



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnements)

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, NANCY I
en **Géosciences**

par **Olivier BELCOURT**

La perturbation chimico-minéralogique (Hydratation,
état d'oxydation et eau interstitielle) de la zone
perturbée excavée et ses relations avec la perturbation
texturale et mécanique ; application aux argilites des
galeries de Bure

Soutenance publique le 16 novembre 2009

Membres du Jury :

Rapporteurs :	Bertrand FRITZ Jean-Luc BOUCHEZ	Directeur de recherches, CNRS, Strasbourg Professeur, Université Paul Sabatier / OMP, Toulouse
Directeur de thèse :	Michel CATHELIN	Directeur de Recherche CNRS, Nancy
Examineurs :	Stéphane BUSCHAERT Jean DUBESSY Nicolas MICHAU	Ingénieur, Andra, Châtenay-Malabry Directeur de Recherche, CNRS, Nancy Ingénieur, Andra, Châtenay-Malabry
Invité (Co-directeur de thèse) :	Frédéric VILLIERAS	Directeur de Recherche, CNRS, Nancy

Résumé

Les argilites subissent au cours de l'excavation des galeries des modifications de leur environnement. L'ouverture de galeries ou alvéoles provoque en effet la pénétration de l'air dans le système naturel eau-argilite, et l'évaporation du fluide interstitiel (phase d'oxydation - déshydratation), en relation avec la perturbation mécanique liée à l'excavation (gradient de contraintes lié à "l'appel au vide" induit par le creusement de la barrière géologique (BG)). La déshydratation, l'oxydation et la fracturation sont les trois principaux processus couplés subis par l'argilite.

Afin d'observer ces phénomènes, une portion d'une galerie du Laboratoire Souterrain de Meuse/Haute-Marne de l'Andra n'a pas été recouverte par du béton projeté et permet des observations et des prélèvements directs des parois au cours du temps. Six forages horizontaux de 3 à 7 m de long ont été réalisés à des temps allant de 1 mois à 18 mois à partir de l'ouverture de la galerie et ont permis également de rendre compte de l'évolution des perturbations spatialement et temporellement.

Les 6 premiers forages ont permis un relevé structural de la fracturation et de son développement au cours du temps. Les fractures en chevrons, associées à l'excavation ainsi que les fractures sub-verticales et obliques parallèles aux parois et associées au développement de l'EDZ ont été observées jusqu'à un mètre de profondeur dans la massif.

Les 4 forages effectués en collaboration avec l'Institut Géotechnique et imprégnés de résine fluorescente ont montré un développement plus important de la fracturation sous le radier (jusqu'à trois mètres de profondeur, relié à la décompression. Les fractures parallèles aux parois sont situées dans des bandes de déformation.

Le premier travail de cette étude a consisté à décrire le matériel dans son état "sain", c'est-à-dire l'argilite entre -490 et -488 m de profondeur juste après le creusement pour vérifier son homogénéité horizontale et verticale à l'aide de prélèvements en galerie et sur sondage (sondage FOR1100 de 7 m effectué le lendemain de l'ouverture de la galerie). Les échantillons ont été étudiés minéralogiquement et géochimiquement par analyse roche totale, calcimétrie, diffraction des Rayons X, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, analyse texturale (surface spécifique et porosité). Les données obtenues montrent une homogénéité du secteur d'étude ce qui permet de s'affranchir de possibles biais d'échantillonnage. Les argiles sont dominées par des I/S de caractéristiques intermédiaires entre celle de la zone à R1 et de la zone à R0 et possédant donc des caractéristiques encore peu décrites dans la littérature pour le site de Bure (interstratifiés illite/smectite gonflants contenant entre 40 et 50% d'illite. Soufre et fer sont portés à plus de 95 % par de la pyrite sous différents habitus et liés soit à la bioréduction des sulfates en condition de diagenèse précoce, soit à la diagenèse de la série (pyrites cubiques), et en particulier en remplissage de terriers fossiles.

L'effet de l'oxydation se traduit par l'évolution significative du principal marqueur : la pyrite. La matière organique, deuxième marqueur, évolue de manière moins remarquable.

L'altération des pyrites met en jeu plusieurs processus d'oxydation (biotique et abiotique). La présence de *Thiobacillus* est difficile à prouver. Cependant, la mise en évidence d'activité bactérienne a été possible grâce à l'utilisation de la microscopie confocale. L'oxydation des pyrites provoque la formation de fluides sulfatés acides qui dissolvent les minéraux environnants, calcite et argiles principalement. Les calcites, illites et smectites vont

respectivement libérer dans la solution des ions Ca^{2+} , K^+ et Na^+ . Lors d'une phase ultérieure de déshydratation de l'argilite, l'évaporation de l'eau porale conduit à la précipitation de nouveaux minéraux qui sont : le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) (et la bassanite, $2\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$), la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), la natrojarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), la celestite (SrSO_4), des oxyhydroxyde de fer (goethite) et du soufre élémentaire (S_0) comme le montrent les observations MEB et les analyses Raman. L'observation microscopique de la propagation des phases d'altération sur les échantillons renseigne sur l'évolution de la perturbation oxydante et donc sur la pénétration de l'air.

Des expériences de réaction entre eau et roche à rapport liquide/roche croissant (L/R variant de 1 à 50) et à temps de contact différents (de 1 heure à 1 jour) sur des échantillons plus ou moins oxydés donnent des informations sur la modification de la chimie de l'eau interstitielle au contact des paragenèses d'oxydation. Les ions sulfates et sodium sont les deux principaux ions qui montrent de larges variations pour les rapports L/R faibles (de 2 à 12 mmol/l SO_4 et de 8 à 21 mmol/l Na respectivement) pour des durées d'oxydation de 18 mois. Cela confirme que le fluide interstitiel prend au cours du temps un caractère sulfaté sodique qui est responsable de la formation, lors de phases d'évaporation des phases minérales précédemment citées. La concentration en calcium est contrôlée par l'équilibre avec le gypse. La simulation thermodynamique utilisant à la fois les données minéralogiques et les données géochimiques permet de modéliser la composition du fluide interstitiel au contact d'une argilite oxydée.

La dégradation de la matière organique a été étudiée au point de vue moléculaire à partir de l'analyse de l'abondance de certains marqueurs dans la fraction extractible aux solvants organiques. Ces marqueurs sont essentiellement les n-alcanes et les hopanes (triterpanes pentacycliques). Dans le cas de prélèvements en parois de galeries, le signal moléculaire a été cependant perturbé par des pollutions provenant de la matière organique présente dans le béton (0,4% pds), béton présent sous forme de poussière et imprégnant l'ensemble du site malgré des protections sur les zones d'échantillonnage. Les analyses sur d'autres échantillons moins exposés à des phénomènes d'oxydation montrent une dégradation limitée de la matière organique. Ce résultat peut avoir deux causes: une oxydation très discrète du point de vue global des matières organiques (altération de surface) ou une dégradation très lente non détectable aux temps courts.

Les cycles de déshydratation-réhydratation subis par l'argilite sont contrôlés par la variation de la pression partielle d'eau dans la galerie ce qui est directement mis en relation avec les conditions météorologiques extérieures à travers le système de ventilation des galeries. Sur les forages les plus récents (9, 12 et 18 mois), des analyses de teneur en eau montrent une déshydratation de la roche d'environ 50% (de 8 à 4% pds) sur les trente premiers centimètres de roche. La teneur en eau augmente ensuite avec la profondeur pour atteindre environ 8% pds d'eau à environ un mètre des parois de la galerie. Au cours du temps la profondeur à laquelle se situe la zone saturée (8 %) diminue. Cette diminution est due soit à la recharge en eau d'une zone en cours de déshydratation par l'eau de l'ensemble du massif argileux, soit à un effet dû à la couverture en béton qui empêche ou diminue les phénomènes d'évaporation au niveau des parois. Les échantillons des parois ont une teneur en eau identique sur les trois prélèvements, voisine de 4 % pds ce qui indiquerait soit un apport en eau pouvant avoir deux origines : i) la sorption de l'eau à l'état vapeur de la galerie et/ou ii) l'eau résiduelle de la formation callovo-oxfordienne malgré la fracturation et l'évaporation, soit qu'il y a 4 % d'eau piégée dans la roche et non accessible.

L'ensemble des données obtenues permet d'évaluer l'impact de l'EDZ (Excavated Damaged Zone) et le comportement des différents marqueurs. La zone perturbée, aux temps d'observation affecte principalement les premiers 70 cm, et ne se fait plus sentir à partir de 1 m 50. Les résultats permettent enfin de mieux préciser les caractéristiques de la zone susceptible d'évoluer par la suite en condition de réhydratation et d'élévation de température lors du stockage.

Table des Matières

RESUME	3
TABLE DES MATIERES	7
CHAPITRE 1 : OBJECTIFS SCIENTIFIQUES ET ETAT DE L'ART	11
Introduction	13
Partie I. Etat de l'Art	14
I-A. Fracturation	14
I-B. Déshydratation	17
I-C. Oxydation.....	19
Partie II. Objectifs scientifiques généraux de la thèse	21
Partie III. Contexte de l'étude et collaboration	23
III-A. Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne	23
III-B. L'Observatoire interdisciplinaire de l'EDZ (OIEDZ)	25
III-B.1. Le GdR FORPRO	25
III-B.2. Les différentes équipes et les travaux menés	27
CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENT DE L'EDZ : FRACTURATION ET DESHYDRATATION	31
Partie I. Plan d'échantillonnage et de travaux.....	33
Partie II. Disponibilité des échantillons (sondages)	36
Partie III. Développement de la fracturation.....	39
III-A. Impact du creusement des galeries.....	39
III-B. Macrostructures dans la zone étudiée	41
III-B.1. Introduction.....	53
III-B.2. Préparation des lames minces et travaux effectués	53
III-B.3. Analyse microstructurale	54
III-B.4. Discussions et conclusions	59
Partie IV. Evolution des teneurs en eau dans le massif en fonction du temps et des conditions d'hygrométrie	61
IV-A. Hygrométrie et température dans la galerie	61
IV-B. Evolution de la teneur en eau dans l'EDZ.....	65
CHAPITRE 3 : EVOLUTION MINERALOGIQUE ET TEXTURALE DE L'ARGILITE.....	79
Partie I. Lithologie, pétrographie et minéralogie de l'état "Zéro" (échantillon de référence).....	80
I-A. Place dans la séquence lithologique.....	80
I-B. Homogénéité de la zone d'échantillonnage	83
I-C. Description pétrographique	86
I-C.1. Description macroscopique	86
I-C.2. Distribution granulométrique.....	89
Partie II. Minéralogie de l'argilite saine	94
II-A. Les carbonates	94
II-B. Les pyrites et les terriers fossiles.....	96
II-C. La fraction détritique grossière	102
II-D. Les phyllosilicates	102
II-D.1. DRX	102
II-D.2. Cristallographie par MET-EDS.....	104
II-E. Propriétés texturales	111
II-E.1. Protocole	111
II-E.2. Résultat	111

Partie III. MINÉRALOGIE SECONDAIRE	115
III-A. Rappel sur l'oxydation des pyrites.....	115
III-B. Néoformations en surface des blocs	118
III-B.1. Etude pétrographique et spectroscopie Raman	118
III-B.2. Etude du microsite pyrite.....	137
Observation et analyse microscopique (MEB, MET).....	137
III-C. L'oxydation des pyrites par voie biologique (microscopie confocale)	145
III-C.1. Recherche d'Acidithiobacillus ferrooxidans par mise en culture sur boîte de Pétri .	146
a) Echantillons et protocole.....	146
b) Résultats et interprétation	147
III-C.2. Observation par microscopie confocale à balayage laser (MCBL)	149
a) Echantillons et protocole.....	149
b) Résultats	155
III-D. Modification des phyllosilicates	162
III-D.1. Prélèvements de paroi	163
III-D.2. Expérience en condition de galerie.....	168
III-D.3. Diffraction des Rayons X	171
III-E. Modifications sur les propriétés texturales	174
III-F. Synthèse sur la paragenèse d'oxydation	175
III-F.1. Rôle de l'évaporation	175
III-F.2. Le Gypse, un marqueur de l'évolution de l'oxydation	176
CHAPITRE 4 : ALTERATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE DANS LES GALERIES.....	183
Partie I. ETAT DES CONNAISSANCES	184
I-A. La matière organique de l'argilite.....	184
I-B. L'oxydation artificielle (Faure, 1999).....	187
I-C. Les biomarqueurs moléculaires de l'oxydation	191
Partie II. PROTOCOLE.....	192
Partie III. CAMPAGNE DE GRATTEGE DES PAROIS	192
III-A. Résultats sur les grattages.....	196
III-A.1. Proportions relatives aliphatiques/aromatiques/polaires.....	196
III-A.2. Etude moléculaire par GC-MS	200
III-B. Le béton et son impact sur la matière organique	202
Partie IV. ECHANTILLONNAGE SUR LES SONDAGES	206
IV-A. Résultats.....	207
IV-A.1. Proportions relatives aliphatiques/aromatiques/polaires.....	207
IV-A.2. Etude moléculaire par GC-MS	209
Partie V. DISCUSSION	218
CHAPITRE 5 : IMPACT DE LA DESHYDRATATION ET DE LA RESATURATION SUR LA CHIMIE DE L'EAU EN EQUILIBRE AVEC LA ROCHE	219
Partie I. Protocole	220
Partie II. METHODOLOGIE	222
II-A. Influence du Rapport L/R.....	222
II-B. Le temps d'expérience.....	225
II-C. L'oxydation et la déshydratation	226
Partie III. Résultats expérimentaux.....	227
III-A. Le rapport L/R.....	227
III-A.1. Concentration en éléments.....	227
III-A.2. Le pH.....	236
III-B. Diagrammes binaires	240

III-B.1. Na vs Cl	240
III-B.2. Ca vs SO ₄	243
III-C. Les rapports molaires ioniques	249
III-C.1. Principe	249
III-C.2. Résultats	250
Partie IV. Extrapolation à L/R faible	256
IV-A. La problématique : principe du balayage en L/R et précautions	256
IV-B. Résultats des extrapolations	259
Partie V. La modélisation numérique géochimique	263
V-A. Le code EQ3/6 (Wolery & Daveler 1992)	263
V-A.1. EQ3NR	263
V-A.2. EQ6	264
V-B. Les simulations	266
V-B.1. Les paramètres initiaux de la simulation	267
a) Solution initiale	267
b) Composition minéralogique – Paragenèse initiale	268
V-B.2. Simulation de l'interaction entre la solution et la roche oxydée	269
SYNTHESE ET PERSPECTIVES	277
Synthèse	278
Caractérisation spatiale de l'EDZ	278
Modifications minéralogiques:	285
Modifications de la chimie des eaux interstitielles	287
Perspectives	289
BIBLIOGRAPHIE	290
TABLE DES ILLUSTRATIONS	299
Liste des figures	299
Liste des tableaux	307
ANNEXE 1 REPARTITION DES FORAGES	309
ANNEXE 2 : PROTOCOLE ET METHODES ANALYTIQUES D'ANALYSE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE SOLUBLE(D'APRES HAUTEVELLE, 2005)	317
ANNEXE 3 : LA SPECTROSCOPIE RAMAN	333

Chapitre 1 : Objectifs scientifiques et Etat de l'Art

Introduction

L'ouverture de galeries ou alvéoles (dans le contexte d'un stockage de "colis") provoque la pénétration de l'air dans le système naturel eau-roche, et l'évaporation du fluide interstitiel. C'est une phase d'oxydation couplée à une déshydratation qui est également couplée avec la perturbation mécanique liée à l'ouverture. L'excavation entraîne un gradient de contraintes entre les pressions latérales et verticales (tenseur de contraintes avec contraintes horizontales et verticales avant ouverture liées aux poids des terrains) et l'absence de pression dans la galerie.

La réalisation d'un ouvrage, quelque soit sa nature, conduit à mettre les argiles dans des conditions différentes de celles de leur gisement. Il se produit en particulier plusieurs changements importants dans les conditions physico-chimiques auxquelles les argilites sont exposées. L'endommagement de la Barrière Géologique (BG) est multiple, et la plupart des processus sont couplés, ce sont :

- a) la fracturation du matériau liée au gradient de pression latéral dû à l'excavation, qui est favorisée par la fragilisation du matériau liée à sa déshydratation (dessiccation avec perte de gonflement macroscopique entraînant l'ouverture des plans de stratification de l'argilite) ;
- b) la déshydratation, ayant une influence sur la porosité et la perméabilité : les variations de la pression partielle d'eau dans la galerie en fonction de l'hygrométrie de l'air arrivant dans les galeries, conjointement aux variations de la température, conditionnent la disponibilité de l'eau sur les microsites d'altération potentiels ;
- c) l'augmentation de la perméabilité et la pénétration de l'air qui favorisent des processus géochimiques (oxydation), la plupart des variables externes au système eau-roche initial étant perturbée: fO_2 , fS_2 , température, pression, état des fluides (passage à deux phases, voire à la pression de type vapeur statique).

Ces processus sont décrits en tenant compte de l'état de l'Art dans les paragraphes suivants.

Partie I. Etat de l'Art

I-A. Fracturation

Lors de l'excavation de galeries souterraines, il va se créer autour de ces galeries une zone endommagée appelée EDZ (Excavation Disturbed Zone ou Excavated Damaged Zone). Cette zone a une morphologie particulière qui dépend du champ de contrainte initial (avant creusement), des propriétés mécaniques de la roche, du mode d'excavation et de la forme de la galerie. A cause de la relaxation des contraintes durant l'excavation et la convergence de la roche autour du "vide", un réseau de fractures se forme dans les parois de la galerie sur une épaisseur variable. Les zones endommagées se caractérisent en général par une fracturation (écaillage dans les argilites) sous l'effet couplé des efforts mécaniques liés à la partie excavée, et aux phénomènes de déshydratation. La désaturation provoque la déshydratation du matériel gonflant, mais aussi une réduction du volume occupé par la roche (écrasement de la porosité due à la désaturation des capillaires) et l'ouverture des discontinuités existantes comme les plans de stratification ou certains éléments constitutifs de la roche (terriers fossiles par exemple) (Giraud et al., 1999).

Les premiers travaux concernant la géométrie d'un EDZ dans une roche argileuse sont à mettre au crédit de Bossart et al. (2002) avec leur étude de la fracturation du Laboratoire souterrain du Mont-Terri (Suisse). Ce laboratoire est une annexe d'un tunnel routier creusé dans les Argiles à Opalinus. Leur modèle conceptuel découpe l'EDZ en deux zones (Figures 1 et 2) :

- une zone interne dont l'extension latérale est de un mètre et qui est constituée d'un réseau de fractures interconnectées.
- une zone externe d'extension métrique (jusqu'à deux mètres des parois) dont les fractures sont isolées et remplies par l'eau interstitielle.

Dans le cas du Mont-Terri, les directions préférentielles de fracturation dans les deux zones sont reliées à la forte anisotropie du plan de stratification. Les fractures sur les parois verticales du tunnel sont parallèles aux parois (verticales) et sécantes vis-à-vis de la stratification alors que les fractures au radier et au toit du tunnel sont parallèles à la stratification et obliques vis-à-vis des parois du tunnel (horizontales).

Les différentes étapes de la formation d'un EDZ (Figure 2) dépassent le cadre de l'excavation proprement dite. Cette zone perturbée continue d'évoluer après la fin du creusement avec la modification minéralogique due à l'entrée de l'air mais aussi avec la modification du comportement mécanique de la roche en fonction de son degré de saturation (Bemer et al., 2004).

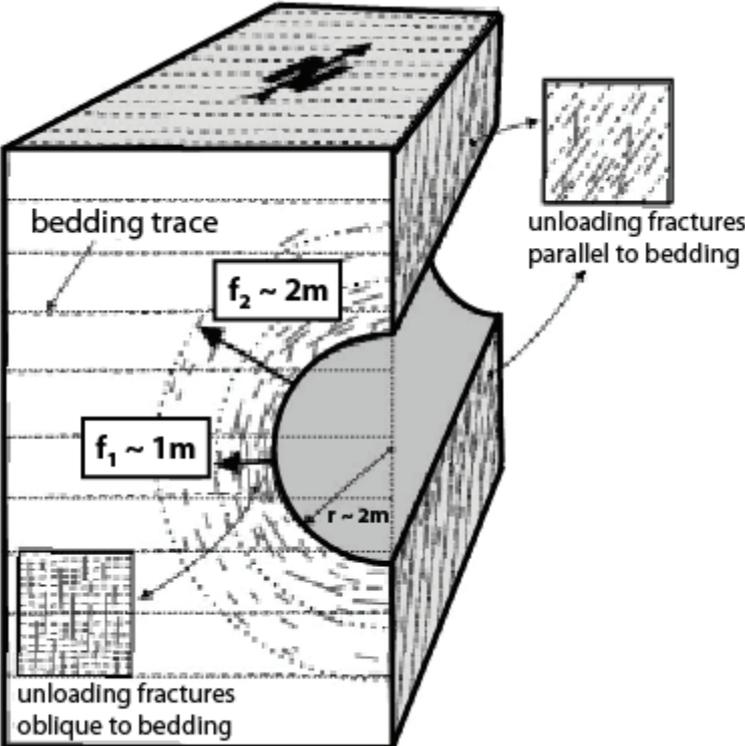


Figure 1. Modèle conceptuel de l'EDZ d'une galerie du Laboratoire du Mont-Terri (Suisse) (Bossart et al., 2002)

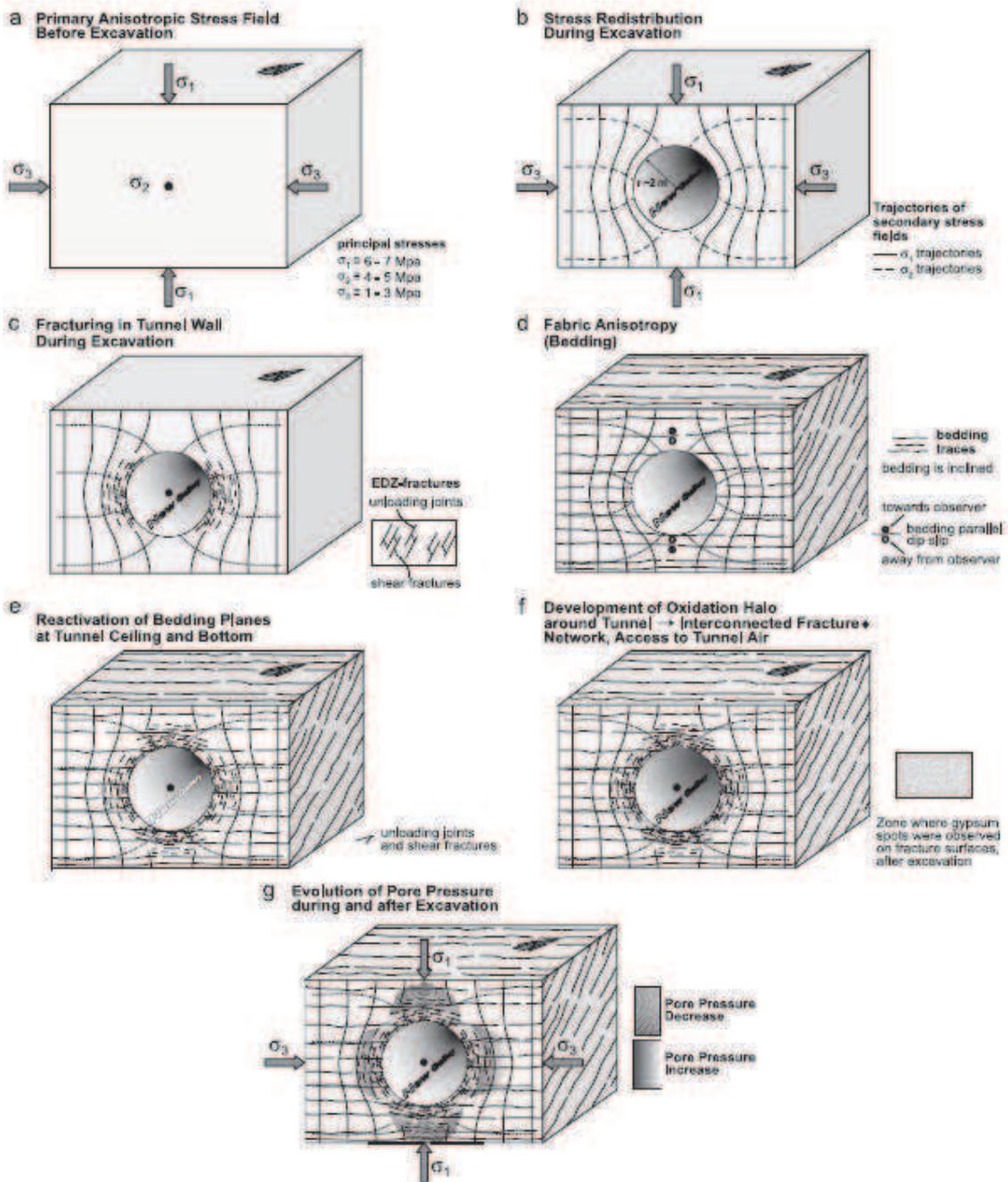


Figure 2. Modèle conceptuel sur la formation de l'EDZ des galeries du Mont-Terri (Bossart et al., 2004)

I-B. Déshydratation

Au sein des galeries du laboratoire souterrain, l'eau est présente sous plusieurs formes :

- La vapeur d'eau dans l'atmosphère. La vapeur d'eau peut se condenser durant certaines périodes et dans des endroits bien précis, notamment à la surface de certains minéraux
- L'eau libre dans les pores de la roche.
- L'eau de constitution qui rentre dans la structure cristalline des minéraux,
- L'eau fortement liée à la surface des minéraux notamment dans les pores de petites tailles (eau "liée"). Dans les argiles, il s'agit également de l'eau d'hydratation présente dans la roche au niveau des cations interfoliaires, ou physisorbée en surface.

Dans des galeries souterraines, la déshydratation est principalement liée à l'évaporation mais chacune des eaux précitées a un comportement différent vis-à-vis de l'évaporation et surtout du degré de celle-ci. Le principal paramètre contrôlant l'évaporation est la température (séchage). Ce facteur va contrôler l'état de l'eau, sa teneur et sa distribution. La température dans la galerie ne devrait pas excéder 30°C donc ce facteur ne modifie que l'eau facilement accessible c'est à dire l'eau libre.

La déshydratation de la roche résultant de l'évaporation de l'eau a pour conséquence l'augmentation des concentrations ioniques dans l'eau interstitielle (évaporation). Si la solution atteint la saturation vis-à-vis de certains minéraux, alors il y a précipitation. Cette précipitation modifie le système eau-minéral et les concentrations des ions en solution.

La quantité d'eau disponible (fonction du degré de déshydratation) a alors également un rôle dans la paragenèse minérale néoformée. Par exemple, le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), minéral issu de l'oxydation des pyrites nécessite une disponibilité en eau importante. Dans le cas contraire, il ne se forme pas de gypse mais un autre minéral sulfaté moins hydraté, la bassanite ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La solubilité et les grandeurs thermodynamiques de ces deux minéraux sont différents ce qui influence

leur comportement vis-à-vis des perturbations du milieu géologique. De la même façon, ces deux minéraux ont des volumes molaires supérieurs à celui de la pyrite. Par conséquent leur croissance ou le passage de l'un à l'autre lors d'une déshydratation ultérieure peut entraîner une fissuration et un éclatement de la roche (Figure 3. et Sipple et al., 2001).

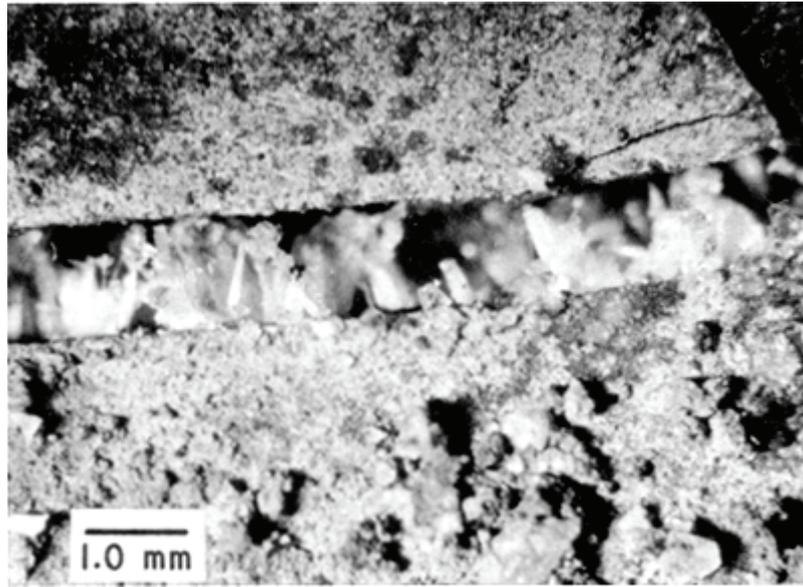


Figure 3. Photographie de la croissance de minéraux de gypse forçant la séparation de couches d'argiles (Penner et al., 1972)

Au niveau des argiles et principalement des argiles dites gonflantes, la déshydratation entraîne une perte des molécules d'eau présentes à l'interface entre ces minéraux et le milieu extérieur. Cette perte d'eau correspond à une perte de volume (volume de gonflement) qui atteint 20% pour la bentonite dans une atmosphère très humide (Humidité relative (H.R.) = 90%) et 5% pour une atmosphère peu humide (HR = 55%) (Montes et al., 2003a). Ce phénomène de contraction ou de gonflement des argilites est lié principalement au gonflement macroscopique et à la pénétration d'eau libre dans la porosité, ou inversement à la déshydratation. Cela modifie l'ensemble du volume de la roche en créant des espaces, des discontinuités favorisant la micro-fracturation. Cette micro-fracturation augmente l'accès de l'air donc augmente les phénomènes d'oxydation et de déshydratation.

I-C. Oxydation

Peu de travaux décrivent les lois régissant les taux d'oxydation des roches en fonction du temps et de l'espace. Des données indirectes sont fournies par l'observation des zones endommagées dans les tunnels et les galeries. Le choix des marqueurs est cependant délicat : quantité de sulfate formée, taux d'évolution de la composition de l'eau interstitielle, etc. Le front net de transition entre les zones déshydratées et intermédiaires est environ à 1 / 2m des parois, avec une zone très perturbée allant de 0 à 0.5m, (1m dans certains cas). Quelques travaux ont cherché à établir des lois reliant la longueur du front d'oxydation, et le temps (Oyama et Chigira, 2000) mais cela reste applicable à des cas bien spécifiques.

Les fluides générés sur les microsites d'altération des pyrites diffusent et interagissent avec les minéraux de la roche (Mustin, 1992, Charpentier, 2001, Charpentier et al., 2001). Dans le cas de roches essentiellement silicatées, le fluide peut rester sulfaté acide (acidification des eaux de mine par exemple) et l'altération se propage à toute la roche. Dans le cas d'argilites, le contact immédiat du fluide avec les carbonates (calcite, dolomite et ankérite) provoque la dissolution partielle des carbonates et la neutralisation du fluide. Les cycles d'humectation-dessiccation liée à l'évolution de l'hygrométrie favorisent la diffusion du fluide interstitiel dans la formation puis son évaporation. L'évaporation est en général la principale cause de saturation du fluide modifié vis-à-vis des espèces minérales (sulfates en particulier). Ces espèces minérales sont multiples et sont identifiées comme étant du gypse, de la jarosite potassique, des oxydes-hydroxydes de fer (Charpentier et al., 2001).

L'oxydation des argilites de l'Est est identifiable sur des échantillons stockés en carothèque qui ont donc été soumis à une exposition à l'air et à une déshydratation relativement similaire à celle imaginée sur la paroi des galeries ou des alvéoles (Roubeuf, 2000 et rapport DRP0CRE99-008). L'oxydation des porteurs du fer, du soufre et de la matière organique dépend donc alors, dans un modèle conceptuel de l'oxydation en galerie, des caractéristiques des pyrites (surface spécifique, présence d'impuretés) et de la matière organique dans la zone excavée :

abondance, taille, dispersion, répartition à l'échelle des strates, blindage éventuel par d'autres phases minérales.

La pénétration de l'air, donc de l'oxygène entraîne le changement des conditions d'oxydo-réduction lié à l'accès de l'oxygène de l'air et provoque une perturbation dans les caractéristiques Eh-pH du fluide interstitiel (diffusion de l'oxygène), ou de l'eau présente en surface des minéraux (système eau-air-minéral). La diffusion de l'oxygène est immédiate dans les zones en cours de déshydratation. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans des argilites a été estimé sur des cas naturels à environ 10^{-5} à 10^{-7} cm²/s suivant la nature des argilites étudiées (Oyama, et Chigira, 1999).

La diffusion de l'oxygène est par la suite favorisée si la rupture d'un ensemble connecté de microfissures se développe dans la zone endommagée. Enfin, la pénétration de l'air de la surface pour des raisons d'aération provoque inéluctablement l'envahissement des travaux ou des matériaux stockés par des bactéries, en un temps relativement court (quelques jours).

Ce sont dans ces zones que l'air et l'oxygène sont introduits dans le système puis diffusent dans la matrice argileuse. Les conséquences en sont l'oxydation des porteurs du soufre et du fer, et des matières organiques. L'épaisseur, variable de la zone endommagée, est difficile à prévoir précisément, mais est en général pour les ouvrages déjà expérimentés de l'ordre du mètre à quelques mètres même pour des ouvrages anciens (Tournemire : plusieurs dizaines d'années).

La progression du front d'endommagement est donc d'origine mécanique, physique et chimique, ces trois phénomènes étant très fortement couplés.

Partie II. Objectifs scientifiques généraux de la thèse

Les objectifs scientifiques poursuivis dans ce travail de thèse sur une zone “ EDZ” à environ 500 mètres de profondeur sont multiples :

- décrire la minéralogie de la roche saine et de la roche altérée ; l'échantillonnage a commencé dès l'ouverture de la galerie (roche saine) et a été poursuivi tout au long de la thèse grâce à des forages horizontaux sur lesquels des prélèvements répartis tout du long ont été effectués. Les échantillons de tête sont perturbés et les échantillons de fin de carotte (situé à plus de trois mètres des parois des galeries) sont considérés comme sains jusqu'à preuve du contraire.

Au travers d'une étude pétrographique et spectroscopique (Raman), la marne argileuse du Callovo-oxfordien a été caractérisée dans son état sain et après avoir subi une oxydation plus ou moins prolongée. La microscopie optique et la microscopie électronique sont deux outils conventionnels pour ce type d'étude. L'altération de la marne argileuse produit des minéraux sulfatés qu'il est difficile de déterminer précisément grâce aux outils conventionnels.

- décrire l'effet de la déshydratation sur les teneurs en eau (quantité, chimie de l'eau interstitielle, isotopie), par des expériences de chauffage à 150°C, une analyse chimique (ICP-OIS) d'eaux obtenues après une mise à l'équilibre avec la roche plus ou moins oxydées et une analyse des isotopes stables ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) ce qui revient à déterminer la perturbation du système chimico-minéralogique dans l'EDZ.

- définir une méthodologie permettant de suivre dans l'espace et dans le temps la perturbation (progression du front de désaturation, de la microfissuration, de la pénétration de l'air (et donc de l'oxygène) à partir de traceurs de l'oxydation (minéraux, matières organiques, bactéries).

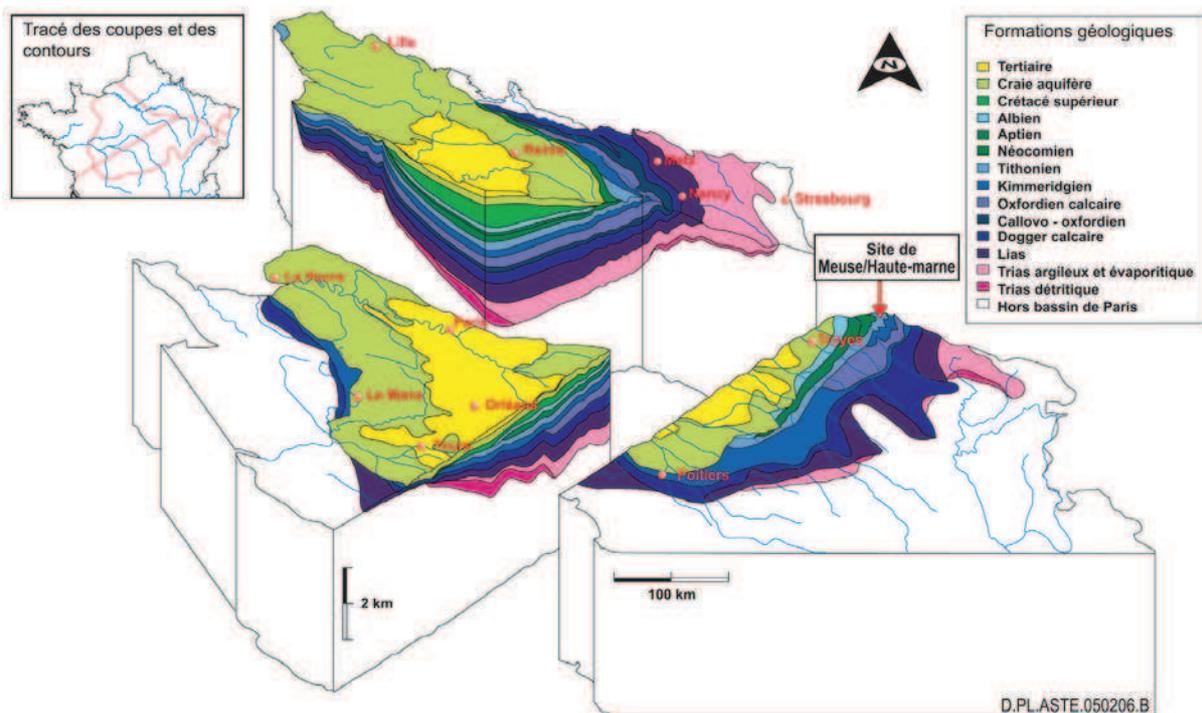
Les analyses porteront sur des échantillons prélevés sur les forages horizontaux de la galerie GMR à différentes profondeurs et différents temps d'oxydation. Cela permet d'obtenir un maillage spatio-temporel.

Le principal traceur minéralogique est la pyrite. Son oxydation et sa dissolution et leurs conséquences seront au cœur des phénomènes d'altération de la roche autour des zones où sont localisées les pyrites. Une attention particulière sera portée à la modification des argiles. La matière organique présente dans la roche (0,7%) sera analysée par chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie infra-rouge pour détecter sa modification au cours du temps. En collaboration avec une autre équipe du GdR Forpro et le laboratoire du LIMOS, les bactéries seront étudiées pour déterminer leur type et leur possible activité pouvant entraîner des modifications de la roche.

Partie III. Contexte de l'étude et collaboration

III-A. Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne

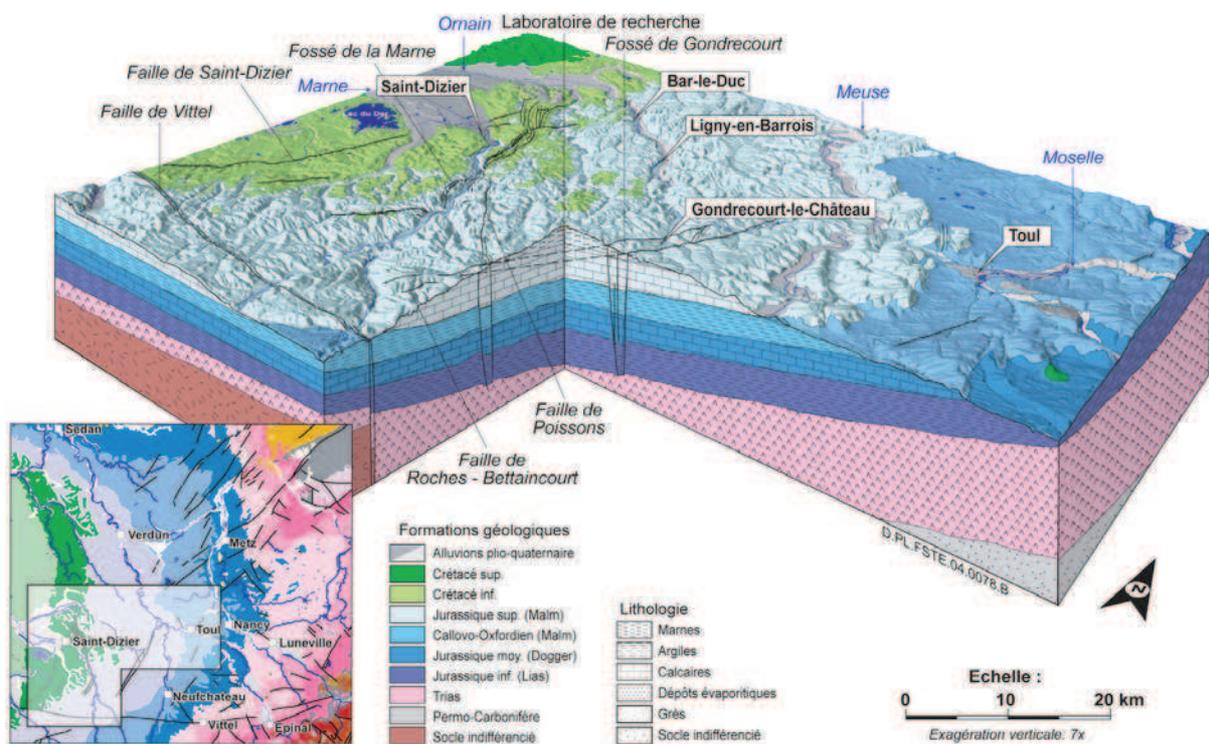
Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne de l'Andra est localisé près de la commune de Bure dans le département de la Meuse (55). Cette région appartient à la bordure orientale du bassin parisien. Ce bassin a une structure en "piles d'assiette", c'est-à-dire une succession de couches sédimentaires dont les bords sont relevés par rapport au centre. Ainsi les couches les plus anciennes (Trias inférieur) affleurent en bordure du bassin et les plus récentes (Néogène) au centre du bassin (Figure 4).



La zone du laboratoire repose sur une alternance de formations sédimentaires argileuses et/ou calcaires (Figure 5). La base des calcaires du Tithonien (formation des Calcaires du Barrois) est à l'affleurement sur le site du laboratoire. La succession

du plus récent au plus ancien est ensuite la suivante : le Kimméridgien marneux (175 m de puissance), l'Oxfordien moyen – supérieur calcaire (243 m de puissance) et le Callovo-Oxfordien argileux (132 m de puissance). C'est cette dernière formation qui est l'objet de cette étude.

Ces formations sédimentaires présentent une structure simple, monoclinale, avec un faible pendage régulier de 1 à 1,5° vers le Nord-Ouest. L'alternance de formations argileuses tendres et de formations calcaires résistantes ainsi que le pendage général des couches vers l'Ouest et le Nord-Ouest créent, à l'affleurement, un relief de côtes ou cuesta (Côtes de Meuse, Côtes de Moselle).



Le Callovo-Oxfordien est une formation sédimentaire à dominante argileuse (ou marneuse), appelée C2, d'une puissance de 132 mètres (-554 à -422 m de profondeur) à l'aplomb du site (Dossier 2005 C.RP.ADS.04.0022.B) et découpée en 4 unités lithostratigraphiques (C2a à C2d). La série sédimentaire est argileuse dans les deux premiers tiers puis devient silteuse avec une augmentation de la quantité de calcaire vers le toit de la série. Une surface d'inondation maximum (MFS : Maximum

Flooding Surface), correspondant au à la teneur maximum en argile (MCZ: Maximum Clay Zone) est située à environ 489 m de profondeur. Cette surface sédimentologique du cycle Callovo-Oxfordien marque la transition entre la transgression à la base de la couche et la régression menant à l'installation des plates-formes carbonatées de l'Oxfordien.

III-B. L'Observatoire interdisciplinaire de l'EDZ (OIEDZ)

III-B.1. Le GdR FORPRO

Cette étude est labélisée par le GdR FORPRO, un groupement de 27 équipes du CNRS créé en 1998 et financé par l'Andra. Sa mission est d'organiser une réponse de la communauté scientifique (CNRS et Université) sur la thématique de l'enfouissement des déchets radioactifs en couche géologique profonde. Les thématiques, fondatrices du GdR sont les suivantes :

- étudier les conditions de formation et d'évolution des couches géologiques sédimentaires de l'Est du Bassin de Paris,
- étudier les relations entre la structure microscopique des argilites et leurs propriétés,
- étudier l'hydrogéologie, passée et présente, du secteur de l'est du Bassin de Paris,
- définir et valider des techniques d'études nouvelles, entre autres de géophysique.

La mise en place d'une zone dédiée (galerie GMR) aux expérimentations du GdR Forpro au sein du laboratoire souterrain a permis la réalisation de plusieurs expérimentations dans cet environnement unique. Les équipes scientifiques du GdR ont mené des expériences dans la galerie 4d dont le but est la caractérisation de la zone EDZ (Figure 6).

Une deuxième zone d'expérimentation se situe dans une galerie parallèle et a pour rôle l'étude de l'endommagement de la barrière géologique au niveau hydrique et mécanique (expérience Géomécafor).



Figure 6. Plan des galeries du laboratoire souterrain (-490 m) avec les zones d'expérimentation en mauve (OIEDZ, Géomécafor)

De nombreux travaux sont déjà engagés sur des aspects particuliers du système :

- La thèse de C. Cailteau (2008) nous renseigne sur la diffusion et l'expulsion de gaz comme le CO_2 , et le CH_4 (axe 4 de l'étude du GdR FORPRO),
- les travaux de J.P. Pozzi et Ch. Aubourg sur la perturbation du magnétisme nous donne des informations indirectes sur l'oxydation,
- l'étude de l'effet de la désaturation sur les argilites (expérience de ventilation dans le cadre du GdR FORPRO (F. Homand)) et la modélisation de l'effet de la désaturation et de la migration du front de désaturation sur les propriétés mécaniques de l'argilite.

D'autres travaux, décrits dans ce qui suit, concernent plus particulièrement l'Observatoire Interdisciplinaire donc des recherches pour lesquelles les interactions avec ce travail ont été multiples.

III-B.2. Les différentes équipes et les travaux menés

Deux équipes du Laboratoire de Chimie Nucléaire Analytique et Bio-environnementale (CNAB, Gradignan) sont porteuses de deux sujets distincts.

L'équipe de C. Sergeant, à travers la thèse Andra de S. Poulain (2006) a mené des expériences sur la détection et la caractérisation microbiologique de l'argilite du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne et de l'argile à Opalinus du Mont-Terri (Suisse). L'objectif est de détecter et identifier les bactéries autochtones et celles introduites par l'homme pendant et après le creusement. Ces bactéries peuvent modifier la spéciation donc la mobilité des radioéléments en interagissant avec eux comme elles peuvent le faire avec les métaux et surtout en modifiant pH et Eh des solutions aqueuses.

Dans l'argile à Opalinus, deux souches bactériennes appartenant à des espèces non décrites à ce jour ont été isolées (Figure 7) alors que pour l'argilite de Bure, une seule souche peut être, avec quelques réserves, considérée comme d'origine autochtone puisqu'on la retrouve dans un autre environnement tout à fait comparable, au sein de l'argile de Mol (Belgique). Le reste des souches, isolées à partir des mêmes échantillons s'est révélé être des contaminants microbiologiques communs.

