurs isotopiques qui

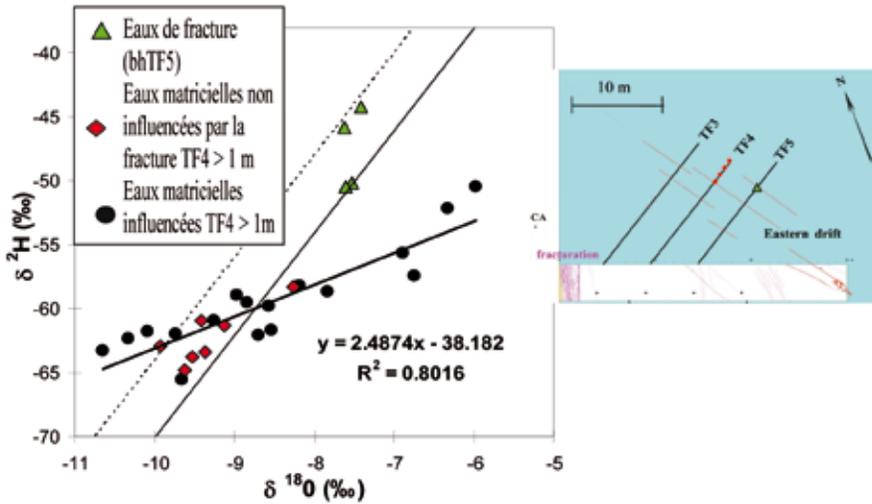


Figure 4.1 : Comparaison des valeurs isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$) des eaux matricielles du forage TF4 avec celles des eaux de fracture, collectées dans le forage TF5 (d'après Patriarche, 2001).

se distinguent de celles issues d'échantillons collectés à plus de 1 mètre de distance (figure 4.1), en s'alignant sur une droite de pente 2,5. Pour expliquer cette tendance, Patriarche (2001) proposait plusieurs hypothèses, l'une d'elles reposant sur le processus d'ultrafiltration.

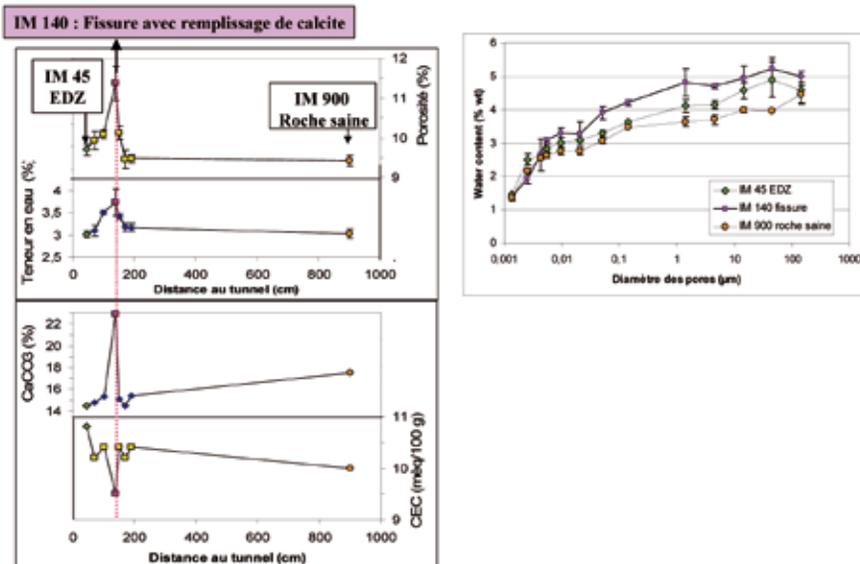


Figure 4.2 : Evolution des caractéristiques pétrophysiques et chimiques selon un profil recoupant une fracture d'origine tectonique (d'après Charpentier, 2001).

Parallèlement à cela, Charpentier (2001) et Charpentier et al. (2003) avaient mis en évidence au droit d'une fracture d'origine tectonique, des différences pétrophysiques importantes par rapport à la roche saine, particulièrement une augmentation de la porosité totale avec *a contrario* une diminution du nombre de pores de petites tailles, en raison de la présence de calcite précipité tardivement (figure 4.2).

Au vu de ces premières études, il apparaissait que ces fractures sub-verticales posaient un certain nombre de questions non résolues : les temps de résidence carbone-14, très courts, des eaux collectées dans ces fractures demandaient à être confirmés ou infirmés à l'aide de prélèvements mieux adaptés à ce type de milieu et les valeurs isotopiques anormales relevées à moins de 1 m des fractures et expliquées par Patriarche (2001) en tant que témoins d'un paléo-processus d'ultrafiltration étaient peut être à mettre en lien avec les changements de propriétés pétrophysiques de la roche à proximité de ces fractures (Charpentier, 2001).

4.1.1 INFLUENCE DES FRACTURES SUR LES TENEURS EN ISOTOPES STABLES DE L'EAU

Sur la base des résultats isotopiques et pétrophysiques obtenus respectivement par Patriarche (2001) et Charpentier (2001) sur deux fractures distinctes, nous avons alors décidé, dans le cadre de la thèse de Maria Victoria Altinier (Université d'Orsay), de réaliser un profil le long d'une fracture et, ce, à l'aide des deux approches susmentionnées. Afin de déterminer si la technique de distillation sous vide était à l'origine des valeurs anormales, nous l'avons complétée à la fois par la méthode de distillation à 150°C et par la méthode d'équilibration par phase vapeur, sur la base de l'inter-comparaison effectuée par Altinier *et al.* (2007). De plus, nous avons choisi une fracture se trouvant dans le réseau au sein duquel coule de l'eau libre et collectée via le forage TF5, afin de pouvoir comparer les teneurs isotopiques de l'eau matricielle avec celles de l'eau libre.

On constate dans la figure 4.3 que les teneurs obtenues par équilibration phase vapeur montrent une légère dispersion qui n'est pas corrélée avec la distance à la fracture. La même tendance peut être mise en évidence à l'aide des valeurs obtenues par distillation à 150°C, valeurs qui sont plus faibles que celles obtenues par équilibration. En outre, les valeurs des eaux de fracture montrent une position intermédiaire entre les valeurs obtenues par les deux techniques. En revanche, les profils obtenus à l'aide de la distillation sous vide à 50°C montrent une augmentation claire des valeurs en isotopes, particulièrement pour l'oxygène-18. Ce premier résultat suggère que les anomalies isotopiques observées par Moreau Le Golvan (1997) et Patriarche (2001) seraient dues aux artefacts expérimentaux entachant cette méthode, et non à des phénomènes de transfert locaux liés à la présence de la fracture. En fait, ces artefacts seraient probablement amplifiés sur des échantillons qui trouvent hors d'influence de fractures, comme le montrent déjà plusieurs études (Rübel *et al.*, 2002 ; Altinier *et al.*, 2007 ; Gimmi *et al.*, 2007), tandis que certains changements des propriétés de la roches, dus à la proximité des fractures tendraient à diminuer leur effet.

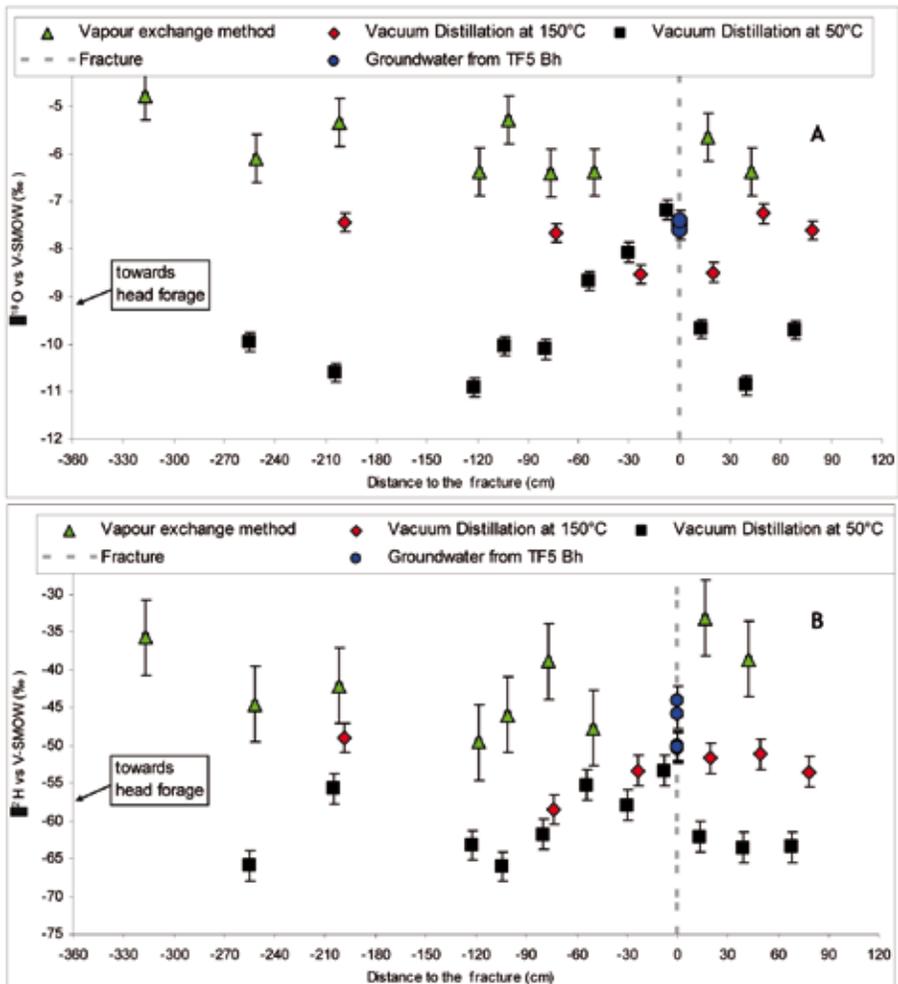


Figure 4.3 : Comparaison des teneurs en isotopes stables (A : Oxygène-18 & B : Deutérium) de l'eau matricielle obtenues par plusieurs techniques avec celles de l'eau de fracture (Savoie et al., accepté (a)).

Afin d'essayer de répondre à la question de l'origine de tels artéfacts, nous avons alors étudié les variations de plusieurs paramètres minéralogiques et pétrophysiques. En fait, ni la minéralogie de la roche brute, ni celle de la fraction argileuse ne montrent de variation en fonction de la distance à la fracture. En revanche, on observe une augmentation claire des valeurs de teneurs en eau, à moins de 1 mètre de la fracture (figure 4.4), confirmant ce que Charpentier (2001) avait mis en évidence avec un pas d'échantillonnage beaucoup plus lâche.

Ce profil montre clairement l'impact d'une fracture tectonique sur la roche encaissante, impact dont on peut enregistrer les effets sur la teneur en eau jusqu'à 1 m de cette dite fracture. Ceci montre bien l'existence d'une zone endommagée autour de telles structures.

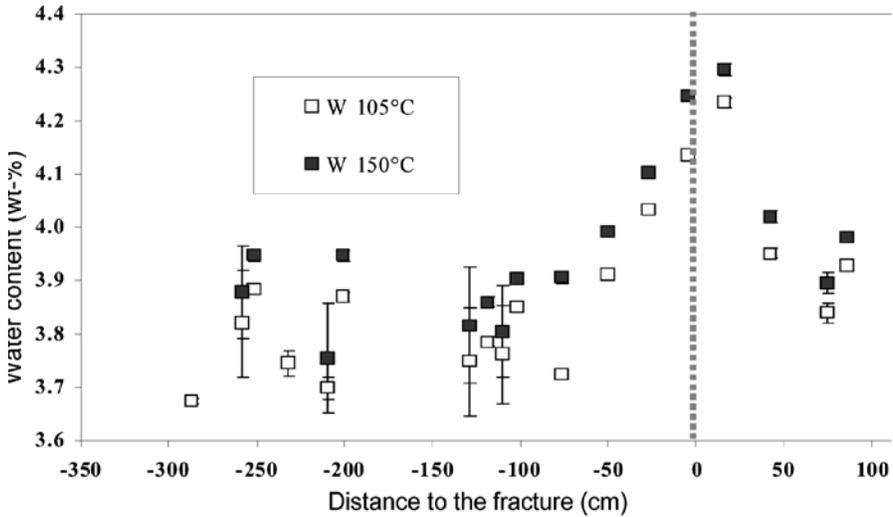


Figure 4.4 : Evolution des teneurs en eaux obtenues par étuvage à 105°C et 150°C en fonction de la distance à la fracture (Savoie et al., accepté (a)).