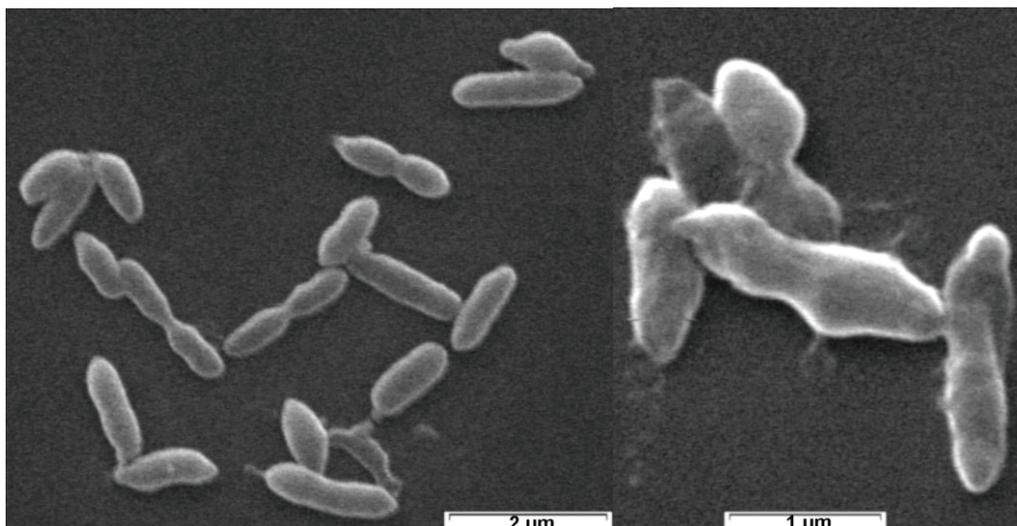


Figure 7. Observations en microscopie électronique à balayage des souches bactériennes isolées dans les échantillons BPC-C1/20 (A) et BPC-C1/31(B) d'argile à Opalinus non perturbée (Bilan du Gdr FORPRO 2004-2007, p.100).

L'autre volet de cette étude a concerné la caractérisation des contaminants introduits lors du creusement et de l'installation des équipements dans les galeries. Les prélèvements bactériens au sein de l'Observatoire étaient de deux types :

- des prélèvements de l'air ambiant par exposition de boîtes de Pétri,
- des grattages de quelques millimètres de profondeur des parois des galeries au niveau des fenêtres dédiées.

Ce double prélèvement permet de différencier les microorganismes les plus susceptibles de survivre au contact des particules d'argiles.

Parmi les microorganismes isolés à partir de ces échantillons, la plupart correspondent à des microorganismes fréquemment détectés dans l'air et les environnements de surface tels que sols, plantes, aliments, animaux et sols cliniques.

D'autres sont plus "exotiques" et présentent des similarités avec des bactéries isolées au cœur d'échantillons de granite prélevés en sub-surface ou à des bactéries isolées dans des carottes de glace prélevées dans les profondeurs d'un glacier du Groenland (Miteva et Brenchley, 2005). Leur présence dans les échantillons d'argilite grattée et dans les boîtes de Pétri semble indiquer que l'environnement géologique

souterrain est favorable au maintien et à la dispersion d'espèces microbiennes peu courantes et différentes des contaminants usuels.

L'équipe de B. Lavielle a étudié l'EDZ en mesurant la concentration des gaz rares en paroi de galerie du laboratoire souterrain de Meuse / Haute Marne (Lavielle et al., 2007). Il s'agissait de caractériser la composition des gaz rares dans la roche non perturbée (état initial) puis d'observer l'évolution pendant les 18 mois qui suivent le creusement des galeries. La diffusion de l'hélium à travers les parois et dans la zone endommagée est l'un des objectifs de ce travail.

Cet hélium se forme in situ dans la phase solide par la décroissance α de l'uranium et du thorium présents en faible quantité dans la roche (2 et 9 ppm respectivement). Il est ensuite dissout dans l'eau interstitielle. D'autre part, cette équipe essaye de suivre au cours du temps la pénétration des gaz rares atmosphériques (Hélium, Néon, Argon, Krypton, Xénon) dans la roche, notamment via les micro-fractures associées au développement de la partie désaturée de l'EDZ.

Chapitre 2 : Développement de l'EDZ : fracturation et déshydratation

Partie I. Plan d'échantillonnage et de travaux

En accord avec l'Andra et dans le cadre de l'Observatoire Interdisciplinaire de l'EDZ, plusieurs travaux d'aménagement ont été menés dans la portion de galerie réservée aux expériences du GdR FORPRO. La Figure 8 replace chacun de ces aménagements ou travaux dans l'espace. Elle est différente de la figure prévisionnelle présente dans le Cahier des Charges d'Exécution CCE (Figure 16.6 du Rapport DCCADPE050597) du fait de problèmes de puissance de foreuse intervenus lors des forages les plus précoces.

Tout d'abord, une grande partie des parements des galeries n'ont pas été recouverts par du grillage et une couche de béton (stabilisant la roche et l'empêchant de s'effondrer). Cela nous a permis d'avoir accès directement à la roche pour pouvoir l'échantillonner et observer son comportement minéralogique et mécanique vis-à-vis des changements de condition environnementale.

Sur les parements laissés "nus", des zones d'expérimentation appelées "fenêtres" ont été délimitées dans les espaces inter-cintres. Ces fenêtres ont une taille approximative de 80 à 100 cm de hauteur pour une largeur de 80 cm. Ces zones d'échantillonnage ont été débarrassées d'une couche superficielle de roche contaminée par la peinture utilisée pour signaler les zones protégées ou à ne pas équiper.

Cinq fenêtres ont été préparées, quatre sur l'une des parois de la galerie et la dernière sur le front. Ces fenêtres ont été nommées en partant du fond de la galerie : FOR1901, FOR1902, FOR1903, FOR1904 et FOR1905. Elles ont été créées pour deux études : une étude microbiologique menée par l'équipe de Claire Sergeant du CNAB (voir Chapitre I) et une étude de l'oxydation de la matière organique menée au laboratoire G2R sous la supervision de Raymond Michels et Pierre Faure (voir Chap IV). Ces deux études ont requis des prélèvements par grattage des parois à intervalles réguliers.

Sur la paroi opposée aux fenêtres et vers le fond de la galerie, deux étagères ont été installées pour recevoir les expériences menées sur le site et l'appareillage de suivi des conditions environnementales. Les expériences concernées sont celles simulant

l'interaction entre l'argile ou l'argilite et la pyrite pour des mélanges dopés en pyrite (10 et 50%poids de pyrite) et sont rapportées dans le chapitre 3 au paragraphe III.D.2.

L'appareillage de suivi a permis de recueillir des mesures de températures et d'hygrométrie pendant 20 mois, de juin 2006 à février 2008.

Sur cette même paroi, l'Andra, sur la demande du GdR FORPRO, a permis la réalisation de sept forages carottés horizontaux à subhorizontaux à partir de la galerie à environ 1 mètre de hauteur. Ces forages ont eu lieu à des temps différents. Le premier a été réalisé le lendemain de la réception de la galerie GMR par l'Andra (= le lendemain de la fin des travaux d'équipement : cintrage, bétonnage). Les suivants ont eu lieu à 1, 3, 6, 9, 12 et 18 mois après le creusement de la galerie. Chaque forage porte un nom spécifique faisant référence au GdR et au temps séparant l'ouverture de la galerie et le forage. Ils sont nommés dans l'ordre chronologique FOR1100, FOR1101, FOR1103, FOR1106, FOR1109, FOR1112 et FOR1118.

Ces forages ont pour but l'étude de l'évolution de la propagation spatiale et temporelle de l'EDZ d'un point de vue mécanique, minéralogique et géochimique.

Les parements nus des deux côtés de la portion de galerie ont permis des prélèvements de paroi à chaque descente dans le laboratoire souterrain pour le suivi des forages, les prélèvements d'échantillons sur les étagères, les relevés des conditions ambiantes (températures, hygrométrie) ce qui conduit à une descente bimestrielle en moyenne.

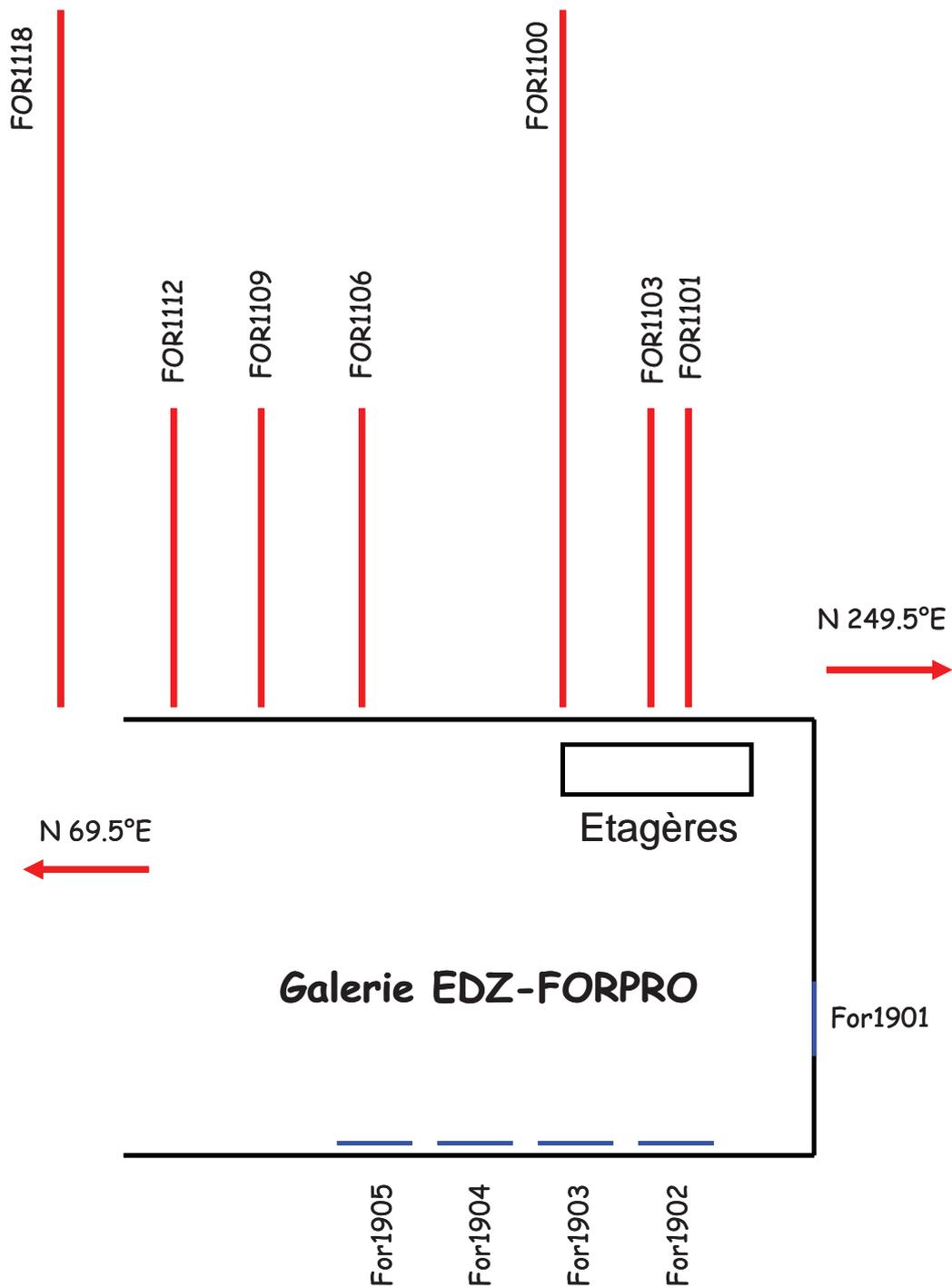


Figure 8. Schéma en coupe de la portion de la galerie GMR dédiée aux travaux de l'OIEDZ, des différents équipements installés et forages effectués pour les expérimentations sur site et en laboratoire.

Partie II. Disponibilité des échantillons (sondages)

Chaque sondage FOR11xx a été foré par un prestataire de l'Andra spécialisé dans ce type d'ouvrage, Coreis. Le premier forage, effectué le lendemain de la fin du creusement de la galerie GMR, devait mesurer 7 mètres, les suivants étaient réduits à une longueur de 3 mètres, profondeur amplement suffisante pour dépasser la zone EDZ. Certains sondages ont dépassé cette cote de 3 mètres pour permettre certaines investigations plus poussées. Le diamètre initial des forages était de 146 mm. Il a été réduit à 100 mm pour faciliter le creusement.

Ces forages ont été distribués parmi les différentes équipes scientifiques participant à l'OIEDZ grâce à la mobilisation des personnels de l'Andra, de GEOTER, du GdR FORPRO et à un ou plusieurs représentants de chaque équipe scientifique. Les besoins en échantillon de chaque équipe ont pu être satisfaits en fonction de l'état d'arrivée des carottes. La principale préoccupation de chaque équipe était d'obtenir des fragments de carottes sans fracture liée aux carottages, les perturbations enregistrées ou mesurées devant refléter fidèlement la réalité de la dégradation du massif. En effet, la création d'une fracture pendant le forage perturbe l'ensemble du système proche de celle-ci en favorisant la déshydratation et la diffusion d'un certain nombre d'éléments (gaz rares en particulier). Dès la remontée des carottes à la surface, un levé géologique est effectué par le personnel de GEOTER et par un membre des équipes scientifiques. Les carottes sont ensuite réparties suivant un schéma préétabli mais réactualisé lors de l'inspection de la carotte. Les échantillons sont alors conditionnés dans des sacs étanches à triple couche (aluminium – plastique - aluminium) rempli d'azote pour limiter la déshydratation (système fermé) et l'oxydation avant les analyses. Certaines expériences (diffusion des gaz : CNAB; sur l'évolution de la matière organique : G2R) ont nécessité l'utilisation d'une boîte à gants à atmosphère neutre (azote ou argon), présente sur place, avant le conditionnement des échantillons. Pour le laboratoire G2R, les échantillonnages, les pesées et le conditionnement des échantillons pour l'étude minéralogique et isotopique (collaboration de R. Michels et M. Cathelineau) ont été réalisés par moi-même. Au final et en prenant en compte les temps de forage et le transport entre le fond de la galerie et la surface, les échantillons les plus fragiles, c'est-à-dire ceux de

la tête de carotte représentatifs de la perturbation sont restés "à l'air" pendant moins de deux heures, et moins d'une heure pour les premiers centimètres de carotte.

Pour le dernier forage (FOR1118), des prélèvements ont été effectués sur la carotte dès sa sortie du carotteur pour les expériences menées par le laboratoire G2R sur la déshydratation de la roche et sur l'isotopie $\delta^{18}\text{O}$ et δD de l'eau interstitielle.

La Figure 9. consigne les échantillons qui ont été prélevés et conditionnés par le G2R. La répartition des échantillons entre les différentes équipes est consignée dans l'Annexe 2.

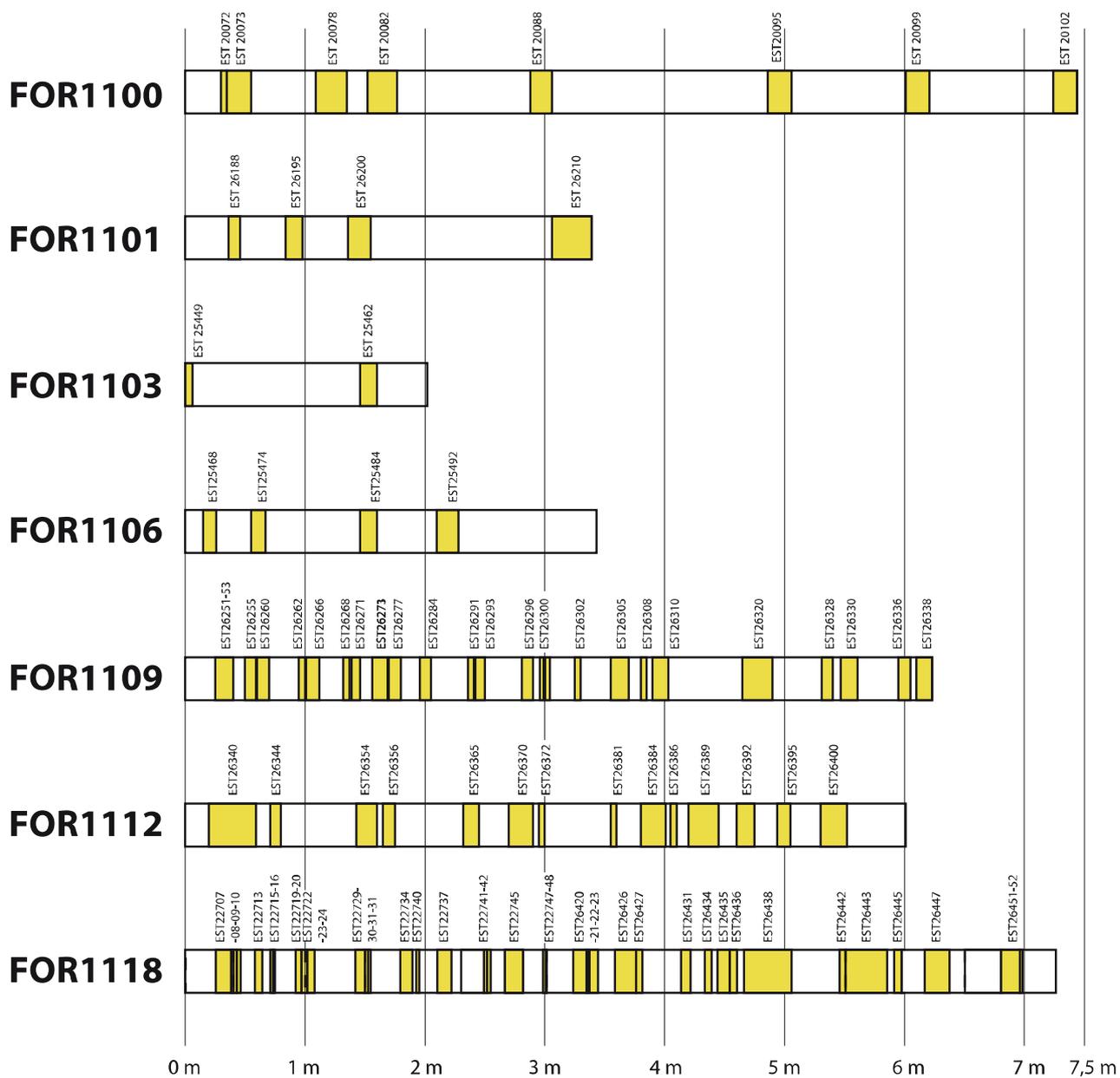


Figure 9. Schéma des prélèvements (en jaune) effectués sur les sept sondages FOR11xx

Partie III. Développement de la fracturation

Cette étude du développement de la fracturation au sein de la galerie GMR se divise en deux axes :

- un levé structural des parois de la galerie et des forages horizontaux FOR11xx
- une étude utilisant l'expertise et le procédé de l'Institut Géotechnique (IG) par injection de résine fluorescente dans quatre forages (FOR1121, FOR1122,..FOR1123 et FOR1124)

III-A. Impact du creusement des galeries

L'ensemble des informations issues des études au Mont-Terri a permis aux équipes de l'Andra et à ses sous-traitants (GEOTERr principalement) de prévoir un grand nombre d'expériences de suivi de la fracturation pendant et après le creusement. Celles-ci ont affiné les modèles conceptuels de Bossart et al., (2002, 2004) pour les appliquer à l'argilite du Callovo-Oxfordien.

Une différence majeure entre l'argilite à Opalinus et l'argilite du Callovo-Oxfordien est la stratification. Dans le premier cas, elle est fortement pentée alors que dans le deuxième, elle est sub-horizontale. Cette différence induit des modifications dans la formation de l'EDZ. Ainsi, les études ont mis à jour la formation d'une fracturation en chevron au front du creusement des galeries (Figure 10). Ce mode de fracturation a un plan de symétrie généralement horizontal et dans l'axe de la galerie. L'orientation de la galerie par rapport à la contrainte horizontale majeure (σ_H) a une influence. La fracturation en chevron est plus importante dans les galeries parallèles à la composante horizontale de la contrainte principale majeure (Figure 11).

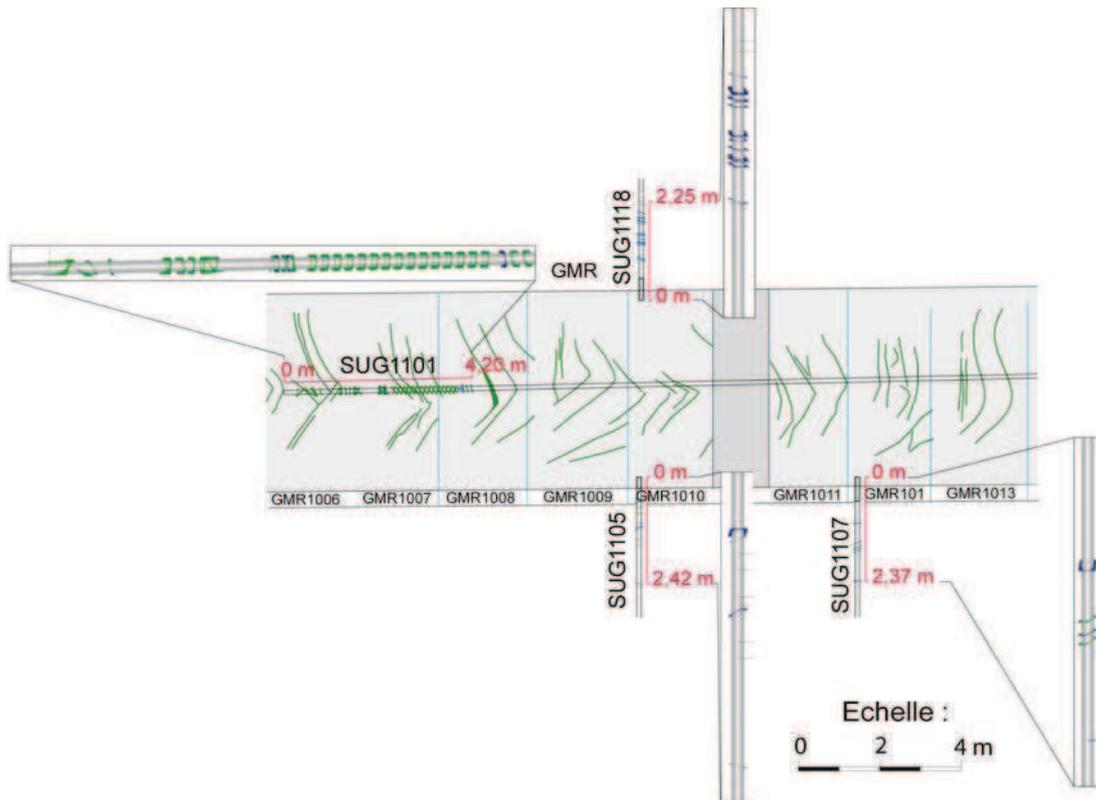


Figure 10. Fracturation observée dans la galerie GMR par levé à front et par levé de carottes (vue en coupe horizontale dans l'axe de la galerie), Rapport Andra D.RP.ADPE.05.0904.B

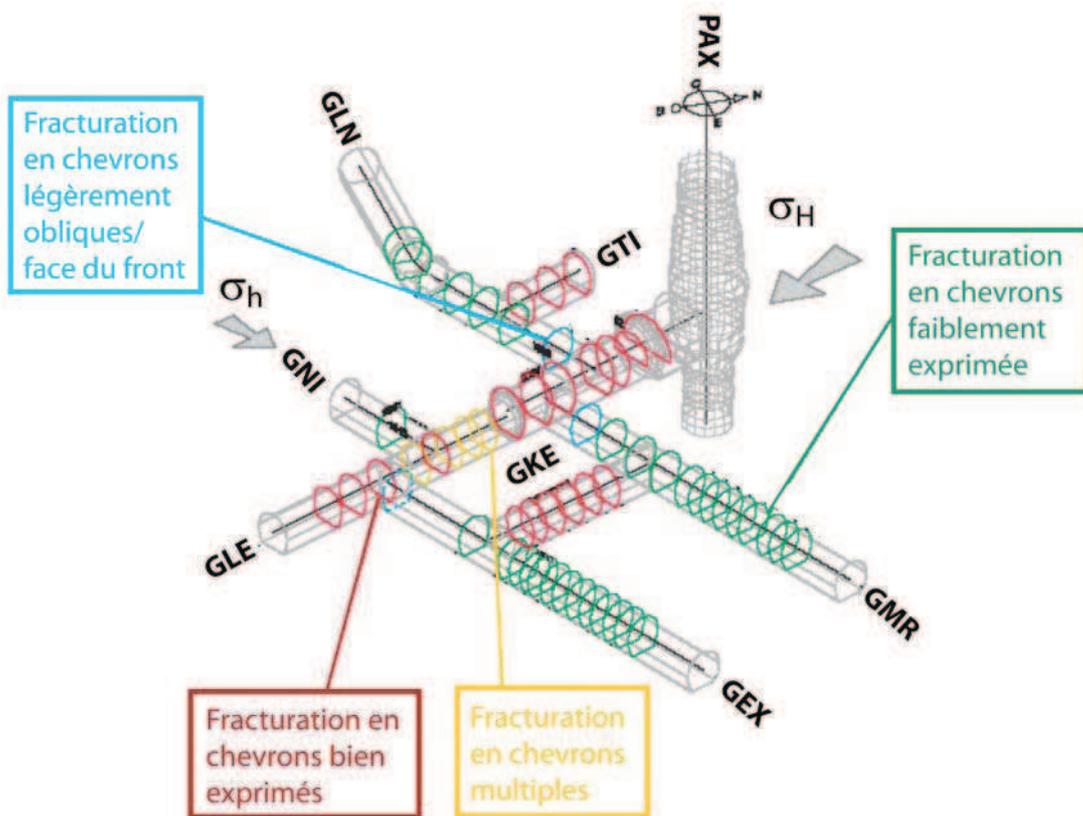


Figure 11. Fracturation en chevron en fonction de l'orientation des galeries creusées. Rapport Andra D.RP.ADPE.05.0904.B

L'autre mode de fracturation induit par le creusement forme des fractures obliques fortement pentées formant un angle plus ou moins important vers l'avant par rapport à l'axe de la galerie.

Des études de la micro-fracturation (Rapports de conceptualisation C.NT.AEAP.08.002, et d'opération DRO0IGS05001A et DRP0IGS06002A de l'Andra) effectuées dans les galeries du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne ont permis d'identifier trois systèmes majeurs de micro-fractures :

- un système de fractures périphériques, sub-parallèles à l'axe de la galerie (extension limitée au premier mètre derrière les parois) en système transtensif (composante en extension combinée avec une composante en cisaillement) ;
- un système de fractures fortement pentées, colmatées, obliques par rapport à l'axe de la galerie et identifiées uniquement en parement. Elles sont issues d'un système en cisaillement (décrochement sub-horizontale) ; et
- un système de fractures sub-horizontales, identifié uniquement au toit et au radier des galeries suivant un système en cisaillement (linéation dans l'axe de la galerie).

III-B. Macrostructures dans la zone étudiée

- Dans le cas de l'observatoire de l'EDZ dans le laboratoire de Meuse/Haute Marne, les observations des parois permettent difficilement de décrire quantitativement la fracturation induite postérieurement à l'excavation, qui est en partie sub-parallèle aux parois, ou induite par le creusement (fractures en chevrons). Les sondages indiquent que la zone déshydratée et fracturée a progressé en un an jusqu'à environ 70 cm de profondeur par rapport à la paroi de la galerie, La fracturation est très importante dans les 50 premiers centimètres et les carottes prélevées ne sont plus que des amas de blocs déstructurés à partir desquels il est difficile de faire une étude sur la géométrie de la fracturation.

La géométrie de la fracturation dans l'EDZ est difficile à décrire à partir du relevé de paroi ou des forages. Les fractures liées à l'excavation (chevrons) se superposent de

plus avec celles liées à la déshydratation et à l'EDZ (zone sous gradient de charge mécanique); Figure 12 et Figure 13

Relevé des fractures observées sur les carottes : forages FOR1100/01/03/06 et FOR1001/02/03/04 (expériences // de Géomécafor)

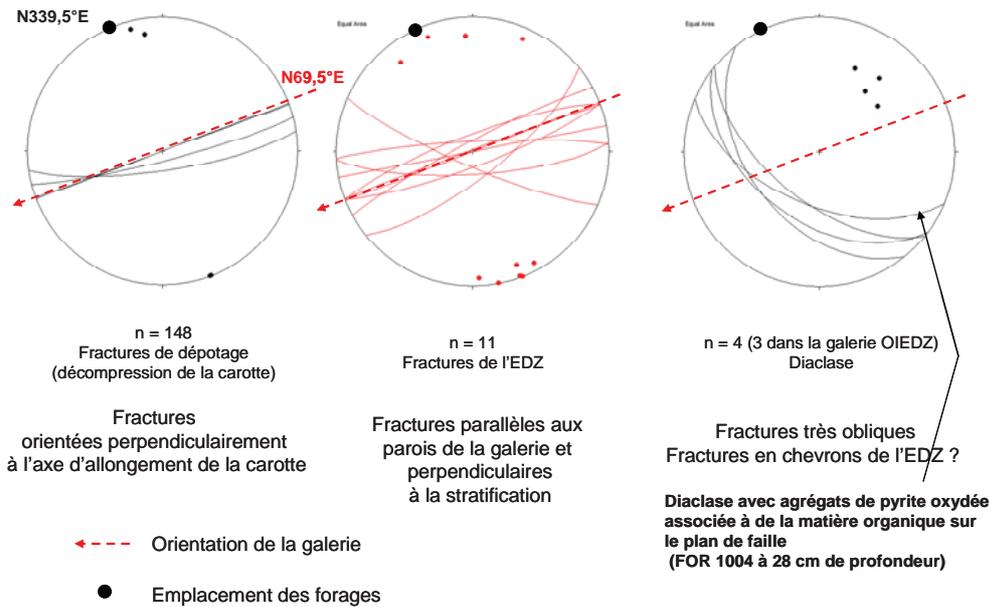


Figure 12. Relevé des fractures sur sondages (fractures de disquage liée à la décompression des carottes, fractures potentiellement attribuables à l'EDZ (perpendiculaires à la stratification et parallèles à la paroi dans la zone de bordure de paroi) et petites diaclases à pyrite.

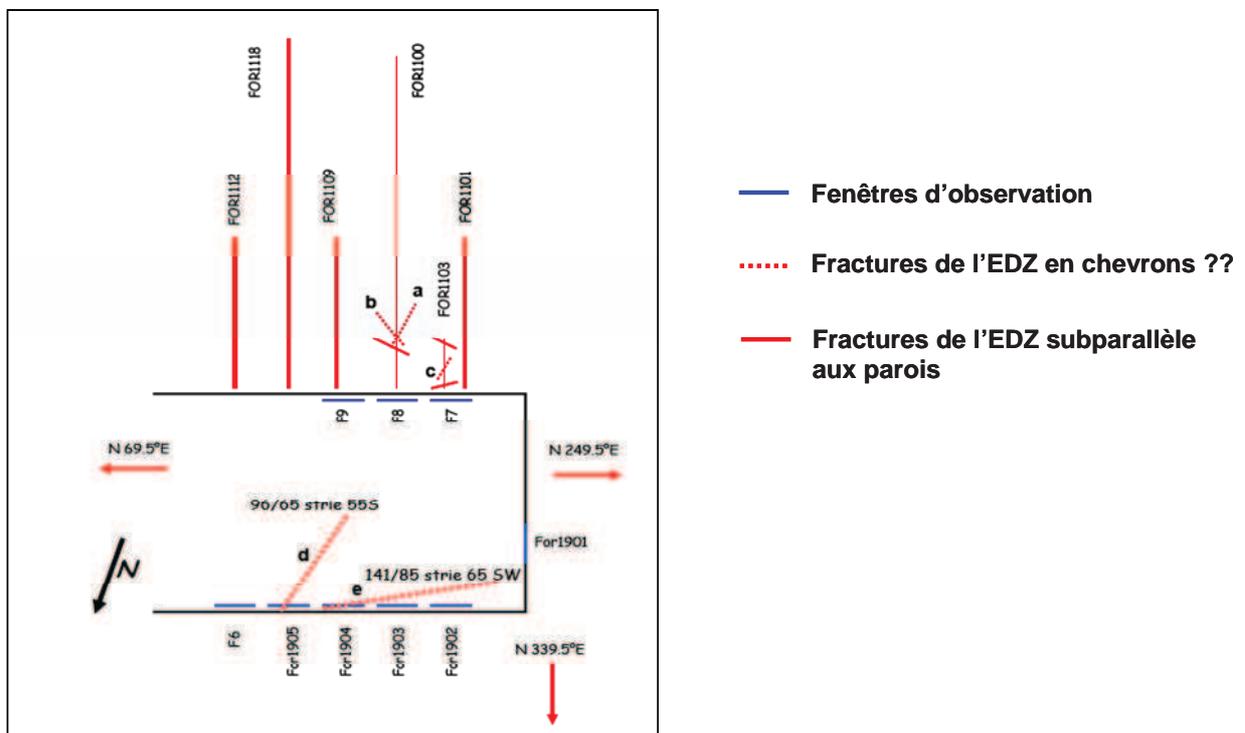


Figure 13. Relevés de fracturation sur fenêtre et forages dans la galerie GMR.

- L'étude par l'IG (collaboration C. Nussbaum) réalisée sur les carottes orientées de la zone imprégnée (zone au pourtour des forages) permet de dresser un bilan de la macro fracturation autour de la galerie.

Concernant les carottes des deux forages creusés en parement (FOR1121 et FOR1122), aucune fracture imprégnée n'a été observée au-delà du 1^{er} mètre. Par contre le réseau de fractures dans le premier mètre est très développé. Pour la carotte FOR1122, aucune fracture imprégnée n'a pu être identifiée.

En revanche, dans les deux carottes verticales prélevées sous le radier (FOR1131 et FOR1132), des fractures imprégnées de résine ont été observées jusqu'à une profondeur de 3,05m pour FOR1131 (Figure 14a-c) et de 3,45m pour FOR1132 (Figure 15a-b). Avec la soustraction de l'épaisseur du béton, cela donne des profondeurs effectives d'environ 2,50m et 3,0 m dans l'argile. Il s'agit dans tous les cas de fractures en mode extension (ou mixte) qui sont subhorizontales ou présentent un faible plongement de l'ordre de 10° à 15° maximum. Cependant, si le 1^{er} mètre est constitué d'un réseau dense de fractures bien connectées, les fractures imprégnées entre 1 et 3 mètres sont rares. Il s'agit de 2 voire 3 fractures avec des ouvertures importantes (de l'ordre du millimètre mais pouvant atteindre 6mm dans FOR1132). La Figure 16 illustre la distribution spatiale sur une coupe verticale la position des fractures imprégnées observées sur les carottes FOR1121, FOR1122, FOR1131 et FOR1132.

La Figure 17 et la Figure 18 illustrent en détail les caractéristiques géométriques du réseau de fractures présent dans le premier mètre derrière les parois de la galerie. Le réseau de fractures est généralement constitué de fractures subparallèles, ouvertes en modes extension. Les vues détaillées de la Figure 17 montrent que ces fractures sont partiellement reliées entre elles par des microfractures obliques indiquant une composante cisailante (dextre sur la figure). La Figure 18 met en évidence que la fracturation peut être intense, mais est localisée le long de bandes de déformation.

Sur la base de cette étude et d'études précédentes menées pour l'Andra (rapports:DRO0IGS05001 A et DRP0IGS06002A), la synthèse des données structurales amène à distinguer entre trois familles de fractures, comme le propose l'Andra dans son rapport de conceptualisation C.NT.AEAP.08.002:

- Fracturation en chevron
- Fracturation oblique subverticale
- Fracturation subparallèle aux parois de la galerie en « pelure d'oignon »

Par rapport aux résultats de Bossart et al. sur le laboratoire du Mont-Terri, le développement de la fracturation dans le laboratoire de Meuse/Haute-Marne de l'Andra présente un type de fracturation inédit, la fracturation en chevrons. Elle est directement liée au creusement des galeries.

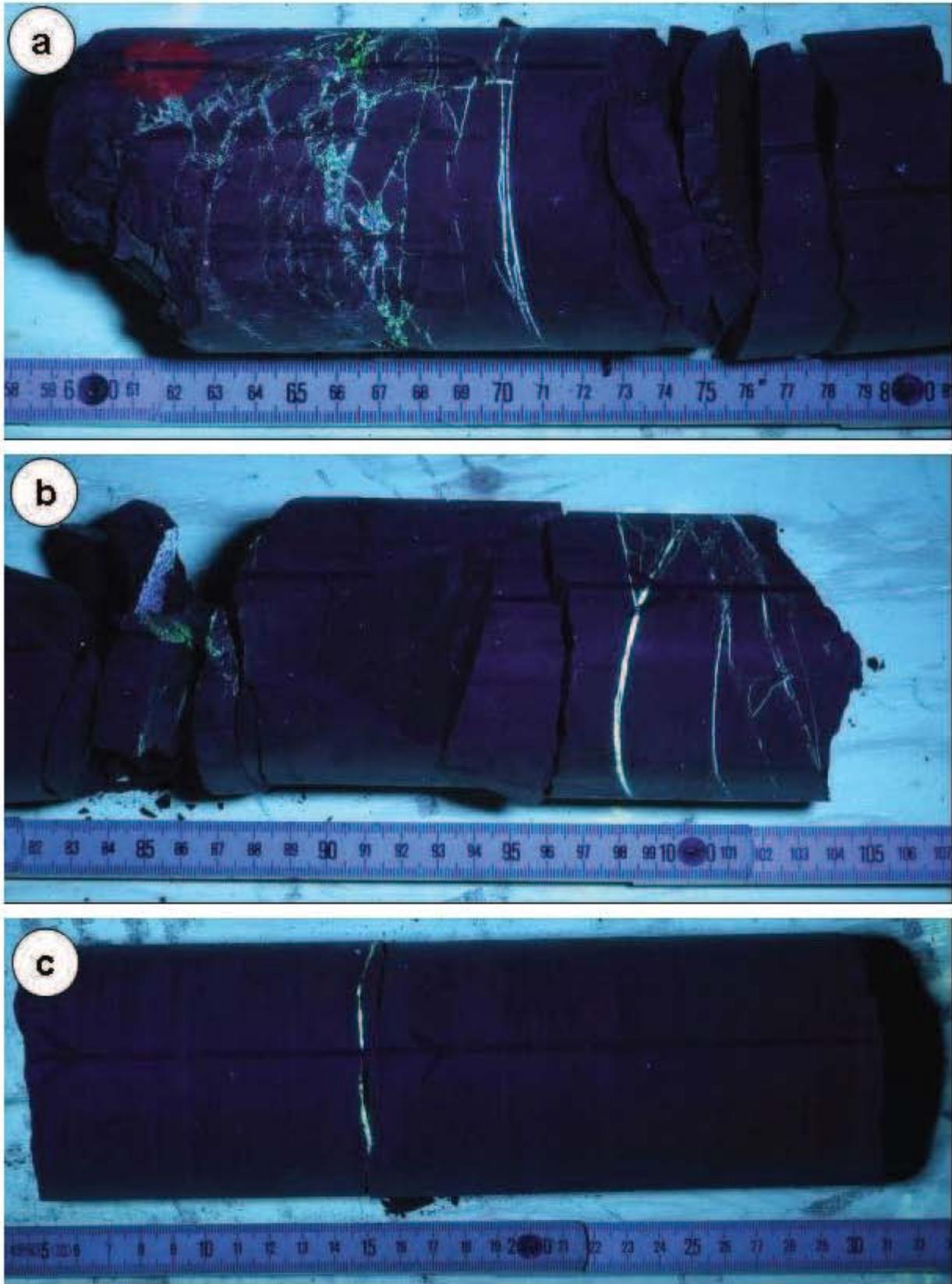


Figure 14. Photographies sous lumière UV de fragment de la carottes FOR1131; a : Fractures imprégnées de résine entre 0,6 et 0,71m, b : Fractures imprégnées de résine entre 0,98 et 1,03m, c : Fracture imprégnée de résine à la côte 3.05m. Ouverture: 1.5mm

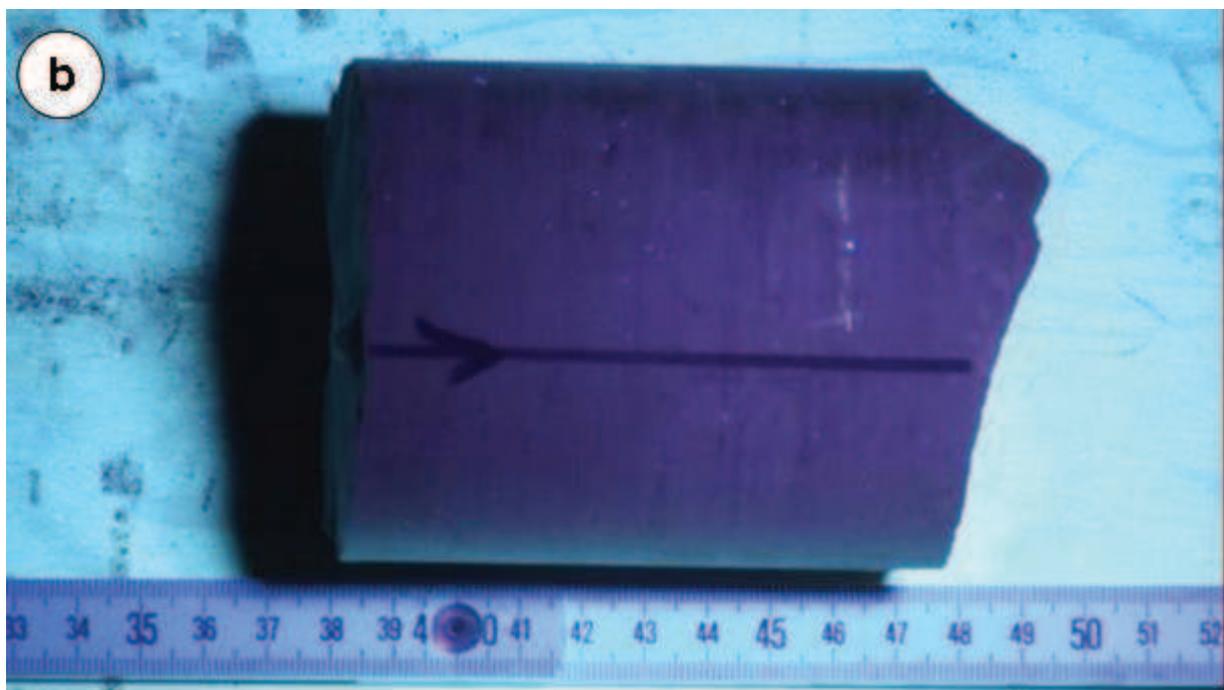
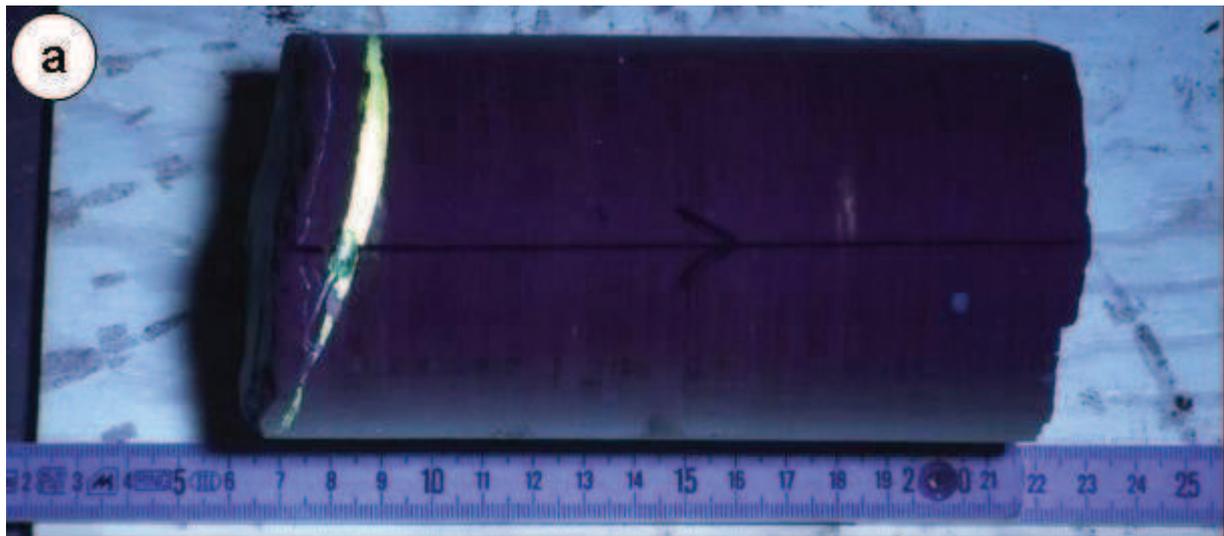


Figure 15. Photographies sous lumière UV de fragments de la carotte FO1132, a : Fractures imprégnées de résine à la côte 2,10m, Ouverture 6,0mm, b : Microfracture imprégnée de résine à la côte 3,45m, Ouverture 1.0mm

Fractures imprégnées en galerie GMR

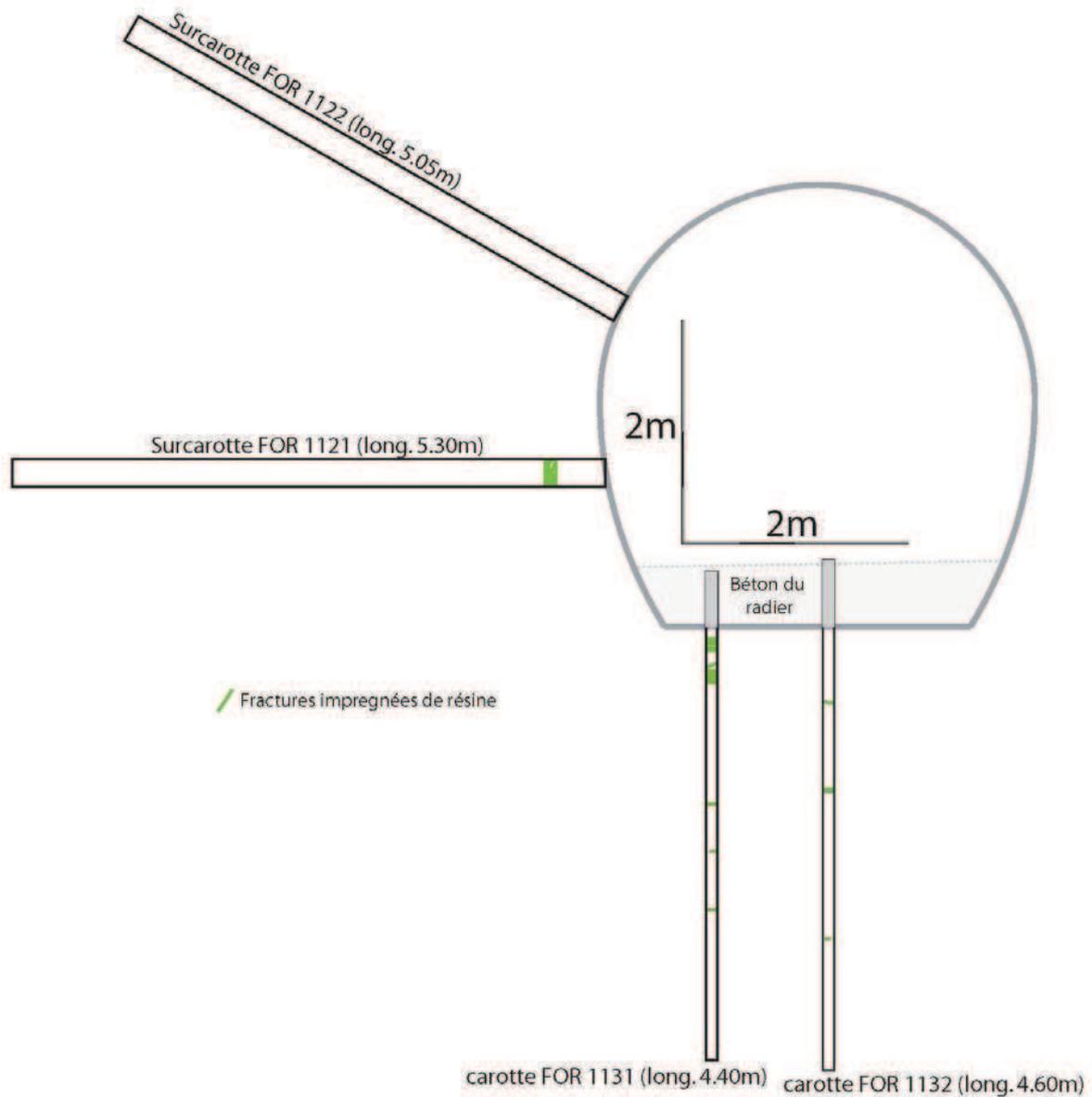


Figure 16. Profil vertical illustrant la profondeur des fractures imprégnées en fonction de la position des forages. Dans le parement, les fractures imprégnées sont limitées dans le premier mètre. Par contre, sous le radier, des fractures jusqu'à une profondeur de 3 mètres sont identifiables. Aucune fracture n'a été relevée pour le forage For1122.