Enfin, afin de comprendre en quoi l'augmentation de la teneur en eau pouvait changer le signal isotopique obtenu par distillation sous vide à 50°C, nous avons exploré à l'aide d'isothermes d'adsorption et de désorption d'azote, les possibles variations de la distribution des tailles de pores (figure 4.5). On constate que l'augmentation de la teneur en eau à proximité de la fracture s'accompagne d'une augmentation du volume de pores plus larges (entre 10 nm et 180 nm).

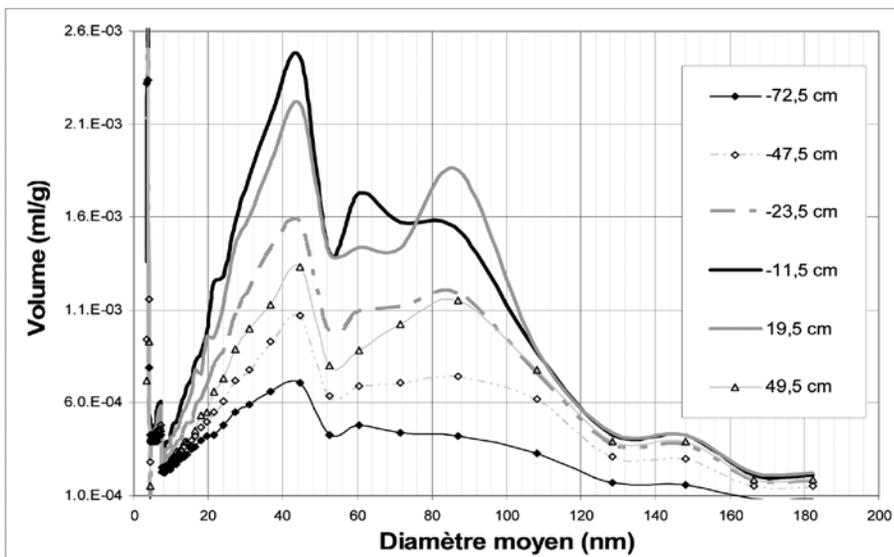


Figure 4.5 : Distribution du diamètre moyen des pores des échantillons localisés à moins de 80 cm de la fracture, obtenue par isotherme-N₂ (Savoie et al., accepté (a)).

Cette plus grande proportion de larges pores peut rendre l'extraction de l'eau par distillation à 50°C plus facile, limitant les effets de distillation incomplète. Ceci conduirait donc à des valeurs de teneurs isotopiques proches de celles obtenues à la fois par la distillation à plus haute température et par équilibration en phase vapeur.

Néanmoins, dans le détail, cette explication ne s'applique pas de façon simple à tous les points. En effet, l'eau porale extraite par distillation sous vide à 50°C de l'échantillon GEM 13, situé à 13 cm derrière la fracture (figure 4.3), ne montre pas d'enrichissement en isotopes lourds. Dans les résultats de Patriarche (2001), il faut noter que, si tous les échantillons présentant un enrichissement en isotopes lourds étaient situés à moins de 1 m d'une fracture, la réciproque n'était pas vraie : il existait dans les zones situées à moins de 1 m des fractures, des échantillons qui ne présentaient pas d'enrichissement. L'échantillon GEM 13 de notre profil correspond également à ce cas de figure. En fait, ce comportement peut être expliqué par la géométrie même de ces fractures : elles sont en effet organisées en relais, et ce qui peut induire de ce fait des dissymétries tout d'abord au niveau des contraintes locales mises en jeu et *in fine* au niveau des propriétés de la roche située de part et d'autre et qui a encaissée l'effort (Cabrera, Comm. Pers.).

En tout état de cause, compte tenu de cette variabilité et du nombre limité d'échantillons que nous avons analysés, il semble difficile de conclure fermement sur les aspects quantitatifs. Il n'en demeure pas moins que, qualitativement, cette étude d'un profil perpendiculaire à une fracture suggère fortement que les perturbations des profils de diffusion observés par Patriarche (2001) à proximité des fractures pourraient résulter d'artefacts induits par la technique de distillation sous vide à basse température plutôt que de processus naturels.

4.1.2 TEMPS DE RÉSIDENCE DES EAUX DE FRACTURE

Depuis les travaux de Moreau-Le Golvan (1997), plusieurs réseaux de fracture produisant de l'eau ont été recoupés par des forages. Forts de son retour d'expérience, nous avons développé en collaboration étroite avec la société suisse Solexperts, des systèmes de prélèvement en forage qui permettaient à la fois de déterminer les propriétés hydrauliques de ces fractures et d'y collecter des fluides, en limitant le dégazage et les contaminations externes.

Ainsi, une série de tests hydrauliques de type slug et pulse-tests, nous ont permis de préciser la transmissivité de ces fractures autour de $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Savoie *et al.*, 2003). Ensuite, à l'aide de prélèvements réguliers des fluides de ces fractures, il a été possible de mettre en évidence un phénomène de réduction bactérienne plus particulièrement dans un des forages, le TN3. Ce phénomène tend à diminuer les stocks en sulfate et en matière organique, au profil du carbone inorganique dissous (CITD), ce qui, *in fine*, change les bilans de masse utilisés pour l'estimation des âges carbone-14 (figure 4.7). Par ailleurs, sur les arrivées d'eaux des autres forages moins perturbées par ce phénomène, des estimations classiques de temps de résidence à l'aide de modèles à deux pôles ont été réalisées, conduisant à des âges situés entre 17ka BP et 29 ka BP. A noter que cela reste des estimations hautes, puisque il n'est pas possible d'exclure le fait que ces processus de réduction bactérienne, aient eu lieu également avant la réalisation des forages. Pour les eaux du forage TN3, clairement perturbées par l'activité bactérienne, un calcul de bilan de masse à trois pôles (deux pôles + contribution réduction bactérienne) a conduit à une estimation de l'âge C-14 de

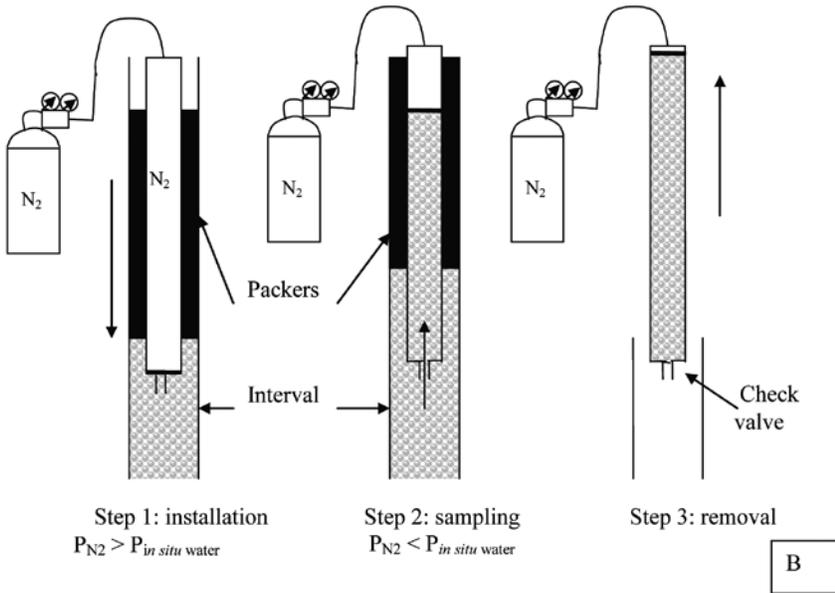


Figure 4.6 : Schéma de principe du système de prélèvement en forage à pression constante (Beucaire et al., 2007).

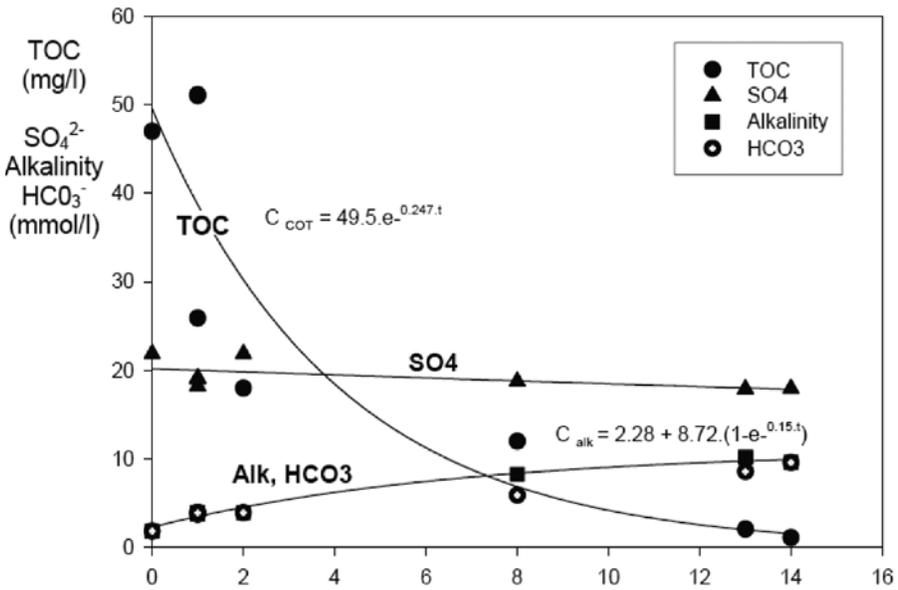


Figure 4.7 : Evolution des concentrations en sulfate, TOC et TIC en fonction des prélèvements depuis que la fracture productrice a été recoupée dans le forage TN3 (Beucaire et al., 2007).

17ka BP, valeur proche de celle mesurée dans le forage TN2, qui recouperait le même réseau vertical de fractures (Beaucaire *et al.*, en révision).

Il ressort de cette étude plusieurs points dont on n'imaginait pas au départ l'importance. Tout d'abord, la mise à l'air d'un réseau de fracture produisant de l'eau devait conduire, en toute logique, à instaurer des conditions oxydantes dans le milieu. Or, c'est le contraire qui s'est produit, particulièrement dans ce réseau situé dans un niveau riche en matière organique, les schistes cartons. A noter que cette perturbation réductrice a été, depuis, mise en évidence dans d'autres formations argileuses indurées, et ce, lorsque trop de précautions sont prises pour éviter les contaminations par l'oxygène de l'air (Wersin *et al.*, 2007 ; Dewonck *et al.*, 2007). Cette perturbation, comme son nom l'indique, conduit à ne plus avoir accès à l'objet « sain », posant le problème de sa représentativité. D'autre part, le rôle joué par les micro-organismes n'était pas non plus considéré dans les scénarii de stockage. Il en est autrement maintenant. Enfin, la perturbation induite a nécessité de repenser les modèles de calcul des âges carbone-14, en intégrant un nouveau pôle « matière organique transformée en inorganique par les bactéries ». Sur ce dernier point, reste en suspens une question non résolue concernant le fonctionnement de ces fractures et au sein desquelles circulent ces eaux : pourquoi les isotopes stables de l'eau et les chlorures de ces eaux de fracture seraient en équilibre diffusionnel avec leurs homologues situés dans la porosité matricielle, tandis que le carbone-14, lui, ne le serait pas, puisqu'on le mesure dans les fractures, mais évidemment pas dans les eaux interstitielles ?

4.2 APPORT DES TRACEURS ARTIFICIELS

Peu de travaux se sont concentrés à Tournemire sur l'étude, à l'aide de traceurs artificiels, des propriétés de transport du milieu endommagé soit par les événements tectoniques soit par la main de l'homme. Seuls Boisson *et al.* (2001) ont réalisé des expériences de through-diffusion sur des échantillons provenant de la zone dite « tectonisée ». Ils montrent que les valeurs de coefficient de diffusion du tritium sont au maximum deux fois plus grandes que celles obtenues dans des échantillons sains. Néanmoins, l'utilisation d'une eau déionisée lors de ces expériences rend peu représentatifs de tels résultats, si ce n'est en relatif. En effet, ce type d'eau agressif tend à changer les équilibres chimiques et *in fine* la porosité.

Quant à l'étude des transferts dans les zones endommagées par l'homme, seul un travail préliminaire de Homand et Villiéras (1997) en fait état. Malheureusement, les tests pneumatiques qui avaient alors été réalisés étaient de trop courtes durées pour permettre l'estimation de valeurs de perméabilité représentatives du milieu.

4.2.1 DIFFUSION DANS LES FRACTURES

Afin d'appréhender l'effet des fractures sur les propriétés de transport de l'argilite de Tournemire, nous avons réalisé en collaboration avec le CEA de Grenoble, des expériences de through-diffusion avec un traceur de l'eau, le tritium, sur des échantillons de plusieurs types : tout d'abord des échantillons sains, des échantillons qui au cours de leur préparation se sont cassés en deux, créant ainsi une fracture ouverte, et des échantillons soit traversés par des fractures (remplis de calcite) d'origine tectonique ou situés à proximité de celles-ci (< 15 cm) (figure 4.8).

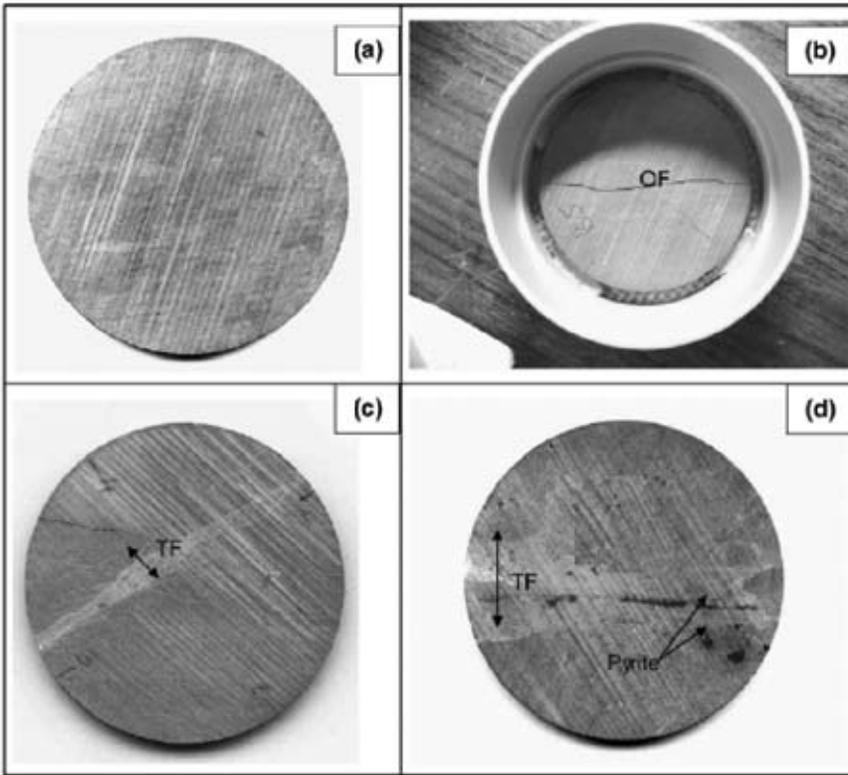


Figure 4.8 : Photos des échantillons servant à la through-diffusion ($\varnothing=6.3$ cm) et montrant (a) aucune fracture (b) une fracture ouverte (c) une fracture tectonique et (d) une large fracture d'origine tectonique (Motellier et al. 2007).

A noter que la plupart des échantillons sont issus de forages horizontaux, de manière à étudier la diffusion parallèlement à la stratification, exceptés les échantillons traversés par la plus large fracture ou ceux situés à côté (GP). L'orientation de ce forage incliné à 60° par rapport à l'horizontal a été choisie de façon à recouper la fracture le plus perpendiculairement possible.

En outre, avant chaque expérience de diffusion, les cellules subissent plusieurs phases de cure avec une eau synthétique, jusqu'à la stabilisation de la composition chimique de l'eau résultante. Ceci permet d'éviter les perturbations parasites (chimiques, osmotiques) qui peuvent rendre difficile l'interprétation des expériences.

Les valeurs moyennes de coefficient de diffusion effectif ainsi obtenues par type d'échantillons sont comparées dans la figure 4.9. On constate que l'impact des fractures ouvertes sur les valeurs est quasi-nulle, suggérant l'importance des propriétés de cicatrisation de la roche, propriétés également mises en évidence sur l'argile à opalines par van Loon et al. (2004a).

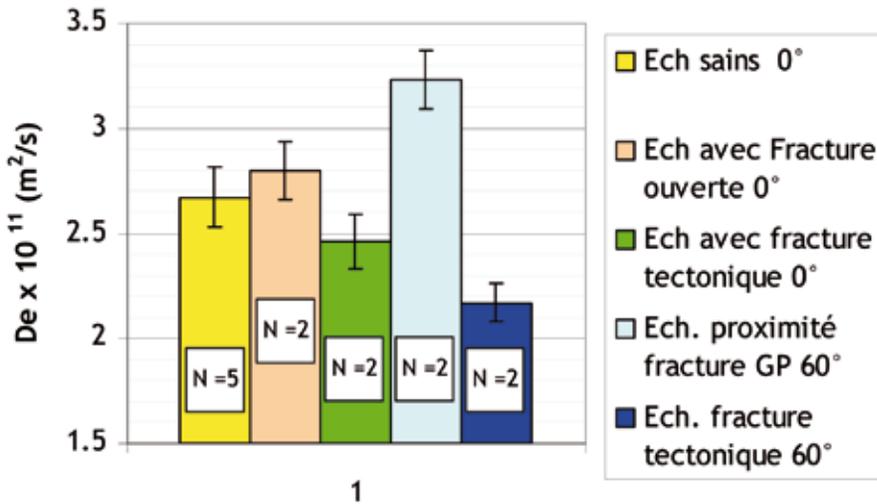


Figure 4.9 : Comparaison des valeurs de coefficient de diffusion effectif obtenues sur les échantillons sains, avec fracture ouverte ou fracture tectonique ; N nombre d'échantillons (d'après Motellier *et al.*, 2007).

En outre, les échantillons traversés par des fractures tectoniques et orientés à 0° par rapport à l'horizontale montrent des valeurs plus faibles que les échantillons sains, ce qui peut être attribué au remplissage de calcite de ces fractures, jouant un rôle d'écran.

Pour les échantillons orientés à 60°, on observe deux comportements diamétralement opposés : ceux traversés par une fracture montrent des valeurs de De des plus faibles de toute la série, tandis que ceux situés à proximité montrent les plus forts. Rappelons que du fait de l'orientation des échantillons (60° par rapport à l'horizontale), le tritium diffuse à la fois parallèlement à la stratification mais aussi perpendiculairement. Or, l'étude de l'anisotropie de la roche a démontré que le tritium diffuse 3 fois moins vite perpendiculairement à la stratification que parallèlement (Motellier *et al.*, 2007). Nous devrions donc obtenir à 60°, des valeurs de De plus faibles qu'à 0°, ce qui est le cas pour les échantillons traversés par une fracture. Dans ce cas, il est difficile d'estimer le rôle de la fracture, sur la diminution du De . En tout état de cause, la fracture ne joue pas le rôle de drain, bien au contraire, elle semble comme pour les échantillons précédents ralentir la diffusion. Le point intéressant concerne les échantillons situés à proximité de la dite fracture. Leurs fortes valeurs de De ne peuvent en fait s'expliquer que par un possible endommagement de ces échantillons, induit par la présence de la fracture. Cette hypothèse est à mettre en regard avec les résultats obtenus par Savoye *et al.* (accepté (a)) sur le profil le long d'une fracture. Les propriétés pétrophysiques de la roche ont en effet évolué à moins de 1 mètre de la fracture. Il manque néanmoins pour confirmer cette hypothèse dans le travail de Motellier *et al.* (2007) une étude effectuée à partir d'un profil commençant à l'extérieur de la zone d'influence et complété par des données pétrophysiques (teneur en eau, distribution de la taille des pores, orientation des minéraux par DRX en transmission).

4.2.2 PERMÉABILITÉS DES ZONES ENDOMMAGÉES AUTOUR DES OUVRAGES

L'existence de zones endommagées autour des ouvrages pose un important problème en terme de sûreté des stockages, puisque ces zones peuvent jouer le rôle de chemin préférentiel lors de la migration des radionucléides et ce, jusqu'à la biosphère (Bossart *et al.*, 2002). De plus, la quantification des propriétés de transport de tels milieux n'est pas triviale, de par leur hétérogénéité même : ainsi Tsang et Bernier (2004) distinguent la zone endommagée (Excavated Damaged Zone, EDZ) de la zone perturbée (Excavated Disturbed Zone, EdZ). La première (EDZ) correspond à la zone en contact avec la paroi des ouvrages et qui a subi les effets de décompressions mécaniques, avec apparition nette d'une zone fracturée. La deuxième (EdZ), située au-delà de l'EDZ, montre une perturbation moins visible, avec un changement plus diffus des propriétés de la roche par rapport à la roche saine, changement qui n'aurait, a priori pas d'effets négatifs sur la sûreté à long terme d'un stockage.

Sur cette base, nous avons décidé d'investiguer cette zone à visage double à l'aide d'une approche couplant relevés géologiques sur carotte, caractérisations pétrophysiques *in situ*, et tests pneumatiques et hydrauliques, et ce, à partir de trois ouvrages de Tournemire d'âge différent (un tunnel centenaire, deux galeries creusées respectivement en 1996 et 2003). Une section a été sélectionnée par ouvrage, avec deux forages réalisés par section : un parallèle et l'autre incliné à 45° par rapport à la stratification.

Les essais pneumatiques ont été conduits en collaboration avec la société Solexperts, soit en créant une dépression dans un intervalle au moyen d'une pompe à vide (test en extraction), soit en injectant de l'azote à débit constant (test en injection). Les tests ont été arrêtés soit lorsque le régime permanent était atteint ou lorsque la pression (ou le débit) mesurée indiquait une perméabilité en deçà de la limite de détection, à environ $5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$. La limite de détection est atteinte quand les débits sont plus faibles que ce que peut mesurer le débitmètre ou quand les pressions pendant les tests en injection sont complètement dominées par les effets d'emmagasinement du forage. Les valeurs de perméabilité au gaz ont alors été estimées à partir des données obtenues lorsque le régime permanent était atteint. Les essais hydrauliques étaient soit de type pulse-test soit en injection. Les fluides utilisés étaient des solutions synthétiques de composition chimique la plus proche de celle des eaux matricielles. Les trois méthodes ont conduit à des résultats relativement cohérents entre eux, comme l'illustre la figure 4.10. Le degré de saturation varie en effet essentiellement dans l'« EDZ » mis en évidence par les relevés géologiques (variation de 0.9 à 1) et les tests au gaz atteignent la limite de détection de la méthode aux frontières de cette même « EDZ ».

Concernant plus particulièrement les tests au gaz, ils donnent des valeurs de perméabilité qui peuvent être de 6 à 7 ordres de grandeur plus grandes que celles estimées comme étant proche de la limite de détection de la méthode (figure 4.10). Les extensions de ces zones perméables se limitent généralement aux 50 premiers centimètres (dans l'EDZ), quel que soit l'âge des ouvrages ou l'orientation des forages, excepté pour le forage horizontal de la galerie est (MD3) qui montre une décroissance progressive des perméabilités au-delà de 1,5 m de la paroi, c'est-à-dire bien au-delà de l'EDZ identifié à l'aide du relevé géologique et des profils de désaturation. Ce comportement singulier peut être expliqué par la présence dans ce forage de microfissures d'origine tectonique remplies de calcite qui ont probablement joué pendant les tests. Ce dernier point montre l'importance de la fissuration pré-existante sur l'extension de l'EdZ.

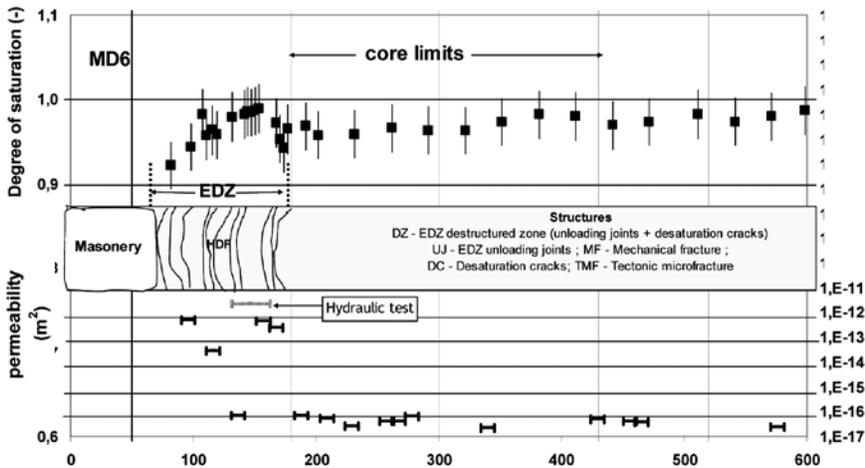


Figure 4.10 : Degrés de saturation, relevé géologique et perméabilité en fonction de la distance à la paroi pour le forage horizontal MD6, réalisé dans le tunnel centenaire (Matray et al., 2007).