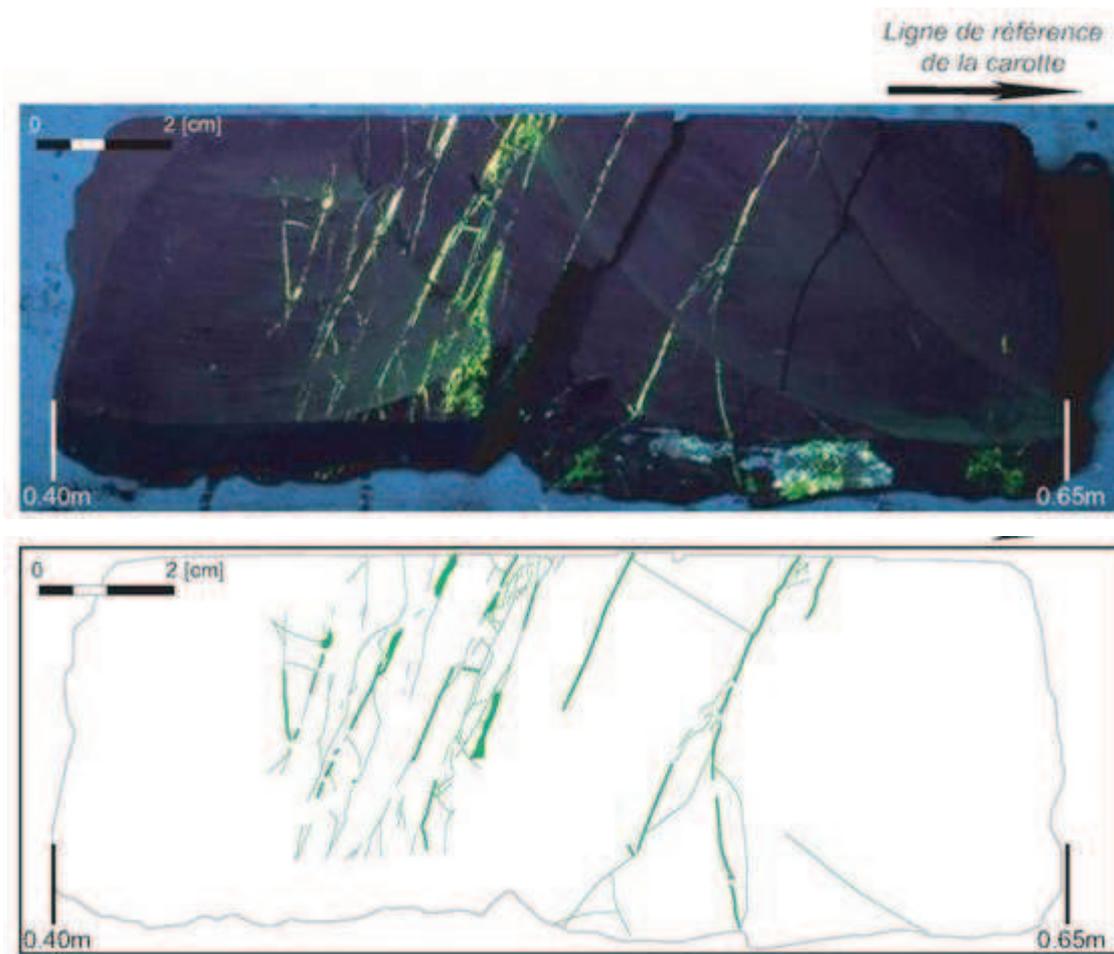


Figure 17. Photographie sous lumière UV de la carotte FOR1121 entre 0,4 et 0,8 m (en haut). Le réseau de fractures imprégnées est composé principalement de fractures sub-parallèles, ouvertes en mode extension. Sur le détail (en bas) présence de microfractures obliques indiquant une composante cisailante dextre reliant les fractures parallèles.

Développé des traces de fractures avec résine sur la circonférence de FOR 1121

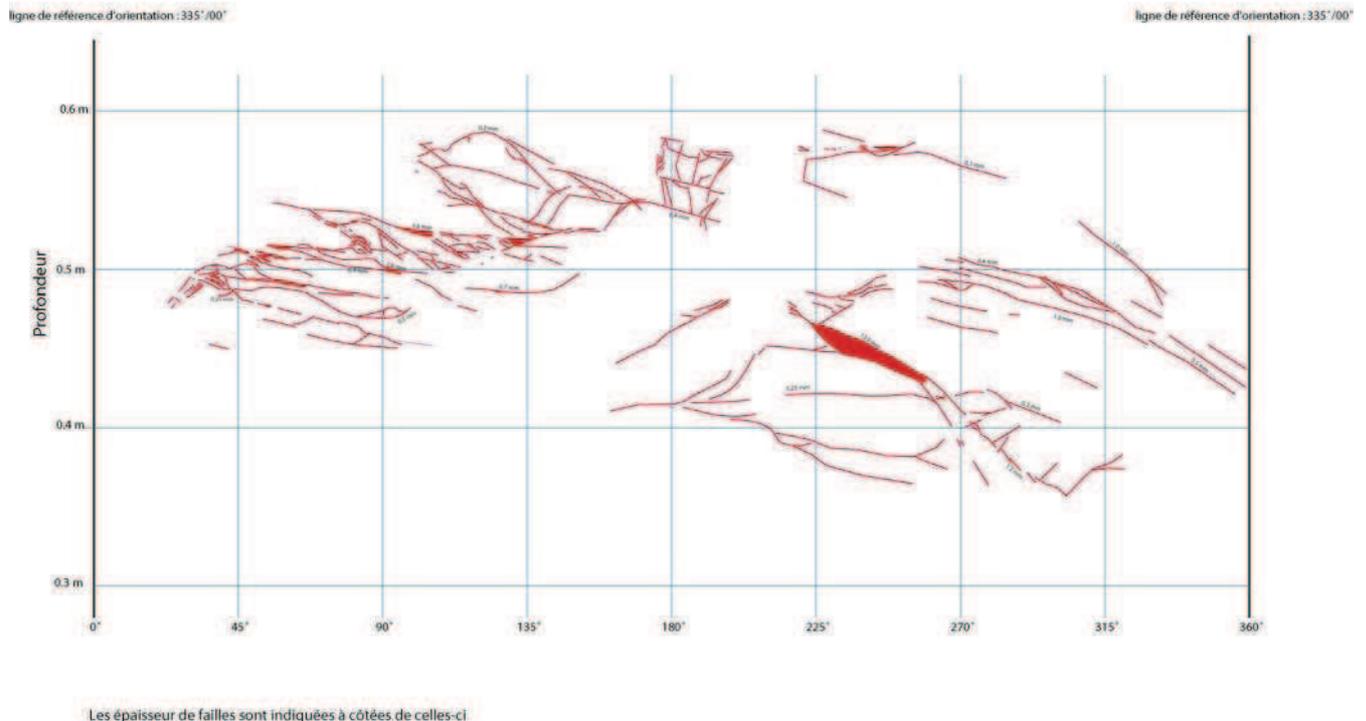


Figure 18. Cartographie structurale du pourtour de la carotte FOR1121 entre 0.35m et 0.6m de profondeur. Cette illustration montre un réseau de fractures dense mais très localisé le long d'une bande de déformation. La distribution des fractures imprégnées exprimée en fonction de leur profondeur est illustrée sur la figure 19 par un histogramme (figure élaborée pour le rapport D RP 0 IGS 08002A). Les fractures observées dans le parement ont été différenciées par une couleur différente de celles identifiées sous le radier.

Le degré d'ouverture des fractures imprégnées a été mesuré systématiquement sur chacune des fractures levées. Le Tableau 1 reporte les fractures de la carotte FOR1121, alors que le Tableau 2 représente les données des carottes FOR1131 et FOR1132. Il est à relever qu'aucune fracture imprégnée n'a été observée dans le forage incliné FOR1122. La Figure 19 synthétise, sur une coupe verticale, la distribution des fractures avec leur ouverture respective. Les données des carottes SUG1003, SUG1005 et SUG1007 ont été rajoutées pour davantage de représentativité. Cette représentation livre les renseignements suivants :

La fracturation est bien développée dans le premier mètre. Cette remarque est valable pour le radier et les parements. Toutefois, la fracturation sous le radier est plus marquée que dans les parements

Sous le radier, des fractures éparses et non connectées entre elles sont visibles au-delà du premier mètre atteignant 3 mètres de profondeur.

Les fractures identifiées sous le radier présentent des ouvertures généralement supérieures à celles observées dans les parements

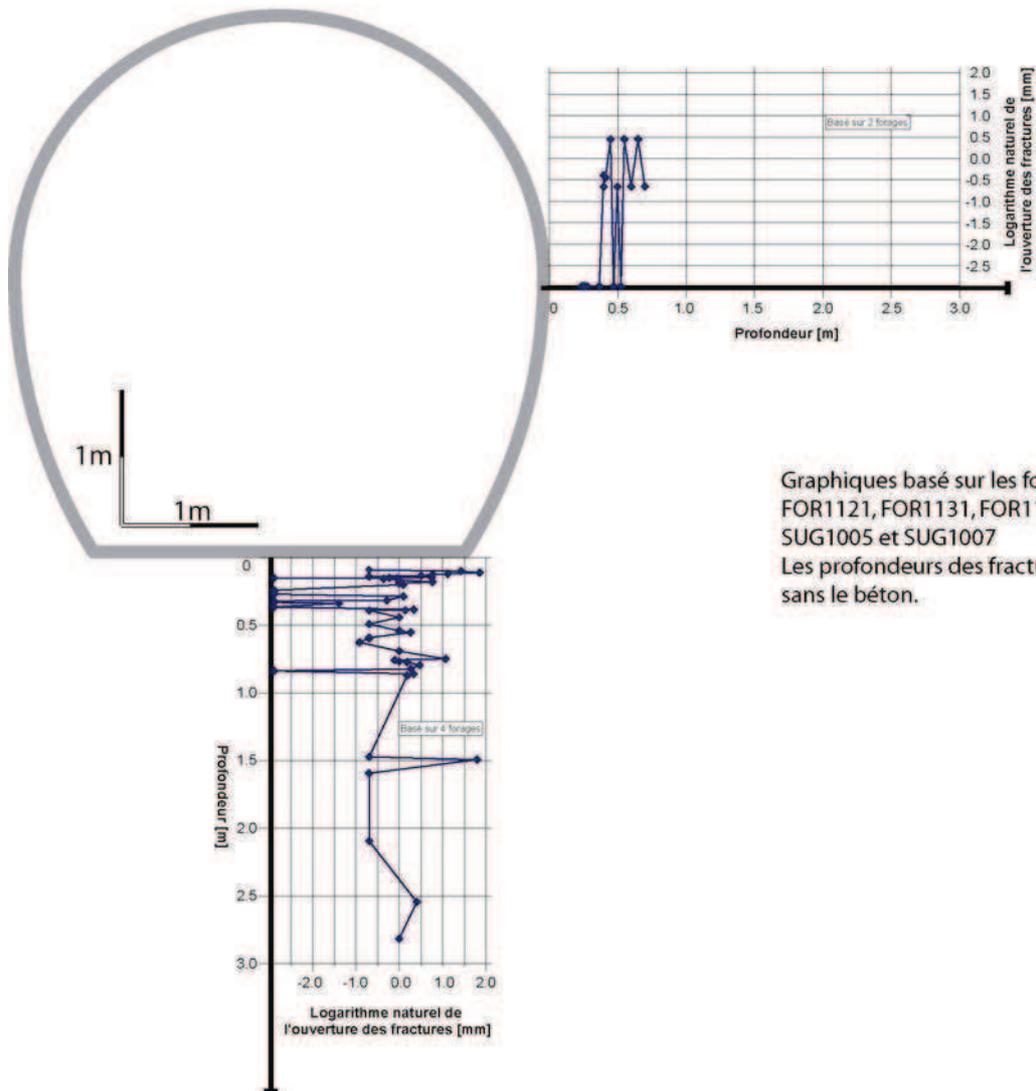
Tableau 1. Relevé des fractures imprégnées situées en parement le long du forage FOR1121

forage	profondeur(m)	épaisseur (mm)
FOR1121	0.45	13.0
	0.42	2.5
	0.38	1.2
	0.48	1.0
	0.50	0.7
	0.50	2.8
	0.52	3.8
	0.55	0.4
	0.58	0.3

Tableau 2. Relevé des fractures imprégnées situées sous le radier le long des forages FOR1131 et FOR1132

forage	profondeur(m)	épaisseur (mm)
FOR1131	3.03	1.5
	2.53	0.5
	2.10	0.2
	0.61	0.5
	0.63	0.5
	0.65	0.5
	0.66	0.5
	0.68	0.5
	0.85	0.5
	0.92	0.5
	0.95	0.7
	0.98	0.8
	0.99	0.5
FOR1132	3.42	1.0
	1.30	1.0
	2.08	0.5
	2.10	6.0

Ouverture des fractures imprégnées selon leur profondeur
Mesures sur les forages FOR et SUG



Graphiques basé sur les forages suivants:
FOR1121, FOR1131, FOR1132, SUG1003,
SUG1005 et SUG1007
Les profondeurs des fractures sont mesurées
sans le béton.

Figure 19. Degré d'ouverture des fractures imprégnées de résine en fonction de leur profondeur et selon la position dans la galerie. Ces fractures ont toutes été initiées en mode extension

III-B.1. Introduction

Une série de 11 lames a été préparée et documentée pour étudier les caractéristiques des fractures à l'échelle microscopique. Deux types de position pour les lames minces ont été retenus. Une première série de lame mince a été sélectionnée dans les zones présentant une imprégnation visible à l'échelle macroscopique. Une deuxième série a été découpée dans les zones sans imprégnation visible. Ces lames minces ont pour but de mettre en évidence d'éventuelles microfractures non visibles à l'œil nu.

Le Tableau 3 indique la position des lames. Des détails de la lame n° 2 sont illustrés dans les figures 19 et 20. Une illustration détaillée de la lame n° 4 est montrée dans la figure 21.

Tableau 3. Caractéristiques des lames minces.

Lame n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Forage FOR	1131	1131	1132	1132	1132	1131	1131	1121	1122	1121	1121
Position de la lame : profondeur (m)	0.66	0.99	3.87	2.15	2.08	1.95	3.15	0.55	2.55	2.95	2.38
Imprégnation de résine visible à l'œil nu sans microscope	oui	oui	non	non	oui	non	oui	oui	non	non	non

III-B.2. Préparation des lames minces et travaux effectués

Pour chaque échantillon, une première série de lames minces a été effectuée par sciage et durcissement puis polissage : Le sciage a été exécuté à l'aide d'une scie à diamant à sec. La phase de durcissement consiste à enduire la surface de l'échantillon à coller sur le porte objet à l'aide d'une colle transparente à 2 composants. Il n'y a pas de mise sous pression. Le polissage est effectué sur une table tournante à l'aide d'une poudre de carbure de silice et d'un alcool (isopropanol) afin d'éviter le gonflement des argiles.

Normalement, les lames minces sont polies jusqu'à une épaisseur de 30 microns pour observation sous microscope polarisant (convention). Due à la faible dureté des argiles callovo-oxfordiennes, les lames minces de la première série ont été surpolies, résultant en une grande perte de matériel. Une deuxième série de lame a été effectuée.

Les lames minces ont été préparées à l'Université de Bâle puis étudiées à l'Université de Berne et à G2R selon les deux procédures suivantes, avec quelques différences) :

- à l'échelle macroscopique et en scannant (scanner à plat haute résolution) les lames avec une très haute résolution
- à l'échelle microscopique à l'aide d'un microscope à transmission permettant l'observation en lumière normale, en lumière polarisée et avec une lamelle de gypse (Bâle). Des photos ont été prises directement sous le microscope.

III-B.3. Analyse microstructurale

Les illustrations des lames minces n° 2 et 4 (Figure 20 à Figure 22) permettent de mettre en lumière la géométrie de la microfracturation. Dans les Figure 20 à Figure 22, les lames minces ont été basculées de 90° par rapport à leur position d'origine. Ainsi, le litage subhorizontal dans le laboratoire de Bure apparaît subverticalement sur les figures. La lame n° 2 a été façonnée à l'intersection entre deux fractures imprégnées ayant des plongements distincts : une fracture subhorizontale, parallèle au litage et une fracture plongeant avec un angle de 20°. Les Figure 20 à Figure 22 mettent en évidence la présence de deux systèmes de fractures imprégnées :

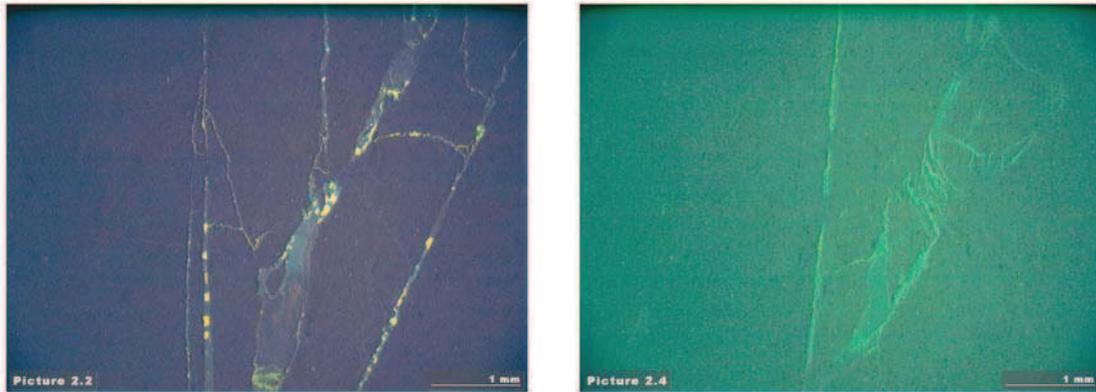
- Un système de fractures imprégnées présentant un angle de 20 à 30° avec le litage, que ce soit à une profondeur d'environ 1m sur la carotte FOR 1131 (Figure 20 et Figure 21) ou à 2 m sur la carotte de FOR 1132 (Figure 22). Il est intéressant de noter que des fractures présentant des ouvertures inférieures à 0.1 mm ont été imprégnées (figure 18), alors qu'elles ne sont pas

visibles à l'œil nu. Les illustrations montrent que ce système de fractures forme un réseau de microfractures partiellement imprégnées et partiellement interconnectées. La Figure 21 (photos de gauche) illustre la présence d'une bande composée de microfractures pouvant être perpendiculaires à l'orientation de la bande elle-même. Cependant, toutes les microfractures ne sont pas toujours interconnectées entre-elles, ni imprégnées de résine. Interprétation : L'orientation de ce système de fractures (plongement de 20 à 30° avec le litage) suggère de les associer à la fracturation en chevrons. En profondeur, ces fractures ont tendance à s'horizontaliser (plongement de l'ordre de 10 à 15°). Ces fractures peuvent être interprétées comme étant le plan inférieur des chevrons, puisque nos observations de lames minces proviennent uniquement de la structure sous le radier.

- Un système de fractures imprégnées subparallèles au litage (Figure 20 et Figure 21, photos de droite). L'illustration de la Figure 21 montre que la fracturation parallèle au litage peut être composée d'un embranchement de microfractures reliées entre elles par des fractures perpendiculaires jouant le rôle de ponts. Ces dernières doivent avoir une composante cisailante pour accommoder la déformation.

Interprétation : ces fractures sont à rattacher au système de fractures subparallèles aux parois de la galerie, dite en « pelure d'oignon ».

Lame mince de FOR 1131 sous lumière UV, profondeur: 0.99m



Cartographie des fractures imprégnées

Ligne de référence
de la carotte
←

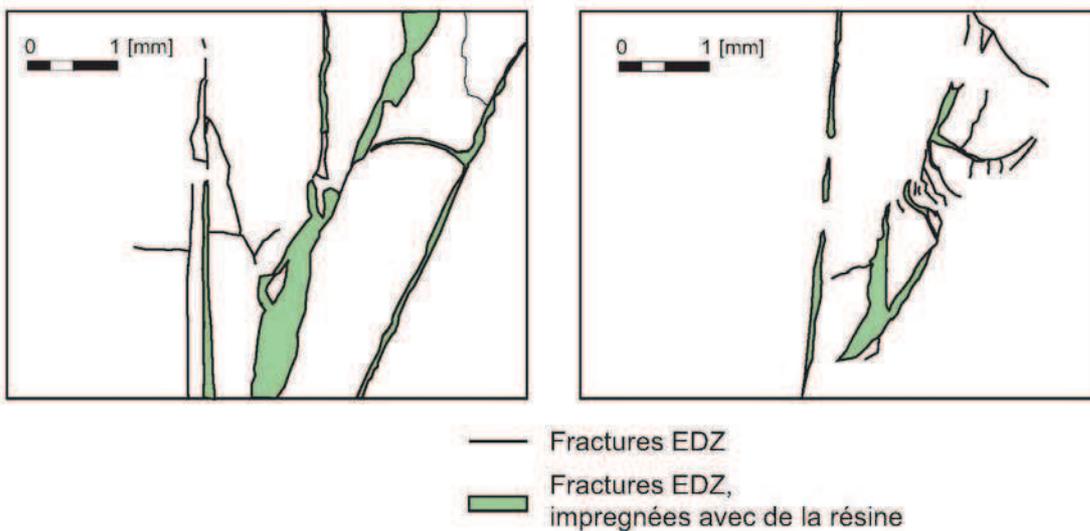
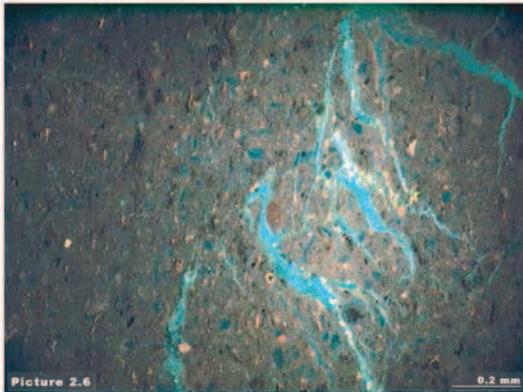


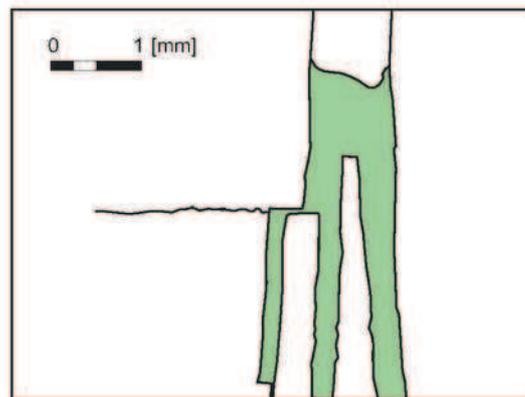
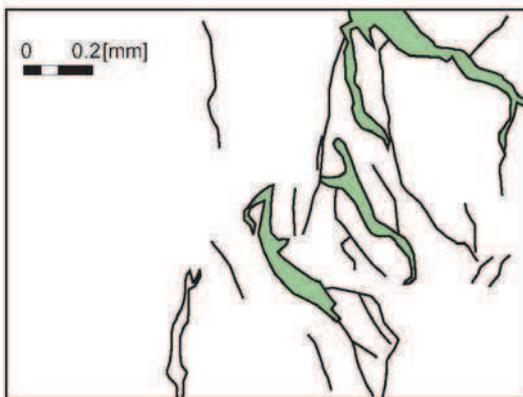
Figure 20. Les illustrations de la lame mince n°2 de la carotte FOR 1131 (profondeur : 0.99m sous le radier) montrent des imprégnations de fractures orientées parallèlement au litage (elles sont subverticales sur la figure) et des fractures imprégnées présentent un angle de 20 à 30° avec le litage. Ces fractures peuvent être interprétées comme appartenant à la partie inférieure de la fracturation en chevrons. Remarque : Les lames minces ont été basculées de 90°, le litage subhorizontal apparaît subverticalement sur les illustrations, s'il est visible

Lame mince de FOR 1131 sous lumière UV, profondeur: 0.99m



Cartographie des fractures imprégnées

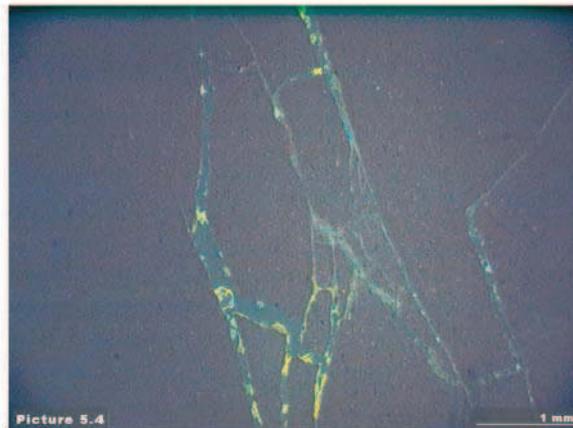
Ligne de référence
de la carotte



- Fractures EDZ
- Fractures EDZ,
imprégnées avec de la résine

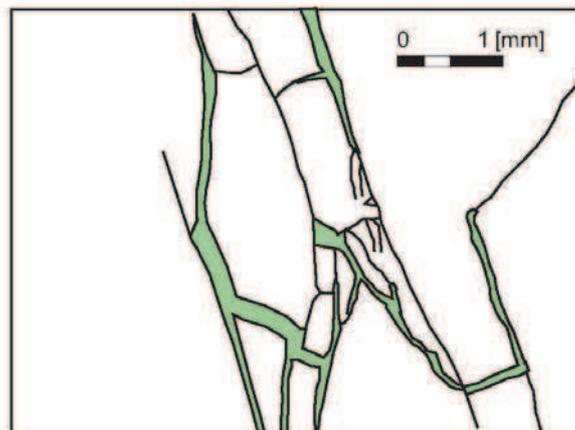
Figure 21. Les illustrations de la lame mince n°2 de la carotte FOR 1131 (profondeur : 0.99m sous le radier) montrent une bande de fracturation imprégnées alignée selon un angle de 30° avec le litage (photos de gauche : haut et bas). La partie interne de cette bande est constituée de microfractures partiellement imprégnées, interconnectées et perpendiculaires à la direction de la bande elle-même qui suit l'orientation de la fracturation en chevron. L'illustration de droite (haut et bas) montre que la fracturation parallèle au litage (verticales sur la photo) est un embranchement de fractures reliées entre elles par des microfractures perpendiculaires jouant le rôle de ponts. Remarque : Les lames minces ont été basculées de 90°, le litage subhorizontal apparaît subverticalement sur les illustrations, s'il est visible

Lame mince de FOR 1132 sous lumière UV, profondeur: 2.08m



Cartographie des fractures imprégnées

Ligne de référence
de la carotte



- Fractures EDZ
- Fractures EDZ,
imprégnées avec de la résine

Figure 22. Cette illustration de la lame mince n° 4 (selon la table 6) de la carotte FOR 1132 (profondeur : 2.08m sous le radier) témoigne de l'imprégnation de microfractures non visibles à l'œil nu. La structure observée présente un angle d'environ 15° avec le litage (qui n'est pas visible sur la figure mais qui serait vertical sur la figure) et peut être associée à la fracturation en chevrons. Cet exemple illustre la complexité des structures à petite échelle liée aux fractures en chevrons, caractérisées par un réseau partiellement interconnecté et partiellement imprégné. Remarque : Les lames minces ont été basculées de 90°, le litage subhorizontal apparaît subverticalement sur les illustrations, s'il est visible

III-B.4. Discussions et conclusions

Cette étude contribue à mettre en évidence des éléments nouveaux sur le réseau de fractures de la zone endommagée autour des galeries. D'une part des injections de résine du massif fracturé ont été menées pour la première fois dans une galerie âgée de 2 ans, alors que jusqu'à présent elles avaient été menées sur des ouvrages fraîchement excavés. D'autre part, cette étude a permis d'apporter de nouvelles précisions sur la géométrie des différents systèmes de fractures.

Les trois familles de fractures, décrites par l'Andra (C.NT.AEAP.08.002), à savoir : 1) Fracturation en chevron, 2) Fracturation oblique subverticale, 3) Fracturation subparallèle aux parois de la galerie en « pelure d'oignon », ne sont pas remises en question par cette étude. Parmi les 3 systèmes reconnus, seules les fractures obliques subverticales n'ont pas pu être clairement identifiées. Trop peu de données étaient disponibles en parements. La réalisation d'un unique forage en parement (selon un profil) en est certainement la raison.

Les données acquises mettent en évidence l'importance de la fracturation sous le radier. Le premier mètre est intensément fracturé comme d'ailleurs dans les parements, par contre des fractures éparses et présentant des ouvertures (pluri-) millimétriques ont été observées jusqu'à 3 m de profondeur. Ces fractures profondes n'avaient pas été observées lors des études précédentes. Ce qui peut suggérer qu'elles se développent plus tardivement et seraient à considérer comme post-excavation. Des soulèvements verticaux du radier ne peuvent pas être exclus. Selon l'expérience réalisée au Mont Terri, des déplacements verticaux pluri-millimétriques ont été mesurés par le service géodésique national suisse (swisstopo) durant les mois suivant l'excavation. Un suivi de mensurations géodésiques pourraient indiquer si de tels mouvements sont confirmés ou non et surtout s'ils se prolongent à long terme ou ne reflète qu'une décompression post-excavation restreinte dans le temps. Le suivi des mouvements du radier sur le long terme est essentiel pour l'histoire d'un stockage profond. Par ailleurs, ces fractures sont subhorizontales ou à faible plongement (10 à 15° maximum), et il est opportun de se demander si ces dernières pourraient correspondre à la prolongation des chevrons en profondeur, se

parallélisant au radier, et avec une composante principale en extension. Pour rappel, ces mêmes fractures sont initiées en cisaillement en front de galerie.

Sous le radier, les fractures subhorizontales et à faible plongement à des profondeurs de 2 à 3 mètres se sont ouvertes en mode extension (ou mixte) avec des ouvertures significatives de l'ordre du mm. La présence de fractures en extension à ces profondeurs peut paraître surprenante. Il est probable que l'âge de la galerie joue un rôle avec le développement de déformation post-excavation.

L'analyse du réseau de fractures « subparallèles » aux parois de la galerie, limité dans le premier mètre, montre une grande hétérogénéité de ce dernier. Les fractures se localisent le long de bandes de déformation et ne sont pas réparties de manière uniforme le long du premier mètre. Ces fractures se sont formées en mode extension et sont partiellement connectées entre elles par des microfractures, également imprégnées de résine, et dont l'alignement géométrique traduit une composante cisailante. Ce système de fracture est ainsi caractérisé par une cinématique transtensive.

Partie IV. Evolution des teneurs en eau dans le massif en fonction du temps et des conditions d'hygrométrie

IV-A. Hygrométrie et température dans la galerie

Les conditions environnementales au sein de la galerie GMR sont importantes au regard des perturbations subies par la roche. L'altération différentielle des roches en climat tropical par rapport à un climat tempéré est un bon exemple des différences majeures d'altérations des roches en fonction de l'hygrométrie (humidité relative de l'atmosphère) et de la température. Quelles sont les conditions environnementales dans la galerie du point de vue de la température et de l'hygrométrie ?

Ces deux paramètres ont donc été mesurés pendant une période de 20 mois grâce à un ou deux enregistreurs compact (référence Testo 175-H2). Ces enregistreurs mesurent à intervalles réguliers la température et l'hygrométrie dans la zone de la galerie où ils sont placés (Figure 23). Lors de descentes pour des prélèvements, l'enregistreur a été retiré et remplacé par un autre enregistreur afin de récupérer les mesures et remplacer la batterie le cas échéant. Plusieurs rotations ont ainsi eu lieu pendant la période de 20 mois.

Après la première campagne de mesures de 3 mois (du 29 mai au 24 août 2006), on observe des variations rapides et importantes de l'hygrométrie avec tout d'abord une augmentation de 38 à 62% d'humidité relative (HR) puis une succession de pics pouvant atteindre 66 % HR. Chaque épisode correspond à une période d'environ 8 à 12 jours. Les températures sur cette période sont stables (entre 24 et 26°C) et sont principalement influencées par le gradient géothermique de la zone. Les températures extérieures de cette période affectent les mesures en galerie avec un certain retard. En Lorraine, le début du mois de juin 2006 est frais (12°C le 30 mai), il neige le soir du 1er juin à Gérardmer (600 m). Ces températures ont pour effet la stabilisation de la température à environ 24 degré pendant les 10 premiers jours de juin. Un retour à la normale saisonnière s'opère ensuite ce qui permet une augmentation des températures dans la galerie (jusqu'à 26°). Deux événements ponctuels d'augmentation importante de la température sont à noter durant cette

période. Le premier daté du 15 juin est de cause inconnue. L'enregistreur mesure une température maximale de 27,2°C en pleine nuit. Les services météorologiques ont enregistré une période de chaleur importante entre le 11 et le 13 juin (plus de 30°C) mais un tel décalage dans le temps invalide cette hypothèse. Le 14 et 15 juin sont d'ailleurs deux jours où la température est restée relativement fraîche dans le nord (par exemple, 14°C à Lille). Le second événement est également une hausse de température ponctuelle qui s'est produite le 11 juillet de 12 à 20 heures. La température est passée de 25°C à 12 heures pour atteindre 28,7°C à 16 heures. Elle est ensuite redescendue autour de 25,5°C à 20 heures. Cette période correspond parfaitement aux travaux de forage pour le sondage FOR1109. Ces travaux ont eu lieu à proximité de l'enregistreur et sont une source importante de chaleur.

La deuxième campagne de mesure a donné la réponse à la question concernant les variations brutales d'hygrométrie dans la galerie. La portion de la galerie GMR dédiée à l'OIEDZ comporte une bouche d'aération reliée à un vaste système permettant de renouveler l'air dans les galeries. C'est ce système de ventilation qui joue un rôle dans les variations d'humidité relative de 10 à 20% sur des temps courts de l'ordre de la semaine. Si on compare la courbe d'hygrométrie avec l'historique des activations de la soufflerie du système d'aération obtenu grâce à un capteur de débit d'air placé à proximité de la bouche de ventilation (données fournies par l'ANDRA), on constate une corrélation nette pour certains événements. Les brusques variations (positives ou négatives) de l'hygrométrie sont reliées à l'activation et/ou l'arrêt de la ventilation pour plusieurs événements (flèches roses de la Figure 24.). Par contre, l'augmentation de la température du 15 juin et du 11 juillet correspond également à une activation de la ventilation mais il s'agit vraisemblablement d'une conséquence indirecte. C'est l'activité humaine (forage) dans la galerie qui a du générer de la chaleur. Et pour évacuer cette chaleur, le système de ventilation a été déclenché.

Sur l'ensemble de la période de mesure, la température (Figure II.8), l'influence saisonnière est très marquée en ce qui concerne les variations de la température. La température moyenne en hiver est inférieure à 18°C et elle est supérieure à 25°C pour 2006 ou 22°C pour 2007 en été. En automne et au printemps, la température

moyenne est d'environ 20°C. L'activité humaine (travaux) dans les galeries a un impact sur les températures mais elle est limitée par l'utilisation de la ventilation.

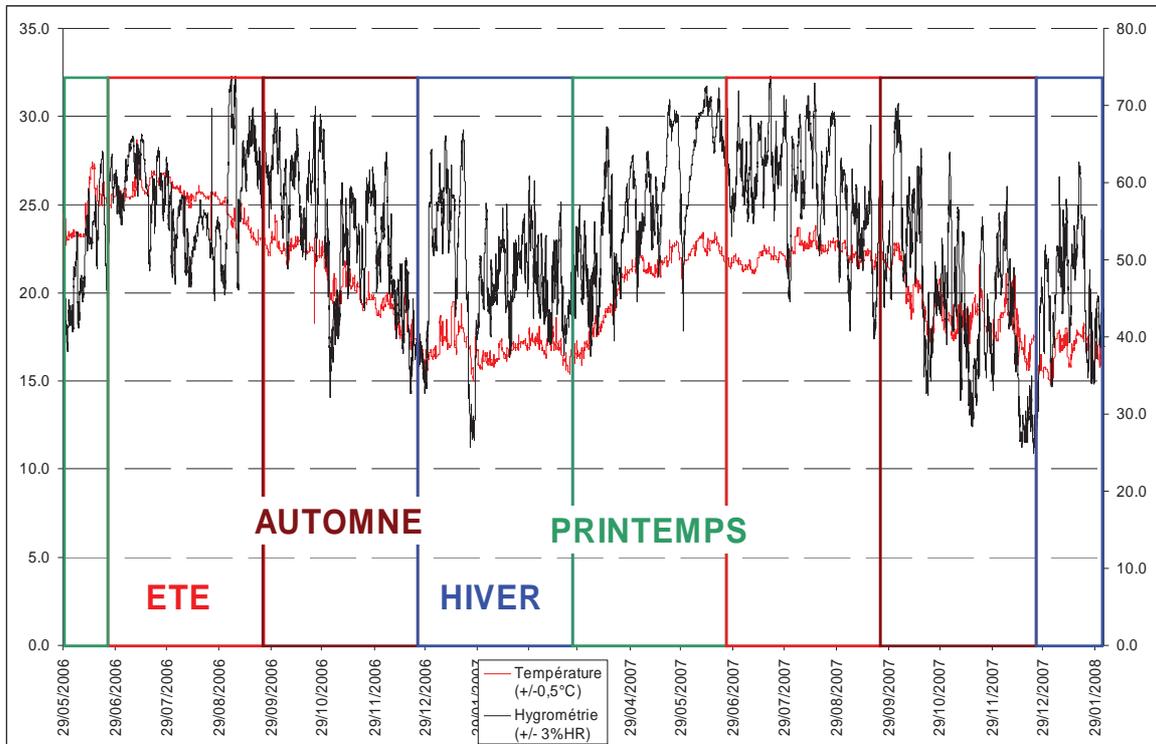


Figure 23. Enregistrement de la température (en rouge) et de l'humidité relative (en noir) dans la portion de la galerie GMR dédiée à l'OIEDZ au cours de la période allant du 29/05/06 au 02/02/08.

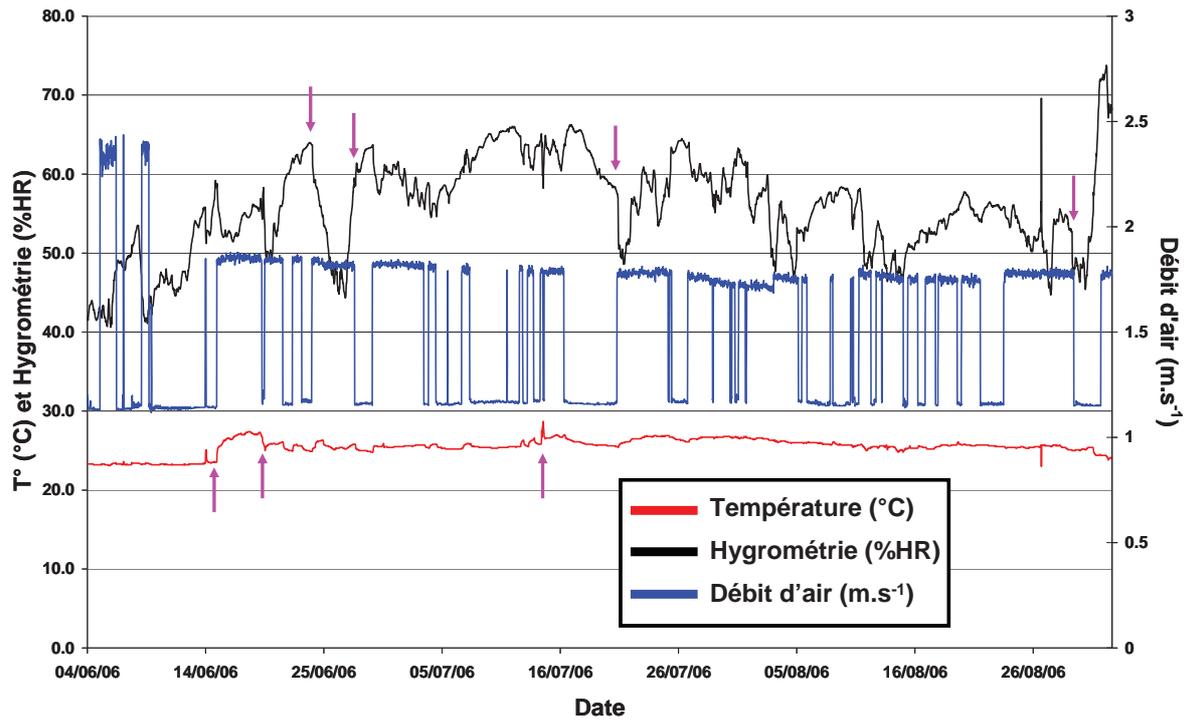


Figure 24. Corrélation entre certains épisodes "anormaux " de variations hygrométriques et thermiques et l'activation du système d'aération dans la galerie GMR.

IV-B. Evolution de la teneur en eau dans l'EDZ

Dans l'EDZ, Le rapport liquide / roche (en volume), dans les argilites est fonction de la P/P0 ambiante. La teneur en eau a été déterminée par pesée de plusieurs échantillons dès le prélèvement en galerie ou en carothèque après traitement thermique à 150°C pendant 24 heures. On considère en effet que le traitement thermique à 150 °C pendant 24 heures permet l'évaporation de l'ensemble de l'eau porale, y compris l'eau de solvation des cations compensateurs des minéraux argileux. Chauffer plus intensément et plus longtemps augmenterait le risque d'affecter l'eau de constitution des argiles et d'autres minéraux. La soustraction de la masse après traitement thermique correspond à la masse d'eau dans l'argilite. Pour caractériser dans l'espace le front de déshydratation de la roche, des profils de teneur en eau correspondant aux sondages ont été effectués à 9, 12 et 18 mois.

D'après les rapports l'Andra (2001 et 2005), la teneur en eau de la roche à 489 m de profondeur (forage EST205) est en moyenne de $7,3 \pm 0,5$ % massique. Cette valeur est variable en fonction de la teneur en minéraux argileux et dans le cas des interstratifiés I/S, elle est fonction de la teneur en smectite. Les smectites peuvent s'hydrater à plusieurs couches d'eau et le gonflement microscopique (feuillelet) couplé au gonflement macroscopique détermine la capacité de gonflement de l'argilite.

Les valeurs mesurées lors de nos expériences pour les échantillons les plus profonds, donc les mieux préservés, sont supérieures à 8 % dans la majorité des cas, ce qui signifierait la présence d'une grande proportion de minéraux argileux, probablement gonflants (I/S R=0). Effectivement, la zone d'échantillonnage correspond à une zone remarquable, la zone d'Argilosité Maximum (MCZ : Maximum Clay Zone) ce qui peut expliquer des teneurs en eau légèrement plus importantes. D'après les rapports de l'Andra, dans cette zone intervient un changement important dans la minéralogie des argiles, le passage des I/S R=0 aux I/S R=1, c'est-à-dire le passage de minéraux interstratifiés à smectite dominante (gonflants) à des minéraux interstratifiés riches en illite (non gonflants). Ce passage progressif est placé vers 490 m de profondeur (Sammartino, 2001) ce qui correspond à la profondeur de nos échantillonnages..

Les mesures de teneur en eau (Φ) se distribuent en deux ensembles. Un ensemble de mesures (14) dont la teneur en eau varie entre 4 et 5,5 % ($\pm 0,1\%$) et un ensemble de mesures (50) de teneur en eau variant entre 7,1 et 9,1 % ($\pm 0,2\%$). Ces deux ensembles sont corrélés avec la profondeur des forages, le premier représentant les mesures des échantillons de surface des galeries, le second celui des échantillons pris à partir de 10 cm à l'intérieur du massif argileux.

Les profils de teneur en eau peuvent se découper en 3 zones plus ou moins importantes selon la durée d'exposition de la paroi à l'air de la galerie (Figure 25) :

- une zone déshydratée pelliculaire au contact de la paroi où la teneur en eau varie entre 4,1 et 5,4 % (14 mesures),
- une zone intermédiaire correspondant à une augmentation de la teneur en eau jusqu'à 7,8%. Très peu d'échantillons (3) représentent cette zone car elle est relativement réduite. Nous n'avons mesuré aucun échantillon de teneur en eau comprise entre 5,4 et 7,1%.
- et une zone saturée en eau où la teneur en eau fluctue entre 7,8 et 9,1% (47 mesures).

L'extension en profondeur de la zone déshydratée est difficile à appréhender en raison du faible nombre d'échantillons. Un lissage mathématique de nos valeurs de teneur en eau a permis d'obtenir des courbes modélisant le profil de déshydratation en tenant compte des données expérimentales. Le résultat de ces modélisations rudimentaires est présenté dans la Figure 26. Il ne tient pas compte de la présence du réseau de fractures.

La différence majeure entre les 3 profils concerne la zone intermédiaire dont l'extension simulée est très variable passant de 70 cm pour le forage à 9 mois à moins de 5 cm pour le forage à 18 mois. Cette variation a deux explications :

- une recharge de la partie déshydratée proche des parois par le stock infini d'eau du massif par un effet de succion
- une déshydratation moins importante au niveau des parois des forages à 12 et 18 mois. Cette différence peut être due à la différence de position des sondages correspondants (Figure 27). Le sondage FOR1109 (fait à 9 mois) a été foré juste à la

limite d'une portion de galerie dont les parois sont nues, et où la déshydratation par évaporation est maximum puisque la surface d'échange est très importante. Les deux autres forages sont plus éloignés de la zone dénudée, et sont moins soumis à la déshydratation. Le béton pourrait par ailleurs protéger et imperméabiliser l'argilite.

L'analyse des fractures macroscopiques le long des parois a montré la présence d'un réseau interconnecté de fractures parallèles aux parois. Lorsque les parois sont recouvertes, ce réseau annule l'effet de la couverture par le béton en permettant l'évaporation de l'eau au niveau des surfaces de fractures et peut expliquer les observations d'oxydation de l'argilite (surtout des pyrites) derrière le béton. Dans tous les cas, la valeur du rapport L/R la plus réaliste pour la zone saturée est 8,2 % et correspond à la valeur moyenne du plateau des profils de teneur en eau. La position de cette limite entre la zone saturée et la zone déshydratée influe sur l'oxydation de l'argilite en modifiant les quantités d'eau et s d'air situées au niveau des microsites d'altération.