A noter également que les tests hydrauliques réalisées au-delà de l'EDZ conduisent à des valeurs de perméabilité de 2 à 3 ordres supérieures à celles précédemment mesurées dans d'autres forages sur roche saine ($k \sim 10^{-21}$ à 10^{-22} m²). Cet écart peut être attribué à une extension de l'EdZ assez importante, jusqu'à 2,5 m à partir de la paroi dans la galerie est. Ce point permet de rebondir sur un autre problème lié à la signification des valeurs de perméabilité au gaz obtenues en limite de détection du débitmètre : les valeurs de perméabilité au gaz devraient normalement être proche de celles mesurées à l'eau ; or, un à deux ordres de grandeurs les séparent dans ce cas précis (figure 4.11).

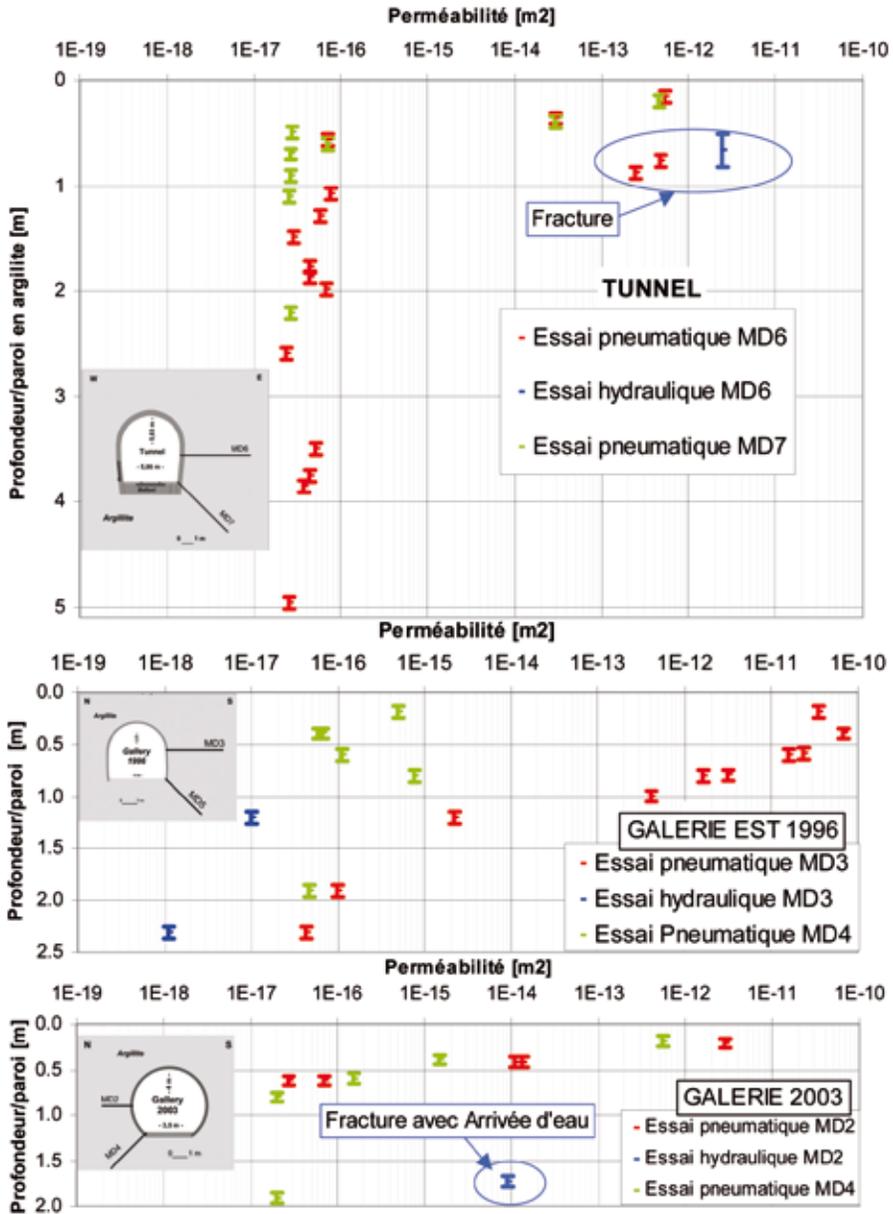


Figure 4.11 : comparaison des valeurs de perméabilité obtenues par tests pneumatiques et hydrauliques sur les 3 ouvrages (tunnel, galeries de 1996 et galerie de 2003) d'après Matray et al., 2007)

5 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Tenter de répondre à la question de la fiabilité d'un éventuel stockage de déchets radioactifs au sein d'une formation argileuse indurée, et ce, sur une durée d'au moins 100 000 ans relève, un tant soit peu, du défi, défi scientifique, bien sûr mais aussi, pour employer un mot à la mode, défi sociétal. La responsabilité qui nous incombe sur ce sujet est en effet énorme vis-à-vis des générations futures. Cette question m'a semblé encore plus cruciale après une mission à Tchernobyl où j'ai réellement pris conscience de ce qu'il ne faudrait pas léguer à nos enfants. Heureusement, bien sûr, depuis que je travaille à l'IRSN, cette question ne me taraude pas en permanence mais elle m'aide néanmoins à prendre la mesure de mon travail de chercheur. Il est vrai qu'au quotidien je trouve plus ma motivation dans le défi scientifique évoqué plus haut. Il est fascinant en effet de constater que ces formations argileuses indurées, roches-hôtes potentielles, soient si mal-connues et *in fine* qu'il soit si difficile de les caractériser.

C'est peut-être ce dernier point qui résumerait le mieux le fruit de mes recherches effectuées depuis l'an 2000 sur ces matériaux : tout comme pour l'expérience du chat de Schrödinger en mécanique quantique, il en ressort qu'il est difficile de s'affranchir des perturbations liées à la mesure même, qui fait passer le système étudié d'un état «sain» à un état « mesuré ». En termes moins ronflants, il s'agit essentiellement de trouver quelles sont les mesures les moins dommageables, et donc les mieux adaptées, pour l'obtention d'un jeu de données susceptible de décrire la migration des éléments telle qu'elle s'effectue réellement à l'échelle du massif.

Ainsi, concernant les méthodes d'acquisition des teneurs en traceurs naturels, nous en sommes arrivés à montrer que ce sont celles dont le principe est basé sur le même processus que celui intervenant à l'échelle du massif, c'est-à-dire la diffusion moléculaire, qui conduisent aux données les plus fiables ou disons les moins mauvaises. En revanche, la méthode initialement utilisée pour la détermination des teneurs en isotopes stables de l'eau, la distillation sous vide à basse température, apparaît maintenant comme la plus « perturbante », ou disons la plus « discriminante ». Elle ne s'intéresse en effet qu'à une partie de l'eau, facilement extractible ; or, c'est la totalité de l'eau qui diffuse à l'échelle du massif. Quant à la technique de lessivage utilisée généralement pour déterminer les teneurs en chlorure des eaux interstitielles, nous avons montré qu'il était mieux de lui préférer la technique de diffusion pour éviter de mobiliser des quantités de chlorures plus importantes que celles intervenant réellement à l'échelle du massif. La technique de diffusion radiale permet en plus de déterminer la porosité accessible aux chlorures et les coefficients de diffusion, ce qui ensuite est d'un atout précieux pour la modélisation.

Les apports de ces techniques d'équilibration dans les projets en cours sont multiples. Ainsi, dans le cadre de ma participation au projet AEN/OCDE « CLAYTRAC », initié par l'équipe de l'Université de Berne pour évaluer l'outil « traceurs naturels » sur plusieurs sites argileux, j'ai proposé de corriger le jeu de données obtenues par distillation par Patriarche *et al.* (2004a) en ajoutant à toutes les teneurs en deutérium, une valeur de 19‰, correspondant au biais analytique entre distillation et équilibration. Par ailleurs, profitant de la réalisation fin 2006-début 2007 d'un forage carotté depuis le tunnel de Tournemire jusqu'à l'aquifère inférieur, nous sommes en train d'acquérir de nouveaux profils en traceurs naturels (isotopes stables de l'eau, chlorure et gaz nobles), en collaboration étroite avec les universités d'Orsay et de Berne. Le travail préliminaire, effectué par un étudiant en master-2, étant très prometteur (figure 5.1), il s'est prolongé depuis octobre 2007, par une thèse IRSN, en co-direction avec les deux universités susmentionnées.

On confirme ainsi sur toute la colonne stratigraphique les résultats obtenus sur un seul niveau : écart entre distillation 50°C et équilibration, et bon accord des deux méthodes d'équilibration, qui convergent dans l'aquifère inférieur vers les valeurs mesurées dans l'eau libre (figure 5.1).

Forts de ce retour d'expérience, ces deux méthodes d'équilibration vont être bientôt appliquées sur une colonne stratigraphique de plus de 600 mètres, dans le secteur où se trouve le laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne. L'objectif est de préciser l'origine de la salinité dans les eaux Dogger et par voie de conséquence dans les eaux interstitielles de la formation argileuse indurée du Callovo-Oxfordien, en s'appuyant sur les indications données par les traceurs naturels. Ce projet qui doit débiter mi-2008 se fera en collaboration avec les universités d'Orsay, de Nîmes et de Waterloo (Canada).

Pour ce qui est des méthodes d'étude sur la migration des traceurs artificiels et plus globalement des radio-éléments, nous avons montré dans le cadre du projet Mont Terri que l'expérience de diffusion *in situ* DI-A conduit à des paramètres de diffusion légèrement supérieurs à ceux obtenus par through-diffusion au laboratoire, suggérant l'existence d'une zone endommagée autour du forage. Aussi, avons-nous relancé depuis 2006 au Mont Terri, une nouvelle expérience de diffusion *in situ* dont le design et la durée (au moins 3 ans) sont tels que les traceurs utilisés devraient dépasser cette zone altérée. Le cocktail de traceurs s'est également enrichi d'éléments ayant une forte affinité pour le substrat, Eu (III), Co(II) et aussi d'éléments sensibles au potentiel redox, Se (IV). Néanmoins, au vu des coûts de plus en plus importants

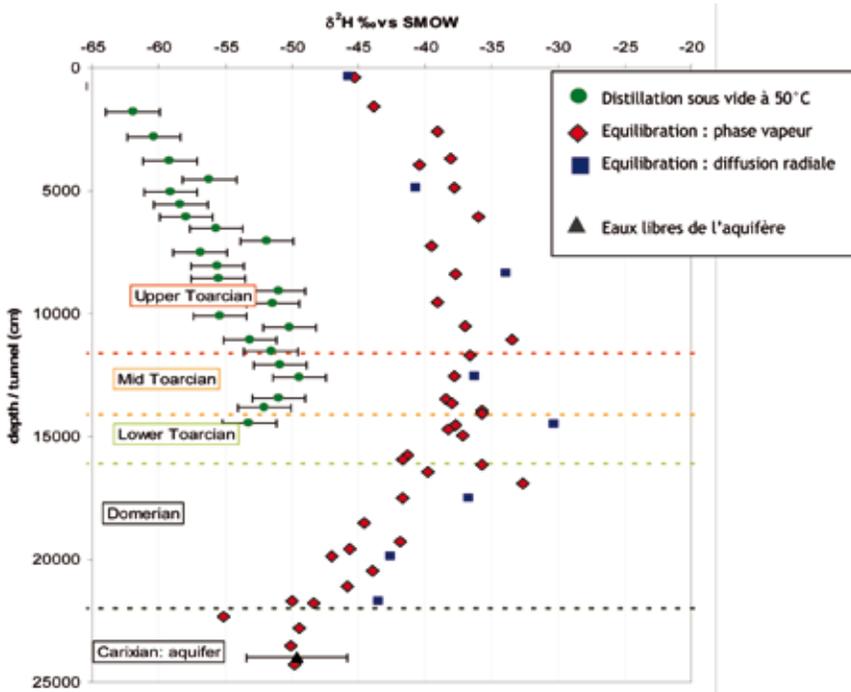


Figure 5.1 : Comparaison des profils en deutérium obtenus par trois techniques d'acquisition (Savoie et al., accepté (b)).

liés aux contraintes technologiques grandissantes sur ce type d'expérience, qui, rappelons-le, peuvent quand même échouer (*via* un raté durant le sur-carottage, par exemple), J.L. Michelot de l'université Paris-Sud et moi-même avons développé au laboratoire de surface une expérience de diffusion de taille intermédiaire entre celles menées in situ et les expériences de through-diffusion (figure 5.2). L'idée de ce prototype, est de bénéficier des facilités offertes par le laboratoire de surface (travail en boîte à gant, pas de limitation dans le choix des radio-éléments) pour tester plus aisément les hypothèses de migration.

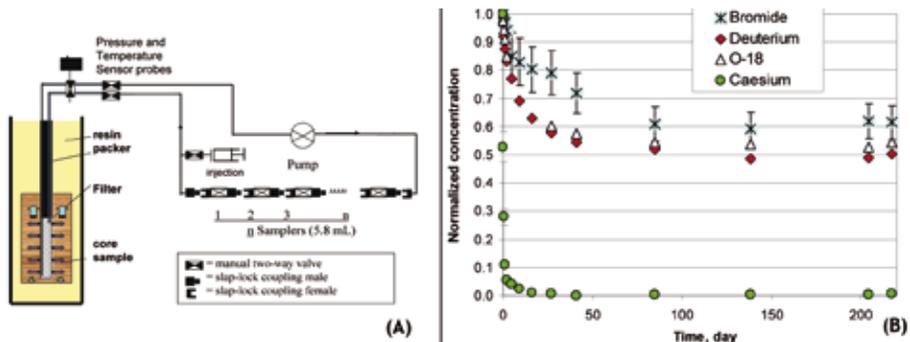


Figure 5.2 (A) : Schéma de principe de l'expérience de diffusion ; (B) : Evolution des teneurs en traceurs dans le circuit (Savoie et al., in prep).

Les travaux qui ont trait au comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argilite de Tournemire ont principalement montré toute la difficulté de mettre en évidence leurs affinités pour le substrat, avec des niveaux si faibles, mais sachant que si affinité il y a, même infime, cela peut changer drastiquement les calculs de « performance asséssement ».

Très sensible aux conditions expérimentales (redox, micro-organismes), cet élément semble s'acharner sur l'expérimentateur qui l'étudie. Néanmoins, après moult améliorations, son affinité pour l'argilite de Tournemire a été, je pense, démontrée à l'aide des expériences en milieu dispersé, malgré des détracteurs actuels qui remettent en cause nos résultats sur la base de l'estimation de la taille des barres d'erreur (Tournassat *et al.*, 2007), montrant que le débat reste vif. En revanche, je resterais plus prudent sur les résultats obtenus par diffusion radiale, car même si rien ne semble l'indiquer, on ne peut exclure une contamination par l'oxygène de l'air, puisqu'aucune précaution n'avait été prise dans ce sens. Néanmoins, Charles Wittebroodt, doctorant à l'IRSN depuis fin 2005, s'emploie à lever cette incertitude, en améliorant tout d'abord notre connaissance de la chimie de l'eau interstitielle, préambule nécessaire avant l'ajout de traceur et puis, en travaillant à l'abri de l'oxygène dans des conditions mieux contrôlées. Il a ainsi montré l'influence des concentrations en iodure sur son niveau d'affinité à l'aide d'expériences de diffusion menées en boîte à gant (figure 5.3). Néanmoins, le mécanisme à l'origine de ce comportement singulier demande encore à être précisé.

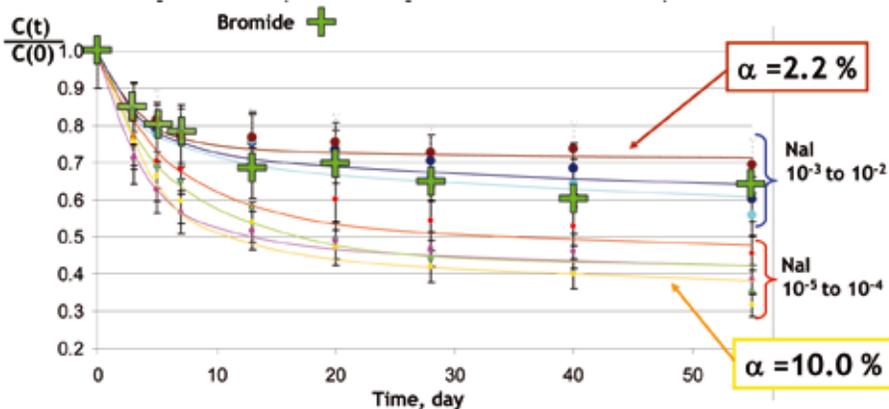


Figure 5.3 : Evolutions de concentration en iodure et bromure en fonction du temps, avec des concentrations initiales en iodure variant de 10^{-5} M à 10^{-2} M. (d'après Wittebroodt *et al.*, sous presse).

Les travaux susmentionnés portaient essentiellement sur la caractérisation de la migration au travers d'une roche saine. Or, il est facile d'imaginer que les difficultés expérimentales et les questions sur la représentativité des données vont croître lorsqu'on commence à s'intéresser à la roche initialement perturbée, soit par les travaux de l'homme ou par les événements tectoniques.

L'étude des arrivées d'eaux dans les fractures à Tournemire en est un bon exemple. Mettre à l'air libre *via* des forages, des arrivées d'eau dans des fractures très peu transmissives ($T \sim 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est pour le moins très perturbateur. Néanmoins, si un

suivi régulier de la chimie de ces eaux n'avait pas été réalisé, nous ne nous serions pas rendu-compte (i) que, si perturbation il y avait, elle était paradoxalement réductrice et non oxydante et (ii) que les valeurs d'âges carbone-14 étaient largement surestimées de quelques 20 000 ans supplémentaires.

Un autre exemple porte sur l'impact de ces fractures lors de leur mise en place au travers de la roche encaissante. Ces fractures changeraient en effet les propriétés de la roche située à moins de 1 m d'elles, notamment la porosité. Or, initialement n'ayant pas vent de ce fait, on supposait que le comportement anormal des teneurs en deutérium mesurées à proximité de ces fractures, était lié à de paléo-circulations locales. Or, après coup, il apparaît que c'était la technique de mesure, la distillation à 50°C qui était à l'origine de ces anomalies.

Au-delà de leur apport en terme méthodologique, ces fractures et leurs zones endommagées associées apparaissent comme de bons analogues avec l'EDZ avec un D majuscule mais plus particulièrement avec l'EdZ, zone dont l'endommagement n'est pas visible à l'œil nu, à la différence de l'EDZ, mais qui peut sur la durée d'un stockage jouer un rôle de court-circuit pour la migration, et ce, si on ne l'a prend pas suffisamment en compte. Cette réflexion s'appuie également sur les résultats d'une étude que l'on a effectuée par through-diffusion et portant sur le rôle de différents types de fractures sur le transport du tritium. Nous montrons en effet que la diffusion au travers d'échantillons recoupés par des fractures (fracture ouverte ou remplie de calcite) est finalement ralentie par rapport aux échantillons sains. En revanche, les échantillons collectés à proximité de fractures d'origine tectonique montrent des valeurs de coefficient de diffusion plus important que tous les autres, suggérant que cette zone endommagée altère aussi les propriétés de confinement de la roche. Ces résultats ont bien sûr besoin d'être consolidés par une étude plus complète le long d'un profil autour d'une fracture et aussi, avec une étude en parallèle sur des échantillons de l'EdZ. Cette EdZ a besoin aussi d'être mieux caractérisée en termes de transport de gaz, les techniques déjà mises en œuvre à Tournemire souffrant pour l'instant de durées d'expérience trop courtes. Il va sans dire que l'étude de la diffusion dans ce matériau dé-saturée constituera dans les années à venir sans nul doute un nouveau champ de recherche à approfondir.

Au terme de ce bilan sur les recherches effectuées au sein de l'IRSN, je constate que répondre à la question de la faisabilité d'un stockage en milieu géologique profond demande de dépasser largement le champs actuel de nos connaissances, le milieu géologique, et plus particulièrement les formations argileuses indurées gardant encore en elles bien des énigmes non résolues. Peut-être est-ce aussi pour justifier le bien-fondé de recherches futures, mais je pense qu'il n'est pas encore venu le temps où nous aurons réussi à faire le tour de cette question, même si bien sûr, un jour, les décideurs rendront leur avis, quoiqu'il arrive.

6 CURRICULUM VITAE

1 Etat Civil

Sébastien Savoye

Né le 26 février 1969

De nationalité française

Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire

IRSN/DEI/SARG/Laboratoire d'études des transferts dans le sol et les sous-sols

BP 17 92262 Fontenay-aux-Roses, cedex

Tel : 01 58 38 90 10

Fax : 01 46 57 62 58

sebastien.savoye@irsn.fr

2 Titres Universitaires

- Université Paris XI & CEA/SESD (1995-1998), Doctorat en Sciences, spécialité Géochimie sur « l'origine de la salinité des eaux souterraines en milieu granitique : identification et caractérisation des sources de chlorure » sous la direction de J.-L. Michelot
- Université Paris XI (1992-1993), DEA «Hydrologie, hydrogéologie : géostatistique et géochimie des eaux».

- Université Paris VI (1991-1992), DEA «Téledétection et applications à l'environnement »
- Université Paris VI (1989-1991), Licence et maîtrise de Physique, filière : Physico-chimie de l'eau, de l'air et de l'océan

3 Parcours

- Chercheur : depuis le 11/2000, IRSN
- Chercheur post-doctorant : 12/1999 – 11/2000, Ecoles des Mines de Paris & IRSN
- Enseignant-chercheur temporaire : 09/1998 – 11/1999, Université d'Evry Val d'Essonne

4 Activités d'enseignement

- Depuis 1996 : 350 heures d'enseignement en chimie analytique, chimie et chimie de l'environnement à l'université d'Evry en premier et second cycle (TD, TP, cours)

5 Activités liées à l'administration

- Membre du conseil d'unité du Service d'analyses des risques liés à la géosphère depuis 2004

6 Activités liées à la recherche

6.1 Organisation de séminaires

- 2007 : Préparation et animation du « Technical Meeting » du groupe traitant de la géochimie dans le cadre du projet international Mont Terri (2 jours à Saint Ursanne, Suisse)
- 2004 : Séminaire de deux jours organisé dans la station expérimentale de Tournemire (Aveyron) dans le cadre du projet international Mont Terri, et ce, sur le thème de la diffusion dans les argiles à opalines DR
- 2001 : Organisation du séminaire IRSN sur le thème des fractures à Tournemire (1 journée à l'INSTN, Saclay)

6.2 Collaborations, projets nationaux et européens

- Depuis mi-2007 jusqu'en 2010 : Coordinateur du projet national TRAMWAY (IRSN/UMR IDES/GIS Nîmes) dans la cadre du Programme Forage profond dans la zone de transposition du laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne
- Depuis mi-2005 à début 2008 : représentant IRSN dans le projet européen OCDE/AEN « Claytrac » sur la comparaison des profils de traceurs naturels issus de différents sites argileux

- Depuis 2003 : « Experimental Delegate » IRSN dans le projet international Mont Terri (Suisse) sur la thématique diffusion dans les argiles à opalines
- Depuis 2003 : Collaboration avec l'université de Berne (Suisse) sur la thématique traceurs naturels (échantillonnages à Tournemire pour les gaz nobles, échange sur les méthodes d'acquisition des teneurs en traceurs, co-direction de thèse, etc.)
- De 2002-2005 : Collaboration avec D. Tessier de l'Unité des sciences du sol de l'Inra dans le cadre de la thèse IRSN de M.V. Altinier

6.3 Administration liée à la recherche

- Depuis mi-2007 jusqu'en 2010 : Coordinateur du projet TRAMWAY (IRSN/ UMR IDES/GIS Nîmes) dans la cadre du Programme forage profond dans la zone de transposition du laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne

7 Encadrement

■ Thèses

- F. Bensenouci, 2007-2010 : Thèse IRSN, co-directeur avec J.-L. Michelot (université Paris-Sud) & N. Waber (université de Berne) ; sujet « Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au travers d'une couche argileuse : Application aux argilites de Tournemire (Aveyron, France) »
 - 50% de co-encadrement
- C. Wittebroodt, 2005-2008 : Thèse IRSN, co-directeur avec P. Gouze (Université Montpellier II) ; sujet « Transfert de l'iode dans l'argilite de Tournemire : Identification et caractérisation des processus de sorption au laboratoire »
 - 90% de co-encadrement
 - 3 publications (2 publiées en 2006 et 1 soumise en 2007)
- M.V. Altinier, 2002-2006 : Thèse IRSN, co-directeur avec J.L. Michelot (université Paris-Sud) ; sujet : « Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire : inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques »
 - 60% de co-encadrement
 - 3 publications (2 publiées en 2006 & 2007 et 1 soumise en 2007)
- D. Patriarche, 1998-2001, Collaboration à sa thèse intitulée « Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire », Directeurs de thèse J.L. Michelot, université Paris-Sud & E. Ledoux, Ecole des Mines de Paris
 - 15% de co-encadrement
 - 2 publications publiées en 2004

■ Diplôme de recherche technologique

- K. Devivier, 2001-2003, Diplôme de recherche technologique, Co-tuteur avec I.Devol-brown (IRSN) ; sujet : « Comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argilite de Tournemire »
 - 50% de co-encadrement
 - 1 publication publiée en 2004

■ Master 2 « Recherche »

- F. Bensenouci, 2007 : Stage master 2 recherche « Hydrologie » de Paris-Sud de 5 mois sur « l'application des techniques d'équilibrage aux argilites de Tournemire (Aveyron, France) pour l'obtention de profils de traceurs naturels »
 - 70% de co-encadrement
 - 1 publication soumise en 2007
- I. Girardin, 2007 : Stage master 2 recherche « Sciences de l'univers, environnement, écologie » de Paris VI de 7 mois sur « Analyse des couplages osmotiques dans les argiles de Tournemire, expérimentation *in situ*, en laboratoire et modélisation »
 - 15% de co-encadrement
- H. Fatmi, 2004 : Stage master 2 recherche « Mécanique et ingénieries » de Bordeaux I de 6 mois sur « Le traitement et l'exploitation des séries temporelles de pression, température et humidité obtenues sur le site de Tournemire »
 - 10% de co-encadrement

8 Synthèse de travaux et description de principaux résultats

Mes travaux ont porté sur l'étude des processus de migration au sein des formations argileuses indurées et ce, dans le cadre des recherches réalisées sur la faisabilité d'un stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond. Afin d'appréhender les effets d'échelles, de la diffusion au travers d'un échantillon de taille centimétrique au laboratoire, jusqu'au transfert dans le massif argileux, je me suis appuyé sur deux outils complémentaires, les traceurs artificiels et les traceurs naturels.