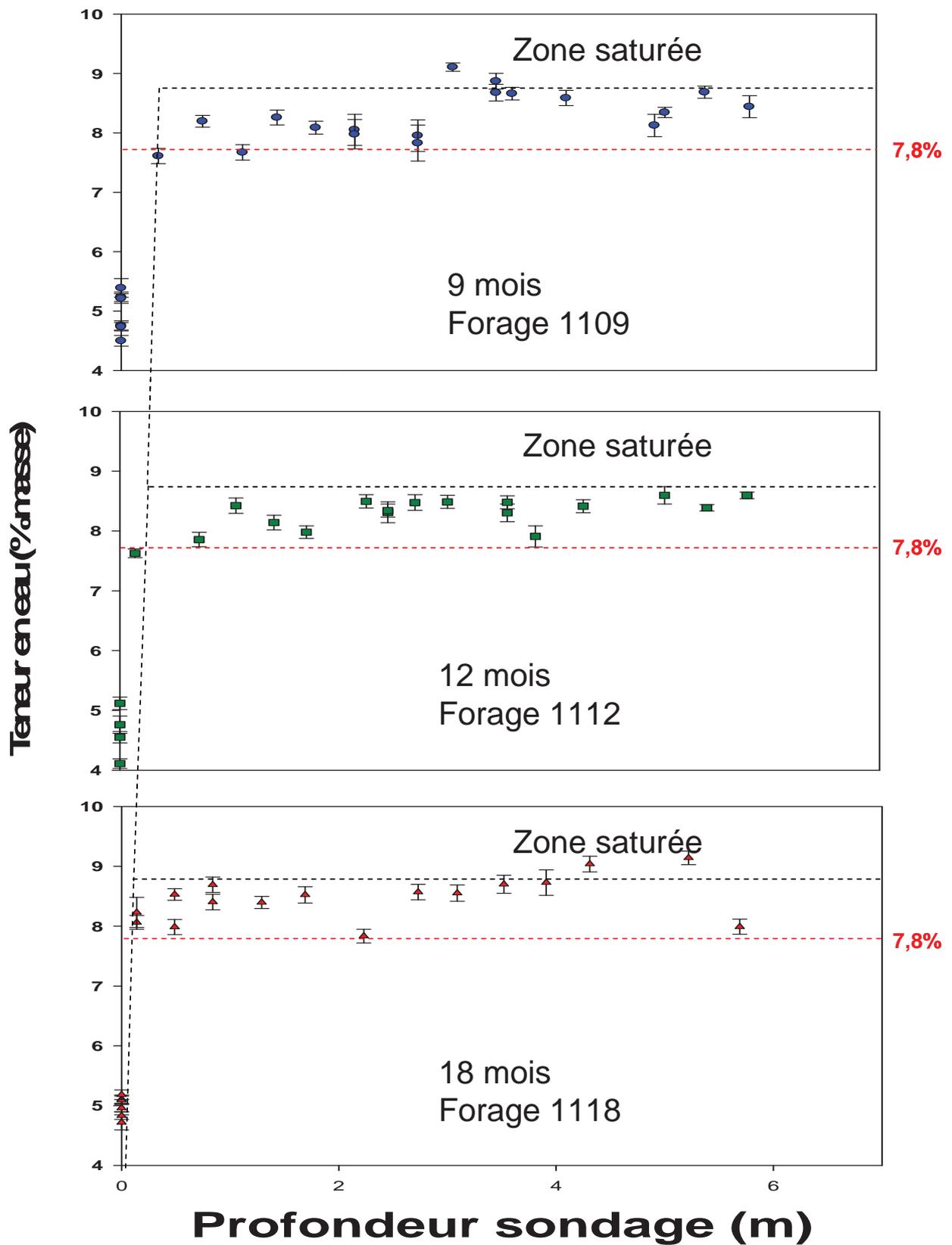


Figure 25. Evolution de la teneur en eau en fonction de la profondeur pour les forages à 9, 12 et 18 mois. En orange : la zone superficielle avec $4,1 < \Phi < 5,4$, en vert clair : la zone intermédiaire où $5,4 < \Phi < 7,1$.

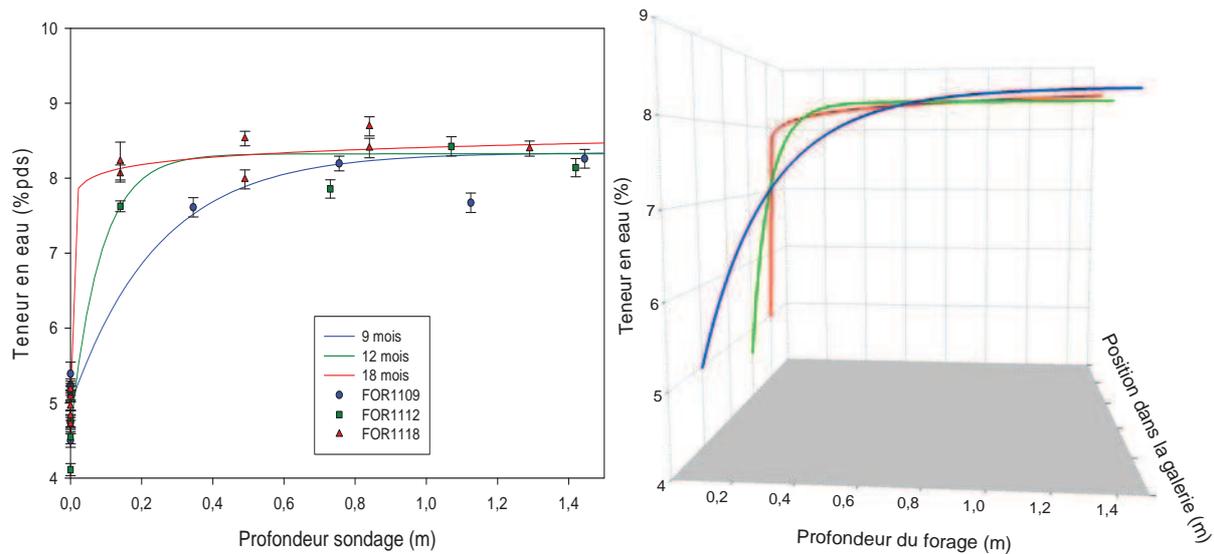
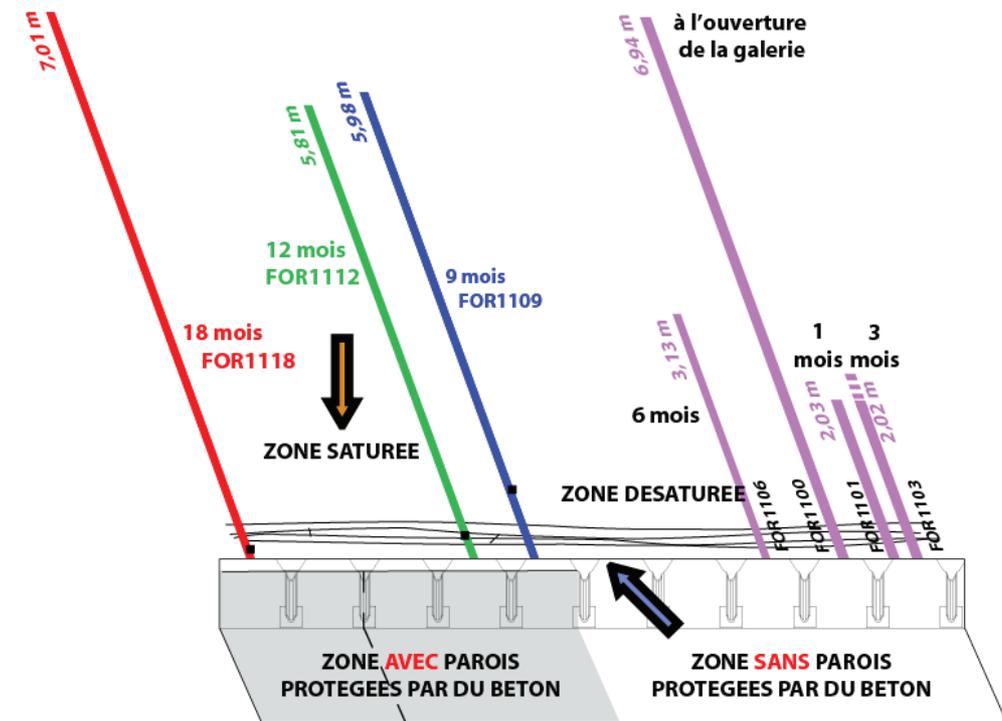


Figure 26. Simulation des profils de teneur en eau, détail sur la zone intermédiaire (à gauche), diagramme 3D des profils simulés (à droite)



▪ **Position modélisée de l'interface zone saturée/désaturée**

 **Recharge par le massif**

 **Evaporation**

Figure 27. Emplacement des sondages dans la galerie et de la position simulée de l'interface zone saturée / zone désaturée

IV. Conséquences isotopiques de la déshydratation

Les isotopes stables de l'eau interstitielle ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) de la formation Callovo-Oxfordienne sont des traceurs de l'origine de l'eau et des processus d'interaction fluide-roche, et par conséquent des différents paléo-transferts et paléo-circulations ayant eu lieu dans la pile sédimentaire. De la même façon, l'évolution de la signature isotopique de l'eau interstitielle après le creusement de la galerie peut renseigner sur les phénomènes physico-chimiques (mélange, évaporation) affectant la zone perturbée (EDZ) (fig.1).

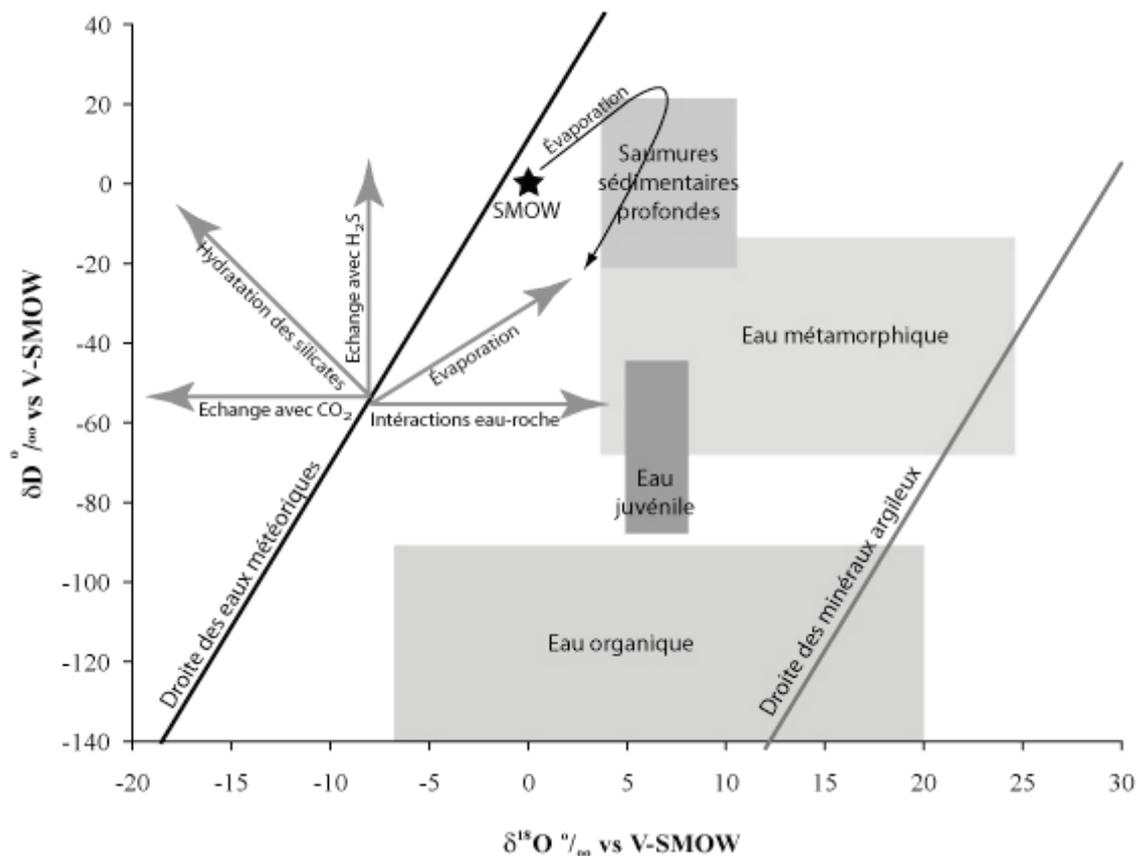


Fig. 1 Diagramme $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ où sont représentés les effets des différents processus physico-chimiques susceptibles de modifier les compositions isotopiques de l'eau, appliqués, pour exemple à une eau météorique de $\delta^{18}\text{O}$ et δD -8 et -55 ‰ respectivement. L'évaporation de l'eau de mer est également représentée, ainsi que les domaines des saumures sédimentaires profondes, des eaux juvéniles, des eaux métamorphiques, des eaux organiques (Sheppard, 1986) et la droite des minéraux argileux.

Dans les argilites du Callovo-Oxfordien, il est impossible de réaliser des "prélèvements classiques" de l'eau porale par pressage (squeezing), déshydratation (séchage) du fait de la faible porosité et de la faible teneur en eau. Le prélèvement est donc indirect et nécessite un carottage à l'air sans contamination majeur avec un minimum de déshydratation. De même les processus d'extraction de l'eau porale peuvent induire, dans le cas des argilites à faible perméabilité, des biais analytiques importants rendant impossible les interprétations.

Echantillonnage et Méthodologie

Lors des différents forages horizontaux, une partie des prélèvements a été conditionnée pour l'étude de la signature isotopique stable de l'eau porale ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$).

Les sections de carottes ont été soit placées dans des sacs triple couche, étanche, thermo soudable et rempli d'un gaz inerte (azote), soit taillées en fragments de plus petites tailles et conditionnées dans des tubes en acier fermés par un bouchon ou une valve à 3 voies.

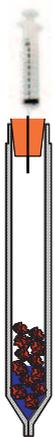
Le conditionnement en sac étanche est une étape préalable optionnelle au conditionnement final dans les tubes en acier.

Les prélèvements pour cette étude ont eu lieu sur différents forages et à différentes profondeurs sur ceux-ci afin d'obtenir une évolution spatiale et temporelle de la perturbation isotopique.

La méthodologie utilisée pour l'analyse de la signature isotopique est issue des travaux de l'équipe de C. France-Lanord et particulièrement de ceux de S. Giannesini sur la géochimie isotopique des eaux de formation au niveau du site de Bure (Giannesini et al., 2004, Giannesini, 2006)

Deux méthodologies distinctes ont été utilisées pour l'analyse du $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$: la dilution à l'eau et l'équilibration eau-CO₂.

a/ Dilution à l'eau – Conditions opératoires



On injecte dans le tube en acier fermé, à travers le bouchon à l'aide d'une seringue, une quantité d'eau représentant un facteur de dilution de 5:1 par rapport à la quantité d'eau dans l'échantillon (eau porale). Cette eau injectée a une composition isotopique connue.

Le tube en acier est broyé dans une presse pour fragmenter finement la roche et libérer l'eau interstitielle. L'opération est délicate car le tube peut, à tout moment, s'ouvrir, ce qui invalide l'expérience.

Le tube est laissé en repos 72 heures à 25°C, après agitation. Il s'agit d'une phase servant à permettre l'équilibration de l'eau injectée et de l'eau interstitielle.

Le tube est ouvert et la boue est prélevée pour être centrifugée à 10000 tours/ min pendant 30 min afin de récolter le maximum d'eau. Cette eau est filtrée à 0,2 μm avant d'être analysée au spectromètre de masse.

Le $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont calculés par bilan isotopique à partir des formules suivantes. La teneur en eau est directement issue des expériences de déshydratation présentées auparavant dans ce manuscrit.

$$\delta_{pore} = \frac{\delta_{mix} - \delta_{ajoutée} \times (1 - X_{pore})}{X_{pore}} \quad \text{avec} \quad X_{pore} = \frac{m_{ech} \times [H_2O]}{m_{ajoutée} + m_{ech} \times [H_2O]}$$

Incertitudes : $\delta\text{D} \pm 5\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} \pm 1.5\text{‰}$

b/ Equilibration eau-CO₂ in situ

Le tube en acier est broyé précautionneusement pour éviter la création de fuite. On injecte dans le tube en acier du CO₂ dont la composition isotopique est connue. Le tube est laissé au repos pendant 48 heures minimum à 25°C pour équilibrer le CO₂ avec l'eau interstitielle libérée par le broyage. Des aliquots sont prélevés après l'équilibration pour vérifier l'équilibration du système (stabilité des résultats à 0,3%)

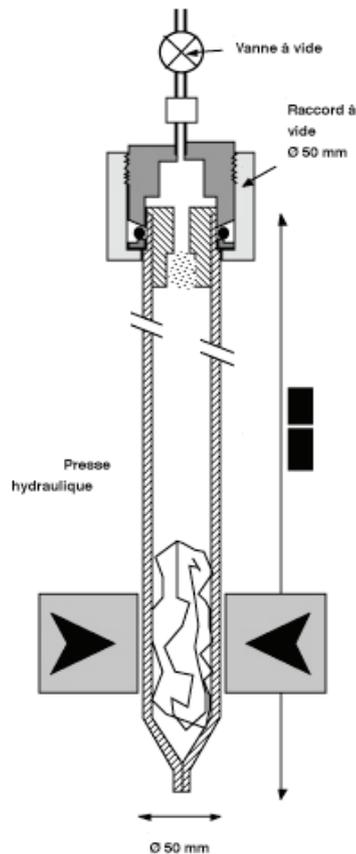


Fig. 2 Schéma des tubes en acier munis de la tête et de la vanne 3 voies, avant l'étape de broyage.

Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau interstitielle est calculé par bilan isotopique à partir de ces équations (Giannesini, 2006) :

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

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

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

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

avec i et f correspondant aux conditions initiales et finales, X_{CO_2} X_{pw} étant les rapports molaires de l'oxygène du CO_2 et de l'eau interstitielle.

Les analyses isotopiques de l'oxygène sont effectuées sur un spectromètre de masse à gaz VG602D modifié. Pour l'hydrogène, les analyses sont réalisées avec un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse Isoprime.

Les résultats obtenus sont exprimés en δ par rapport à VSMOW.
La reproductibilité des analyses est de $\pm 1\%$ pour δD et $\pm 0,1\%$ pour $\delta^{18}O$.

Résultats

Les résultats des analyses isotopiques des échantillons prélevés montrent une augmentation du $\delta^{18}O$ de l'eau interstitielle au niveau des parois (de $-5,5\text{‰}$ à $-3,5\text{‰}$ SMOW), corrélativement à la diminution de la teneur en eau au niveau des parois (figure 3).

L'enrichissement en $\delta^{18}O$ provient de la formation d'une vapeur enrichie en ^{16}O (appauvrie en ^{18}O) par évaporation au niveau des parois. L'eau restante à la suite de cette évaporation est donc enrichie en ^{18}O .

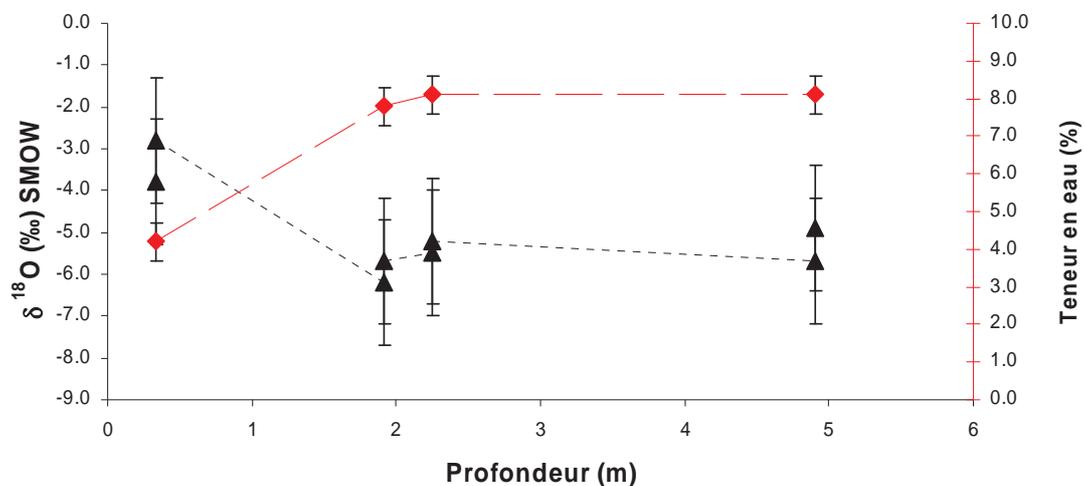


Figure 3. Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ (triangles noir) et teneur en eau (losange rouge) – distance à la paroi de l'eau interstitielle des échantillons prélevés sur les différents forages horizontaux menés dans la galerie GMR.

L'autre élément étudié, l'hydrogène, montre un comportement indépendant de la distance à la paroi de la galerie. La valeur de δD reste stable autour de -50‰ SMOW. (Figure 4). Cette valeur moyenne est inférieure aux valeurs connues de la littérature (valeur moyenne autour de -40‰ SMOW, Giannesini, 2006). Le domaine des valeurs de la littérature est représenté par le cercle rouge de la figure 5.

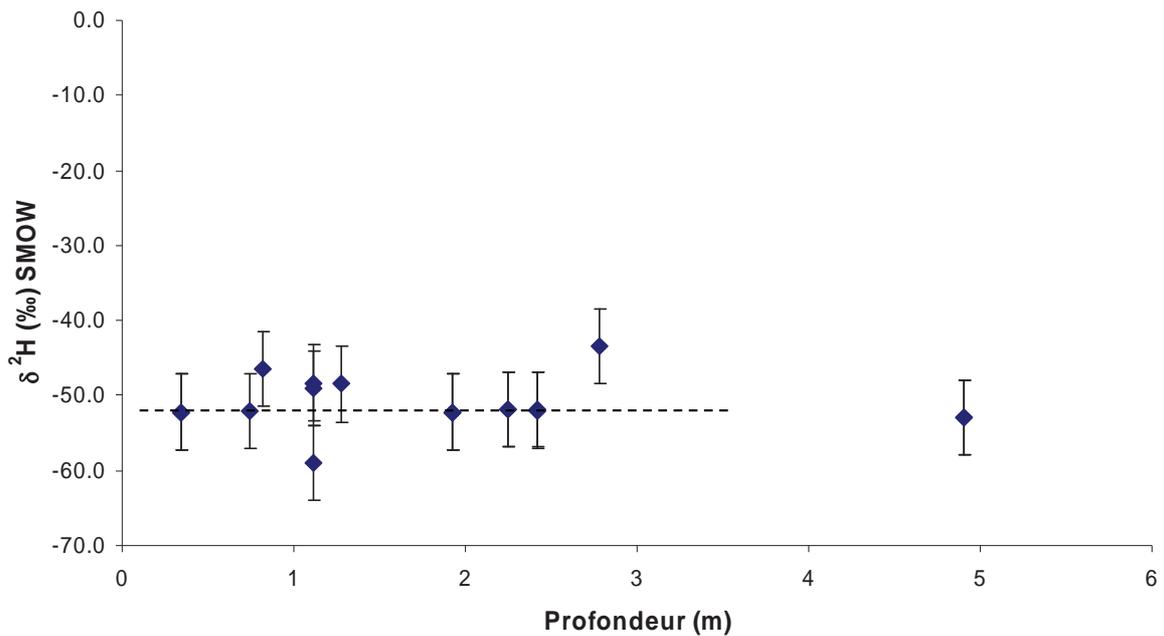


Figure 4. Diagramme δD – distance à la paroi pour les eaux interstitielles des différents forages horizontaux menés dans la galerie GMR.

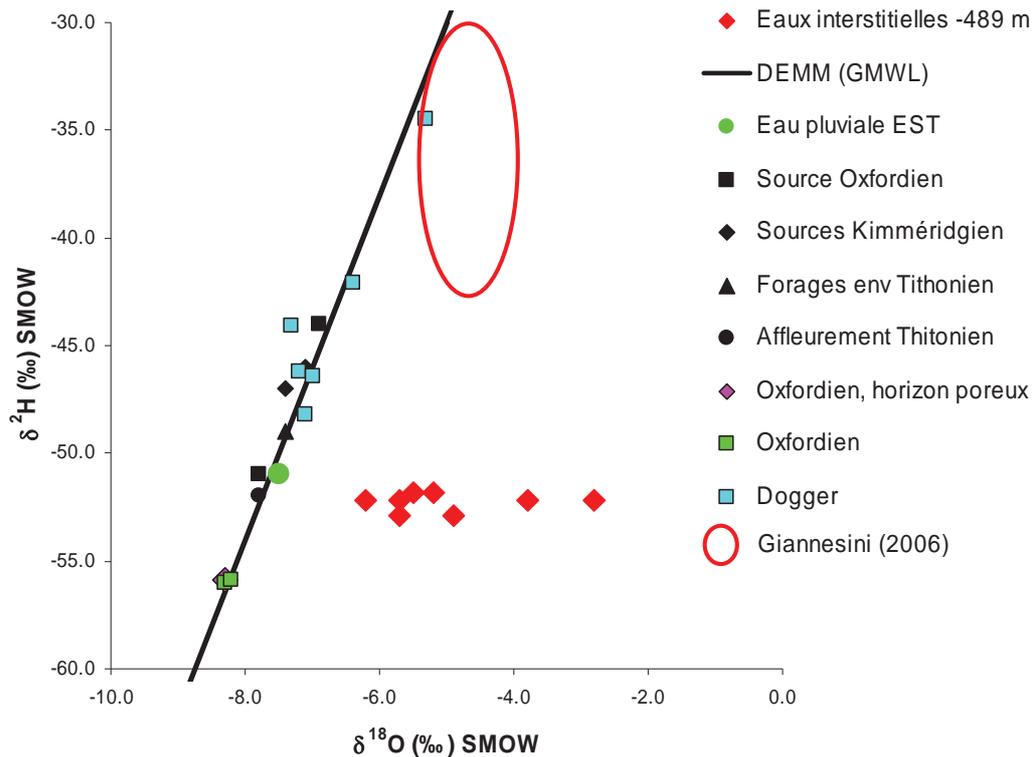


Figure 5. Diagramme $\delta D - \delta^{18}O$ de l'eau interstitielle des échantillons prélevés sur les forages horizontaux FOR11xx comparés à l'eau interstitielle du callovo-oxfordien (Giannesini, 2006), aux eaux souterraines oxfordiennes, kimméridgiennes, tithoniennes et à l'eau pluviale au niveau du site. La ligne pleine représente la DEMM.

Dicussion

La diminution de la teneur en eau et l'augmentation simultanée de $\delta^{18}O$ au niveau des parois démontrent un phénomène d'évaporation à l'interface entre la galerie et la roche. Ce phénomène n'a rien d'anormal dans le contexte souterrain du laboratoire de Meuse/Haute-Marne. L'eau du massif rocheux, en se rapprochant des parois, pénètre dans une zone fracturée, l'EDZ qui favorise l'évaporation. Cette évaporation est maximale au niveau des parois.

Par contre, les valeurs faibles du δD et son indépendance en fonction de la profondeur alors que le $\delta^{18}O$ varie suivant ce paramètre posent un problème. Ces valeurs peuvent être reliées aux valeurs du δD de l'eau pluviale au niveau du laboratoire souterrain (rond vert clair de la figure 5) mais cette influence reste à confirmer.

Les données disponibles sur la composition isotopique des eaux interstitielles du Callovo-Oxfordien sont représentées dans la figure 6. Les données obtenues dans cette étude ne rentrent dans aucun des domaines des différentes eaux ce qui les rend spécifiques.

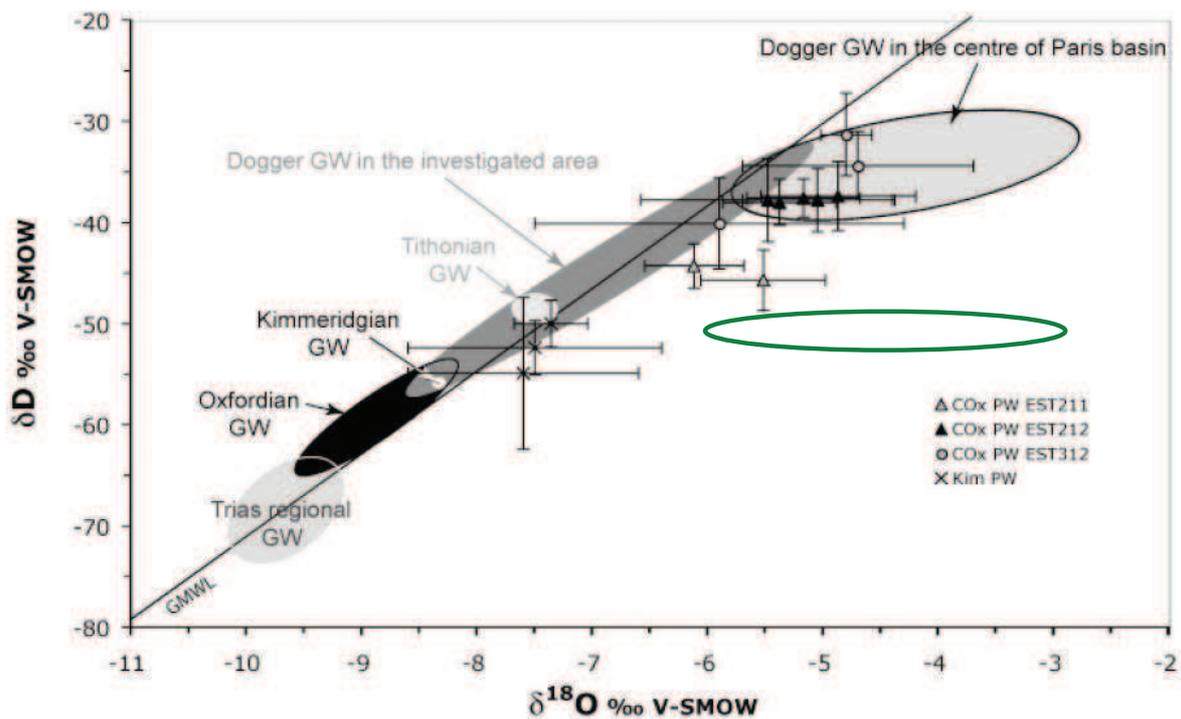


Fig.6: Diagramme δD en fonction du $\delta^{18}O$ pour les eaux interstitielles du Callovo-oxfordien (COx PW) des puits EST211, EST212 et EST213, du Kimméridgien (Kim PW) comparés aux eaux souterraines (GW) du Dogger, de l'Oxfordien, du Kimméridgien et du Tithonien de la zone étudiée, des eaux souterraines régionales du Trias (d'après Marty et al., 2003) et des eaux souterraines du Dogger au centre du Bassin Parisien (d'après Matray et al., 1994). L'ellipse verte représente les données de cette étude. La ligne représente la Droite des Eaux Météoriques Mondiales (DEMM). (d'après Giannesini, 2006)

Chapitre 3 : Evolution minéralogique et texturale de l'argilite

Partie I. Lithologie, pétrographie et minéralogie de l'état "Zéro" (échantillon de référence)

I-A. Place dans la séquence lithologique

La séquence lithologique à l'aplomb du site de Bure est formé par une succession de couches calcaires et de couches argileuses (Figure 28) d'épaisseur variable : l'Oxfordien calcaire : 300 m ; le Callovo-Oxfordien argileux : 100 m. Chacune de ces unités comporte des passées calcaires ou argileuses plus ou moins épaisses et d'intensité plus ou moins importante. Les galeries du laboratoire souterrain sont situées à 490 m de profondeur au cœur des marnes (ou argilites) du Callovo-Oxfordien (ou Argiles de la Woëvre) dans la partie supérieure du lithofaciès C2b1 (Figure 29). Cette formation est d'une grande homogénéité à l'échelle kilométrique. Les sondages de l'ANDRA attestent d'une composition quasiment identique sur une surface de 350 km².

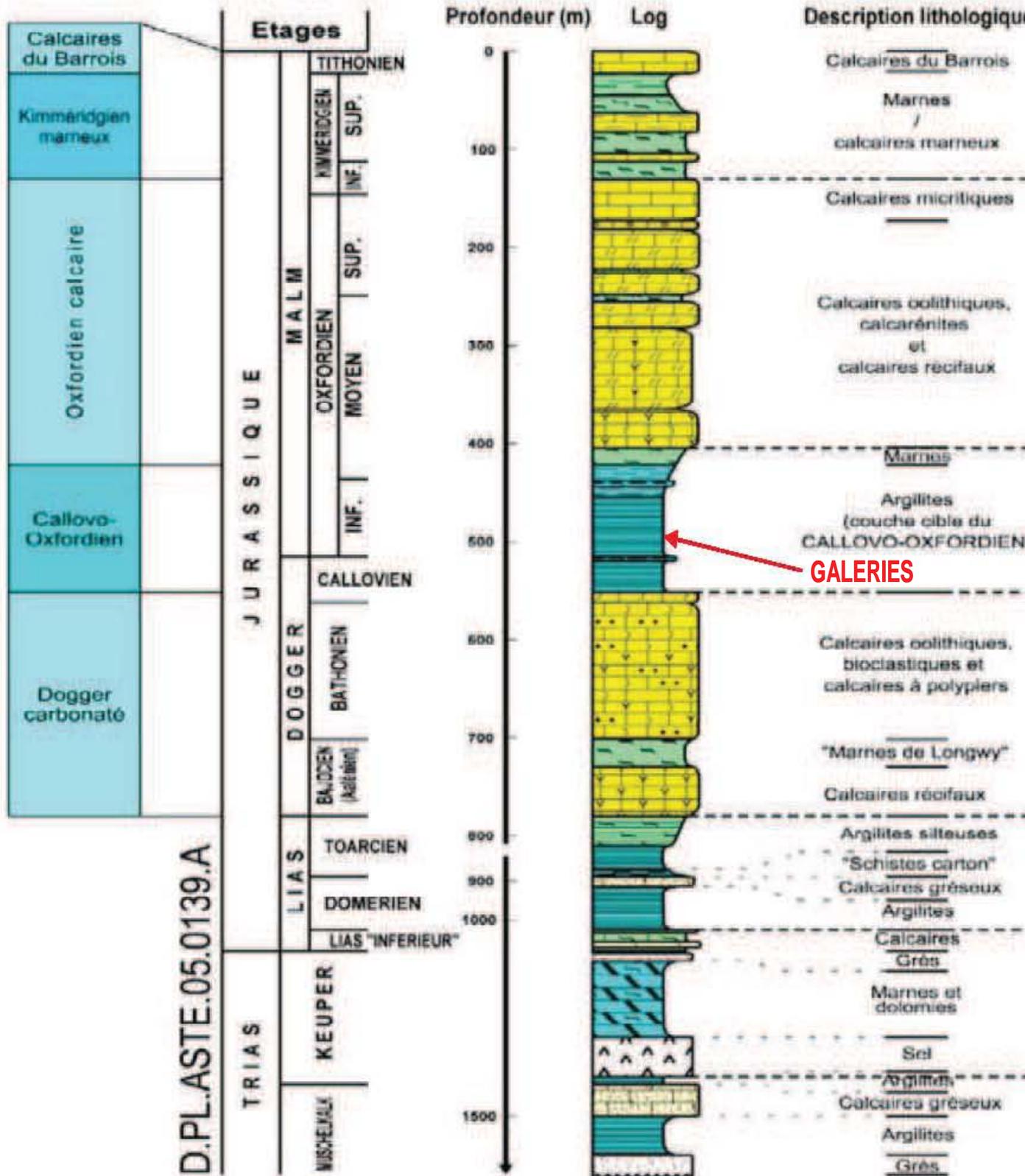


Figure 28. Lithologie schématique de la couverture sédimentaire à l'aplomb du Laboratoire de l'Andra (Rapport Andra C.RP.ADS.04.0022).

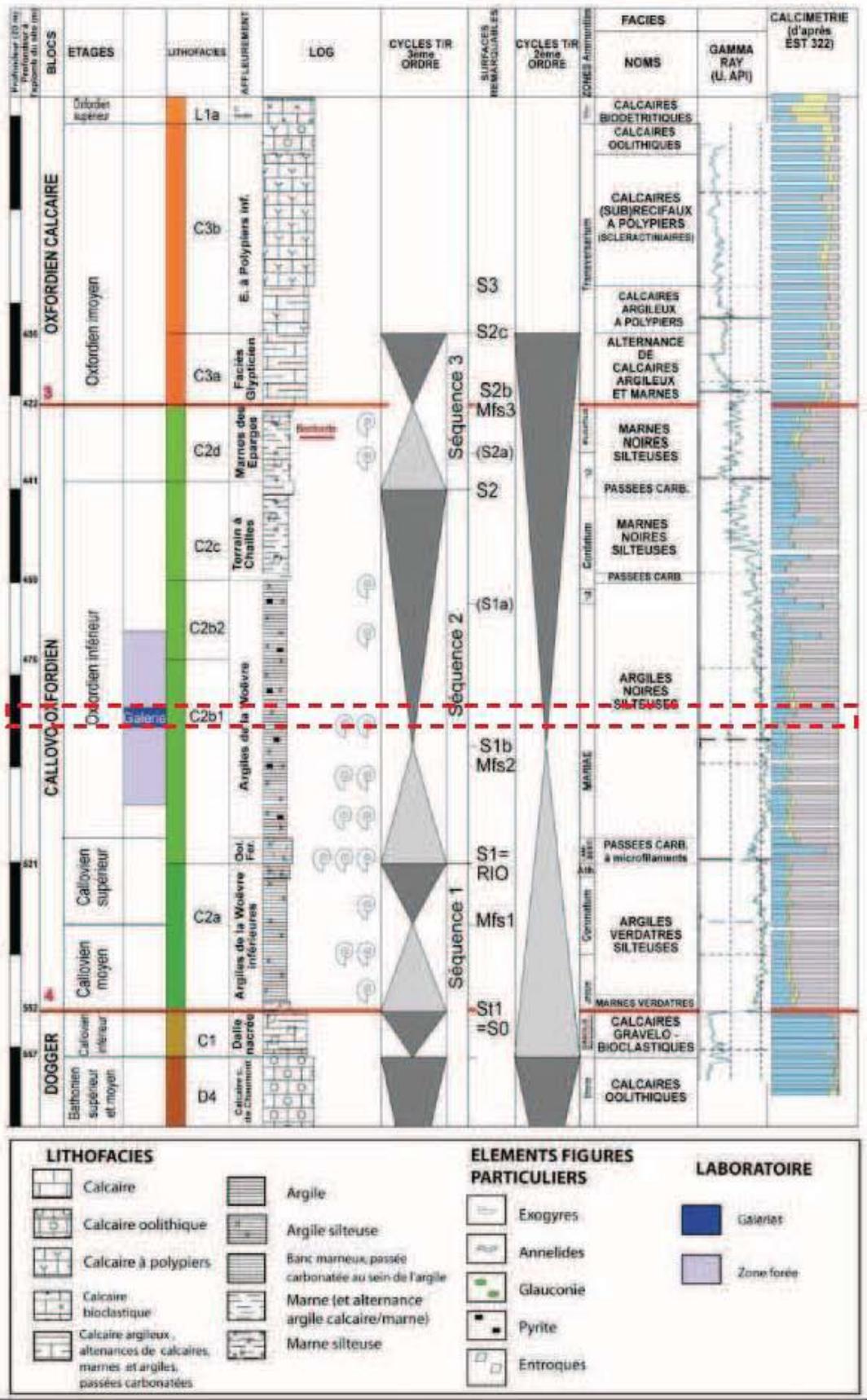


Figure 29. Synthèse chronostratigraphique du Callovo-Oxfordien et emplacement du laboratoire (ligne pointillé rouge) (Rapport Andra C.RP.ADS.04.0022)

I-B. Homogénéité de la zone d'échantillonnage

Certains rapports de l'Andra concernant les sondages EST205 (dans l'axe des puits) mentionnent la présence de bancs à dominante calcaire aux alentours de -490 m de profondeur (-124 m de profondeur NGF). Il a été nécessaire de vérifier cette donnée au niveau de la zone d'expérimentation pour ne pas inclure un biais lors des analyses ultérieures. Il fallait être certain en effet que dans les zones échantillonnées, l'argilite soit homogène pour pouvoir effectuer des comparaisons solides entre les différentes expériences. La majorité des prélèvements et des forages horizontaux se sont fait entre -125,2 et -124,8 m de profondeur NGF (Nivellement Général de la France) ce qui correspond à des hauteurs de 0,80 à 1,20 m au dessus du radier de la galerie.

Après le creusement de la galerie en septembre 2005, sept échantillons ont été prélevés sur une paroi, en suivant une verticale afin d'obtenir un profil sur une hauteur de 1,5 m (entre -125,7 et -124,2 m NGF). Les analyses chimiques ont été réalisées au SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux du CNRS, Vandœuvre-lès-Nancy) après broyage pour atteindre une granulométrie inférieure à 80 μm . Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) ainsi que la perte au feu (PF) ont été dosés par ICP-AES et les éléments traces par ICP-MS (Carignan et al., 2001). Le soufre total (Stot) et le CO₂ total ont été dosés par un Doseur Carbone-Soufre (Leco SC144 DRPC). La teneur en carbonates est obtenue par calcimétrie Bernard.

Les résultats des analyses des sept échantillons sont présentés dans le Tableau 4 et sur la Figure 30. Il existe peu de différence entre les six premiers échantillons, c'est-à-dire les échantillons de la base de la paroi jusqu'à 1,20 m au dessus du radier. Par contre le septième échantillon à 1,80 m de hauteur (-124,20 m de profondeur NGF) a une perte au feu faible (14,68 % poids) qui peut être interprétée comme une diminution de la quantité de carbonates. La quantité de CO₂ dégazé est comprise dans la mesure de la perte au feu et est proportionnelle à la quantité de carbonate (CaCO₃). La concentration en calcium (11,10 % poids) est dans la moyenne des six premiers échantillons ($10,81 \pm 0,45$ % poids).

Tableau 4. Tableau récapitulatif de la composition chimique en % poids d'oxydes des éléments majeurs (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O et K₂O), de la perte au feu (PF), de la concentration en soufre total (Stot), de la quantité d'eau de constitution (H₂O+) et de la teneur en carbonates des échantillons du profil vertical, portant sur les 7 échantillons prélevés immédiatement après le creusement de cette galerie.

Echantillon	Profondeur en m (NGF)	Oxydes							Stot	H ₂ O+	PF	Teneur en carbonates
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O				
		%	%	%	%	%	%	%				
FOR 1902 01	-125.75	46.59	13.11	4.87	2.44	10.99	0.22	3.16	0.91	4.14	16.86	20
FOR 1902 02	-125.66	47.53	13.22	4.75	2.50	11.09	0.22	3.24	0.78	4.09	16.37	19
FOR1902 03	-125.37	47.38	12.99	4.75	2.47	11.20	0.23	3.13	0.86	4.02	15.79	20
FOR1902 04	-125.20	47.94	13.18	4.64	2.48	10.03	0.23	3.25	0.84	4.19	16.32	19
FOR 1902 05	-125.07	48.16	13.37	4.82	2.45	10.35	0.24	3.24	0.97	4.03	15.20	20
FOR 1902 05'	-124.80	47.34	12.83	4.49	2.41	11.17	0.22	3.18	0.79	3.99	16.63	19
FOR 1902 06	-124.20	48.99	13.14	4.51	2.54	11.10	0.22	3.28	0.84	4.07	14.68	20

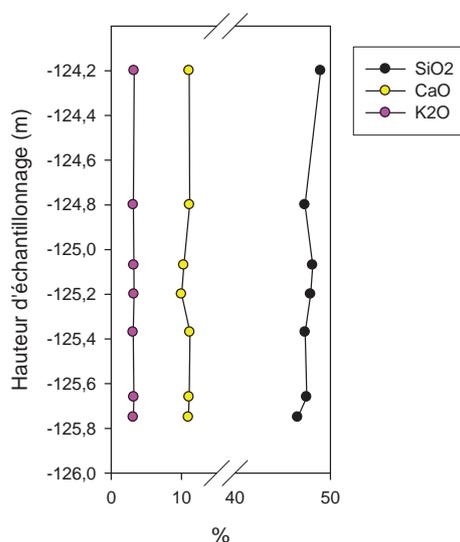


Figure 30. Evolution de la composition chimique en % poids d'oxydes du profil vertical de la galerie GMR, portant sur les 7 échantillons prélevés immédiatement après le creusement de cette galerie.

Ces analyses démontrent que les argilites de ce profil sont chimiquement homogènes à l'échelle de la galerie. Seul l'échantillon le moins profond (-124,20 m NGF) a une teneur en silice plus élevée (48,99 %) et une perte au feu plus faible (14,68%). La quantité de silice est liée à la quantité d'argiles dans la roche. La perte au feu correspond à la quantité d'eau et de dioxyde de carbone rejetée lors de la combustion de la roche. Elle est donc liée à la quantité de carbonate (CaCO₃) dans la roche d'après l'équation de calcination:



En ce qui concerne l'homogénéité de la roche autour et dans la zone d'échantillonnage, plusieurs forages commandés par l'Andra pour les expérimentations FOR et SUG montrent de faibles variations de la composition chimique. Certains échantillons, dont la concentration en calcium est importante (de l'ordre de 40% d'augmentation), correspondent à des bancs carbonatés d'extension métrique. Deux de ces bancs, parallèles à la stratification, sont situés à proximité de la galerie. Le premier "traverse" la galerie à 2,10 m au dessus du radier (-123,9 m NGF) et le second se situe à 2 mètres sous le radier (-128 m NGF). Une troisième zone riche en carbonate a été détectée par le forage SUG1103 (Figure 31, cercle pointillé) à plus de dix mètres des parois de la galerie à environ 1 m de hauteur par rapport au radier. Cette zone est donc hors de la zone d'échantillonnage.

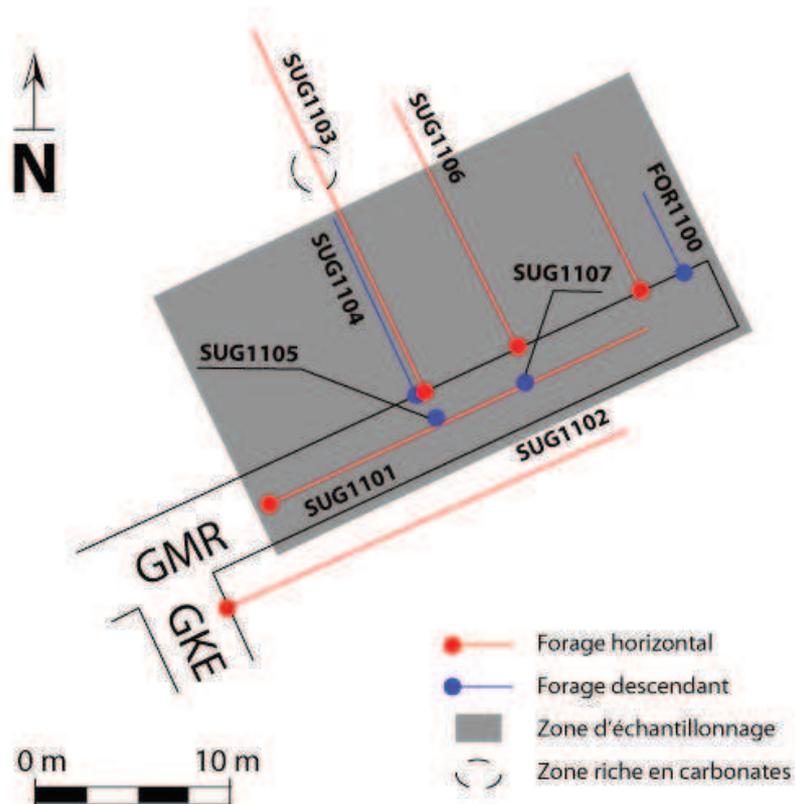


Figure 31. Localisation de la zone d'échantillonnage et des différents forages ayant permis sa caractérisation (expérimentation SUG et FOR)

Les résultats concernant les parois de la galerie GMR ont été ensuite confirmés par les données du rapport de l'Andra DRP0ERM060002A. Ce rapport confirme l'homogénéité de l'argilite des parois de la zone d'échantillonnage et la présence d'un

banc carbonaté à partir de -123,9 m. de profondeur NGF c'est-à-dire à 210 m au dessus du radier.

I-C. Description pétrographique

I-C.1. Description macroscopique

La roche sédimentaire à l'affleurement dans les galeries du Laboratoire de Meuse/Haute-Marne est une roche argileuse à matrice micritique fine avec des éléments fins difficilement visibles à l'œil nu. C'est une marne à cassure conchoïdale de couleur grise foncée quand la roche est fraîche. La couleur s'éclaircit au cours du temps à cause de la déshydratation. Les éléments grossiers visibles à l'œil nu sont des passées de quartz et de feldspath parallèles à la stratification, des fossiles de gastropodes pyritisés et des terriers fossilisés. Les grains de quartz et de feldspath les plus grossiers ont une taille de l'ordre de 200 µm maximum. Les terriers fossiles, cylindriques, sont les vestiges d'une bioturbation intense à ce niveau de dépôt. Deux types de terriers sont distinguables et correspondent à deux espèces de vers fousseurs : i) des terriers de longueur pluri-centimétrique et de diamètre de 2 à 5 mm ; et ii) des terriers de taille beaucoup plus réduite, de 1 centimètre de longueur maximum et de l'ordre du millimètre en diamètre.

Une analyse de la distribution verticale de ces terriers a été effectuée à partir de comptages manuels sur des carottes issues de forages verticaux (HTM102 et EST209) et déviés (EST361) qui traversent tous la profondeur d'implantation des galeries :

- 100 mètres de carotte du forage HTM102 ;
- 42 mètres de carotte du forage vertical EST209 ;
- 180 mètres de carotte du forage dévié EST319 (équivalant à 23 m de profondeur verticale, entre -484 et -507 m).

La corrélation verticale des forages est basée sur la présence d'une zone particulière, la Surface d'Inondation Maximum (SIM) qui se trouve au niveau des galeries du laboratoire (-490m).