Les investigations menées à l'aide des traceurs artificiels ont permis de lever plusieurs interrogations. Tout d'abord, les expériences de diffusion menées directement en forage sur le terrain ont conduit à des valeurs de coefficients de diffusion légèrement plus grandes que celles obtenues à partir d'expériences réalisées au laboratoire, suggérant un possible effet d'échelle, même faible, imputable à l'existence d'une zone perturbée autour du forage. En outre, il apparaît que l'influence de fractures de diverses origines (tectoniques, liée à la dé-saturation, artificiellement créée) sur la diffusion du tritium est faible, voire nulle, tandis que les zones situées à proximité des fractures d'origine tectonique voient leurs propriétés de confinement diminuées, ces zones ayant été probablement endommagées lors de la mise en place des dites fractures. Enfin, quant aux travaux qui ont trait au comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argilite de Tournemire, ils ont principalement montré toute la difficulté de mettre en évidence leurs affinités pour le substrat, avec des niveaux si faibles, mais sachant que si affinité il y a, même infime, cela peut changer drastiquement les calculs de « performance asséssement ». Néanmoins, après moult améliorations, son affinité pour l'argilite de

Tournemire a été démontrée à l'aide des expériences en milieu dispersé. En revanche, les résultats obtenus par diffusion radiale sont plus discutables, car même si rien ne semble l'indiquer, on ne peut exclure une contamination par l'oxygène de l'air, puisqu'aucune précaution n'avait été prise dans ce sens.

Concernant l'approche basée sur les traceurs naturels (les chlorures, les isotopes stables de l'eau), plusieurs avancées méthodologiques significatives ont été réalisées. En effet, du fait des propriétés extrêmes de ces matériaux argileux (faible teneur en eau, taille de pore nanométrique), il a été nécessaire en premier lieu d'évaluer les méthodes d'acquisition de ces teneurs en traceur et le cas échéant, d'en développer de nouvelles. Ainsi, nous avons montré que la méthode classiquement utilisée en science des sols -la distillation sous vide à basse température- n'était pas adaptée à ce matériau. En effet, comme la totalité de l'eau porale n'est pas extractible à la température de 50°C, cela conduit à un appauvrissement systématique des teneurs en isotopes stables mesurées, et ce, par distillation incomplète. Par ailleurs, une technique, la diffusion radiale, initialement mise au point pour les argiles plastiques, a été adaptée aux argillites. Cette technique, contrairement à la distillation, est basée sur le même processus qui prévaut à l'échelle du massif, c'est-à-dire la diffusion, ce qui permet de ne mobiliser que les traceurs réellement impliqués dans le transport. Elle permet ainsi la détermination conjointe des teneurs en isotopes stables de l'eau et en chlorure, ainsi que des paramètres de diffusion associés. Enfin, les premières reconstructions par modélisation de ces profils de traceurs naturels montrent que la diffusion serait le moteur principal du transport, et ce, en utilisant dans ces simulations comme paramètres de diffusion ceux déterminés à l'échelle du laboratoire. Ce dernier point rendrait compte, s'il est confirmé, d'un faible effet d'échelle.

9 Publications

9.3 Articles dans des revues internationales avec comité de lecture

1. Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108.
2. Matray, J.-M., Savoye S., Cabrera, J., 2007. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Engineering Geology* 90, 1-16.
3. Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of argillaceous rock pore-water: an inter-comparison study on the Tournemire argillite (France). *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 209-218.
4. Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., 2006. Evaluation of the reversibility of iodide uptake by argillaceous rocks by the radial diffusion method. *Radiochimica Acta* 94, 699-704.
5. Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., Altinier, M.V, 2006. Contribution of the diffusive exchange method to the characterization of pore-water in consolidated argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 86, 87-104.

6. van Loon, L., Wersin, P., Soler, J.-M., Eikenberg, J., Gimmi, Th., Hernan, P., Dewonck, S., Savoye, S., 2004. In situ diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$, Cs^+ , and I⁻ in Opalinus Clay at the Mont Terri underground rock laboratory. *Radiochimica Acta* 92, 757-764.
7. Devivier, K., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2004. Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science* 26, 171-179.
8. Patriarche, D., Michelot, J.-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1. Chloride as a natural tracer for mass transport—Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resources Research* 40, W01516, doi:10.1029/2003WR002600.
9. Patriarche, D., Ledoux, E., Michelot, J.-L., Simon-Coinçon, R., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resources Research* 40, W01517, doi:10.1029/2003WR002700.
10. Savoye, S., Legrand, L., Sagon, G., Lecomte, S., Chausse, A., Messina, R., Toulhoat P., 2001. Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C. *Corrosion Science* 43, 2049-2064.
11. Legrand, L., Savoye, S., Chausse, A., Messina, R., 2000. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochimica Acta* 46, 111–117.
12. Savoye, S., Aranyosy, J.-F., Beaucaire, C., Cathelineau, M., Louvat, D, Michelot, J.-L., 1998. Fluid inclusions in granites and their relationships with present day groundwater chemistry. *European Journal of Mineralogy* 10, 1215-1226.
13. Legal La Salle, C., Marlin, C., Savoye, S, Fontes, J.-Ch., 1996. Geochemistry and ^{14}C dating of groundwaters from jurassic aquifers of North Aquitaine Basin (France). *Applied Geochemistry* 11, 433-445.

9.4 Articles dans des revues nationales avec comité de lecture

1. Descostes, M., Beaucaire, C., Mercier, F., Savoye, S., Sow J., Zuddas, P.P., 2002. Effect of carbonate ions on pyrite (FeS_2) dissolution. *Bulletin de la Société Géologique de France* 173, 265-270.

9.5 Articles dans des conférences internationales avec comité de lecture

1. Foct, F., Cabrera, J., Dridi, W., Savoye, S., 2004. Corrosion behaviour of carbon steel in the Tournemire clay. 2nd international Workshop "Prediction of Long Term corrosion behaviour in nuclear waste systems, Eurocorr, 2004, Nice. Proceedings in Science and Technology Series, 68-77.

2. Savoye, S., Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France). IAH Conference "Groundwaters in fractured rocks" Prague (Tchéquie) sept 2003-Conference Proceeding, 47-50.
3. Savoye, S., De Windt, L., Beaucaire, C., Bruno, G., Guitard, N., 2001. Are artificial tracers conservative in argillaceous media? The Tournemire claystone case. Water Rock Interaction-10, Vilasimius, Italie, juin 2001, WRI proceedings, 1383-1386.

9.6 Articles dans des conférences nationales avec comité de lecture

9.7 Posters, communications orales dans des conférences internationales et nationales

■ Communications orales

1. Savoye, S., Michelot, J.-L., Waber, H.N., Matray, J.-M., Bensenouci, F., Wittebroodt, Ch., Cabrera, J., 2007. PH4: a 250m deep borehole in Tournemire for assessing the reliability of chloride-, helium and water stable isotopes profiles in the Toarcian/Domerian shales. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
2. Savoye, S., Wittebroodt, C., Motellier, S., 2007. Inter-comparison of radial- and through-diffusion methods used for studying iodide behaviour with regards to the Tournemire argillite (Aveyron, France) Int. meeting « Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal», MOFAP'07, La Baule.
3. Savoye, S., 2006. Diffusion experiments at Mont Terri: Overview and results. Eurosafe Conference, Paris, France. Conference Proceedings, 6 pp.
4. Savoye, S., Wittebroodt, C., Michelot, J.-L., 2005. Determination of natural tracer contents (2H, 18O, Cl) in pore water from Tournemire Toarcian argillite by radial diffusion method. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA in Tours. Conference Proceeding, 173-174.
5. Wersin, P., Dewonck, S., Savoye, S., Hernan, P., van Loon, L., J., Gimmi, Th., Cartalade, A., Yllera, A., Eikenberg, J., Grolimund, D., Baeyens, B., van Dorp, F., 2005. Diffusion of HTO, iodide, sodium-22 and caesium in Opalinus Clay: a combined field, laboratory and modelling study. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA in Tours. Conference Proceeding, 123-124.
6. Savoye, S., Kloppmann, W., 2000. Apport de la géochimie isotopique à la caractérisation hydrogéologique des milieux peu perméables : le cas du massif de Charroux-Civray (Vienne, France) ; synthèse. Colloque Hydrologie et hydrogéologie isotopique de l'an 2000 - 7eme journée technique du Comité français de l'AIH (H2I) Avignon, nov. 2000, Livre des résumés, 53-58.

7. Savoye, S., Michelot, J.-L., Louvat, D., Beaucaire, C., 1997. The influence of fluid inclusions on the groundwater chemistry in granitic environment. ECROFI XIV, NANCY, juillet 1997
8. Savoye, S., Aranyossy, J.F., Beaucaire, C., Louvat, D., Michelot, J.-L., 1997. The relationship between chlorine and bromine in fluids and associated crystalline rocks: constraints on origin of salinity. EUG 97, Strasbourg, mars 1997, résumé dans Terra Nova, Abstract Supplement N°1, 9, p 647, 1997

■ Posters

1. Savoye, S., Michelot, J.-L., Altinier, M.V., Lemius, S., 2007. Isotopic anomalies observed at the vicinity of fractures in porewater of Tournemire shales: Experimental artefacts or local palaeo-circulations? Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
2. Matray, J.-M., Gonçalves, J., Savoye, S., Girardin, I., Cabrera, J., Lecathelinais, P., 2007. PH4: a 250m deep borehole in Tournemire for assessing the contribution of transport phenomena to assumed overpressures in the toarcian/domerian semi-permeable. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
3. Rejeb, A., Ben Slimane, K., Cabrera, J., Matray, J.-M., Savoye, S., 2007. Excavation damaged zones in the argillaceous Tournemire site: Characterisation and failure mechanisms. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
4. Wittebroodt, Ch., Savoye, S., Jacquier, P., Beaucaire, C., Bensenouci, F., Pitsch, H., Gouze, P., Michelot, J.-L., 2007. Comparison between radial diffusion and leaching for determining chloride and sulphate in Tournemire argillite pore water. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
5. Jacquier, P., Beaucaire, C., Vuillaume, A.-L., Wittebroodt, Ch., Ly, J., Page, J., Savoye, S., Pitsch, P., 2007. Experimental evaluation of a retention model for major groundwater elements on the Tournemire argillite. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
6. Savoye, S., Michelot, J.L., Mifsud, A., Piedevache, M., 2007. Study of the up-scaling effect by means of the radial diffusion method applied to Opalinus Clay samples. MIGRATION'07 Munich (Allemagne).
7. P. Wersin, P., Gimmi, Th., Soler, J.-M., Dewonck, S., Savoye, S., Van Loon, L., Eikenberg, L., Baeyens, B., Yang, Q., Samper, J., 2007. Diffusion and retention of radionuclides in Opalinus Clay: results from a long-term migration in-situ test. MIGRATION'07 Munich (Allemagne).

8. Wittebroodt, Ch., Savoye, S., Gouze, P., Michelot, J.L., 2006. Influence of initial iodide concentration on the iodide uptake by the argillite of Tournemire. 4th International Conference on Tracers and Tracing Methods, TRACER4, Autrans, France.
9. Altinier, M. V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2005. Determination of the isotopic composition of pore-water from the argillaceous rock formations of Tournemire (France): an inter-comparison study. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA in Tours. Conference Proceeding, 437-438.
10. Matray, J.-M., Savoye, S., Lemius, S., Kech, M., 2005. Extension of the desaturated zone around structures excavated in the Tournemire argillite by means of petrophysical measurements coupled to gas tests. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA in Tours. Conference Proceeding, 559-560.
11. Beaucaire, C., Savoye, S., Matray, J.M., Michelot, J.-L., Daumas, S., 2005. Effects of microbial activity on the chemical composition of groundwaters in the argillaceous formation of Tournemire (France). Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA in Tours. Conference Proceeding, 415-416.
12. Fatmi, H., Mangin, A., Matray, J.-M., Savoye, S., 2005. Treatment and exploitation of time series of pressure and temperature obtained in the Tournemire URL. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA in Tours, 561-562. Conference Proceeding, 561-562.
13. Savoye, S., Michelot, J.-L., Wittebroodt, C., 2005. Study of the reversibility of iodide sorption to argillaceous rocks using the radial diffusion method. MIGRATION'05 Avignon (France) 18-23 sept. 2005.
14. Savoye, S., Wittebroodt, C., Michelot, J.-L., 2004. Determination of isotopic composition of interstitial water in indurated shales by means of an improved radial diffusion method. International Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies, UNESCO, Paris, France, September 6-8, 2004. Conference Proceeding, 219-220.
15. 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, UNESCO, Paris, France, September 6-8, 2004. Conference Proceeding, 15-16.
16. Bertrand, L., Lavignerie, R., Cabrera, J., Matray, J.-M., Savoye, S., 2002. Instrument for measuring pore pressure and permeability in low permeability rock. International meeting "Clays in natural and engineered for radioactive waste confinement", organized by ANDRA in Reims. Conference Proceeding, 321-322.

17. Devivier, D., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2002. Iodide sorption on the argillite of Tournemire in Alkaline media. International meeting "Clays in natural and engineered for radioactive waste confinement", organized by ANDRA in Reims. Conference Proceeding, 359-360.
18. Savoye, S., Michelot, J.-L., Piedevache, M., 2002. Determination of isotopic composition of interstitial water in indurated shales : the in situ radial diffusion method. International meeting "Clays in natural and engineered for radioactive waste confinement", organized by ANDRA in Reims. Conference Proceeding, 385-386.
19. Devivier, K., Savoye, S., Devol. Brown, I., 2002. Study of iodide sorption on the argillite of Tournemire. Goldschmidt Conference 2002, Davos (Suisse) août 2002. Abstract dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*, p. 1203.
20. Savoye, S., Beaucaire, C., Louvat, D., Michelot, J.-L., 1997. Etude des réservoirs autochtones des chlorures : origine de la salinité des eaux souterraines en milieu granitique. *J. Sci. ANDRA*, Poitiers, nov 1997.

9.8 Brevets

9.9 Rapports de recherche, papiers soumis

■ Papiers

1. Beaucaire C., Michelot, J.L., Savoye S., Cabrera J., Groundwater Characterisation And Modelling Of Water-Rock Equilibria In The Tournemire Argillaceous Formation (Aveyron, France). Sous presse dans *Applied Geochemistry*.
2. Savoye, S., Michelot, J.-L., Altinier, M.V., Lemius, S., Isotopic anomalies observed at the vicinity of fractures in porewater of Tournemire shales: Experimental artefacts or local palaeo-circulations? Accepté dans *Physics and Chemistry of the Earth*.
3. Wittebroodt, C., Savoye, S., Gouze, P., Influence of initial iodide concentration on the iodide uptake by the argillite of Tournemire. Sous presse dans *Physics and Chemistry of the Earth*.
4. Savoye, S., Michelot, J.-L., Bensenouci, F., Matray, J.-M., Cabrera, J., Insight given by stable isotope profiles in pore-water for understanding transfers through Toarcian/Domerian argillaceous rocks over large space and time scales. Accepté dans *Physics and Chemistry of the Earth*.

■ Rapports de recherche

1. Wersin P., Baeyens B., Bossart P., Cartalade A., Dewonck S., Eikenberg J., Fierz T., Fisch H.R., Gimmi T., Grolimund D., Hernán P., Möri A., Savoye S., Soler J., van Dorp F., Van Loon L., 2006. Long-term Diffusion Experiment (DI-A): Diffusion of HTO, I-, $^{22}\text{Na}^+$ and Cs^+ : Field activities, data and modelling. Technical Report of International Mont Terri Project. 195 pp.

2. Savoye, S., 2005. Revue critique sur l'utilisation des traceurs naturels dans les formations argileuses. Note technique IRSN/DEI/SARG/2005-066, 55 pp.
3. Savoye, S., 2005. Sorption des ions iodures sur trois types d'argilites (Tournemire, Mont Terri et Bure) : Revue critique. Note technique IRSN/DEI/SARG/2005-065, 29 pp.
4. Savoye, S., 2005. Revue critique des expériences de diffusion menées en la boratoires de surface et souterrain (Bure, Mont Terri, Tournemire). Note Technique IRSN/DEI/SARG/2005-009, 35 pp.
5. Savoye, S. & Matray, J.-M., 2005. Mesures de perméabilités dans la zone endommagée autour des ouvrages de Tournemire. Note technique IRSN/DEI/SARG/2005-056, 26 pp.
6. Matray, J.-M., Savoye, S., Lemius, S., 2005. Mesures pétrophysiques dans la zone endommagée autour des ouvrages de Tournemire. Note technique IRSN/DEI/SARG/2005-061, 36 pp.
7. Wittebroodt, C. & Savoye, S., 2004. Etude de la sorption des ions iodures sur l'argilite de Tournemire en régime diffusif. Rapport technique IRSN/DEI/SARG/2004-023, 31 pp.
8. Devol-Brown, I., Devivier, K., Tinseau, E., Savoye, S., 2004. Influence d'une perturbation hyper alcaline sur un matériau argileux. Rapport technique IRSN/DEI/SARG/2004-026, 57 pp.
9. Savoye, S., Michelot, J.L., 2003. Programme DF : Comparaison des techniques de détermination des teneurs en isotopes stables et anions mobiles des eaux interstitielles de Tournemire. Rapport technique IRSN/DEI/SARG/2003-05, 60 pp.
10. Savoye, S., Devivier, K., Devol-Brown, I., 2003. Etude de la sorption des ions iodures sur l'argilite de Tournemire par la méthode de diffusion radiale. Rapport technique IRSN/DEI/SARG/2003-06, 28 pp.
11. Devivier, K., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2002. Rétention des ions iodures sur l'argilite de Tournemire. Synthèse des expérimentations en batch. Rapport technique IRSN/DPRE/SERGD n°02/41, 35 pp.
12. Savoye, S., Beaucaire, C., Matray, J.-M., 2002. Station expérimentale de Tournemire : Description et premier bilan de l'instrumentation en forage destinée à la caractérisation hydraulique des fractures productrices. Rapport technique IPSN/SERGD 02-38, 38 pp.
13. Cabrera, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramambasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S., Volant, P., 2001. Le projet Tournemire comme support de l'expertise sur le stockage profond en milieu argileux : synthèse des programmes de recherche. Rapport IPSN/SERGD 01-19, 250 pp.

14. Savoye, S., & de Windt, L., 2000. Expérience de traçage dans un plan de fracture à Tournemire : étude au laboratoire de la sorption des traceurs sur l'argilite du site et de la calcite. Rapport technique Ecole des Mines de Paris LHM/RD/00/45, 25 pp
15. Savoye, S., 2000. Expérience de traçage dans un plan de fracture à Tournemire : Revue bibliographique. Rapport technique IPSN/SERGD 00-26, 21pp.
16. J.L. Michelot, C. Beaucaire, W. Kloppmann, D. Louvat, J.M. Matray, E. Sacchi, S. Savoye et N. Tressonne : « Les eaux du système granitique de la Vienne : Reconnaissance hydrogéochimique et isotopique », Actes des journées scientifiques CNRS/ANDRA (ed. EDP Sciences), 181-201, 1999.

7 RÉFÉRENCES

- . Altinier, M.V., 2006. Etude de la composition isotopique des eaux porales de l'argilite de Tournemire : inter-comparaison des méthodes de mesure et relations avec les paramètres pétrophysiques. Thèse, Université Paris XI Orsay.
- . Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of pore-water from Tournemire argillite (France): An inter-comparison study. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 209-218.
- . Araguás-Araguás, L., Rozanski, K., Gonfiantini K., Louvat D., 1995. Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. *Journal of Hydrology* 168, 159-171.
- . Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J. Groundwater characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Tournemire argillaceous formations (Aveyron, France). Sous presse dans *Applied Geochemistry*.
- . Boisson, J.Y., Bertrand, L., Heitz, J.F., Moreau-Le Golvan, Y., 2001. In situ and laboratory investigations of fluid flow through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France. *Hydrogeology Journal* 9, 108-123.

- . Bolt, G.H., 1982. Soil Chemistry, Physico-chemical models, Developments in Soil Science. Elsevier Scientific Publication.
- . Bossart, P., Meier, P.M., Moeri, A., Trick, T., Mayor, J.C., 2002. Geological and hydraulic characterisation of the excavation disturbed zone in the Opalinus Clay of the Mont Terri Rock Laboratory. *Engineering Geology* 66, 19-38.
- . Cabrera, J., 2005. Forages rayonnants pour caractériser la zone endommagée autour des ouvrages de la Station expérimentale de Tournemire. Note technique IRSN/DEI/SARG, 05/067.
- . Cabrera, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramanbasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S., Volant, P., 2001. Le projet Tournemire comme support de l'expertise sur le stockage profond en milieu argileux : synthèse des programmes de recherche. Rapport IRSN/SERGD 01-19.
- . Cave, M.R., Reeder, S., Entwisle, D.C., Blackwell, P.A., Trick, J.K., Wragg, J., Burden, S.R., 1997. Chemical characterization of squeezed pore-waters and aqueous leachates in shales from the Tournemire Tunnel, France. BGS Technical Report WI/97/6C.
- . Charpentier, D., 2001. Rôle de l'oxydation chimique et de l'acidification des eaux sur les propriétés minéralogiques et physico-chimiques de la formation argileuse de Tournemire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences Henri Poincaré, Nancy 1.
- . Charpentier, D., Tessier, D., Cathelineau, M., 2003. Shale microstructure evolution due to tunnel excavation after 100 years and impact of tectonic paleo-fracturing. Case of Tournemire, France. *Engineering Geology* 70, 55-69.
- . Croisé, J., Schlickenrieder, L., Marschall, P., Boisson, J.-Y., Vogel, P., Yamamoto, S., 2004. Hydrogeological investigations in a low permeability claystone formation: the Mont Terri Rock Laboratory. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 3-15.
- . Daupley, X. 1997. Etude du potentiel de l'eau interstitielle d'une roche argileuse et de relations entre ses propriétés hydriques et mécaniques. Thèse de Doctorat de l'ENSM. P.
- . Degueldre, C., Scholtis, A., Laube, A., Turrero, M.J., Thomas, B., 2003. Study of the pore water chemistry through an argillaceous formation: a paleohydrochemical approach. *Appl. Geochem.* 18, 55-73.
- . Devivier, K., 2003. Comportement des ions iodures vis-à-vis de l'argilite de Tournemire. Rapport pour l'obtention du Diplôme de recherche technologique de l'Université d'Evry.
- . Devivier, K., Devol-Brown, I., Savoye, S., 2004. Study of iodide sorption to the argillite of Tournemire in alkaline media. *Applied Clay Science* 26, 171– 179.

- . De Windt, L., Cabrera, J., Boisson, J.-Y., 1999. Radioactive waste containment in indurated shales: comparison between the chemical containment properties of matrix and fractures. In: Metcalfe, R., Rochelle, C.A. (Eds.), *Chemical Containment of Waste in the Geosphere*. Geological Society, London, Special Publications 157, pp. 167-181.
- . Dewonck, S., Blin, V., Descostes, M., Radwan, J., Poinssot, C., Eikenberg, J., 2007. In situ tracer diffusion experiments at various depths in the Callovo-Oxfordian rock formation. *MIGRATION'07 Munich (Allemagne)*.
- . Fernandez, A.M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P., 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacter bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 105-118.
- . France-Lanord, C., Guilmette, C., 2000. Caractérisation des eaux interstitielles dans les échantillons de référence d'argilites des sites souterrains du Mont Terri et de Tournemire. Test d'analyse isotopique H et O par déshydratation sous vide. Rapport Final Action FORPRO 99-I.
- . Gaboriau, H., Seron, A., Saada, A., Villiéras, F., Griffault, L., 2001. Characterization and distribution of porewater in low permeable clayey formations: contribution of physical methods. In Cidu (ed.), *Water Rock Interaction* 10, 1327-1330.
- . Gimmi, T., H. N. Waber, A. Gautschi, and A. Rübél (2007), Stable water isotopes in pore water of Jurassic argillaceous rocks as tracers for solute transport over large spatial and temporal scales, *Water Resour. Res.* 43, W04410, doi:10.1029/2005WR004774.
- . Homand, F., Villiéras, F., 1997. Mesures de perméabilité in situ à Tournemire – Rapport Final n° RS 7/97 – Contrat CEA-IPSN/ASGA (Lab. De Géomécanique INPL-ENSG).
- . Horseman, S. T., Higgo, J. J. W., Alexander, J., Harrington, J. F., 1996. Water, gas and solute movement through argillaceous media. Report C.C.-96/1 N.E.A.
- . Kaplan, D.I., Serne, R.J., Perker, K.E., Kutnyakov, I.V., 2000. Iodine sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *Environ. Sci. Technol.* 34, 399-405.
- . Majoube, M., 1971. Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie et de Physique* 68, 1423-1436.
- . Martin, C.C., Lanyon, G.W., Bossart, P., Blümling, P., 2004. Excavation disturbed zone (EDZ) in clay shale: Mont Terri. Mont Terri Proj. Techn. Rep. 2001-01.
- . Matray, J.-M., Savoye, S., Cabrera, J., 2007. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Engineering Geology* 90, 1-16.
- . Mazurek, M., 1999. Mineralogy of the Opalinus Clay. In Thury, M. & Bossart, P. (Ed.): Mont Terri Rock laboratory. Rep. Swiss nat. Hydrol. and Geol. Surv., 23.
- . Meunier, A., 2003. Argiles. Contemporary Publishing International, Paris, 433 pp.