Une étude préalable menée par M. Cathelineau (G2R, Nancy) et F. Malatre (ENSG, Nancy) a montré la forte variabilité de la quantité de terriers dans la formation callovo-oxfordienne (Figure 32). La fréquence de terriers par cm^2 atteint un maximum de 0,27 terriers/ cm^2 à environ 15 m au dessus de la SIM (-400m). La fréquence diminue ensuite à 0,15 terriers / cm^2 à 5 m en dessous de la SIM (-420 m).

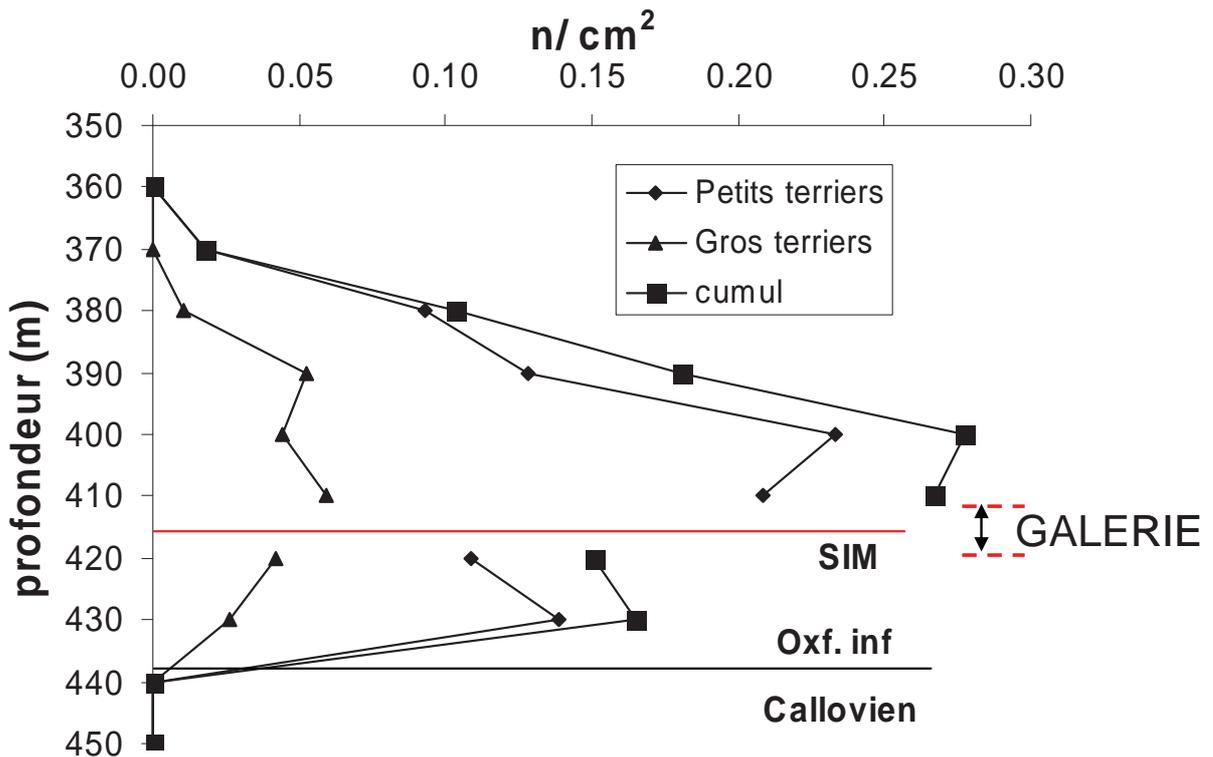


Figure 32. Distribution verticale de la fréquence des terriers fossiles sur le forage HTM102.

L'effectif des terriers en fonction de leur taille et de la profondeur, autour de la SIM, et pour le forage dévié EST361 est représenté en Figure 33. La distribution des terriers est variable avec des pics pouvant atteindre 20 unités (-487 m). Cette hétérogénéité de distribution influence le comportement mécanique de la roche puisque les terriers fossiles constituent des discontinuités au sein de l'argilite, des "zones de faiblesse". D'un point de vue minéralogique, les terriers étant remplis de pyrite, ce sont des zones qui lors de l'ouverture de la galerie s'oxydent fortement et libèrent des ions sulfates dans la solution interstitielle. Ces zones à forte densité de terriers seront le siège de fortes modifications minéralogiques et géochimiques que nous expliquerons plus loin dans ce chapitre.

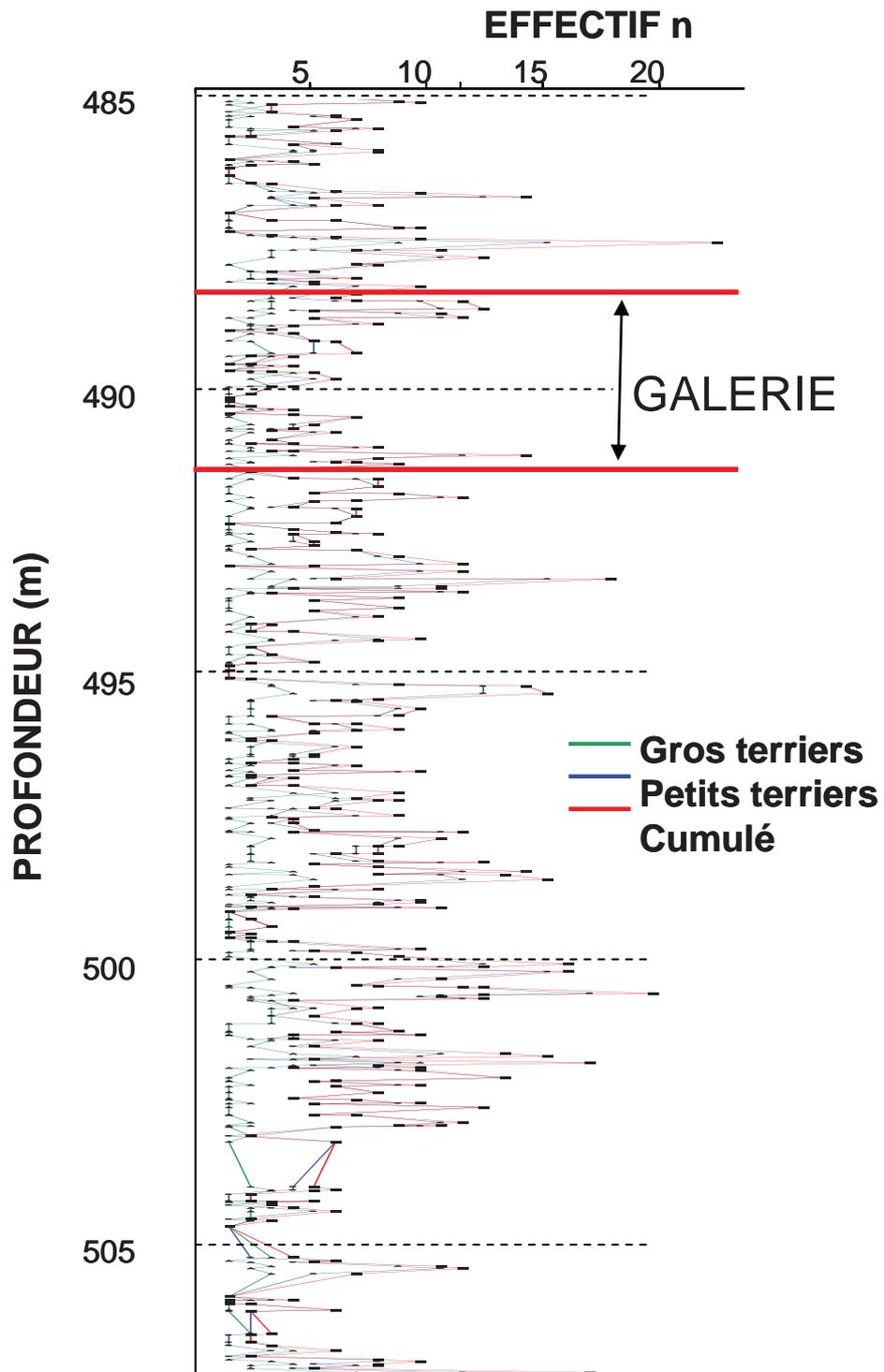


Figure 33. Distribution verticale des terriers sur le forage dévié EST361 autour de la zone d'échantillonnage entre 485 et 505 m de profondeur.

La roche présente une texture avec un litage subhorizontal. Ce litage est souligné par les alternances de lits clairs à grains détritiques et de lits argileux sombres (Figure 34).

L'observation macroscopique de la roche indique que les galeries du laboratoire sont dans un niveau marneux très fin proche de la zone maximale d'argilosité (MCZ : Maximum Clay Zone). Pour vérifier cette observation, une étude sur la granulométrie de la roche a été menée.

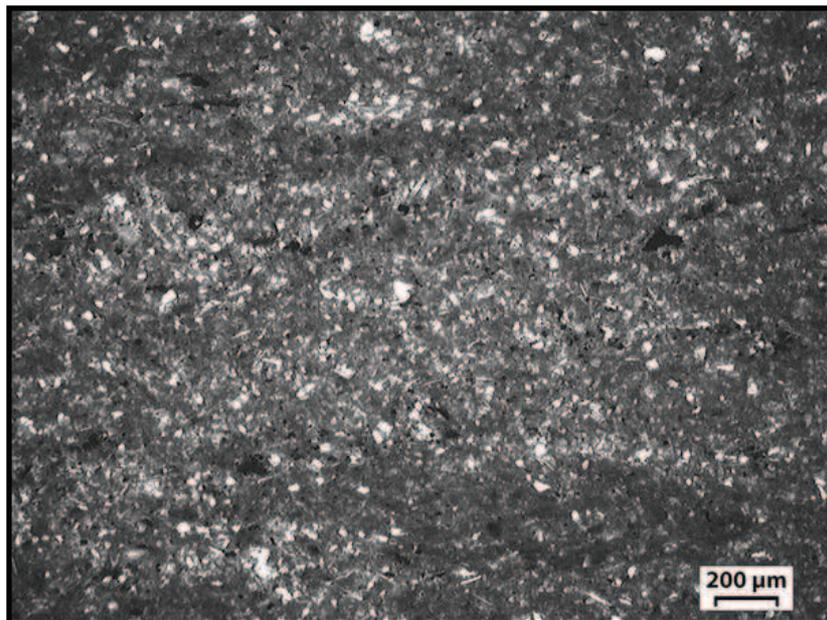


Figure 34. Microphotographie en lumière naturelle de l'argilite dans la galerie à – 491 m de profondeur (échantillon EST22707, forage FOR1118) ; en blanc : quartz et quelques calcites.

I-C.2. Distribution granulométrique

a) Protocole

La première étape de cette étude a consisté à établir un protocole pour la séparation des différentes phases minéralogiques en évitant toutes phases de broyage pouvant perturber les résultats. Ce protocole se base sur la désagrégation de la roche au contact de l'eau, sur des protocoles utilisés en pédologie et sur l'utilisation des normes AFNOR : AFNOR.X31-107(2003) et P18-560 (1990). Au final, la séparation des phases est effectuée par un tamisage en voie humide avec 4 tamis à ouverture de maille à 400, 160, 80 et 40 µm. Ces ouvertures de maille ne correspondent pas aux coupures granulométriques du document AFNOR le plus récent :

les argiles (inférieur à 2 microns)
les limons fins (2 à 20 microns)
les limons grossiers (20 à 50 microns)
les sables fins (50 à 200 microns)
les sables grossiers (200 à 2000 microns)

Le découpage suivant a été utilisé :

les argiles (inférieur à 2 microns)
les limons fins (2 à 40 microns)
les limons grossiers (40 à 80 μm)
les sables fins (80 à 400 microns)
les sables grossiers (supérieur à 400 microns)

Les fractions granulométriques les plus petites (jusqu'à 1 μm) sont obtenues par décantation en utilisant la loi de Stokes et en approximant les minéraux à des sphères :

$$t = \frac{190x}{d^2} \quad (1)$$

t : temps de sédimentation (en mn)

d : diamètre de la particule (en μm)

x : profondeur de descente des particules de diamètre d (en cm)

Les cristaux de pyrite, beaucoup plus denses que les argiles ou les carbonates, tombent plus rapidement au fond de l'éprouvette, ce qui perturbe le bon fractionnement granulométrique. Cependant, les pyrites, qui représentent environ 1% poids de la roche, ont été négligées.

A l'issue de la phase de désagrégation et de tamisage, l'observation des différentes fractions à la loupe binoculaire montre la persistance d'amas de minéraux cimentés par la micrite. Cela induit un biais dans la distribution granulométrique. Pour l'éviter, un deuxième tamisage a été effectué après la décarbonatation par l'acide

chlorhydrique de toutes les fractions granulométriques précédemment obtenues. Cette opération dissout les plus petits (quelques microns) cristaux de calcite formant la micrite. Les fractions granulométriques les plus petites sont donc sous-estimées à cause de la décarbonatation.

b) Résultats

Les résultats, avant et après décarbonatation de la roche, de la séparation granulométrique par tamisage et décantation sont représentés en Figure 35.

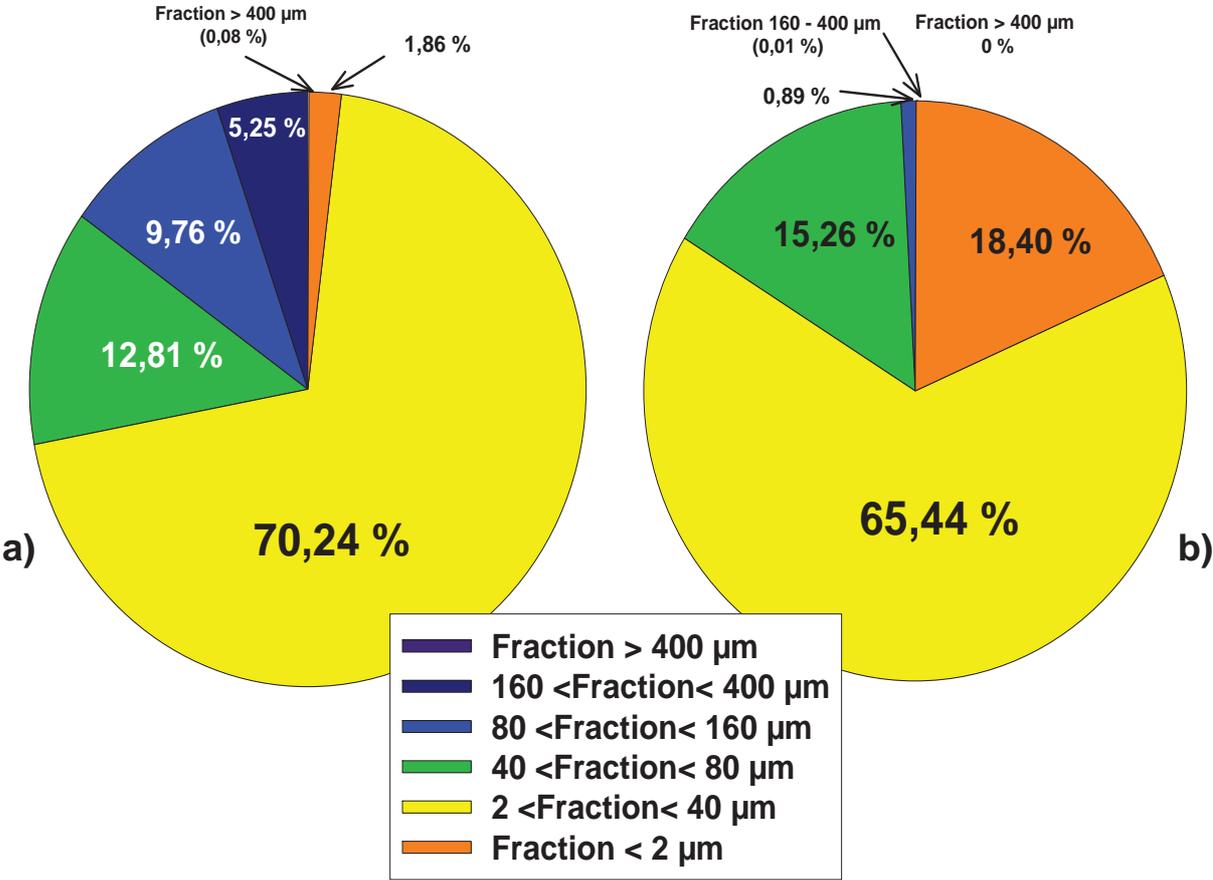


Figure 35. Répartition de la granulométrie d'un échantillon de la galerie GMR en fonction du pourcentage poids de la roche. A) avant décarbonatation, b) après décarbonatation.

La fraction des sables grossiers (> 400 µm) équivaut à 0,1 % poids de la roche et correspond uniquement à des bioclastes et des tests calcaires. Cette fraction disparaît donc après la phase de décarbonatation. Les sables fins représentent 15 % du poids de l'échantillon. Ce sont principalement des amas de tactoïdes d'argiles agglomérés par des grains de micrite (planche III.C). Cette fraction ne représente plus que 0,9% du poids total de la roche après la décarbonatation à cause de la désagrégation des amas micrite-argile et de la dissolution des carbonates. Les limons grossiers représentent entre 10 et 15 % du poids de la roche avant et après décarbonatation. Une partie des amas micritiques contenaient des particules détritiques dont la taille est comprise entre 40 et 80 µm. Les limons fins représentent deux tiers du poids de la roche avant et après la décarbonatation (70,24% et 65,44% respectivement). Enfin, les argiles (fraction inférieure à 2µm) représentent 1,86 % du poids de la roche avant décarbonatation ce qui est très faible compte tenu du faciès sédimentaire de la roche. Une marne contient beaucoup d'argiles. Le poids de cette fraction représente 18,40 % du poids de la roche après décarbonatation ce qui indique que les feuillets argileux étaient bien agglomérés par des grains de micrite.

La mesure de la masse de chaque fraction après la décarbonatation et avant le tamisage permet d'estimer la quantité de carbonate. Ces quantités sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Pourcentage de carbonates dans chaque fraction granulométrique

Fraction granulométrique	Pourcentage carbonates
> 400 µm	100
80 - 400 µm	34,49
40 - 80 µm	33,43
2 - 40 µm	25,90
< 2 µm	8,27

Les carbonates sont présents dans toutes les fractions mais en proportions variables. La fraction des sables grossiers correspond uniquement à des tests calcaires donc elle est entièrement carbonatée. Les sables fins, les limons grossiers et fins ont une

quantité de carbonates équivalente, autour de 30%. La fraction la plus fine contient également des carbonates, à hauteur de 10 % bien que cette fraction ne soit théoriquement que composée d'argiles. Les carbonates sont donc présents sous forme d'agrégats grossiers de taille variable.

Partie II. Minéralogie de l'argilite saine

De nombreux travaux ont déjà porté sur la caractérisation minéralogique de l'argilite (Rapport ERM BRP0.ERM95.007/B, Rapport CREGU DRP0CRE99-008, Roubeuf, 2000, Gaucher et al., 2004). Le prochain paragraphe rappelle les principales caractéristiques de l'argilite et met l'accent sur les informations les plus pertinentes pour la suite de l'étude.

II-A. Les carbonates

La matrice micritique calcique domine la famille des carbonates dans l'argilite. Comme l'étude de la granulométrie l'a démontré, elle forme des amas de fins cristaux qui entourent des paquets de tactoïdes d'argiles (Figure 36).

Les autres formes minoritaires sont :

- des calcites avec des figures de dissolution et des surcroissances automorphes riches en magnésium et en fer (Figure 37)
- des tests de fossiles (ammonites, gastéropodes, lamellibranches) remplis totalement ou partiellement par des pyrites octaédriques et/ou framboïdales (Figure 38). Il s'agit donc de bioclastes.

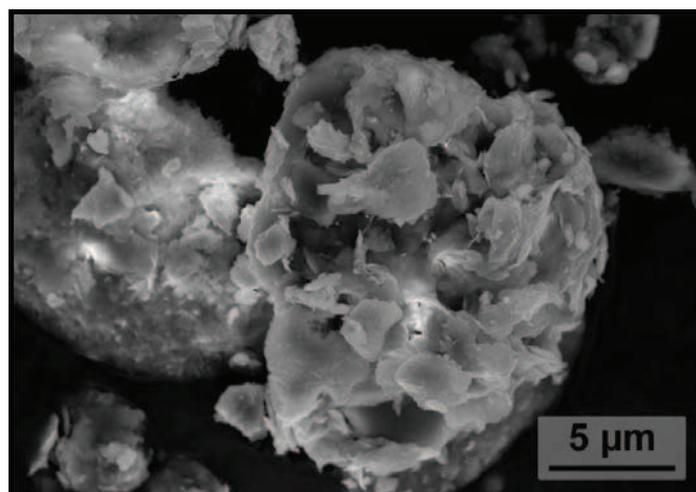


Figure 36. Cliché MEB d'un amas de tactoïde d'argiles (échantillon EST20082, forage FOR1100, T = 0 mois après le creusement de la galerie)

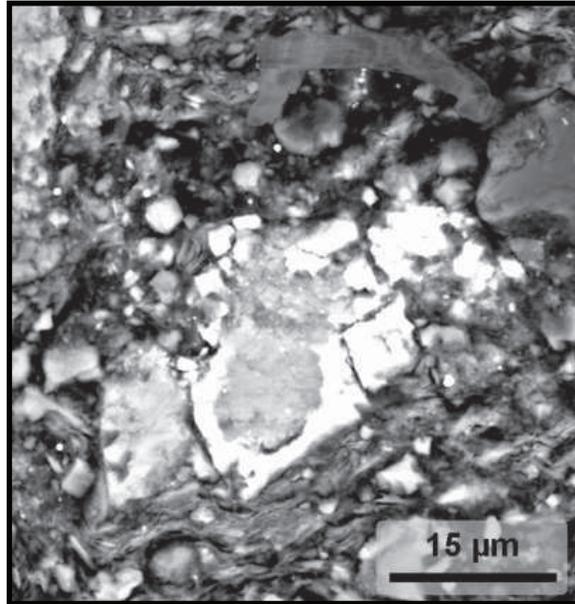


Figure 37. Cliché MEB d'une calcite avec des figures de dissolution et une auréole automorphe de recristallisation enrichie en magnésium et fer (échantillon FOR1902 04', prélèvement de paroi à T = 0 mois après le creusement de la galerie)

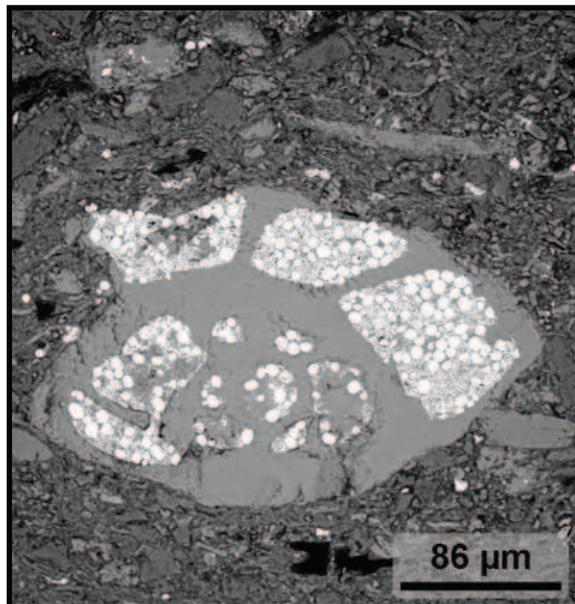
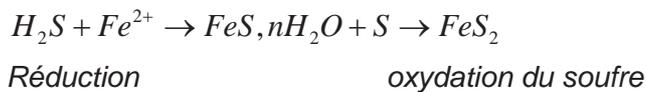


Figure 38. Cliché MEB d'un test d'ammonites dont les loges sont remplies de pyrites framboïdales (échantillon FOR1902 04', prélèvement de paroi à T = 0 mois après le creusement de la galerie)

II-B. Les pyrites et les terriers fossiles

Les pyrites sont très abondantes dans les échantillons prélevés en galerie. Elles sont d'origine diagénétiques et probablement précoces, mais aussi peuvent être liées à la diagénèse d'enfouissement. Elles présentent différents habitus:

i) en remplissage des tests calcaires de fossiles (Figure 38). Leur formation est issue de la décomposition de la matière organique de la coquille. Cette décomposition est une source d'énergie pour les bactéries sulfato-réductrices. L'équation de formation de la pyrite est alors la suivante :



ii) des cristaux isolés, cubiques parfois associés à de la matière organique qui forme un blindage autour des pyrites (Figure 39). Ceux-ci ne sont pas nécessairement liés à la réduction des sulfates de l'eau de mer.

iii) dans des terriers fossiles sont remplis de pyrites octaédriques et/ou framboïdales (Figure 40 et Figure 41). Ces terriers de forme tubulaire sont le plus souvent isolés mais présentent parfois des ramifications. Ils peuvent également avoir une forme plus perturbée résultant de fluage et de cisaillement plastique avant la compaction de la roche ainsi que des déplacements du ver à l'origine du terrier (Figure 42). D'autres indices de la compaction et du fluage de la roche sont la présence de filonnets de pyrites enracinés dans les terriers et se propageant dans la roche (Figure 43). Les framboïdes peuvent aussi être enrobés de matière organique à l'intérieur des terriers.

D'autres sulfures ont été observés de façon anecdotique. Il s'agit de la sphalérite (ZnS) et de la pyrrhotite (FeS) qui sont en association avec la pyrite. La sphalérite peut également être sous forme de nodules diagénétiques (Figure 44). La pyrrhotite (FeS) peut provenir d'une altération de la pyrite (voir paragraphe oxydation pyrite).

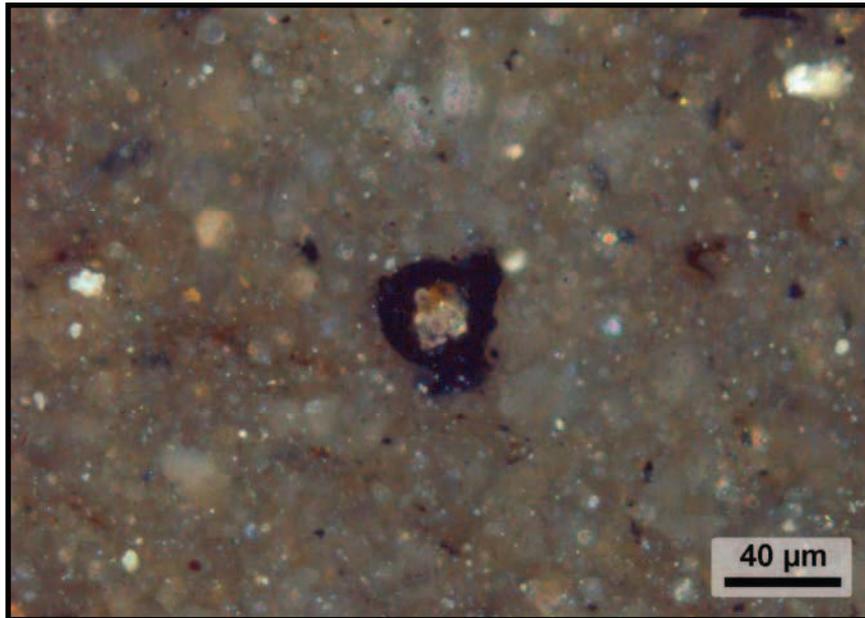


Figure 39. Photographie en lumière naturelle du blindage de pyrites (au centre) par de la matière organique (en noir) (échantillon FOR1902 02, prélèvement de paroi à T = 0 mois après le creusement de la galerie)

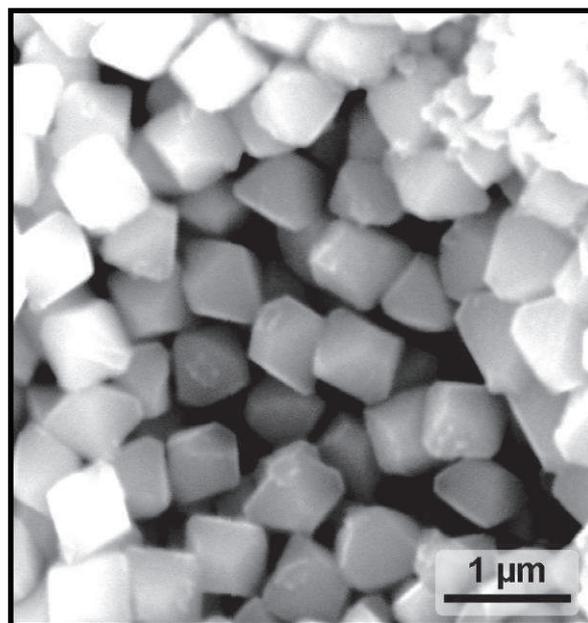


Figure 40. Cliché MEB de pyrites octaédriques en remplissage d'un terrier fossile (échantillon EST20082, forage FOR1100, T = 0 mois après le creusement de la galerie)

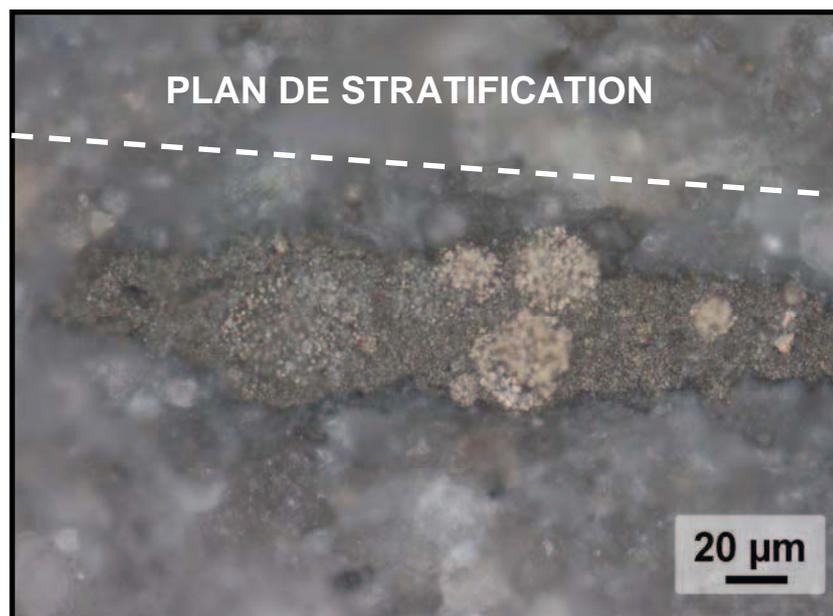


Figure 41. Microphotographie en lumière réfléchie d'un terrier rempli de framboïdes de pyrite

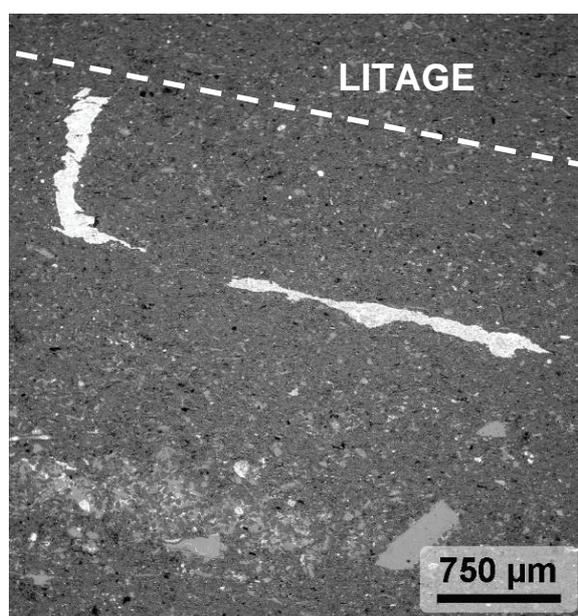


Figure 42. Cliché MEB d'un terrier fossile rempli de pyrites, ayant flué et montrant l'enfoncement du ver dans le sédiment meuble (échantillon FOR1902 04', prélèvement de paroi à T = 0 mois après le creusement de la galerie

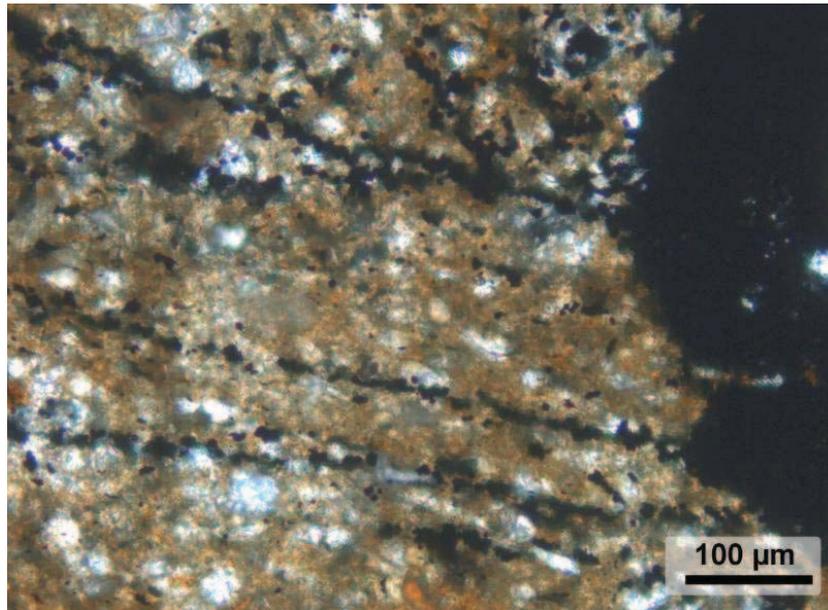


Figure 43 Photographie en lumière naturelle de filonnets de pyrite témoins d'une compaction (échantillon FOR1902 04, prélèvement de paroi à T = 0 mois après le creusement de la galerie)

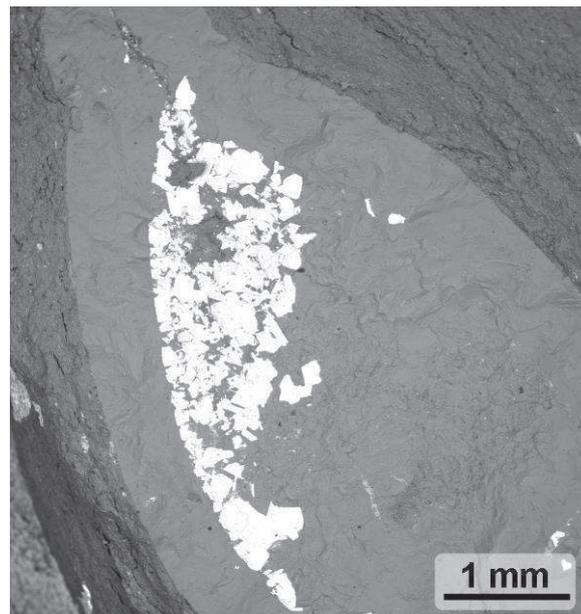


Figure 44. Cliché MEB d'un nodule carbonaté rempli par de la sphalérite (échantillon EST20082, forage FOR1100, T = 0 mois après le creusement de la galerie)

Existence de plusieurs polymorphes de FeS₂

La réactivité rapide (oxydation en quelques mois) des pyrites du callovo-oxfordien par rapport à d'autres pyrites diagénétiques dans d'autres bassins (Liu et al., 2008) peut s'expliquer par différentes hypothèses :

- un des habitus des pyrites est l'amas framboïdal ou octaédrique avec des pyrites de taille micrométriques. Cet habitus à très grande surface spécifique augmente la surface de contact des pyrites avec l'oxygène et l'eau ce qui peut accélérer la cinétique d'oxydation.
- l'intervention de bactéries. Cet aspect fait partie d'une étude menée en collaboration avec le CNAB (Bordeaux) et le LIMOS (Nancy).
- l'absence d'impuretés et d'autres sulfures à proximité de la pyrite favorise une réactivité élevée de la pyrite (Cruz et al., 2001). Or, la pyrite est souvent associée avec d'autres sulfures (sphalérite et pyrrhotite)
- la présence d'un polymorphe de la pyrite connu pour être beaucoup plus réactif : la marcassite. Sa présence n'a cependant pas pu être démontrée par DRX, à cause de la trop faible quantité, et par Raman malgré la bonne capacité de cette spectrométrie à distinguer ces deux minéraux (Figure45.). Les pics obtenus par l'analyse Raman sont très différents entre la pyrite et la marcassite ce qui exclut la marcassite des hypothèses plausibles. Il pourrait alors s'agir d'un autre sulfure, comme la greigite (Fe₃S₄) qui est proposé dans d'autres travaux comme sulfure minoritaire dans les argilites (Esteban, 2006). De même que la marcassite, sa présence n'a pas pu être démontrée dans nos échantillons. Ceci est probablement lié à l'abondance relative des porteurs magnétiques, dont le signal est détecté faiblement sur de petites quantités, difficilement identifiable par d'autres techniques (DRX, ...)

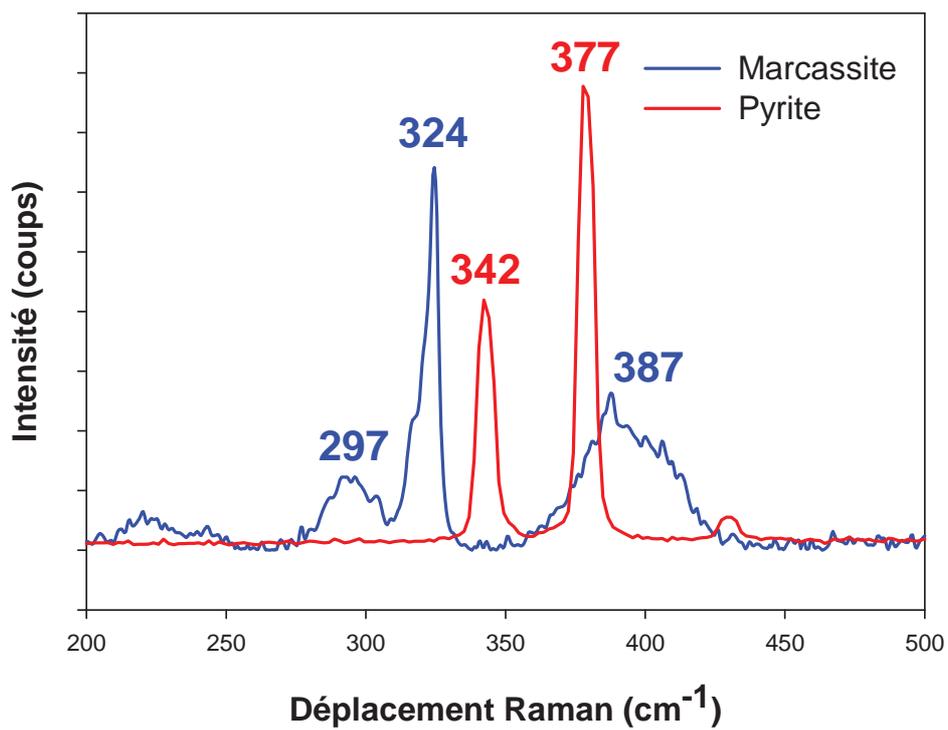


Figure45. Spectres Raman de référence de la pyrite (en rouge) et de la marcassite (en bleu).

II-C. La fraction détritique grossière

Elle est constituée principalement par des grains de quartz et de feldspaths. Les autres minéraux détritiques, moins abondants, sont la muscovite de forme aciculaire en section (plaquettes fines) et de taille proche de 50 µm. Certains quartz et feldspaths ont des tailles d'environ 500 µm. Les quartz et feldspaths détritiques forment des lits plus clairs au sein de la marne.

II-D. Les phyllosilicates

II-D.1. DRX

Les analyses de diffraction des rayons X (Lanson et Bouchet, 1995) ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM, Vandœuvre-lès-Nancy) (avec l'aide de R. Ruck, I. Bihannic et G. Olivier). Le diffractomètre est un Brucker D8 avec anticathode à cobalt. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la fraction totale et sur la fraction fine de l'échantillon. Pour les analyses de la fraction fine, l'échantillon a subi au préalable une décarbonatation rapide mais ménagée sous contrôle de pH pour éviter une hydrolyse et une dissolution des feuillets d'argile.

L'argilite est composée de phyllosilicates (muscovite) dont des argiles (kaolinite et chlorite en faible quantité), de quartz et de carbonates (principalement de la calcite avec un peu de dolomite). La fraction grossière des argiles est composée de muscovites, chlorites et kaolinites (Figure 46)

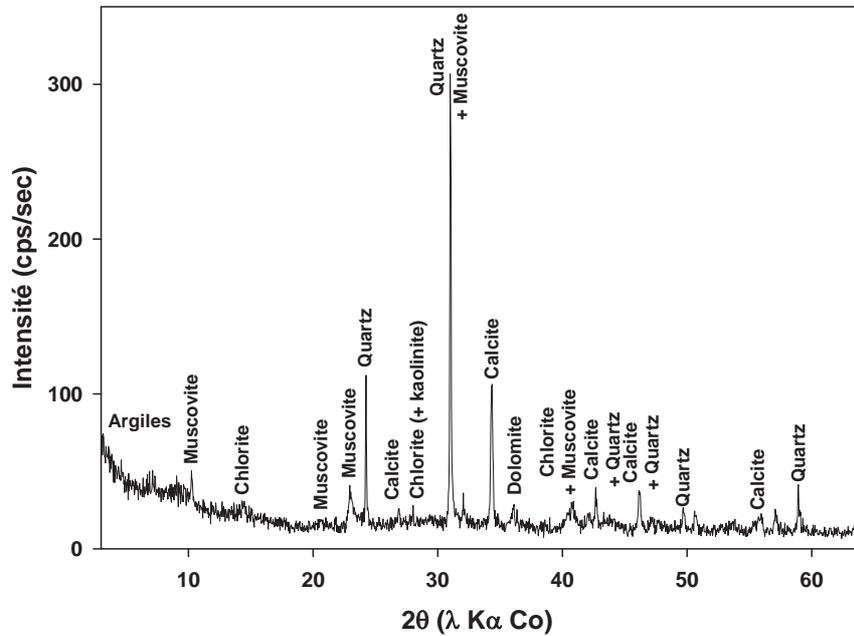


Figure 46. Spectre de diffraction des rayons X de la fraction totale de l'argillite

La fraction fine (< 2 μm) a été séparée par un procédé de décantation utilisant la loi de Stokes approximée pour des particules argileuses. Pour chaque échantillon analysé, trois lames de verre avec dépôts orientés de particules ont été réalisées pour identifier les différents minéraux argileux. La première lame n'a pas subi de traitement après son séchage (spectre de diffraction Normal). La fraction fine sur la deuxième lame est saturée à l'éthylène glycol pendant 24 heures pour distinguer les argiles gonflantes (spectre de diffraction EG). La troisième lame est chauffée à 530°C pendant 4 heures afin de détruire la kaolinite (spectre de diffraction 530°C) et la distinguer de la chlorite.

Les spectres de diffraction de la fraction fine (Figure 47) comportent des pics de minéraux non argileux (calcite, quartz) du fait de la granulométrie très fine de la roche.

L'ensemble de ces analyses nous permet de dresser la composition minéralogique de la fraction fine argileuse :

- l'illite (pic 10,09 Å),
- des interstratifiés illite/smectite (épaulement autour de 12 Å),
- la chlorite (14,57 Å) et
- la kaolinite (pics à 7,20 et 3,58 Å)

La présence d'un pic de la calcite à 3,03 Å montre que la méthode ne permet pas la totale disparition de la phase carbonatée comme D. Charpentier (2002) l'a démontrée.

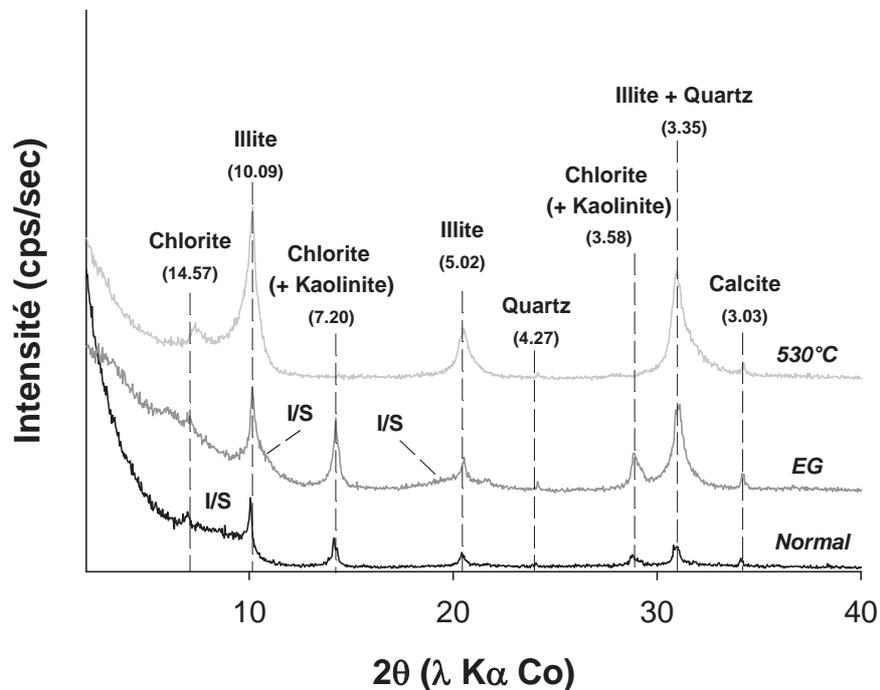


Figure 47. Spectres de diffraction de la fraction fine de l'argilite.

II-D.2. Cristalochimie par MET-EDS

La diffraction des rayons X a été couplée à une étude de cristalochimie pour augmenter la précision des analyses sur la fraction argileuse de la roche. La cristalochimie des argiles est obtenue grâce à la microscopie en transmission (MET) couplée à une spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDS). Cette technique permet l'analyse ponctuelle de la composition chimique des minéraux argileux avec une résolution spatiale de quelques nanomètres. Le matériau est identique à celui utilisé pour la DRX de la fraction fine.

Après identification des particules grâce au mode en champ clair du MET (Figure 48), elles sont analysées grâce à l'analyseur EDS et l'on obtient un spectre dispersif en énergie (Figure 49) dont les pics renseignent sur la composition chimique quantitative de la particule micrométrique analysée.

Plusieurs échantillons représentatifs de la roche saine ont été préparés et analysés au MET pour obtenir une base de données de la composition chimique des différents minéraux de la fraction fine (< 2µm). Ces données ont été comparées avec les analyses de V. Roubeuf (Roubeuf, 2000) sur l'échantillon HTM1001 du forage HTM102.

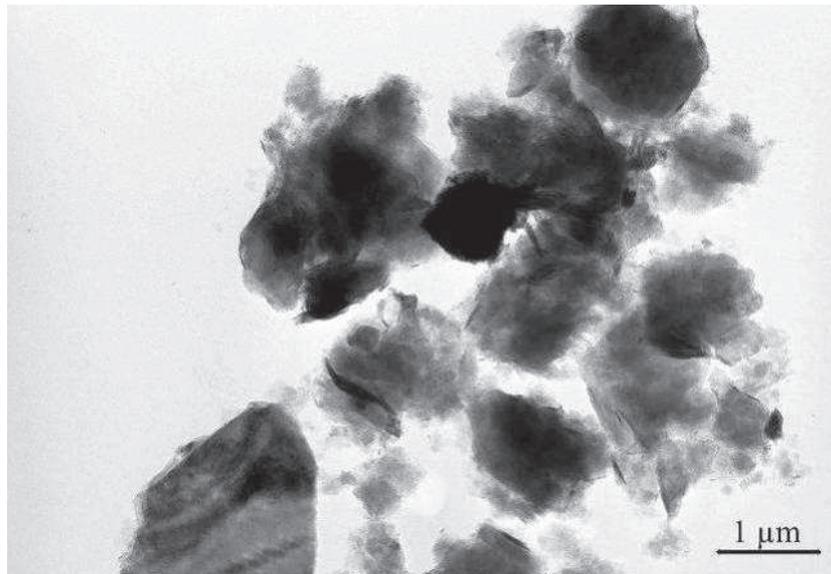


Figure 48. Cliché MET par mode en champ clair d'un amas de particules argileuse, d'une muscovite et d'une pyrite cubique de l'échantillon EST26210 (forage FOR 1101, -491 m de profondeur).

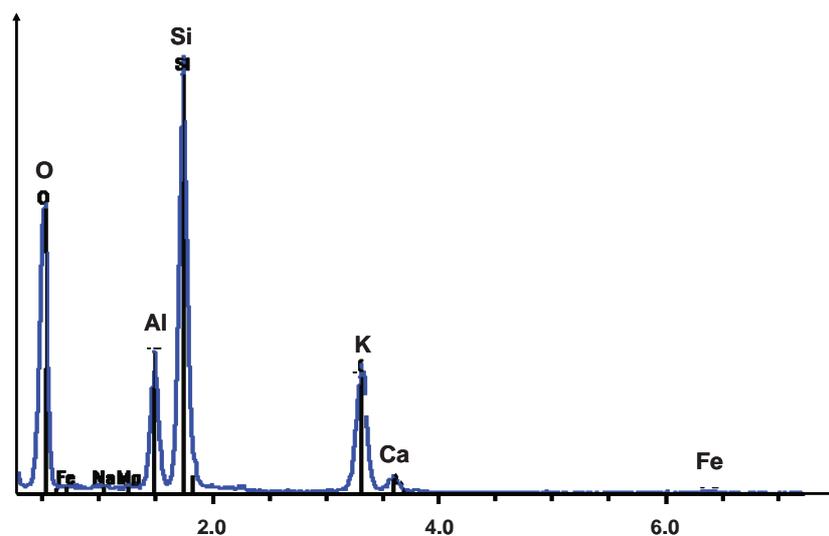


Figure 49. Spectre EDS d'un feldspath potassique extrait de l'échantillon EST26210 (forage FOR1101, 2,06-2,39 m de profondeur)

Les différents minéraux observés dans nos échantillons de référence sont des argiles (interstratifiés illite/smectite (I/S), illite, smectite muscovite et kaolinite), des quartz, des feldspaths, des pyrites octaédriques, des rutilés. L'étude de la roche saine a porté spécifiquement sur les minéraux argileux et plus particulièrement sur les interstratifiés illite/smectite, les illites et les smectites dont les compositions chimiques sont variables.

Les résultats de ces analyses ont été représentés à l'aide des diagrammes binaires présentés dans les Figure 50, aux Figure 53. La formule structurale des minéraux argileux a été calculée sur une demi-maille (11 ou 14 oxygènes suivant la nature de l'argile).

Le diagramme Si versus charge interfoliaire (C.I.) (Figure 50) permet de différencier les argiles dioctaédriques en fonction de leur contenu en silicium (Si) et de leur charge interfoliaire (C.I.).

Tout d'abord il existe une différence entre les argiles analysées par V. Roubeuf (2000) et les argiles de la galerie GMR. La majorité des argiles analysées par V. Roubeuf sont des interstratifiés I/S riches en smectite qui ont une teneur en Si supérieure à 3,70 alors qu'elle est inférieure à 3,70 pour la majorité des argiles de la galerie GMR. Il y a également une légère différence dans la charge interfoliaire, entre 0,5 et 0,7 pour HTM1001 et entre 0,6 et 0,8 pour les échantillons de la galerie GMR.

Il s'agit donc de deux populations distinctes d'argiles. L'échantillon HTM1001 est riche en smectite et en interstratifiés illite/smectite (I/S) contenant plus de 50% de feuillets smectitiques (I/S R0). Les échantillons de référence de la galerie GMR sont plus riche en interstratifiés illite/smectite contenant moins de 50% de feuillets smectitiques (I/S R1). Ceci confirme qu'à la profondeur de la galerie, le COX est dominé par une argile de caractère intermédiaire entre les R0 de la partie supérieure et les I/S ordonnés R1 de la partie inférieure située sous la zone d'inondation.

Ces analyses sont confirmées par la teneur en potassium représentée dans le diagramme Si vs K (Figure 51). La teneur en potassium plus importante des échantillons référence est cohérente avec l'augmentation de la proportion de feuillets d'illite dans les argiles.

Certaines analyses indiquent également la présence d'illites caractérisées par des teneurs faibles en silice (entre 3,10 et 3,30), en magnésium (autour de 0,15) et en fer (autour de 0,15) et des teneurs fortes en potassium (entre 0,7 et 0,9).

Concernant la garniture interfoliaire, elle est représentée par les diagrammes Na vs K et Ca vs K (Figure 52 et Figure 53). Ils confirment également la différence entre l'échantillon HTM1001 et les échantillons référence. Pour ces derniers, le contenu en potassium est élevé (supérieur à 0,40). Les contenus en Na et Ca sont identiques sauf pour certains échantillons références qui ont des teneurs en sodium très faibles voir inexistante (échantillon 1902 03, EST 26451). Ces échantillons ont subi la même procédure d'extraction de la fraction fine donc cette diminution du contenu en sodium au profit du calcium n'est pas due à un échange Na-Ca durant la phase de décarbonatation. En effet, lors de ce traitement, la concentration en calcium dans la solution augmente par dissolution des carbonates (CaCO_3) et il peut y avoir un échange Na-Ca par effet osmotique. Pour infirmer cette hypothèse, l'échantillon EST26445 a été analysé avant et après décarbonatation et aucune différence significative n'est à noter entre les résultats.

Il y a donc deux populations d'interstratifiés à illite dominante : une population d'I/S à garniture interfoliaire sodi-calcique et une population purement calcique.

Une autre équipe du laboratoire G2R, dirigée par R. Ruck-Moser, dans le cadre d'une autre étude, a analysé suivant la même procédure un échantillon (EST26457) du même forage que les échantillons EST26445 et EST26451 (forage horizontal FOR1118). Leurs résultats (Figure 54) sont identiques à ceux obtenus pour l'échantillon EST26451. Sur un même forage, les échantillons prélevés jusqu'à 5,9 mètres (EST26445) ont une garniture interfoliaire sodi-calcique alors que les échantillons prélevés à 6,9 et 7,6 mètres ont une garniture purement calcique. Il existe une hétérogénéité à l'échelle métrique de la garniture interfoliaire des interstratifiés illite-smectite. Cette variation "primaire" peut être confondue avec des modifications issues des phénomènes d'altération des argiles ou de modification des contenus interfoliaires.

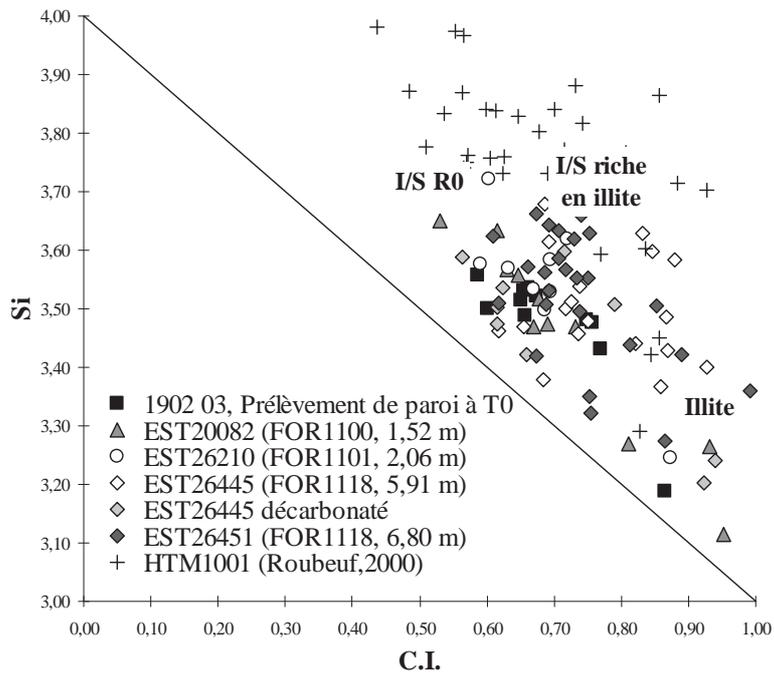


Figure 50. Diagramme Si vs C.I. des argiles dioctaédriques extrait des argilites à l'état initial.

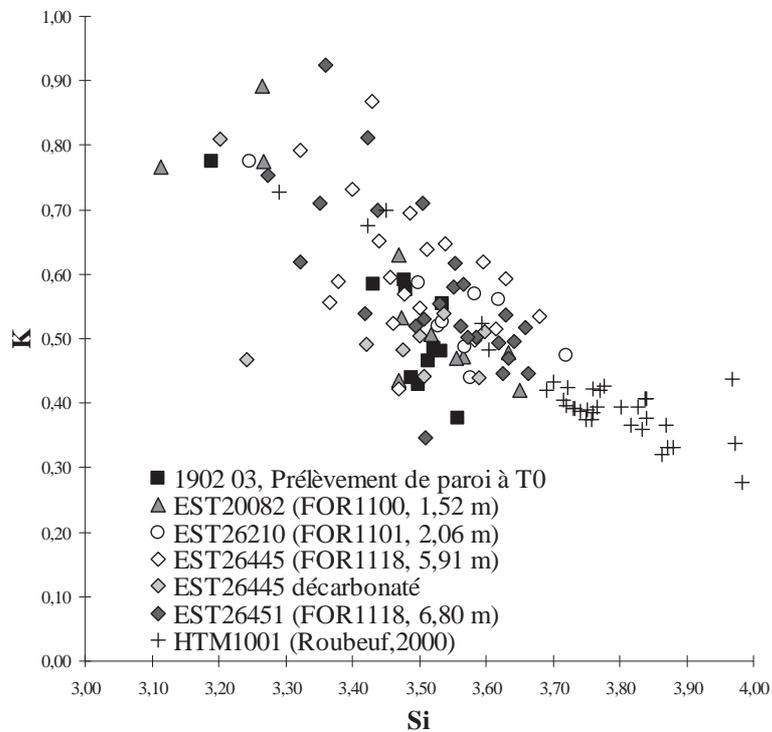


Figure 51. Diagramme K vs Si des argiles dioctaédriques extrait des argilites à l'état initial.

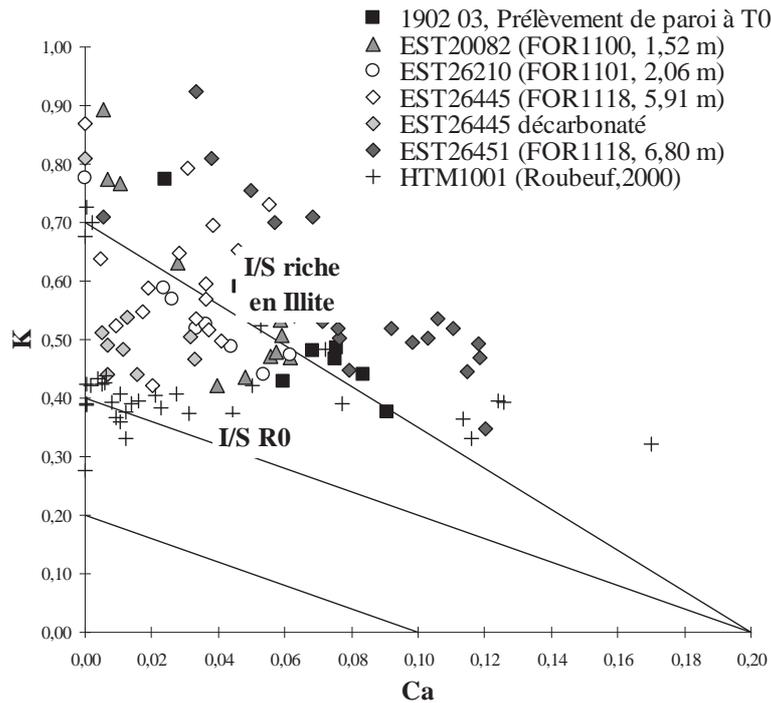


Figure 52. Diagramme K vs Ca des argiles dioactédriques des échantillons de référence et de l'échantillon HTM1001

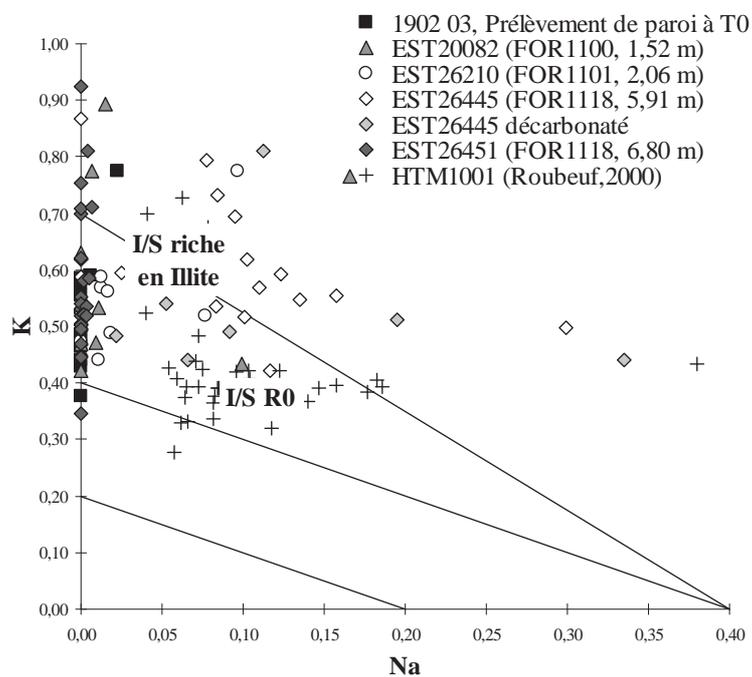


Figure 53. Diagramme K vs Na des argiles dioactédriques des échantillons de référence et de l'échantillon HTM1001

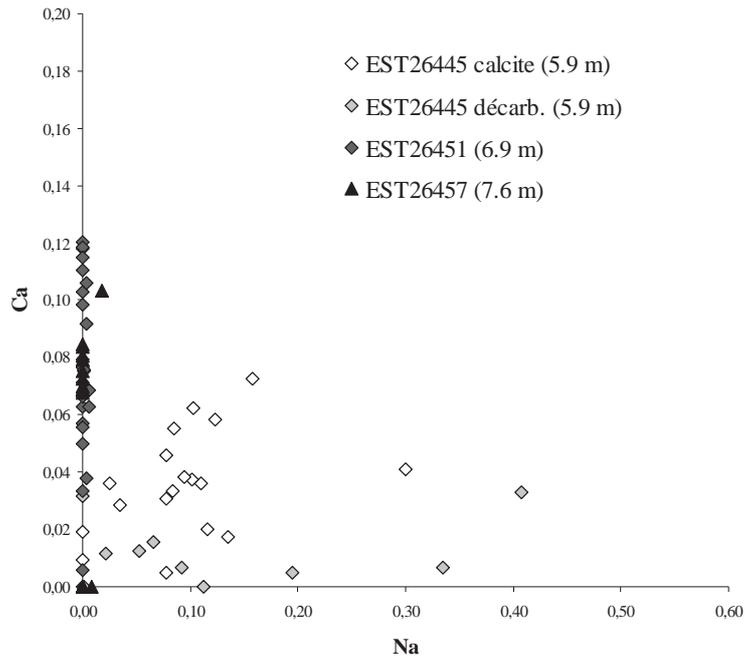


Figure 54. Diagramme Ca vs Na d'échantillons prélevés sur le forage horizontale FOR1118 à des distances croissantes par rapport à la paroi de la galerie GMR

II-E. Propriétés texturales

Un autre paramètre étudié pour observer l'évolution de la barrière géologique est la texture de la roche. L'analyse texturale renseigne principalement sur la surface spécifique externe, c'est-à-dire la surface des grains hors espace interfoliaire, et sur une partie de la porosité (Dullien, 1979, Sing et al., 1985). L'objectif est de déterminer si les modifications minéralogiques ont un impact majeur sur la surface spécifique et la porosité de la roche.

II-E.1. Protocole

L'analyse texturale des échantillons a eu lieu au LEM, sous la direction de F. Villiéras et l'expertise d'Angelina Razafitianamaharavo. La technique utilisée pour obtenir ces paramètres est l'adsorption/désorption d'azote.

L'appareil, mis au point au LEM et nommé la BET 2000, est un appareil de volumétrie d'adsorption de gaz point par point automatique, qui permet de réaliser des isothermes en adsorption et en désorption. La surface spécifique est déterminée par la méthode de la transformée de BET (Brunauer et al., 1938). La porosité du solide peut être estimée par la méthode du t-plot (De Boer et al., 1965), et la mésoporosité accessible à l'azote est obtenue par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda, 1951).

II-E.2. Résultat

Plusieurs échantillons de l'argilite prélevée dans la galerie GMR ont été analysés par adsorption d'azote. Ce sont soit des échantillons prélevés sur la paroi juste après le creusement de la galerie GMR soit des échantillons issus de forages plus tardifs mais prélevés au bout du forage donc représentatifs de la zone saine de la barrière géologique.

Les résultats sont concordants les uns avec les autres et sont compris dans des intervalles de valeur dont l'écart-type est considéré comme non significatifs. Un exemple d'isothermes d'adsorption/désorption est présenté en Figure 55.

L'échantillon EST20072 a été prélevé sur la paroi au lendemain du creusement de la galerie et l'échantillon EST26338 est issu de la queue du forage horizontal FOR1109 creusé 9 mois après la fin de l'excavation de la galerie. L'allure des isothermes d'adsorption/désorption est révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. L'hystérésis d'absorption/désorption est associée à une condensation capillaire dans des mésopores de 20 à 500 Å et est caractéristique d'absorbants mésoporeux. Sa forme démontre la présence de mésopores et de micropores. A des pressions relatives P/P_0 supérieures à 0,9 la pente de l'isotherme s'accroît ce qui révèle également la présence de macropores.

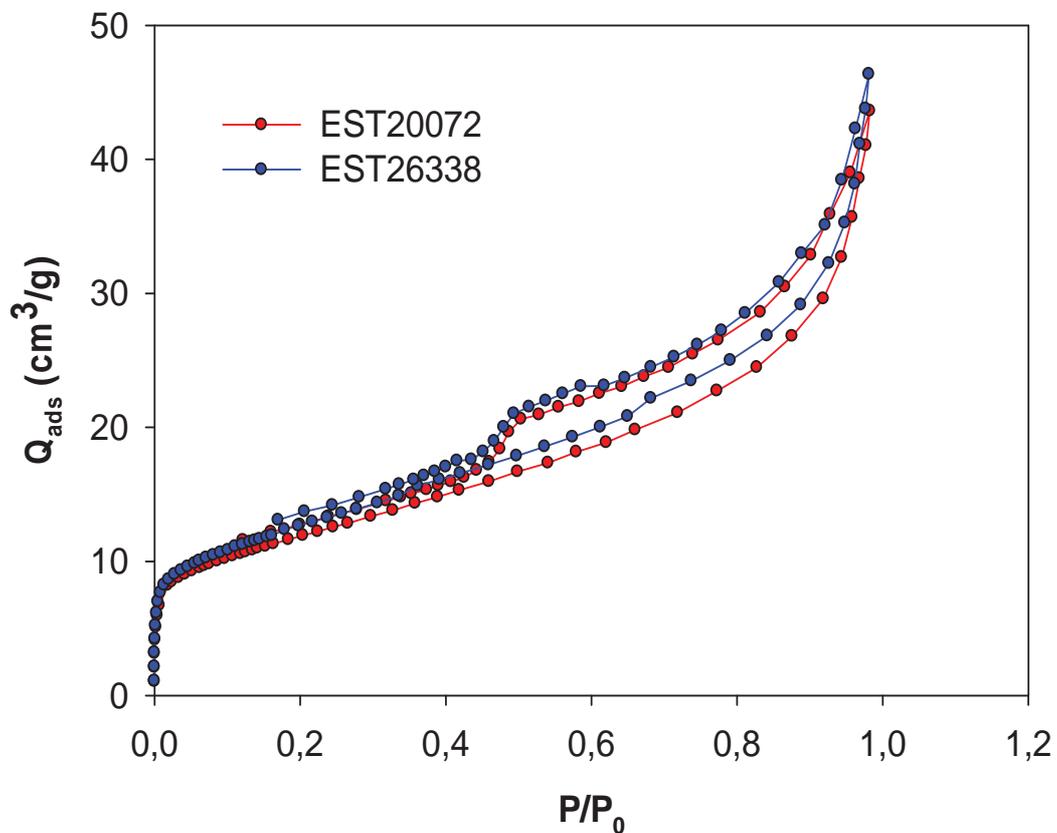


Figure 55. Isotherme d'absorption/désorption d'azote à 77°K d'un échantillon de la paroi de la galerie GMR prélevé à 0 mois (EST20072) et d'un échantillon de queue de forage effectué 9 mois après le creusement de la galerie (EST26338)

La surface spécifique BET mesurée à partir du diagramme BET (Figure 56) varie entre 42,5 et 45 m².g⁻¹ pour tous les échantillons. Elle a été calculée dans l'intervalle P/P₀ de 0,05 à 0,18 (hors phénomène de condensation) à partir de l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{22.414}$$

Avec V_m le volume de la microporosité, N_A le nombre d'Avogadro, σ = 16,2 Å et 22,414 est le volume molaire de l'azote dans les conditions standard de température et de pression. V_m est calculé à partir de l'équation ci-dessous appliquée sur l'intervalle 0,05 < P/P₀ < 0,18.

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

Où V est le volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre et C est relié à l'enthalpie d'adsorption dans la première couche adsorbée.

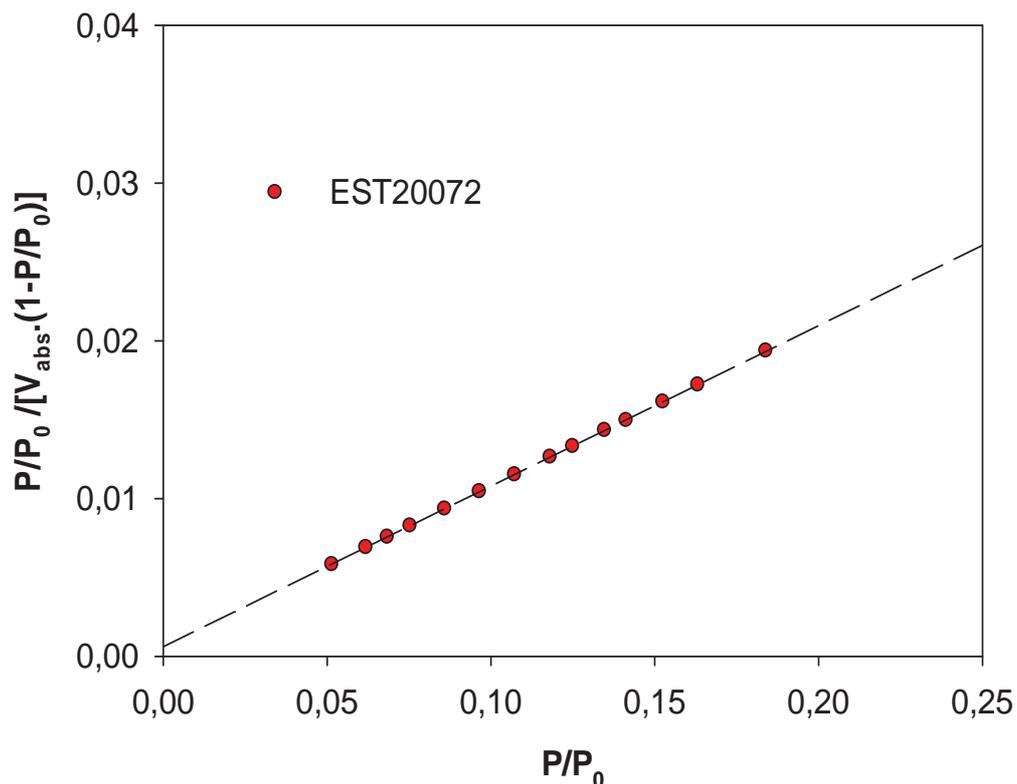


Figure 56. Diagramme BET de l'échantillon EST20072 à partir duquel est déduit la surface spécifique BET

Les valeurs de surface spécifique BET obtenue confirment la présence de minéraux très finement divisés qui sont probablement des argiles.

Le diagramme t-plot (Figure 57) est une droite dans tout le domaine de pression relative étudié ($0,05 < P/P_0 < 0,18$) dont la pente permet le calcul de l'aire spécifique externe. Les valeurs obtenues sont égales à $42,5 \pm 0,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui est en parfait accord avec les aires spécifiques calculées par la méthode BET. Cela indique que l'échantillon est très faiblement microporeux.

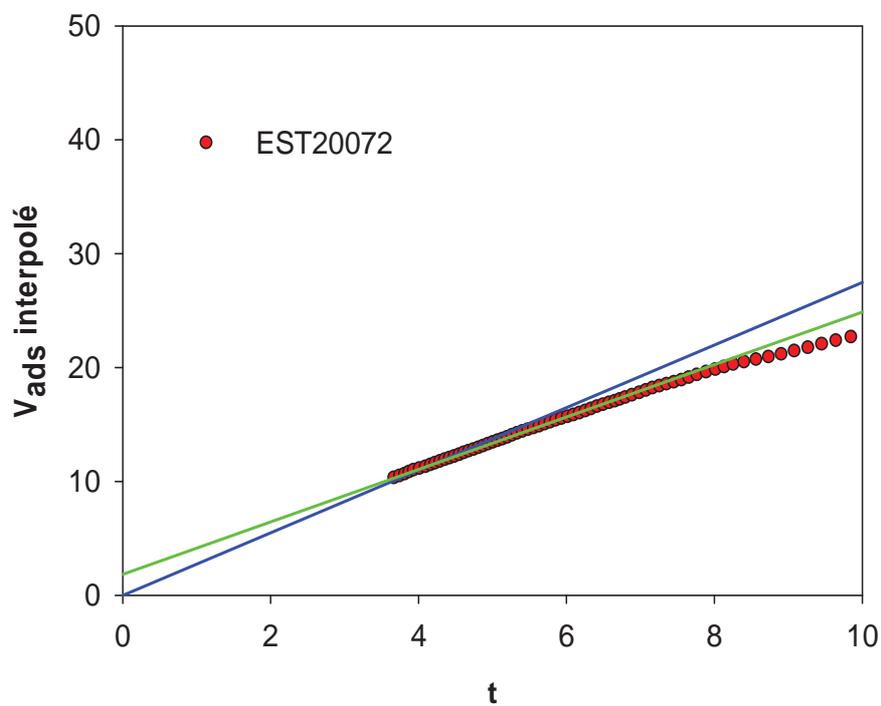


Figure 57. Diagramme t-plot de l'échantillon EST20072.

Partie III. MINÉRALOGIE SECONDAIRE

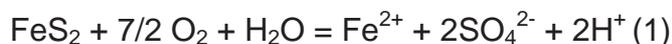
III-A. Rappel sur l'oxydation des pyrites

L'oxydation des pyrites est un processus bien documenté du fait de la problématique de drainage minier acide. L'oxydation nécessite la présence d'oxygène et d'eau libre dans le cas d'une oxydation abiotique mais la présence de bactéries sulfato-réductrices dans le milieu peut également être un catalyseur.

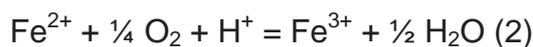
Au final trois voies distinctes d'oxydation des pyrites se distinguent:

- L'oxydation aqueuse par l'oxygène dissous
- L'oxydation électrochimique
- L'oxydation bactérienne non traité dans ce document.

1) La réaction d'oxydation chimique des pyrites en présence d'oxygène atmosphérique et d'eau est la suivante (Smith et al., 1968):



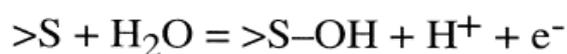
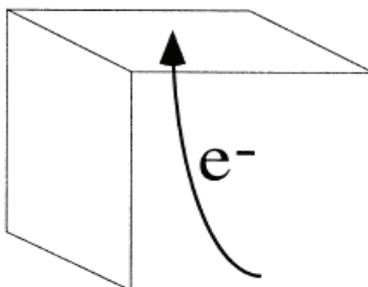
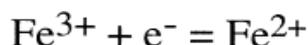
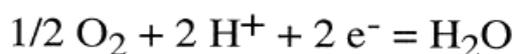
Le fer ferreux Fe^{2+} est ensuite oxydé en fer ferrique par l'oxygène dissous:



C'est un processus lent, en milieu sulfurique pour des pH inférieurs à 2 (pression partielle en oxygène faible à ces pH), conduisant à la production d'ions ferriques Fe^{3+} (Mac Kay et Halpern, 1958). Beaucoup de modèles moléculaires ont été envisagés (Goldhaber, 1983 ; Moses et al., 1987), impliquant l'adsorption de l'oxygène à la surface de la pyrite. Mais la formation de soufre élémentaire au cours de l'oxydation des pyrites suggère également l'existence d'un processus électrochimique (Bailey et Peters, 1976).

2/ Ce processus consiste en trois voies distinctes simultanées : une réaction cathodique, un transport d'électron et une réaction anodique (Figure 58).

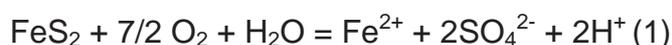
Cathode



Anode

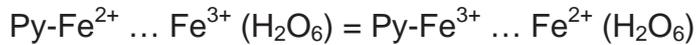
Figure 58. Schéma de l'oxydation électrochimique de la pyrite et des trois étapes la composant : une réaction cathodique transportant des électrons de la surface de la pyrite vers une espèce aqueuse oxydante (O_2 ou Fe^{3+}) ; un transport de charge du site de la réaction anodique vers le site de la réaction cathodique pour compenser la perte de l'électron; interaction entre une molécule d'eau et un atome de soufre pour créer une espèce sulfate, thiosulfate ou sulfite. Ces 3 étapes entraînent la libération d'un électron dans le solide et de un ou deux ions hydrogènes dans la solution. (D'après Rimstidt et Vaughan, 2003)

La réaction cathodique implique la présence d'un accepteur d'électron provenant d'un site $\text{Fe}(\text{II})$ de la surface de la pyrite. Le plus souvent, il s'agit de l'oxygène atmosphérique ou des ions ferriques issus de l'oxydation aqueuse par l'oxygène dissous. Pour l'oxygène, les réactions globales sont les suivantes :



Le fer n'est pas oxydé ($\text{Fe}(\text{II})$ dans le solide et $\text{Fe}(\text{II})$ libéré dans la solution) alors que le soufre est oxydé en sulfate. Cette étape est celle qui contrôle le taux d'oxydation de la pyrite par la concentration en ions ferreux et en oxygène (Williamson et Rimstidt, 1994). Le transfert d'électron du sulfure vers l'oxydant au niveau du site cathodique est donc le facteur limitant (et déterminant) du taux d'oxydation.

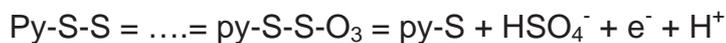
Il est envisageable qu'un ion Fe^{2+} du minéral (surface) transfère un électron à un ion Fe^{3+} hydraté ($\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O}_6)$) de la solution. Les réactions en chaîne expliquant ce transfert sont les suivantes:



L'ion Fe^{2+} est ensuite libéré dans la solution et un électron provenant d'un site anodique (développé un peu plus loin) réduit l'ion Fe(III) en ion Fe(II). De la même façon, Lawson (1982) a proposé un mécanisme de type Femton pour la réduction d' O_2 à la surface de pyrite oxydée.

Le transport d'un électron, au travers de la pyrite, d'un site anodique vers un site cathodique à partir duquel il est transféré à l'oxydant est une étape importante du processus d'oxydation. La pyrite est un minéral semi-conducteur, les électrons se déplacent relativement facilement au travers de celle-ci.

La réaction anodique fait intervenir un grand nombre d'espèces minérales puisque l'oxydation enlève 7 électrons à la pyrite pour former des sulfates. Chaque atome de soufre (py-S-S) doit passer au travers de plusieurs états d'oxydation successifs donc plusieurs composés soufrés différents sont à prendre en compte. Il est peu probable que plus d'un électron soit retiré d'un atome de soufre à chaque fois (Basolo et Pearson, 1967), il y a donc plusieurs étapes à ce processus. L'équation finale de cet enchaînement de réaction est la suivante :



Cet enchaînement consomme quatre molécules d'eau et produit huit ions hydrogène par soufre oxydé et cela représente les sept électrons devant être libérés pour former les sulfates (passage de S(-I) à S(VI)).

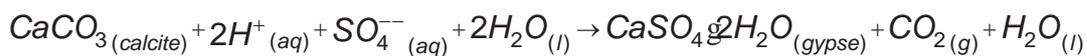
III-B. Néoformations en surface des blocs

III-B.1. Etude pétrographique et spectroscopie Raman

C'est autour des terriers de pyrites que se localisent les modifications les plus significatives de la minéralogie de l'argilite. Ces modifications sont la conséquence de l'oxydation des pyrites comme décrit ci-dessus. La suite du paragraphe est une liste des différents minéraux formant la paragenèse d'oxydation des pyrites.

Les techniques d'observation utilisées pour déterminer cette paragenèse d'oxydation sont la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et effet de champ et la spectroscopie Raman (voir annexe 1). Cette dernière est utile pour valider et affiner les observations par identification des sulfates et établir des cartographies minérales pour mettre à jour des associations spécifiques de minéraux.

➤ Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) borde les contours des terriers de pyrite ou apparaît en petits amas isolé sur toute la surface des blocs d'argilite (Figure 59). Il est issu de la dissolution des carbonates (calcite et dolomite) par le fluide sulfaté acide formé par dissolution des pyrites (1). La réaction de formation du gypse avec la calcite est la suivante :



Le gypse est dissocié de la pyrite spatialement (Figure 61.b) et c)), sa formation nécessitant la présence de carbonates, absent au niveau des terriers. Il est situé à l'interface entre la roche et le terrier fossile. Sur les figures de cartographie Raman (Figure 61.b) et c)), la bande médiane Nord-Est / Sud-Ouest correspond essentiellement à la zone à oxy-hydroxydes de fer.

Chronologiquement, le gypse apparaît d'abord en bordure des terriers puis en petits patches sur l'ensemble des surfaces exposées à l'air. Il est sous forme de fibres ou d'amas massifs entourés de fibres..

Certains "patches" de surface ont une minéralogie plus complexe avec la présence simultanée de gypse et d'un autre sulfate de calcium moins hydraté proche de la bassanite ($2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). L'analyse Raman de ces patch fournit un spectre dont les caractéristiques (forme, largeur du pic, mode) dans les intervalles de la bande à eau (mode d'élongation de la liaison OH entre 3000 et 4000 cm^{-1}) ne sont ni celles du gypse, ni celles de la bassanite (respectivement un double pic à 3401 et 3489 cm^{-1} et double pic à 3554 et 3616 cm^{-1} , Bendsted, 1976). Les conditions d'hydratation de la roche ou une évaporation ultérieure ont un impact sur la nature du minéral précipité. Le développement des cristaux de gypse est facilité par la présence des "pièges à eaux" que sont les bords de terriers, formant des dépressions microscopiques (Figure 60).

➤ Les hydroxydes de fer cristallisent suivant deux cas de figure :

1/ Une couche très superficielle (moins de 5 microns) mais très facilement observable car très colorée (brune-orangée) (Figure 59) formant une frange externe autour du terrier. Cette couche est tellement mince qu'elle est quasi transparente au MEB et difficilement analysable au Raman (zone médiane de la Figure 61). La spectroscopie Raman révèle qu'il s'agit de goethite (FeOOH).

2/ Des minéraux pouvant recouvrir la totalité du terrier. Ils sont de couleur jaune-orangé (Figure 62). Ils sont le plus souvent pseudomorphes de la pyrite (Figure 63) ou totalement cristallisés en bipyramide (Figure 64)

Les hydroxydes de fer cristallisent à partir du fer ferreux contenu dans le fluide interstitiel par oxydation des pyrites.

Dans le premier cas, les conditions acides dues à l'oxydation des pyrites ne favorisent pas la précipitation au niveau des terriers. Autour du terrier, le fluide est immédiatement neutralisé par les carbonates de la roche ce qui induit une augmentation du pH et la précipitation des hydroxydes de fer. Dans le deuxième cas, les pyrites sont complètement oxydées, le fluide a perdu son caractère acide par la formation de sulfates lors d'une phase d'évaporation antérieure et permet la cristallisation des hydroxydes de fer à la surface des terriers.

La différence d'habitus entre les deux cas est typique de la différence de cinétique des deux phénomènes. Dans le premier cas, il s'agit de précipitation soudaine par changement des caractéristiques du fluide (augmentation du pH par neutralisation de

l'acidité). Dans le second cas, il s'agit de cristallisation lors de l'évaporation du fluide, phénomène plus lent donc permettant la croissance de cristaux automorphes.

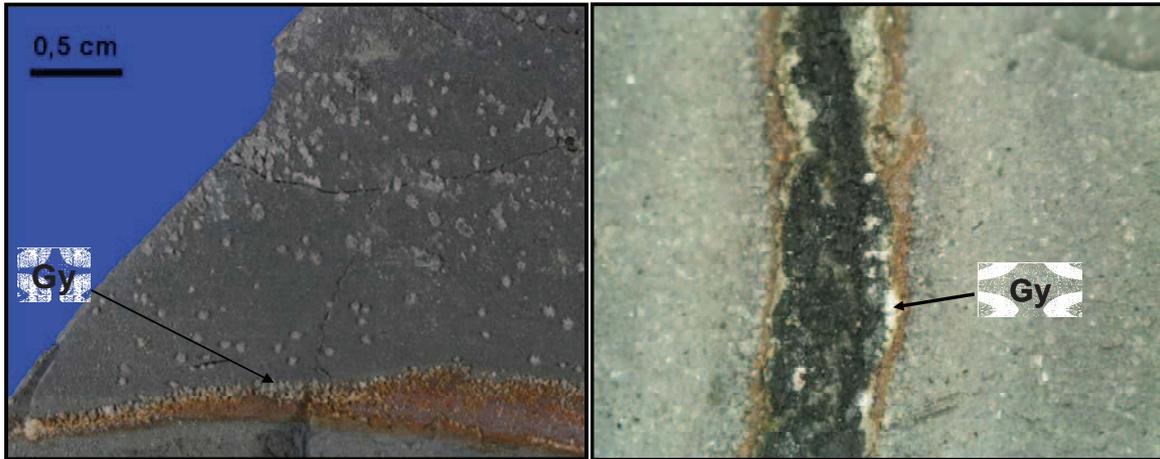


Figure 59. Terrier fossile avec une frange de gypse (Gy) et d'hydroxydes de fer (brun-orangé), et des pyrites oxydées au centre. Cristallisation de gypse (petits patchs gris) en surface des blocs (à gauche).

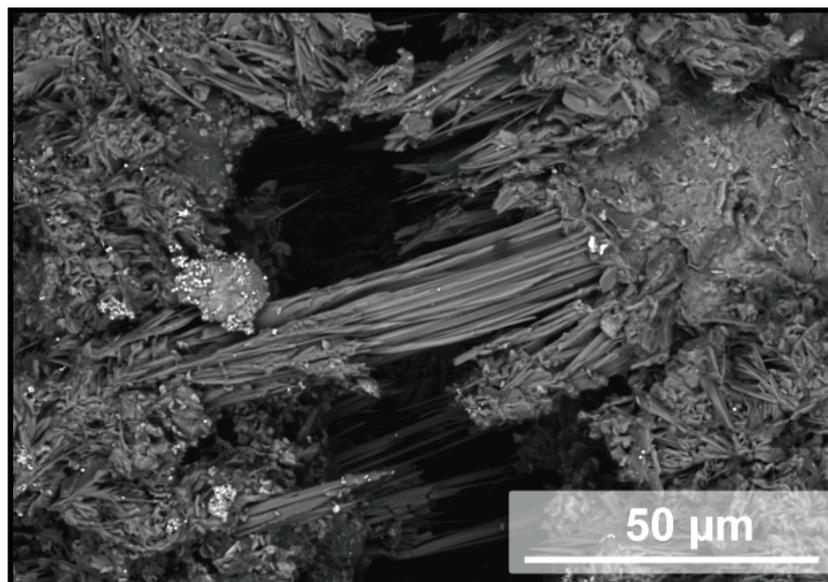


Figure 60. Faisceau de fibres de gypse en bordure d'un terrier oxydé. La zone sombre correspond à la dépression entre terrier et argilite

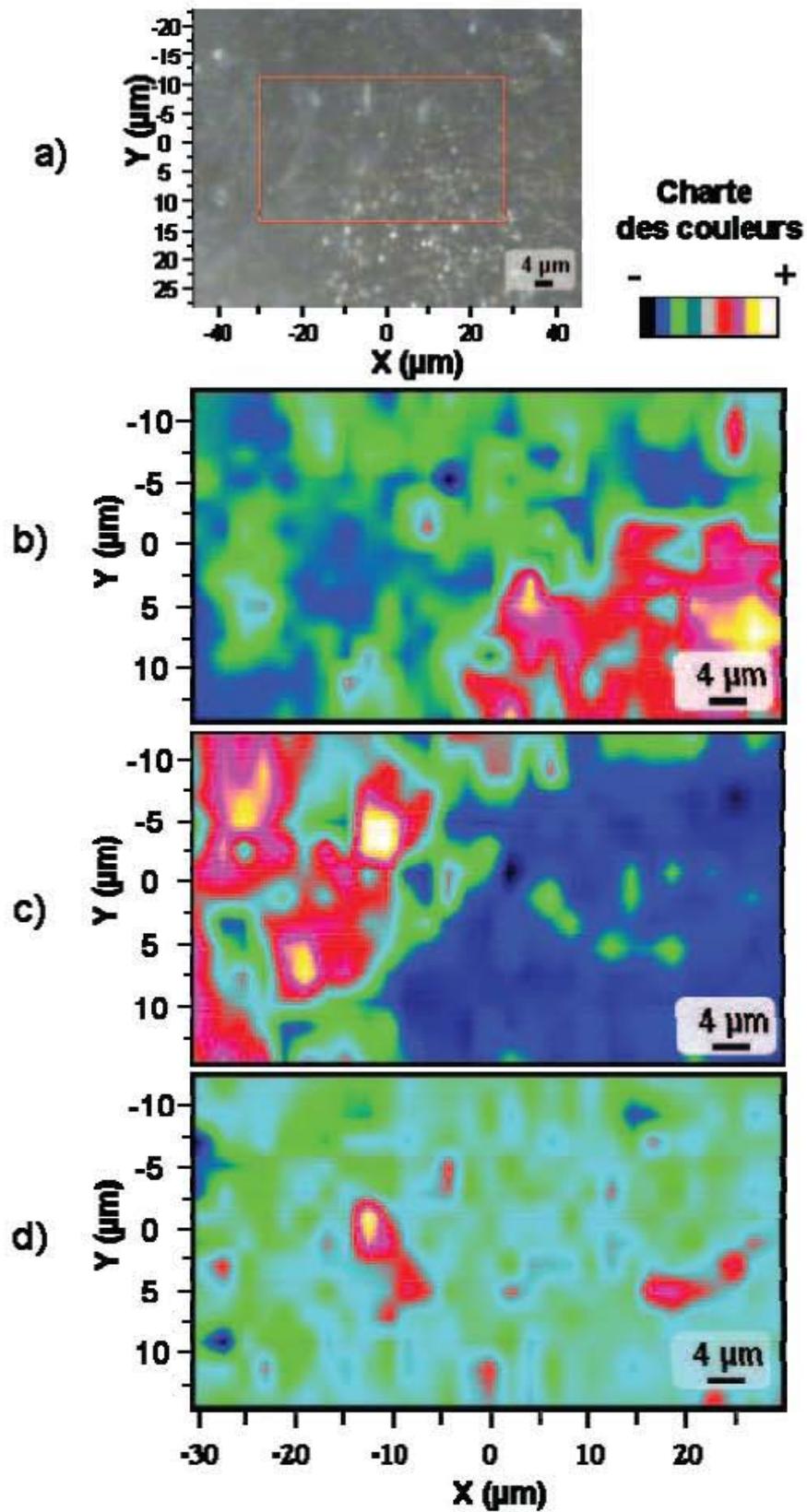


Figure 61. Cartographie par spectroscopie Raman a) photographie en lumière naturelle de l'échantillon FOR1118-14 (prélèvement 18 mois après l'ouverture de la galerie) b) bande de la pyrite (364-380 cm^{-1}), c) bande du gypse (997-1015 cm^{-1}), d) bande de la jarosite (215-230 cm^{-1})



Figure 62. Limonite (minéraux de goethite) recouvrant les terriers fossiles

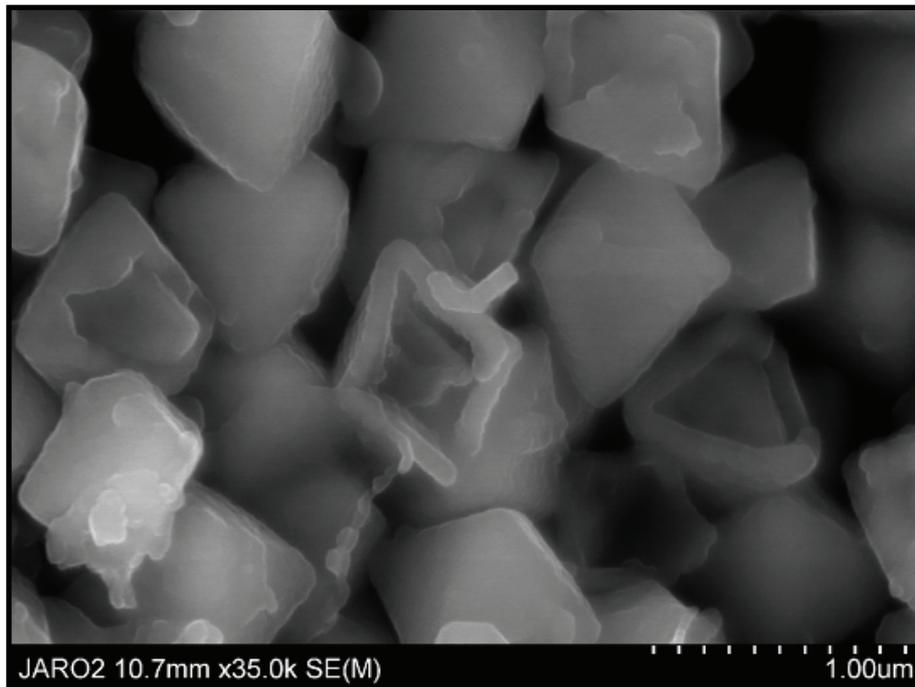


Figure 63. Cristaux de goethite en remplacement complet ou partiel des pyrites dans les terriers oxydés

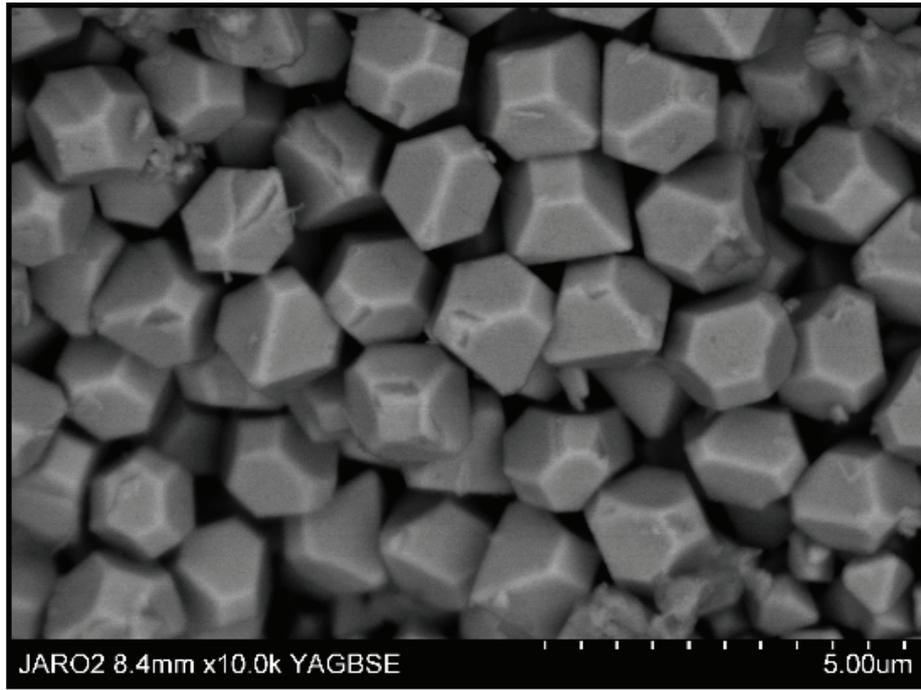


Figure 64. Cristaux d'hématite automorphes à la surface d'un terrier oxydé

➤ La jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) et la natrojarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) sont présentes à la surface des terriers sous forme de cristaux sub-automorphes à automorphes.

En observation macroscopique, la jarosite se distingue par sa coloration jaune vif. Contrairement aux goethites (de teinte légèrement plus orange) qui cristallisent préférentiellement à partir de la bordure du terrier, la jarosite cristallise au centre, au dessus des pyrites (Figure 65).

La natrojarosite de couleur blanche est souvent associée au gypse et peut être confondu avec car elle se présente sous forme de baguettes aciculaires. La spectroscopie Raman et le MEB ont permis de démontrer son existence (Figure 66 et Figure 67). La difficulté dans la distinction des deux types de jarosite au Raman réside dans la proximité de leur pic d'émission Raman (Frost et al., 2006). Comme le montre la Figure 68 les différences de signal entre jarosite potassique et natrojarosite sont minimales.

Sur des échantillons macroscopiques (Figure 65), les effets de relief ont pour conséquence l'acquisition d'un signal bruité dont la principale caractéristique est l'élargissement des pics ce qui rend difficile toute détermination. Malgré tout, sur certains échantillons, la distinction a pu être effectuée.

Les Figure 69 et Figure 70 montrent deux types d'associations et le mécanisme de formation des jarosites au sein d'un terrier oxydé. Sur la Figure 69, on observe un amas de pyrites framboïdales oxydées à partir duquel une jarosite potassique cristallise. L'analyse semi-quantitative des pyrites oxydées donne une formule chimique de type FeS , proche de la formule chimique de la pyrrhotite. Cela démontre le caractère incongruent de la dissolution des pyrites avec un lessivage préférentiel du soufre par rapport au fer. Sur la Figure 70, une natrojarosite prismatique prend racine sur une jarosite potassique. Les jarosites potassiques sont donc antérieures aux natrojarosites. Cette succession indique une modification dans la disponibilité du potassium et du sodium au niveau du terrier.

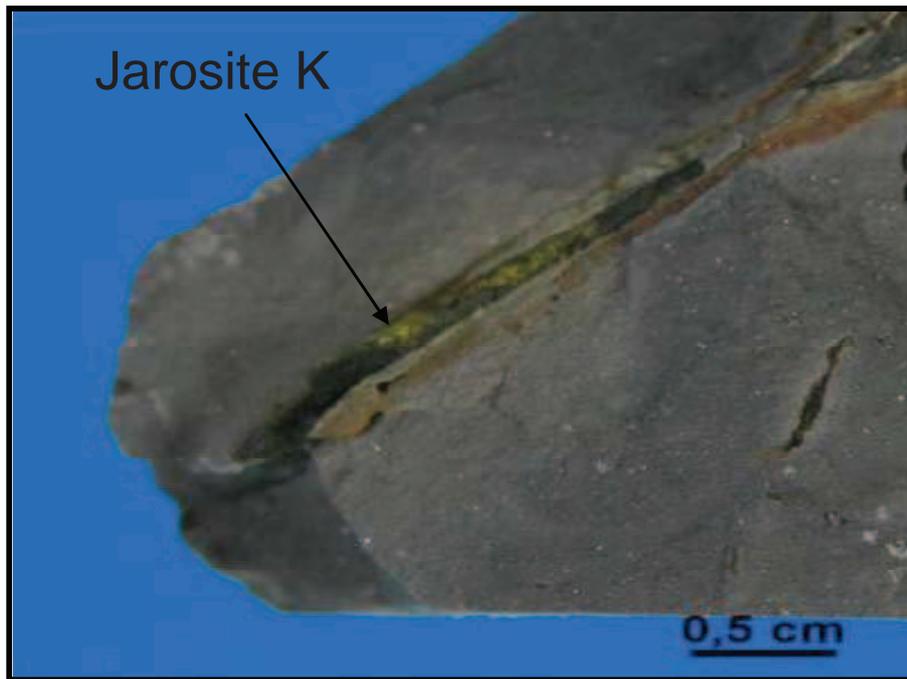


Figure 65 Jarosite potassique jaune au centre d'un terrier oxydé et d'une frange à hydroxydes de fer (brun-rouge)

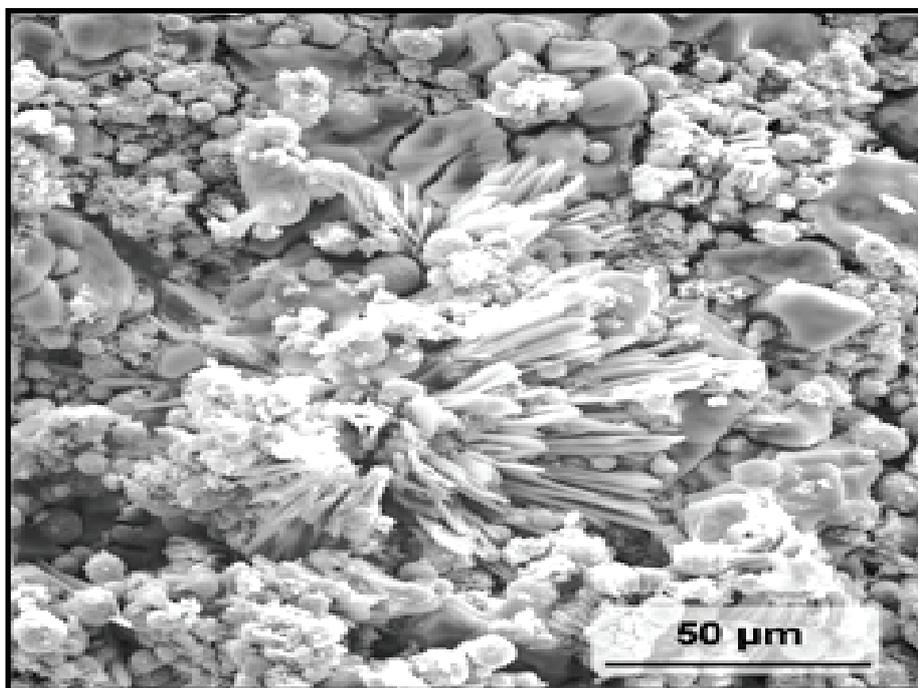


Figure 66. Faisceau de fibre de natrojarosite (au centre)

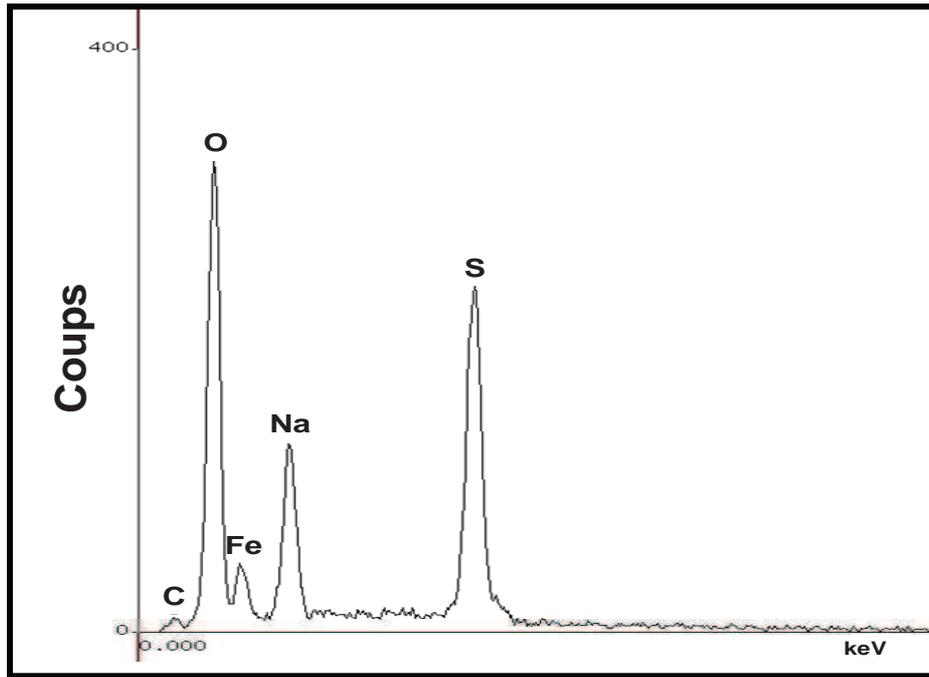


Figure 67. Spectre MEB-EDX d'une fibre de natrojarosite.

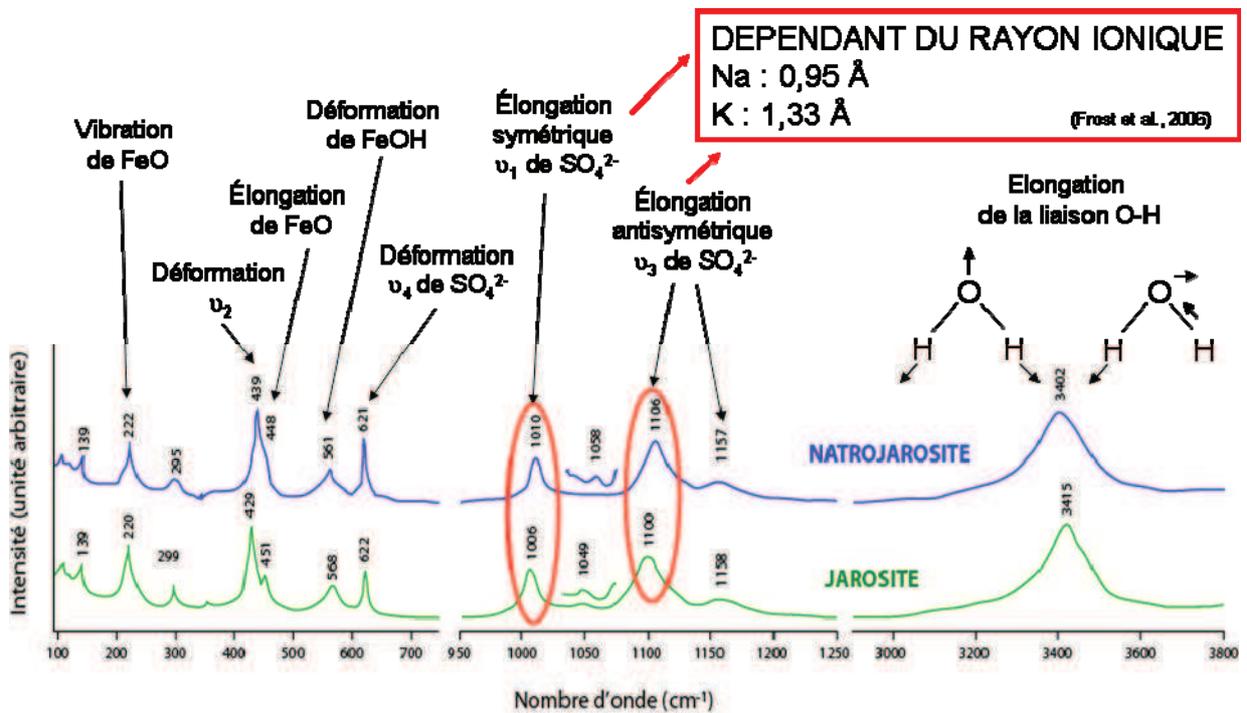


Figure 68. Spectre Raman de référence de la jarosite (en vert) et de la natrojarosite (en bleu) illustrant les deux différences majeures du signal Raman pouvant permettre de les différencier l'une de l'autre.

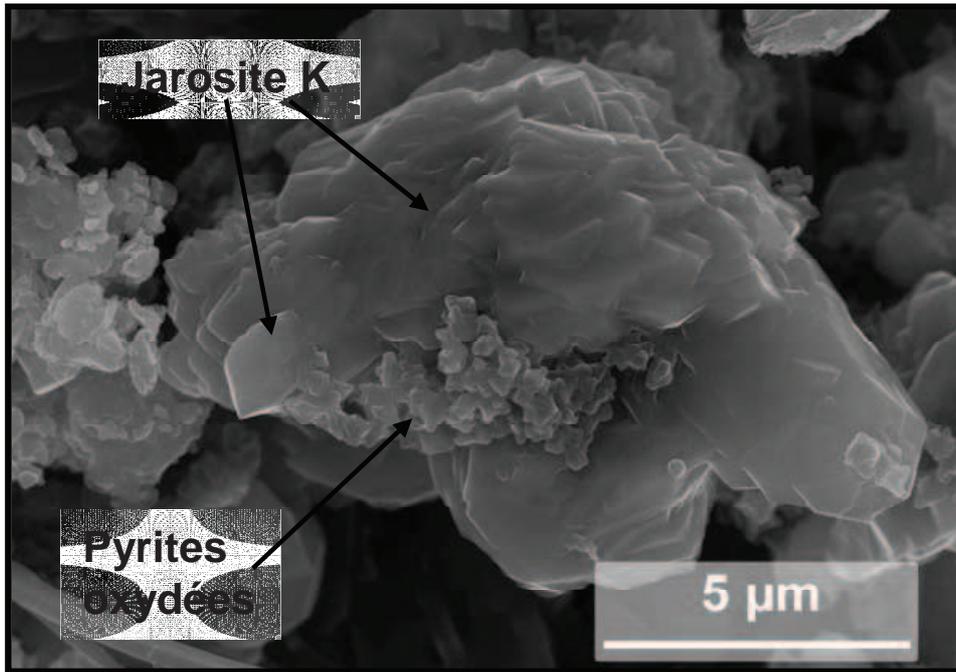


Figure 69. Croissance d'une jarosite potassique à partir d'un amas de pyrites framboïdales oxydées

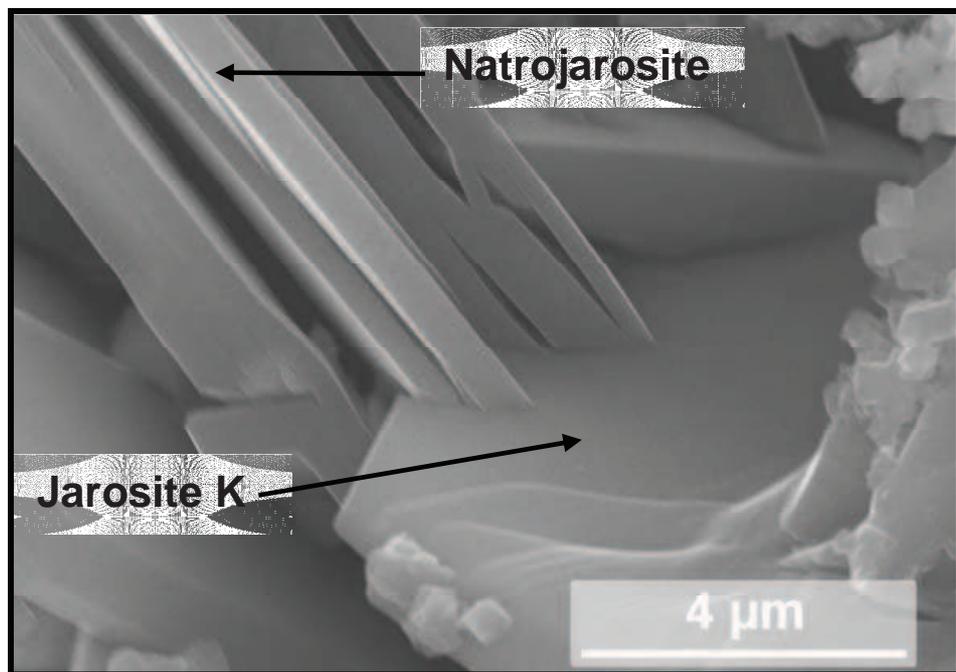


Figure 70. Croissance d'une natrojarosite à partir d'une jarosite potassique

La Figure 71 est une cartographe Raman de la lame mince FOR1119-CL1A dont l'échantillon a été prélevé sur les parois de la galerie 19 mois après le creusement de celle-ci. Elle montre différentes zonations minéralogiques à la surface d'un terrier oxydé. Les zones qui ne sont intenses dans aucune des bandes Raman sélectionnées correspondent à des oxy-hydroxydes de fer superficiel. Une partie des pyrites n'est pas totalement oxydée (Figure 71.b)) ou n'est pas recouverte par des oxy-hydroxydes de fer. Un seul cristal de jarosite potassique (minéral claire sur la photo Figure 71.a)) repose sur les pyrites ou cristallise juste à côté.

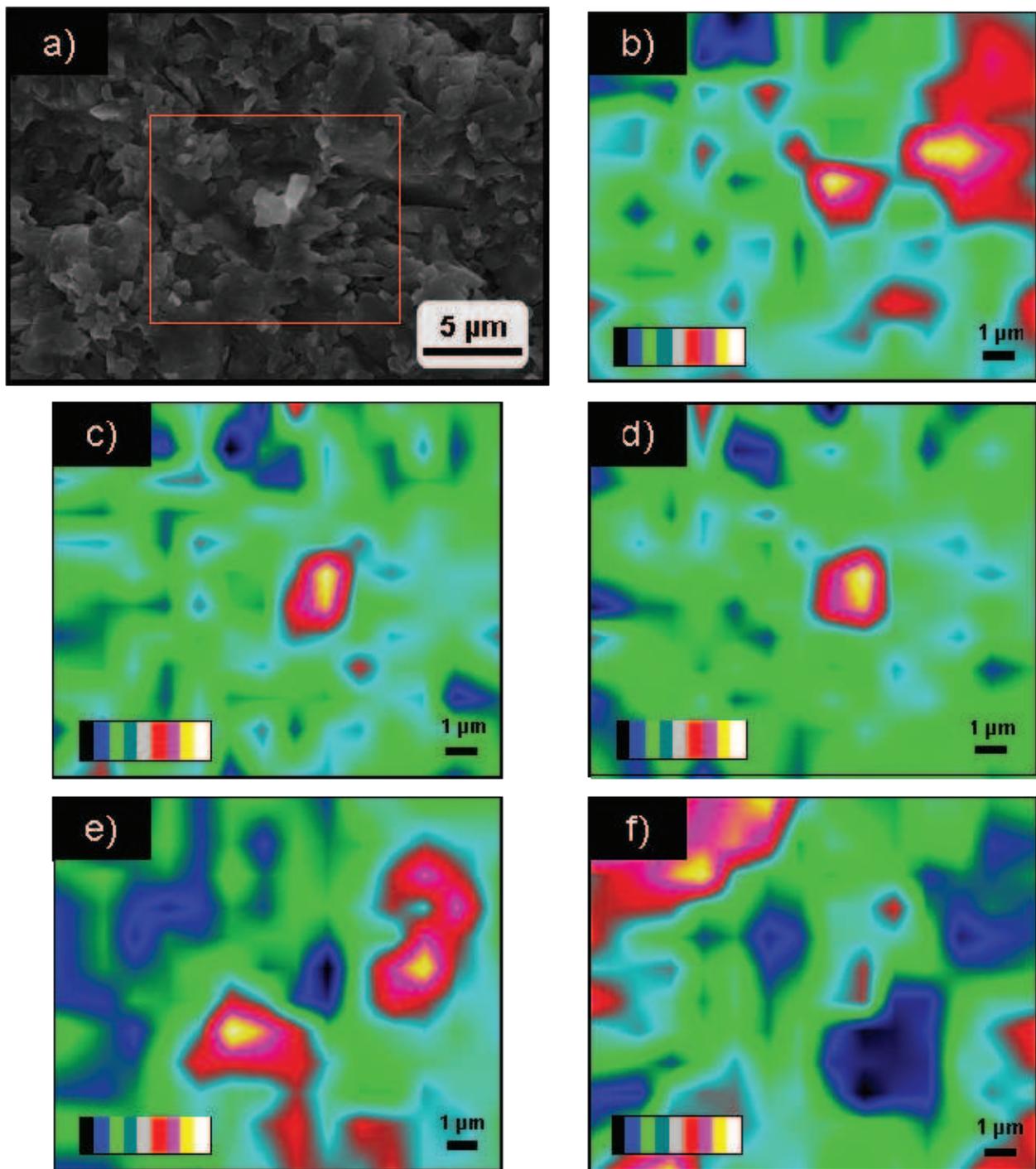


Figure 71. Cartographie Raman a) Cliché MEB d'une zone de l'échantillon FOR1119-CL1A, b) bande de la pyrite (369-387 cm^{-1}), c) et d) bande de la jarosite (616-629 et 1098-1120 cm^{-1}), e) bande du soufre (141-164 cm^{-1}), f) bande des sulfates indéterminés (1000-1013 cm^{-1}).

Les diagrammes de stabilité des sulfates et oxydes de fer démontrent la possible formation de soufre natif (S_8) dans les conditions de nos microsites d'altération. Toniazzo et al.(1999) et Sasaki et al. (1995) ont identifié le soufre élémentaire comme produit d'oxydation des pyrites.

Le soufre natif a tout d'abord été détecté dans nos échantillons grâce à la cartographie Raman (Figure 71.e)) sous forme de minéraux difficilement identifiables par d'autres moyens analytiques en surface de terriers. Il a ensuite été détecté sous forme de plaquettes (Figure 72) comportant une auréole sombre (début de volatilité sous vide) dans des anfractuosités des terriers oxydés. Dans des échantillons prélevés plus tardivement, le soufre natif a été observé en surface des terriers sous forme de cristaux réniformes (Figure 73). Des analyses Raman (Figure 74) ainsi que des analyses semi-quantitatives sont venues confirmer ces observations.

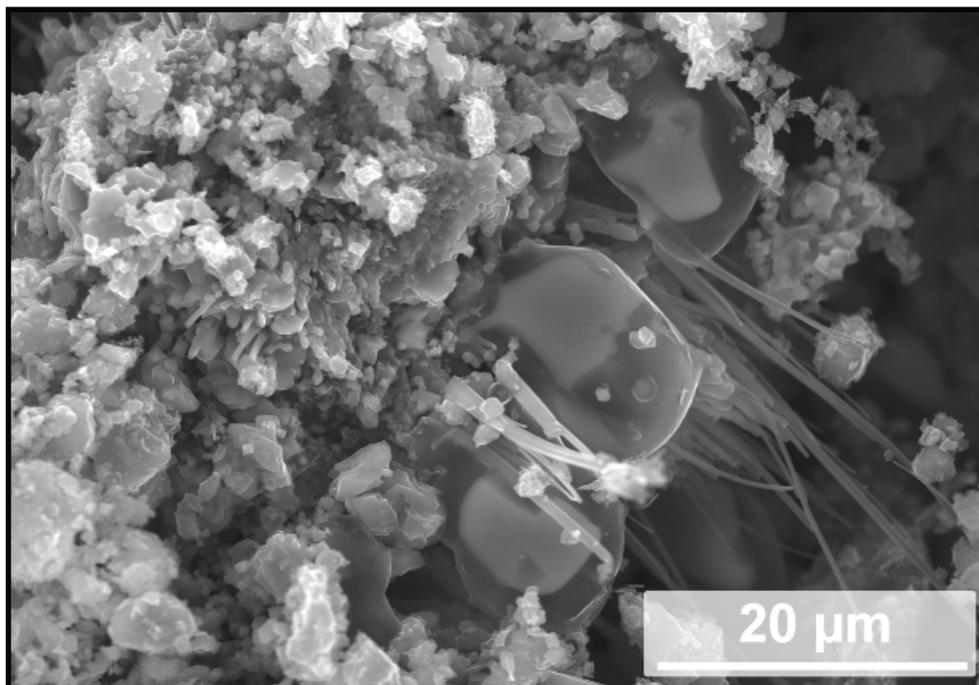


Figure 72. Cliché MEB d'un cristal de soufre en plaquette à la surface d'un terrier oxydé

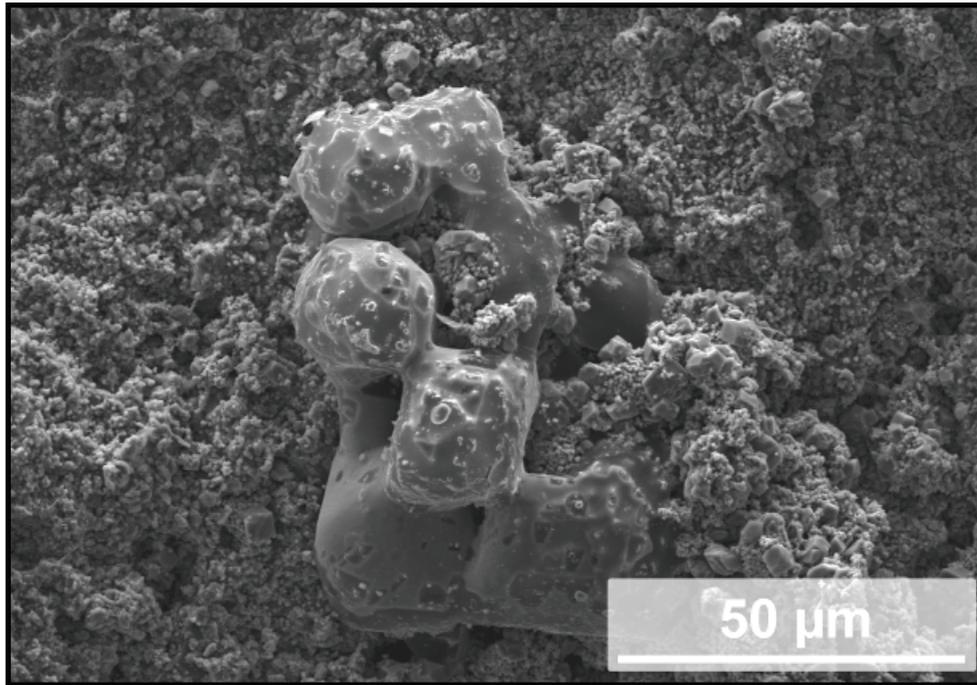


Figure 73. Cliché MEB de cristaux réniformes de soufre S₈

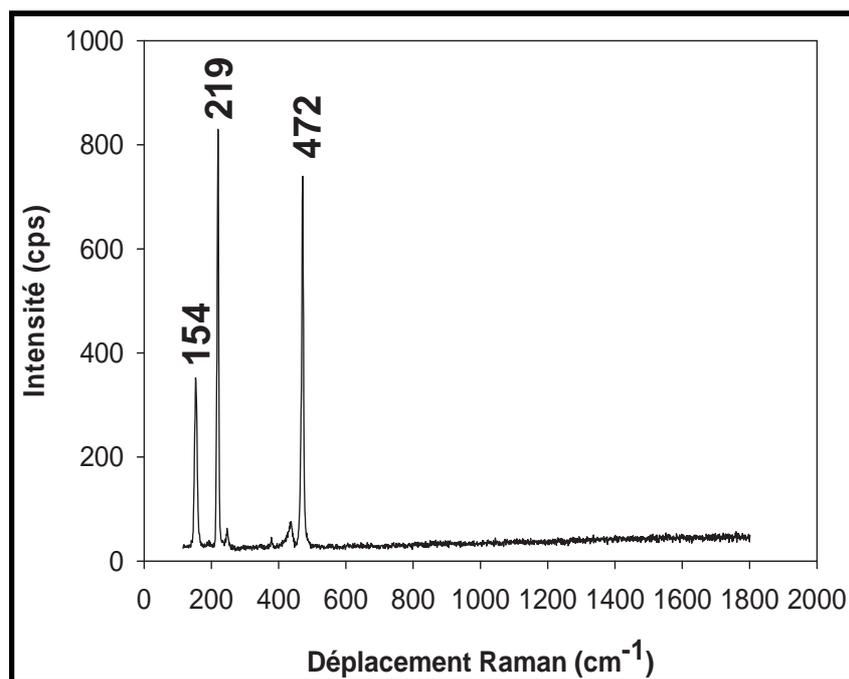


Figure 74. Spectre Raman d'un des cristaux réniformes de soufre S₈

➤ La célestine (SrSO_4) est un minéral qui a été observé ponctuellement dans la roche saine et est associé au mécanisme de dolomitisation d'après Gaucher (2004). Dans notre cas les cristaux de célestine sont situés en surface d'un bloc d'argilite à proximité de patches de gypse et de framboïdes de pyrites oxydées (Figure 75 et Figure 76). Les cristaux de célestine forment des prismes automorphes en faisceaux fibroradiés (Figure 77). Ils sont issus de l'évaporation du fluide interstitiel en surface de bloc au même titre que les cristaux de gypse avoisinants. Leur dispersion spatiale démontre un phénomène de percolation du fluide interstitiel vers la surface.



Figure 75. Observation macroscopique de la localisation des cristaux de célestine et de terriers recouverts par des hydroxydes de fer (jaune-orange)

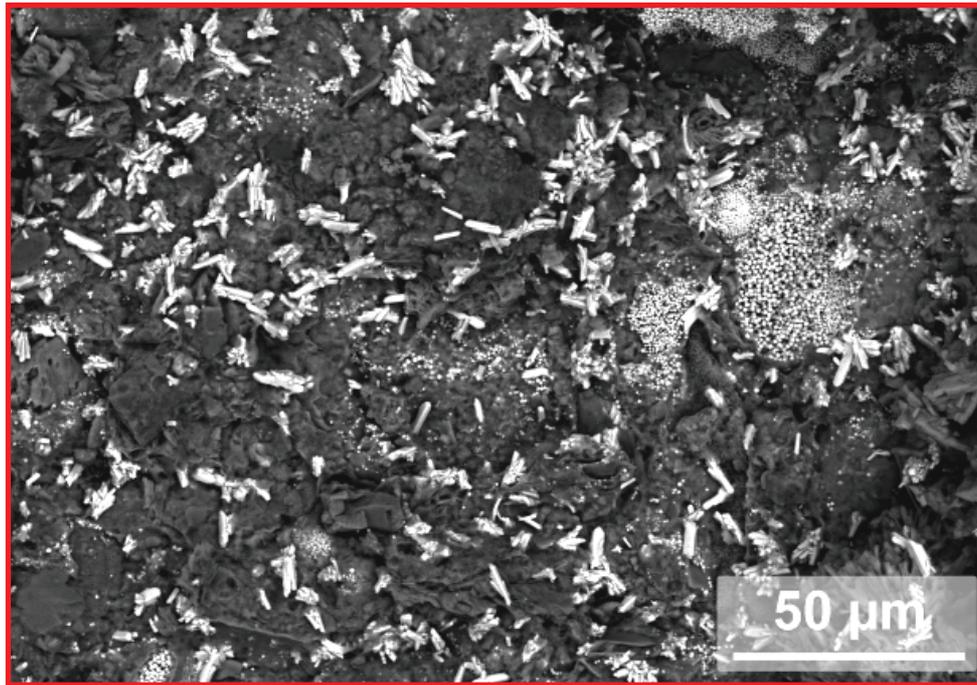


Figure 76. Zoom à la surface du bloc d'argilite ci-dessus montrant la cristallisation de cristaux de célestine (blanc) et des plages de pyrite framboïdales

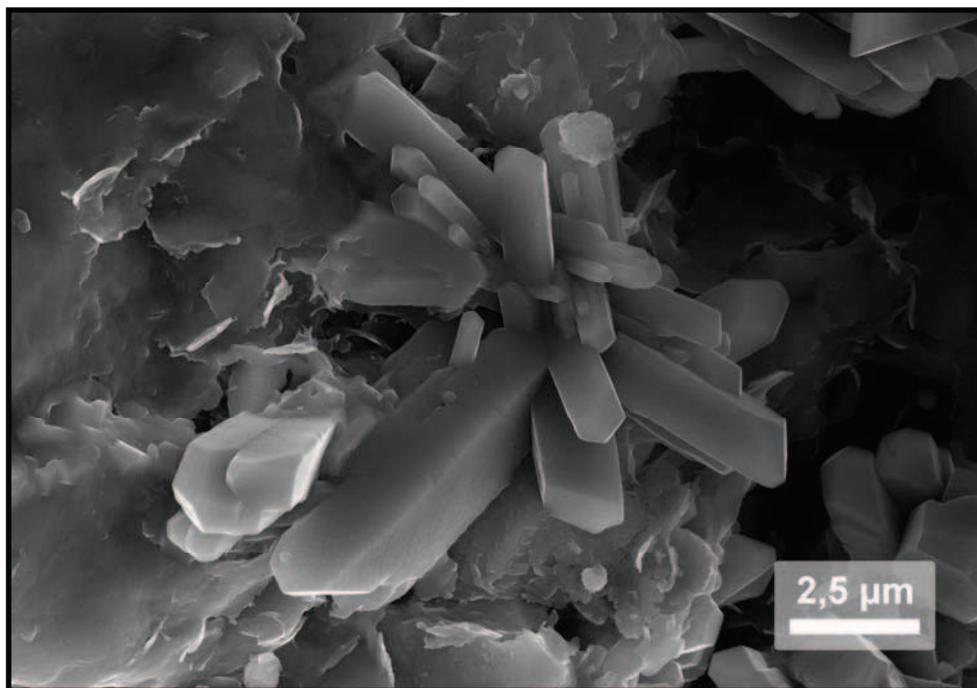


Figure 77. Détail sur un cristal de célestine automorphe reposant sur la matrice argileuse

➤ La métavoltine (de formule chimique suivant les auteurs $\text{Na}_6\text{K}_2\text{FeFe}_6(\text{SO}_4)_{12}\text{O}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_4\text{Na}_4(\text{Fe}^{++}, \text{Zn})\text{Fe}^{+++}_6(\text{SO}_4)_{12}\text{O}_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$) est un minéral typique d'altération dans le contexte des drainages miniers acides. C'est un sulfate de fer, de potassium et de sodium qui a la particularité de posséder des ions ferreux et des ions ferriques dans sa formule structurale. La détermination de ce minéral jaune vert (Figure 78) a pu se faire uniquement grâce à la spectroscopie Raman (Figure 79).

Sa présence est ponctuelle dans nos échantillons et ce minéral est métastable dans les conditions de stockage. Il est associé aux natrojarosites en surface des terriers oxydés.

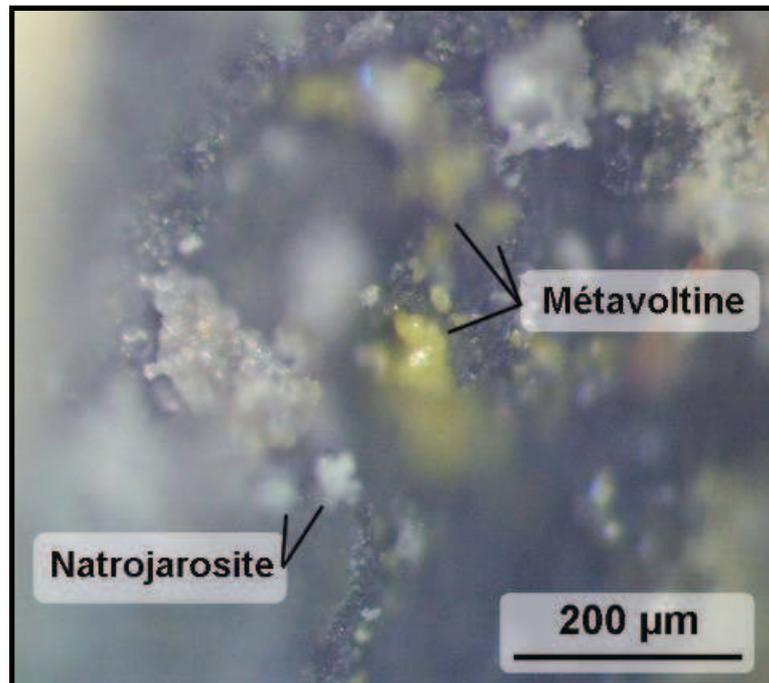


Figure 78. Photographie en lumière naturelle de cristaux de natrojarosite (blanc) et de métavoltine (jaune) en surface d'un terrier oxydé (noir)

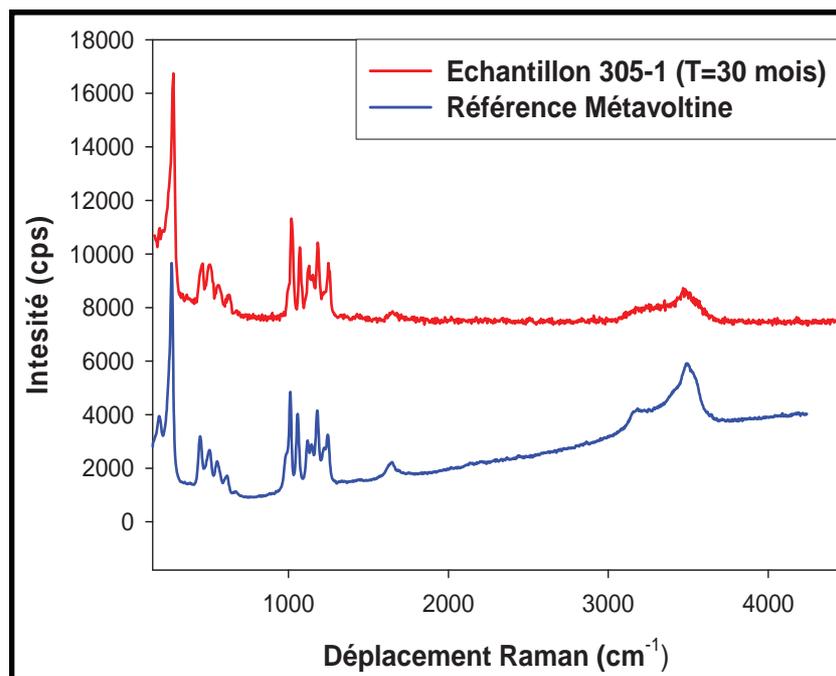


Figure 79. Spectre Raman d'un cristal de métavoltine (rouge) comparé à un spectre référence (bleu)

A partir des bilans de masse, il reste un élément chimique qui ne semblait pas participer aux phases d'altération, le magnésium. Le sulfate de magnésium ou epsomite (MgSO_4) n'a été détecté que tardivement durant cette thèse lors de l'analyse de spectre Raman bruité issu de cartographie sur des échantillons macroscopiques. Le pic Raman caractéristique de l'epsomite est à 988 cm^{-1} . Ce pic a été détecté sur le spectre d'un cristal de métavoltine (Figure 80). La présence discrète de l'epsomite laisse penser que ce minéral issu de l'évaporation est présent sous forme d'une fine couche superficielle incolore.

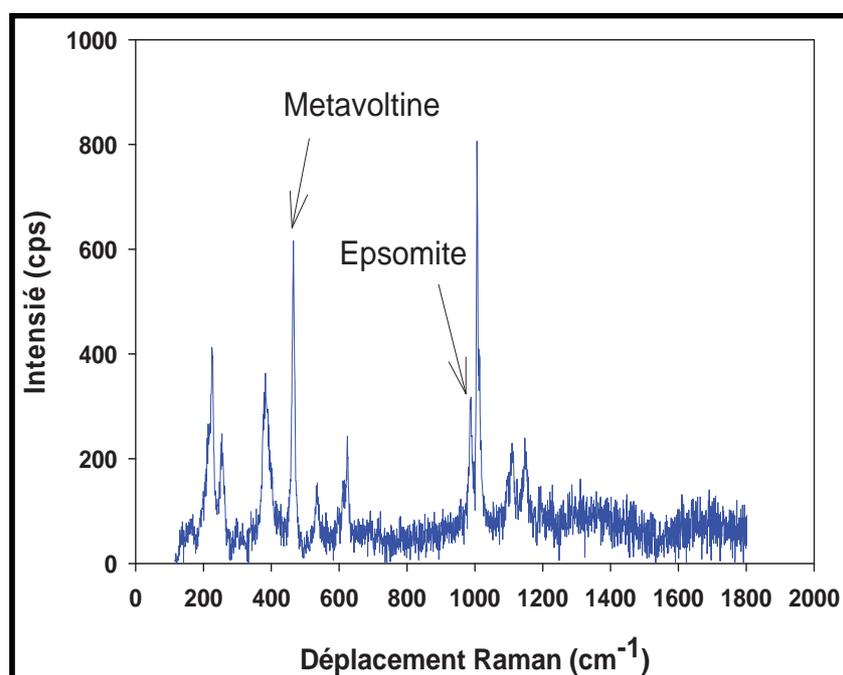


Figure 80. Spectre Raman d'un cristal de métavoltine associé à de l'epsomite

III-B.2. Etude du microsite pyrite

Observation et analyse microscopique (MEB, MET)

Le microsite "pyrite" est apparu comme le principal lieu de modification minéralogique. Une étude microscopique a été menée afin d'observer l'évolution de la pyrite dans les conditions d'altération du gisement. Il s'agit d'échantillons de paroi prélevés en galerie au cours des 18 mois d'expérimentation et d'échantillons issus des plaquettes de pyrite entreposées sur les étagères.

L'étude microscopique des échantillons d'argilite montre l'altération de la pyrite au cours du temps. La Figure 81 regroupe des photos de grains de pyrite, des terriers fossiles, obtenue au microscope électronique à balayage (MEB). Ces grains de pyrite sont soit non altérés (photo A), soit altérés avec une altération plus ou moins importante.

La photo A représente un grain de pyrite octaédrique bipyramidal issu d'un prélèvement sur la partie perturbée d'un forage creusé 9 mois après le creusement de la galerie (forage FOR1109, 0-0,05 m). Malgré ce temps d'exposition à l'oxydation, le grain de pyrite est parfaitement non altéré. Sa surface est lisse, avec quelques macles mais sans trace de corrosion.

La photo B représente un grain cubique de pyrite ayant subi une altération. Cette oxydation préserve une partie de la forme initiale du grain. Les surfaces planes et les arrêtes des cubes sont conservés (flèches noires). Certaines surfaces présentent des zones en dépression (zones de dissolution : flèche rouge). Ces formes sont les premiers stades de la formation de tunnels de corrosion associés à une dissolution chimique et/ou bactérienne. Seules certaines faces correspondant à des faces cristallographiques particulières ont des tunnels de corrosion. L'influence de l'orientation cristalline dans la dissolution bactérienne a été démontré à plusieurs reprises (Ndlovu et Monhemius, 2004, 2005), Des fractures apparaissent (flèche verte) et sont également le signe d'une corrosion de la pyrite.

Les tunnels sont plus importants et visibles sur la photo C. La flèche jaune pointe sur un tunnel de forme hexagonale. Cette géométrie de figure de corrosion correspond à la combinaison des symétries 2 et 3 (pseudo-symétrie 6). Les faces planes et les

angles droits de certains sommets sont encore présents. Les cristaux automorphes autour du grain de pyrite sont des sulfates de fer. Le minéral attaché à la pyrite est une jarosite. L'oxydation de la pyrite apparaît sous un "gris" plus sombre (Z moyen plus faible) que celle de la jarosite dont le Z moyen est plus léger.

Les photos D, E et F regroupent des microphotographies MEB de grains de pyrite avec des figures d'oxydation plus importantes.

La photo D représente un grain de pyrite cubique très altéré. Les faces du cube sont recouvertes par un dépôt rugueux. Les sommets du cube sont arrondis ce qui démontre une altération plus poussée que celle de la planche XI. Deux des faces visibles du cube ont des puits de corrosion de grande taille (plusieurs microns).

La photo E représente des pyrites cubiques dont une partie de la surface a été entièrement dissoute ainsi que le cœur du grain. Certaines faces sont intactes mais ont un aspect rugueux en surface. La stœchiométrie n'est plus respectée et la formule structurale de ces minéraux est plus proche des sulfates de fer que des pyrites.

La photo F est une illustration d'un autre mode d'altération des grains de pyrite. Le cristal est fortement altéré et l'oxydation fait apparaître la structure cristallographique cubique du minéral avec les lignes de croissance. La surface photographiée montre beaucoup de puits de corrosion hexagonaux de taille inférieure au micron dans la partie centrale (flèche mauve) et des puits de corrosion allongés dans la partie périphérique de la surface (flèche bleue). Les puits de corrosion allongés ont déjà été décrits dans le cadre de lixiviation de pyrite en contexte d'oxydation biotique (Mustin, 1992 ; Pisapia et al., 2007) et abiotique en milieu acide (Mazumdar et al., 2008).

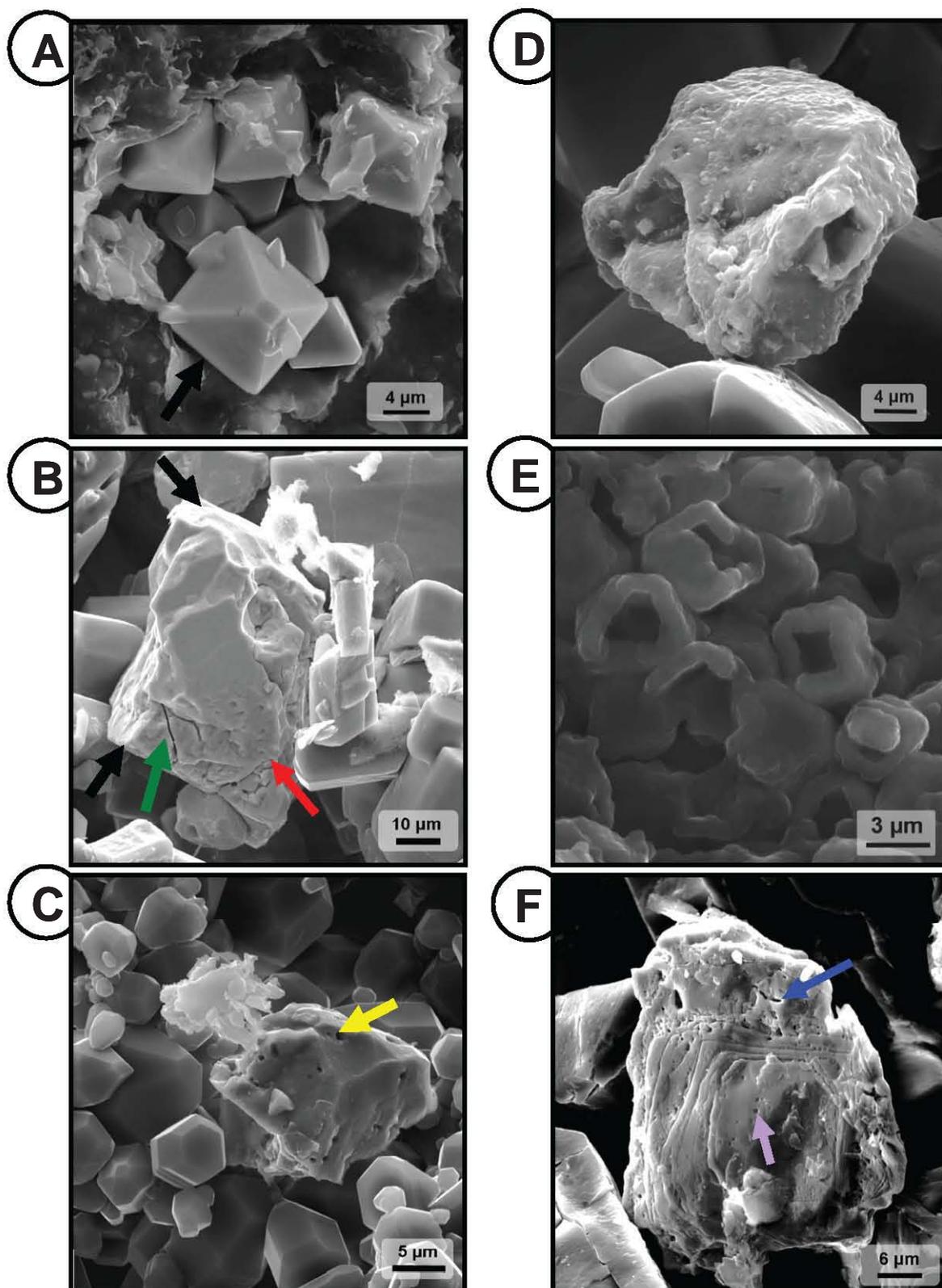


Figure 81 Planche photographique de grains de pyrite à différents stades d'altération. A : grain non altéré, B : grain cubique altéré, C : grain cubique altéré avec des tunnels de corrosion, D, E et F : grains de pyrite très altéré.

L'étude de la surface des plaquettes de pyrite a été réalisée au microscope optique et au MEB (Figure 82).

Avant observation, la moitié de la surface des plaquettes a été nettoyée à l'air comprimé pour enlever une fine couche de poussière qui s'y était déposée malgré les différentes protections en galerie.

La photo A est une microphotographie MEB de la surface d'une plaquette de pyrite exposé pendant 12 mois à l'air des galeries du laboratoire souterrain. La surface étudiée est la face (100) d'une pyrite cubique. Les traces claires visibles à la surface de la plaquette sont des "traces de frottement" qui laissent apparaître une surface de pyrite moins oxydée. Le reste de la surface de la pyrite est plus sombre (Z moyen plus faible) car il y a beaucoup d'oxygène (élément léger), témoin de la présence d'une phase superficielle oxydée. Quelques poussières adhèrent encore à la surface. Ce sont des poussières silicatées, qui proviennent soit des argiles soit des infrastructures en béton.

Beaucoup de puits de corrosion parsèment la surface de la plaquette. Ils ont différentes formes : des formes arrondies, des formes tubulaires. Ils ont des tailles variables : jusqu'à 6 μm en longueur et 1 μm en largeur. Bennett et Tributsch (1978) ont déjà observé ce type de morphologie rappelant des cellules bactériennes mais avec des dimensions sensiblement supérieures.

Certains tunnels ont des bords droits (lisses), d'autres ont des bords perturbés. Les puits de corrosion allongés et arrondis, proche de la forme d'une bactérie sont typiques des faces avec un rapport fer/soufre élevé comme les faces (100), (110) et (111)B (Ndvolu et Monhemius, 2005).

Le schéma B résume les orientations des puits de corrosions en fonction de leur taille. Edwards et Rutenberg (2001) ont démontré l'existence d'une orientation préférentielle des puits de corrosion sur les faces cristallographiques (100) et (110). On retrouve une certaine orientation (SW-NE) pour les tunnels de dissolution les plus gros (traits rouges). Certains tunnels de moins d'un micron de largeur ont également cette orientation. Les autres tunnels ont des orientations variables surtout pour les plus petits d'entre eux.

La photo C représente une surface de plaquette comportant des fractures remplies par des poussières et dans lesquelles des minéraux semblent croître. La photo D est

un détail sur un des tunnels de forme allongée dans lequel des cristaux de forme prismatique prennent racine et se développent à partir des parois. L'analyse par rayon X au MEB à effet de champ démontre qu'il s'agit de cristaux de gypse. La stœchiométrie du minéral n'est pas respectée (spectre E) du fait de la présence de pyrite tout autour des cristaux prismatiques (7% de Fer).

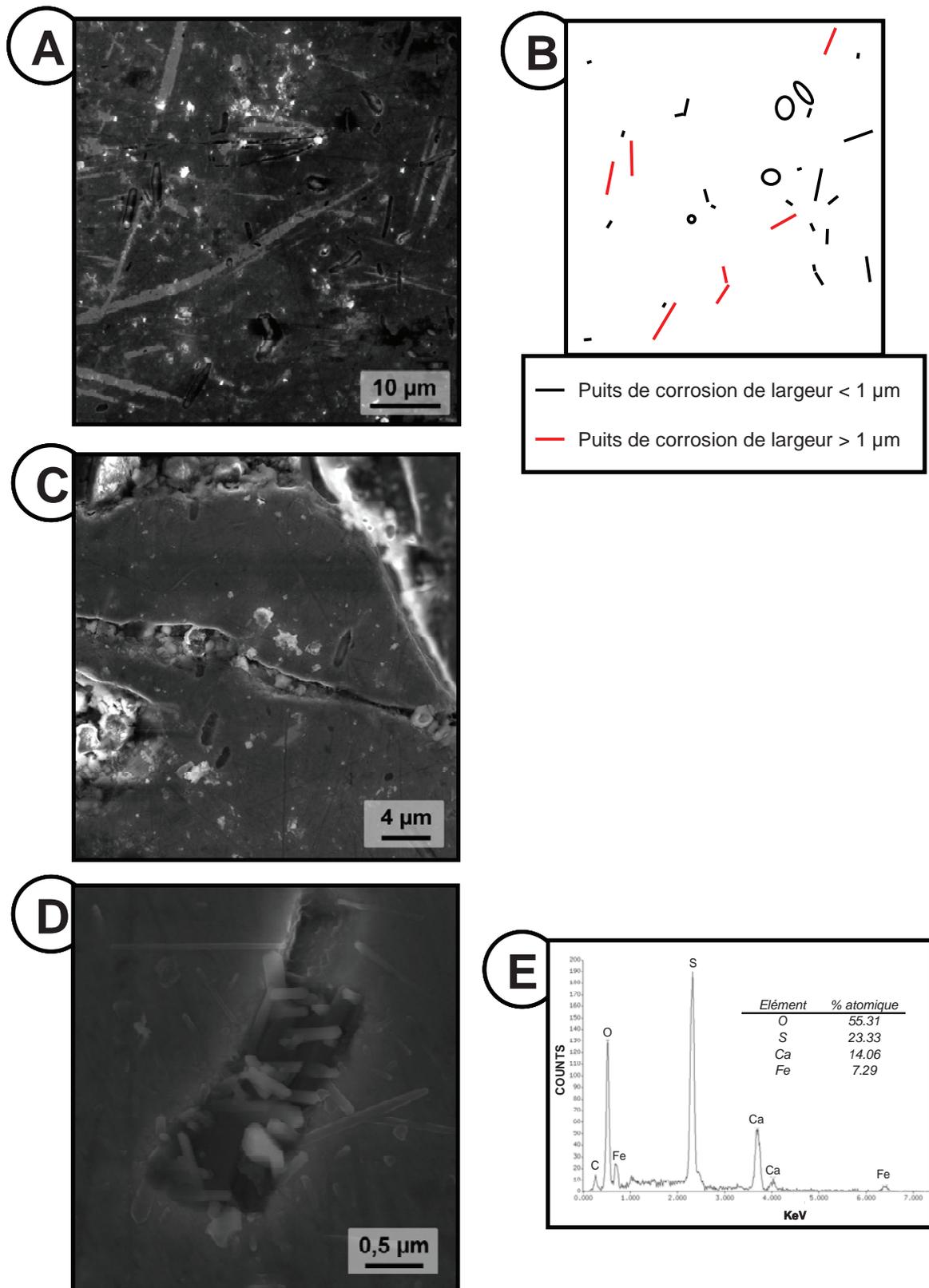


Figure 82. Planche photographique des surfaces de plaquettes de pyrites oxydées dans les galeries du laboratoire souterrain. A : photo agrandie de la surface, B : détail au niveau d'une fracture, C : détail sur un puits de corrosion rempli par des cristaux de gypse, D : schéma reprenant l'orientation des différents puits de corrosion, E : spectre MEB-EDX des cristaux de gypse.

Une étude au Microscope Electronique en Transmission (MET) sur des grains isolés de pyrite a également été menée (Figure 83). La séparation physique des pyrites n'a pas été possible mais sa présence dans nos préparations pour étudier la cristallographie des argiles a permis son analyse. L'observation de pyrites issues d'échantillons oxydés montre des grains entourés par une frange poreuse plus ou moins épaisse par endroit (jusqu'à 30 nm d'épaisseur). C'est cette frange qui donne l'aspect rugueux aux grains de pyrite. Des profils par analyse X donnent l'évolution de la composition en fer, soufre et oxygène. Les franges poreuses sont associées à une augmentation de la teneur en oxygène. Les profils de teneur en soufre et en fer montrent une diminution plus rapide du soufre par rapport au fer sur les bords des cristaux. Cela illustre la dissolution incongruente de la pyrite lors de son oxydation, lors de l'intervention de bactéries (Mustin et al., 1992). Le soufre est préférentiellement dissous par rapport au fer. Cette différence amène à obtenir des compositions chimiques des zones oxydées avec une stœchiométrie proche de celle de la pyrrhotite, un autre sulfure de fer de formule $(\text{Fe}_{1-x}\text{S})$ avec $0 < x < 0,2$.

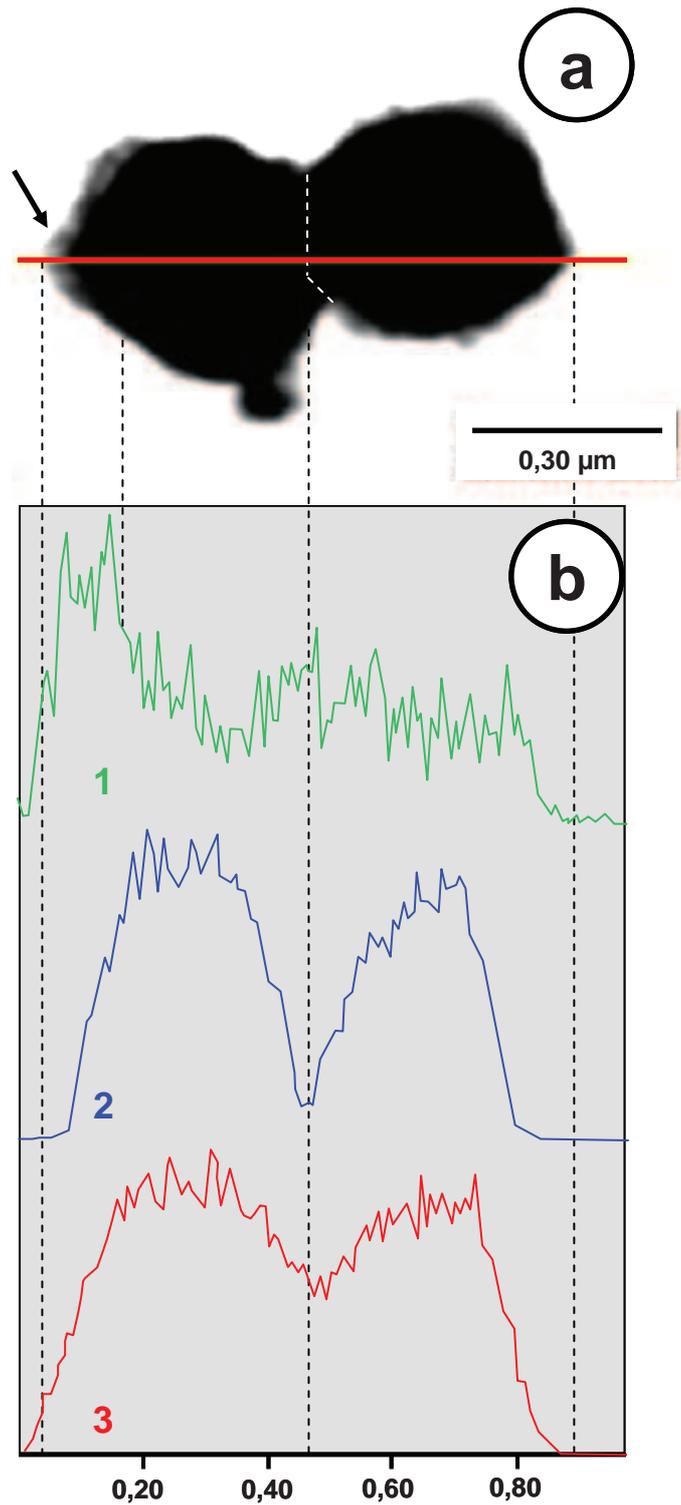


Figure 83 a: Photographie MET de deux grains de pyrite accolés avec une frange d'oxydation (flèche noire), b: Profil de la proportion en soufre (2), fer (3) et oxygène (1) des deux grains

III-C. L'oxydation des pyrites par voie biologique (microscopie confocale)

La forte réactivité des pyrites de l'argilite de Bure peut avoir plusieurs origines :

- l'absence d'impuretés et en particulier de sulfures annexes qui inhibe les premiers stades du processus d'altération (Cruz et al., 2001).
- la présence, au contraire, de sulfures de fer très réactifs comme la greigite ou la pyrrhotite (Esteban, 2006). La première peut s'oxyder en quelques heures à température ambiante (Bush et al., 1997).
- l'intervention de communautés bactériennes acidophiles et oxydant le fer ou le soufre comme *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Pour vérifier leur présence, deux types d'expériences ont été menés :

Les premières se sont appuyées sur les travaux antérieurs de l'équipe de C. Sergeant du CNAB pour rechercher par culture sur milieu solide la présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* sur des fragments de pyrites en plaquette placées sur les étagères de la galerie GMR.

Une autre approche basée sur des tests d'activité a été convenue et mise en œuvre en collaboration avec le LIMOS (C. Mustin, Nancy). Il s'agissait de déterminer si les bactéries du genre *Acidithiobacillus* étaient capables de coloniser les fragments de sulfure et donc si les conditions optimales à leur croissance étaient réunies.

Le support minéral utilisé pour ces deux séries d'expériences provient d'une partie des échantillons placés sur les étagères dans la galerie GMR. Il s'agit des plaquettes de pyrite sciées à partir i) des cristaux cubiques pluricentimétriques du gisement de Navajun La Rioja, Espagne) notés Nava, ii) des échantillons de pyrites granulaires de l'amas sulfuré du district de Tharsis (Espagne) notés THA. Pour les échantillons de Navajun, il est fait mention de l'axe cristallographique correspondant à la face mise en exposition. Pour les échantillons de Tharsis, deux comportements des pyrites vis-à-vis de l'oxydation en carothèque ont été mis en évidence. Certains échantillons présentent une altération très poussée (notée ALT pour "altéré") tandis que pour

d'autres, l'altération et la néoformation de minéraux secondaires sont très limitées (échantillons notés NALT pour "non altéré").

III-C.1. Recherche d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* par mise en culture sur boîte de Pétri

a) Echantillons et protocole

Préalablement à leur entreposage dans les galeries, les échantillons exposés sur les étagères et leur contenant ont subi une exposition à des rayonnements ultraviolets (245-250 nm de forte puissance) pour tuer toute contamination bactérienne extérieure. Cela a permis également de libérer les niches pour les futures bactéries présentes dans les galeries (air, surface des parois, matériel entreposé) et pouvant coloniser les échantillons.

Au bout de 12 mois d'exposition, les plaquettes de pyrite ont été prélevées, subdivisées (pour les besoins d'autres expériences) avec du matériel stérile (pince et martelet) ou laissées sur place pour des temps d'entreposage plus long. Celles prélevées pour cette expérience ont ensuite été placées dans des flacons stériles pour le transport.

Au CNAB, un fragment de chaque échantillon a été prélevé sous hotte à flux laminaire, puis broyé en fine poudre dans un mortier stérile.

Le milieu préparé pour la mise en culture en milieu solide sur boîte de Pétri de *Acidithiobacillus ferrooxidans* est tiré des travaux de Lacombe et Lueking (1990).

Le milieu est un mélange de 3 solutions distinctes :

- une solution (A) salée contenant les nutriments N, S, K, P, Mg, et Ca
- une solution (B) aqueuse riche en sulfate de fer (II) dont la concentration finale est de 15 g/L de Fe^{2+} .
- une solution (C) aqueuse contenant de l'agarose servant d'agent gélifiant (préparation d'après Yates et Homes, 1987)

Le pH des solutions A et B a été ajusté à 2,5 avec de l'acide sulfurique (H₂SO₄). Les solutions A et C ont ensuite été stérilisées à 121°C en autoclave. La solution B a été filtrée à 0,22 µm (filtration stérile) avant son utilisation. Le milieu final a ensuite été coulé dans les boîtes de Pétri.

Chaque échantillon, réduit en fines poudres, a été saupoudré sur deux boîtes de Pétri pour l'ensemencement. L'ensemble des boîtes a ensuite été mis en incubation à 30°C.

b) Résultats et interprétation

Les résultats sont tous négatifs c'est-à-dire qu'au bout de 7 mois d'incubation (de mars à octobre 2007) aucune des boîtes de Pétri n'a présenté des signes de croissance bactérienne (apparition de colonies jaune ocre). Ce résultat est présenté sur la série de clichés de la Figure 84.

Ces résultats ont trois interprétations possibles :

- i) l'absence de la souche du type *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Cette bactérie, pourtant très commune dans les environnements sulfurés n'a pas colonisé nos échantillons exposés dans la galerie. Les surfaces polies des plaquettes de pyrite peuvent être un lieu inadéquat pour sa colonisation.
- ii) la quantité de bactéries est très faible et difficilement détectable. La limite de détection approximative est d'environ 100 bactéries par gramme de poudre.

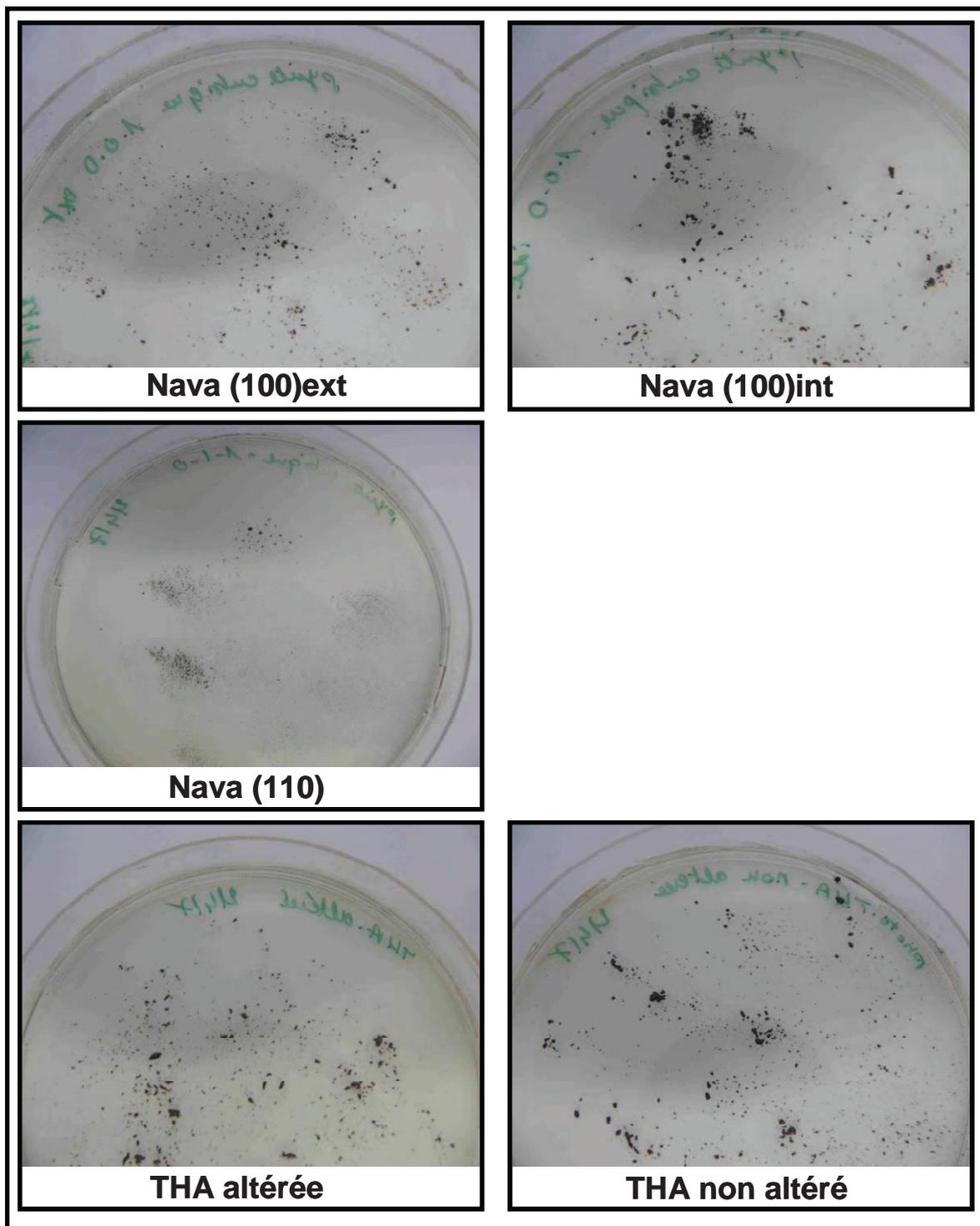


Figure 84. Série de photographie des boîtes de Pétriensemencées par les échantillons de pyrite provenant de Navajun (Espagne).

III-C.2. Observation par microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

A la suite des résultats de l'expérience de croissance en boîte de Pétri, une deuxième expérience a été mise en place. Son objectif est de déterminer si la bactérie *Acidithiobacillus ferrooxidans* est capable de coloniser nos échantillons et également d'utiliser une technique d'observation plus fine, la microscopie confocale à balayage laser (MCBL ou CLSM en anglais pour Confocal Laser Scanning Microscopy). Celle-ci permet d'effectuer des images de très faibles profondeur de champ, appelée coupes (ou sections) optiques, qui peuvent ensuite être assemblées pour obtenir une image tridimensionnelle de l'objet, après traitement informatique. L'utilisation d'un laser permet de travailler en fluorescence donc de sélectionner par longueur d'onde ce que l'on souhaite observer. L'autre intérêt du CLSM est de pouvoir travailler *in vivo* avec une phase de préparation de l'échantillon très sommaire qui permet d'observer directement l'attachement des bactéries aux surfaces de sulfures et d'estimer le taux de colonisation (Pisapia et al., 2008)

L'incubation est réalisée en milieu liquide donc à saturation et par conséquent en présence d'une quantité d'eau beaucoup plus importante que celle présente dans les galeries. Les conditions d'expérience ne reflètent pas la réalité des processus de colonisation en galerie.

a) Echantillons et protocole

❖ échantillons en poudre

Il s'agit des échantillons issus des expériences exposées sur les étagères de la galerie GMR. Ce sont des mélanges de différentes argiles (illite et interstratifiés illite/smectite) avec de la pyrite finement broyée dans des proportions précises. La quantité de pyrite représente 0, 10 ou 50 % du poids de l'échantillon. La liste des échantillons ainsi que leur composition est donnée dans le Tableau 6.

Le protocole de préparation des poudres est résumé dans la Figure 85 (A). Les poudres sont prélevées sous hotte à flux laminaire et placées dans des tubes Falcon à raison de 0,2 g de poudres par expérience. Un échantillon est prélevé trois fois (deux expériences et un témoin). Chaque tube est rempli par 10ml d'une solution servant de pré-culture d'enrichissement. Cette solution satisfait les besoins nutritionnels de la bactérie en apportant les macros et micro-éléments essentiels et des substances dites "énergétiques" (source de Fer (II) ou de soufre S⁰).

Les échantillons sont ensuite placés en incubation pendant au minimum 15 jours. A la suite de l'incubation, une première observation au microscope optique est effectuée pour déterminer la présence éventuelle de bactéries. L'étape de coloration est nécessaire pour révéler les bactéries au microscope confocal. Quatre colorants fluorescents à différentes longueurs d'onde ont été testés sur les préparations. Leur caractéristique ainsi que les problèmes rencontrés durant leur utilisation sont notés dans le Tableau 7. La sulforhodamine B et le DAPI sont les colorants choisis pour la suite des analyses au microscope confocal car, malgré la formation d'agrégats phosphatés au contact de la sulforhodamine B, la surface des fragments de pyrite demeurent indemnes de toute coloration. Ce colorant permet donc d'observer l'attachement de bactérie sur les surfaces de grain sans coloration "parasite".

❖ plaquettes de pyrite de Navajun (Espagne)

Comme les échantillons précédents, ce sont des échantillons issus des expériences sur les étagères de la galerie GMR. L'objectif de ces expériences est d'observer l'oxydation (biotique et abiotique) à l'interface air-(eau)-pyrite donc à la surface des pyrites. L'utilisation de plaquettes augmente la surface de réaction donc facilite l'observation des phénomènes.

Le protocole, décrit dans la Figure 85 (B) consiste en une coloration in situ des plaquettes avant l'analyse au microscope confocal. Avec ou sans marquage au DAPI l'illumination UV ($\lambda < 400\text{nm}$) des surfaces de pyrite fait apparaître une multitude de composés fluorescents dans une large gamme spectrale (bleu au rouge). La fluorescence dans la zone colorée est essentiellement due à l'absorption non spécifique du colorant sur les poussières. Il s'agit de poussières présentes dans l'air des galeries et se déposant sur toutes les surfaces. Ces poussières ont été

introduites dans le porte-échantillon durant le partage des échantillons avec le CNAB puisque les échantillons témoins, non concernés par ce partage, sont peu contaminés par de la poussière. L'observation des poussières après coloration au DAPI est illustrée dans la Figure 86.

Chaque zone d'intérêt est photographié sous 3 longueurs d'onde différentes permettant de dissocier les différents objets suivant leur fluorescence (pyrite, bactérie, autres composés). Ces 3 photographies sont ensuite regroupées en un seul cliché (RGB) pour une meilleure visualisation.

Tableau 6. Liste des échantillons en poudre et leur composition en % massique.

	Composition de la poudre			Temps d'oxydation en galerie	
	% argilite	% Illite du Puy	% pyrite	mois	
T6AR90 Fe	90	0	10	6	
T3AR50 Fe	50	0	50	3	
T6AR50 Fe	50	0	50	6	
T3AR90 Fe	90	0	10	3	
T6AR100 Fe	Ajout de fer Fe ²⁺ pour doper les bactéries oxydatives du fer	100	0	6	
T9AR90 Fe		90	0	10	9
T9IL100 Fe		0	100	0	9
T9IL90 Fe		0	90	10	9
T9IL50 Fe		0	50	50	9
T3IL50 Fe		0	50	50	3
T6IL50 Fe		0	50	50	6
T6AR90 S ⁰	90	0	10	6	
T3AR50 S ⁰	50	0	50	3	
T6AR50 S ⁰	50	0	50	6	
T3AR90 S ⁰	90	0	10	3	
T6AR100 S ⁰	Ajout de soufre S ⁰ pour doper les bactéries oxydatives du soufre	100	0	6	
T9AR90 S ⁰		90	0	10	9
T9IL100 S ⁰		0	100	0	9
T9IL90 S ⁰		0	90	10	9
T9IL50 S ⁰		0	50	50	9
T3IL50 S ⁰		0	50	50	3
T6IL50 S ⁰		0	50	50	6

Tableau 7. Liste des colorants, de leur longueur d'onde d'excitation et d'émission et des interactions induites avec l'échantillon

	λ d'excitation nm	λ d'émission nm	Type	Problème rencontré
Sulfo- Rhodamine B	≈ 570	586	* Marqueur vital (non spécifique)	argile absorbant le colorant
Acridine Orange ADN	490	530	* Marqueur nucléique (= létal) * ADN / ARN / polymères	formation d'agrégats (phosphates)
Iodure de Propidium	305 et 538	617	* Marqueur nucléique * cellule aux parois endommagées (mortes) + ADN	coloration non prise
Di Aminido Phenyl Indol (DAPI)	358	463	* Marqueur nucléique * ADN	aucun problème

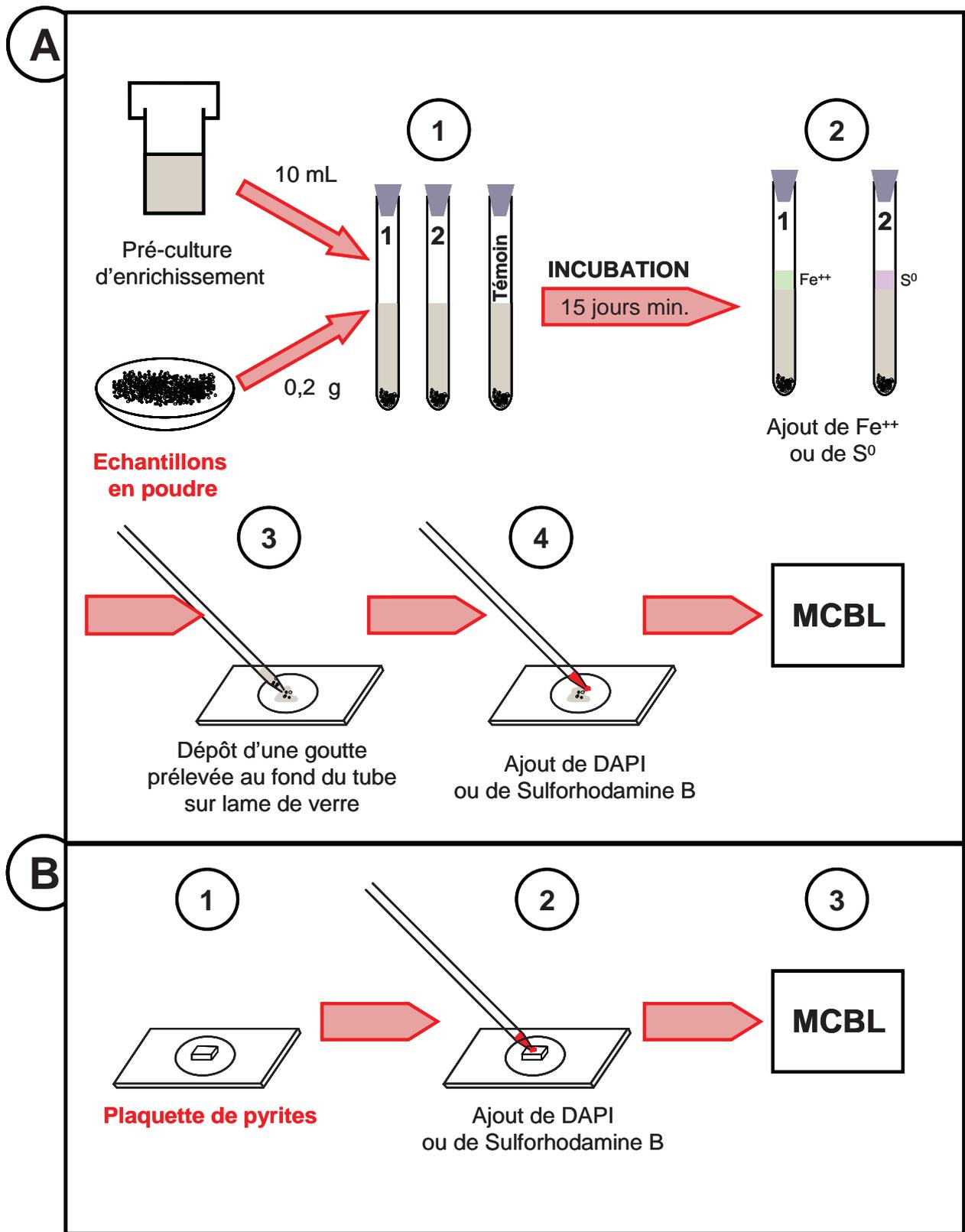


Figure 85. Protocole pour l'observation au CLSM des poudres (A) et des plaquettes de pyrite (B)

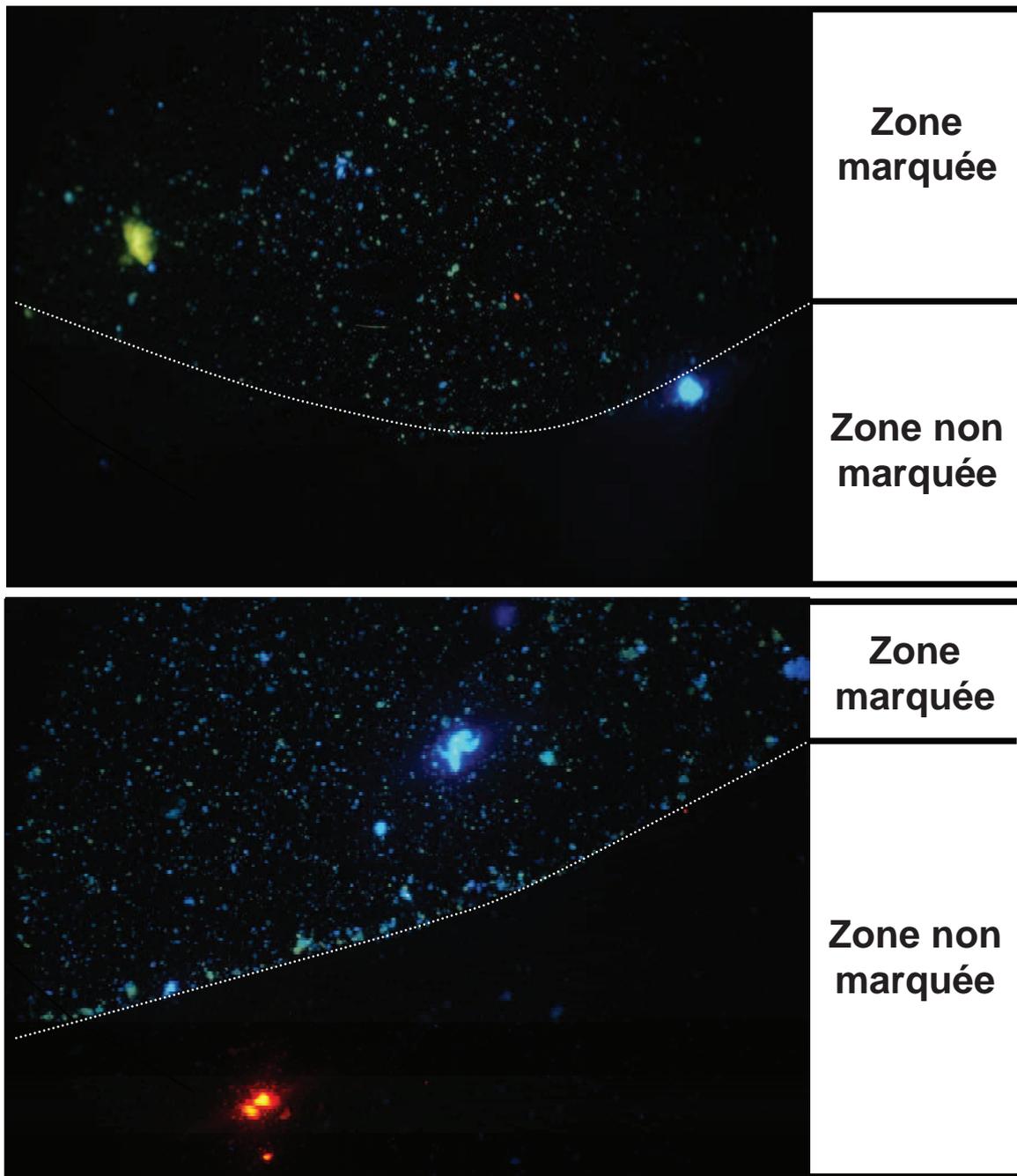


Figure 86. Photographies illustrant le marquage au DAPI d'une surface de pyrite ; partie inférieure de l'image : non marquée, partie supérieure : marquée.

b) Résultats

❖ les poudres incubées en laboratoire

Un trouble est apparu dans les flacons après 15 jours d'incubation. L'observation au microscope optique à contraste de phase atteste de la présence de corpuscules micrométriques opaques ou opalescents qui peuvent être soit des bactéries soit des petits grains de pyrites framboïdales. Les mouvements détectés correspondent sont de nature browniens et ne permettent pas de choisir entre les deux hypothèses.

Malgré la fluorescence de certains minéraux après la coloration au DAPI, plusieurs grains de pyrite ont été observés. Les couleurs de fluorescence indiquées sont purement arbitraires et leur choix est dû à un souci de lisibilité.

Sur l'échantillon T6AR50 S⁰ coloré au DAPI et incubé en présence de soufre élémentaire comme source d'énergie, plusieurs bactéries ont été détectées (Figure 87). Les bactéries (en vert) sont placées dans des zones en légère dépression à la surface du grain de pyrite. La surface des grains restent malgré tout relativement plane ou légèrement grumeleuse avec une cassure conchoïdale. Un calcul grossier et rapide donne une estimation de 10⁴ à 10⁶ bactéries oxydant le soufre par gramme de matière pour cet échantillon. Dans ce calcul, on ne prend en compte que les bactéries détectées à la surface des pyrites. Il s'agit d'une population réduite compte tenu de la quantité de biomasse ajoutée pour l'expérience.

Le même échantillon a été observé après un dopage avec du fer (T6AR50 Fe, Figure 88). Les pyrites dans cet échantillon sont très corrodées, beaucoup plus que dans l'échantillon précédent. La surface des grains est très perturbée par de larges dépressions de forme circulaire et des trous assez profonds. Cette étude ne permet pas d'affirmer qu'il s'agit de puits de corrosion mais leur forme est assez semblable à ceux décrits par Pisapia et al.(2008). La quantité de bactéries détectée est également plus importante même si cela n'apparaît pas sur la photographie de la Figure 89.

Dans l'échantillon T9AR90 S⁰ (Figure 88), plusieurs bactéries sont détectées autour du grain de pyrites. La résolution de l'objectif employé (X20) ne permet pas de déterminer si ces bactéries sont collées à la surface du grain ou si elles sont juste à proximité. La présence de phases minérales (probablement des argiles) dans certaines dépressions du grain de pyrite peut prêter à confusion mais leurs formes permettent de les distinguer.

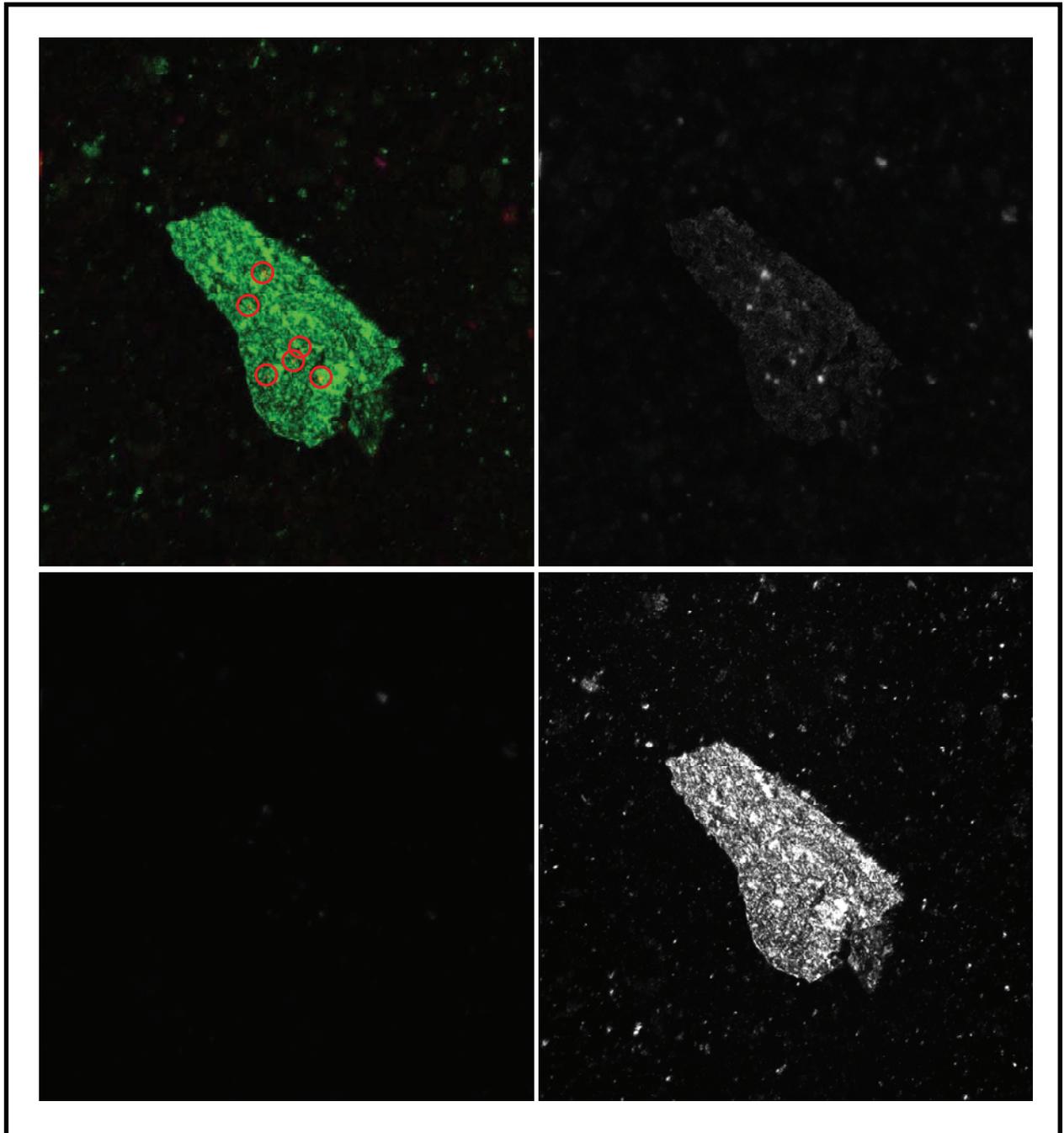


Figure 87. Photographie au microscope confocal après coloration au DAPI d'un grain de pyrite (en vert) et de plusieurs bactéries à sa surface (points rouges sur la photo de gauche et blancs sur la photo de droite (en haut)) (échantillon T6AR50 S0). La surface des grains est imagée en réflexion laser (spéculaire)

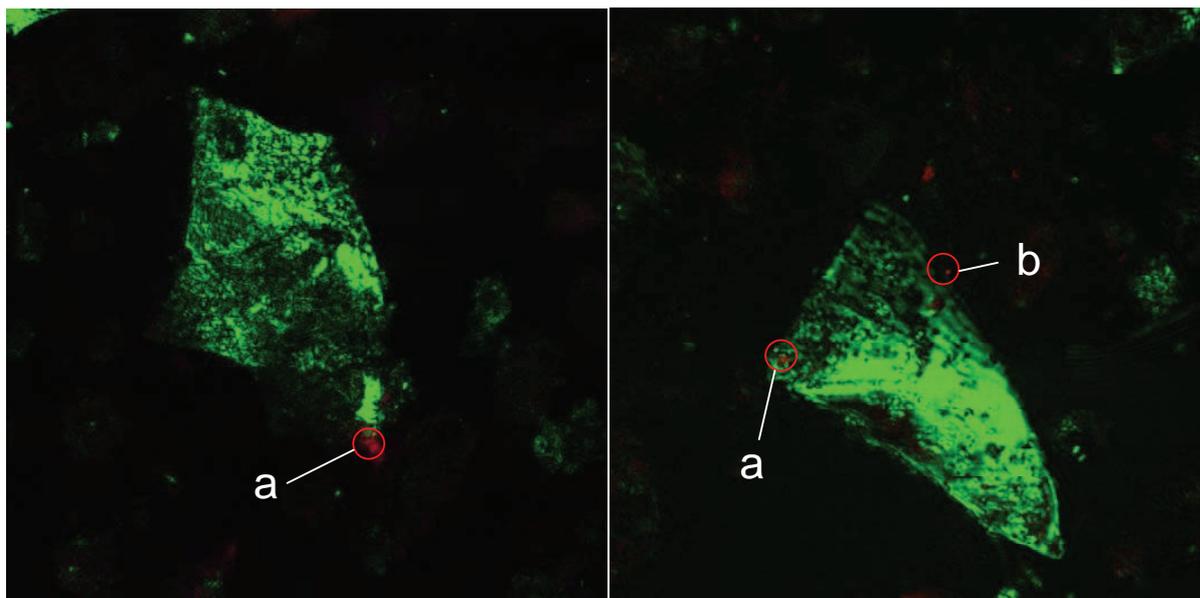


Figure 88. Photographie au microscope confocal après coloration au DAPI d'un grain de pyrite (en vert) associé à une phase minéralogique annexe (a) et des bactéries (b), toutes deux colorées en rouge. D'autres bactéries sont présentes à la surface du grain mais à des niveaux de profondeur différents (échantillon T6AR50 Fe à gauche et T9AR90 S⁰ à droite).

Malgré la fluorescence parasite des argiles lors de la coloration à la Sulforhodamine B, plusieurs expériences ont été menées avec ce colorant en tentant de minimiser ce phénomène parasite par l'utilisation de longueurs d'onde spécifiques. Un exemple de détection avec de la sulforhodamine B est donnée dans la Figure 89. Les tactoïdes argileux (flèches blanches de la Figure 89) sont abondants et apparaissent clairement avec ce colorant mais leur présence n'est pas gênante pour l'observation et la détection des bactéries. Sur le grain de pyrite au centre de la photographie de la Figure 89, une seule détection de bactéries a été confirmée alors même que la morphologie de la surface du grain, très perturbée, indique des phénomènes d'oxydation important (présence de larges dépressions, relief accidenté). La taille apparente de cette cellule est supérieure à toutes celles des autres expériences donc il s'agirait d'une bactérie autre que *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

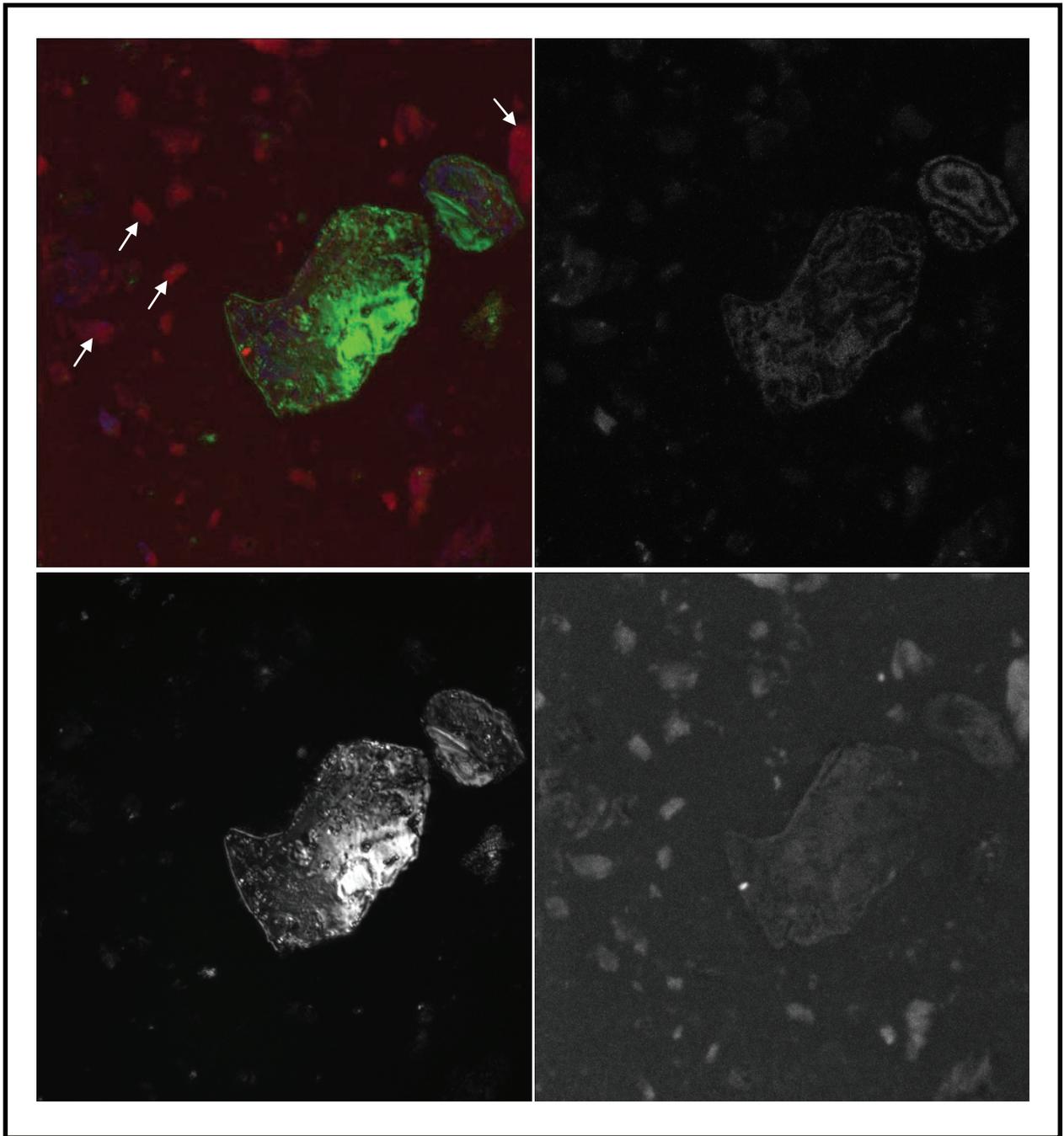


Figure 89. Photographie au microscope confocal après coloration à la Sulforhodamine B d'un grain de pyrite (vert), d'une bactérie à sa surface (point rouge) et de tactoïdes d'argiles (flèches blanches) (échantillon T9AR90 S0)

❖ les plaquettes de pyrites placées à Bure

L'observation des plaquettes de pyrite au microscope confocal n'a permis de détecter la présence que de quelques bactéries à la surface de celle-ci. Sur l'échantillon prélevé au bout de 12 mois, plusieurs bactéries (12) ont été détectées (en vert pour les détections les plus probantes sur la Figure 90.) confirmant la possibilité pour celles-ci de survivre dans un environnement sec et aride. Un calcul rapide donne une biomasse relativement faible estimée à 50000 bactéries par centimètre carré de pyrite (à comparer à la quantité de bactéries par centimètre carré de peau : 10^6 à 10^8).