- . Meunier, A., Almeida Martins, L., 2000. Identification des minéraux argileux. Rapport Final Action FORPRO 99-I.
- . Michelot, J.-L., Filly, A., Patriarche, D., 2000. Extraction des eaux porales des carottes du Mont-Terri et de Tournemire, mesure de leurs teneurs en isotopes stables. Rapport Final Action FORPRO 99-I.
- . Moreau-Le Golvan, Y., 1997. Traçage isotopique naturel des transferts hydriques dans un milieu argileux de très faible porosité : les argilites de Tournemire (France). Thèse de doctorat, université de Paris Sud.
- . Moreau-Le Golvan, Y., Michelot, J.-L., Boisson, J.-Y., 1997. Stable isotope contents of porewater in a claystone formation (Tournemire, France) : assessment of the extraction technique and preliminary results. *Applied Geochemistry* 12, 739-745.
- . Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France), *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108.
- . Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P., Sriyotha, K., 1990. Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil. *Water Air Soil Pollut.* 49, 125-138.
- . Palut, J.-M., Montarnal, Ph., Gautschi, A., Tevissen, E., Mouche, E., 2003. Characterisation of HTO diffusion properties by an in situ tracer experiment in Opalinus clay at Mont Terri. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 203-218.
- . Patriarche, D., 2001. Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire. Thèse Doc. Sci., Ecole des Mines de Paris.
- . Patriarche, D., Michelot, J.-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004a. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argilites : 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.* 40, W01517, doi : 10.1029/2003WR0022700.
- . Patriarche, D., Michelot, J.-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004b. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argilites : 1. Chloride as a natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.* 40, W01516, doi : 10.1029/2003WR002600.
- . Pearson, F. J. (1998). Geochemical and other porosity types in clay-rich rocks. In G. B. Aehart et J. R. Hulston (Eds.), *Proceedings of the 9th international symposium on water-rock interaction*, p. 259-262. Balkema.
- . Pearson, F. J., Arcos, D., Boisson, J.-Y., Fernández, A. M., Gäbler, H. E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P., Waber, N., 2003. Mont Terri Project-Geochemistry of water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the FOWG, Geology Series, n°5 : 319 p.

- . Ramambasoa, N., 2001. Etude du comportement hydromécanique des argilites: Application au site de Tournemire. Thèse de l'Ecole Polytechnique.
- . Rejeb, A. 2005. Perturbations induites par le creusement en 2003 d'une galerie dans le site de Tournemire. Rapport scientifique et technique de l'IRSN.
- . Rejeb, A., Tijani, M., 2003. Stress field in the Tournemire argillaceous. In situ measurements and interpretation. *Rev. Fr. Géotech.* 103, 75–84.
- . Rejeb, A., Cabrera, J., 2006. Time-dependent evolution of the excavation damaged zone in the argillaceous Tournemire site. Invited Lecture in the GeoProc International Conference on Coupled T-H-M-C Processes in Geosystems: Fundamentals, Modelings, Experiments and Applications, May 22–25 Nanjing, P.R. China.
- . Ricard, P., 1993. Etude isotopique des fluides interstitiels et des minéraux de fractures dans les argilites Toarciennes de Tournemire (Aveyron). Ph. D. Thesis, Université Paris XI, Orsay.
- . Rübél, A. P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F. J., Gautschi, A., 2002. Solute transport in formations of very low permeability : profiles of stable isotope and dissolved gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1311-1321.
- . Sacchi, E., Michelot, J.-L., Pitsch, H., Lalieux, Ph., Aranyosy, J. F., 2001. Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods, processes and current understanding. *Hydrogeology Journal* 9, 17-33.
- . Sauzeat, E., Villiéras, F., François, M., Pelletier, M., 2000. Distribution et caractérisation de l'eau interstitielle dans les argilites : essais méthodologiques sur l'exemple de Tournemire et Mont Terri. Rapport Final Action FORPRO 99-I.
- . Savoye, S., de Windt, L., Beaucaire, C., Bruno, G., Guitard, N., 2001. Are artificial tracers conservative in argillaceous media ? The Tournemire claystone case. In Cidu (ed.), *Water Rock Interaction* 10, 1383-1386.
- . Savoye, S., Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France). In: Krasny, J., Hrkal, Z., Bruthans J. (Eds.), *Groundwaters in Fractured Rocks, IHP-VI, series on groundwater*, No. 7, 383-384.
- . Savoye, S., Michelot, J.-L., Witterbroodt, C., Altinier, M. V., 2006. Contribution of the exchange diffusive method to the characterization of pore-water in the consolidated argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 86, 87-104.
- . Savoye, S., Michelot, J.L., Wittebroodt, C., 2006b. Evaluation of the reversibility of iodide uptake by argillaceous rocks by the radial diffusion method. *Radiochimica Acta* 94, 699-704.

- . Savoye, S., Michelot, J.-L., Altinier, M.V., Lemius, S, Isotopic anomalies observed at the vicinity of fractures in porewater of Tournemire shales: Experimental artefacts or local palaeo-circulations? Accepted dans (a) *Physics and Chemistry of the Earth*.
- . Savoye, S., Michelot, J.-L., Bensenouci, F., Matray, J.-M., Cabrera, J., Insight given by stable isotope profiles in pore-water for understanding transfers through Toarcian/Domerian argillaceous rocks over large space and time scales. Accepted dans (b) *Physics and Chemistry of the Earth*.
- . Savoye, S., Michelot, J.-L., Mifsud, A., Study of the up-scaling effect by means of the radial diffusion method applied to Opalinus clay samples. En prep. pour *Applied Geochemistry*.
- . Savoye, S., 2006. Diffusion experiments at Mont Terri: Overview and results. Eurosafe Conference, Paris, France. Conference Proceedings, 6 pp.
- . Savoye, S., Michelot, J.-L., Waber, H.N., Matray, J.-M. Bensenouci, F., Wittebroodt, Ch., Cabrera, J., 2007. PH4: a 250m deep borehole in Tournemire for assessing the reliability of chloride-, helium and water stable isotopes profiles in the Toarcian/Domerian shales. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.
- . Tournassat C., Gaucher E.C., Fattahi M., Grambow, B., 2007. On the mobility and potential retention of iodine in the Callovian–Oxfordian formation. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 539-551.
- . Tsang, C.F., Bernier, F., 2004. Definitions of excavation disturbed zone and excavation damaged zone, Luxembourg, 3–5 November 2003, European Commission Report EUR 21028 EN.
- . Valès, F., Nguyen Minh, D., Gharbi, H., Rejeb, A., 2004. Experimental study of the influence of the degree of saturation on physical and mechanical properties in Tournemire shale (France). *Applied Clay Science* 26, 197-207.
- . Van der Kamp, G., van Stempvoort, D. R., Wassenaar, L. I., 1996. Using intact cores to determine isotopic composition, chemistry and effective porosities for groundwater in aquitards. *Water Resour. Res.* 32, 1815-1822.
- . Van Loon, L.R., Soler, J.M., Bradbury, M.H., 2003. Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus Clay samples from Mont Terri Effect of confining pressure. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 73-83.
- . Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004a. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rock: A case study with Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology* 38, 5721-5728.
- . Van Loon L., Wersin P., Soler J.-M., Eikenberg J., Gimmi Th., Hernan P., Dewonck S., Savoye S., 2004b. In situ diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$, Cs^+ , and I^- in Opalinus Clay at the Mont Terri underground rock laboratory. *Radiochimica Acta* 92, 757-764.

. Waber, H. N., Mazurek, M., 1998. Tournemire Shale Pore Water Composition: Derivation from Geochemical Modeling. Rock/Water Interaction Group (GGWW) Institute of Geology and of Mineralogy and Petrology. University of Bern, 29 pp.

. Wersin, P., Soler, P., Van Loon, L., Dewonck, S., Eikenberg, J., Baeyens, B., Grolimund, D., Gimmi, Th., 2007. In-situ diffusion test in Opalinus clay with tritium, anionic and cationic: comparison with laboratory experiments and modelling. Int Meet. "Clays in Natural & Engineered barriers for radioactive Waste confinement" organized by ANDRA at Lille.

. Wittebroodt, C., Savoye, S., Gouze, P. Influence of initial iodide concentration on the iodide uptake by the argillite of Tournemire. Sous presse dans *Physics and Chemistry of the Earth*.

8 ANNEXE 1 : ARTICLES TRAITANT DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE SAINÉ

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

. Patriarche, D., Michelot, J-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites : 2. Fluid flow and mass transport modeling. *Water Resour. Res.* 40, W01517, doi : 10.1029/2003WR0022700.

. Van Loon L., Wersin P., Soler J.-M., Eikenberg J., Gimmi Th., Hernan P., Dewonck S., Savoye S., 2004b. In situ diffusion of HTO, $^{22}\text{Na}^+$, Cs^+ , and I^- in Opalinus Clay at the Mont Terri underground rock laboratory. *Radiochimica Acta* 92, 757-764.

. Savoye, S., Michelot, J-L., Witterbroodt, C., Altinier, M. V., 2006a. Contribution of the exchange diffusive method to the characterization of pore-water in the consolidated argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 86, 87-104.

. Savoye, S., Michelot, J.L., Wittebroodt, C., 2006b. Evaluation of the reversibility of iodide uptake by argillaceous rocks by the radial diffusion method. *Radiochimica Acta* 94, 699-704.

. Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.-L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D., Waber, H.N., 2007. The isotopic composition of pore-water from Tournemire argillite (France): An inter-comparison study. *Journal of Physics and Chemistry of the Earth* 32, 209-218.

9 ANNEXE 2 : ARTICLES TRAITANT DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE LA ROCHE ENDOMMAGÉE

. Matray, J.-M., Savoye, S., Cabrera, J., 2007. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well-compacted Tournemire's argillite (Aveyron, France). *Engineering Geology* 90, 1–16.

. Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France), *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108.

. Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J. Groundwater characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Tournemire argillaceous formations (Aveyron, France). Sous presse dans *Applied Geochemistry*.

. Savoye, S., Michelot, J.-L., Altinier, M.V, Lemius, S, Isotopic anomalies observed at the vicinity of fractures in porewater of Tournemire shales: Experimental artefacts or local palaeo-circulations? Accepté dans *Physics and Chemistry of the Earth*.



Collection HDR

Apport des traceurs à la compréhension des processus de transport au sein de formations argileuses indurées

Mémoire d'habilitation à diriger des recherches
Spécialité Sciences de la Terre

HDR soutenue à l' Université Paris-Sud – Orsay
le 24 janvier 2008

Par Sébastien SAVOYE

Laboratoire d'études des transferts dans le sol et
les sous-sols (IRSN/DEI/SARG/LETS)

L'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire (IRSN) est un organisme public d'expertise et de recherche pour la sûreté nucléaire et la radioprotection. Il intervient comme expert en appui aux autorités publiques. Il exerce également des missions de service public qui lui sont confiées par la réglementation. Il contribue notamment à la surveillance radiologique du territoire national et des travailleurs, à la gestion des situations d'urgence et à l'information du public. Il met son expertise à la disposition de partenaires et de clients français ou étrangers.

IRSN
INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Adresse postale
BP 17
92226 Fontenay-aux-Roses Cedex
Siège social
31, avenue de la Division Leclerc
92260 Fontenay-aux-Roses

IRSN
INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE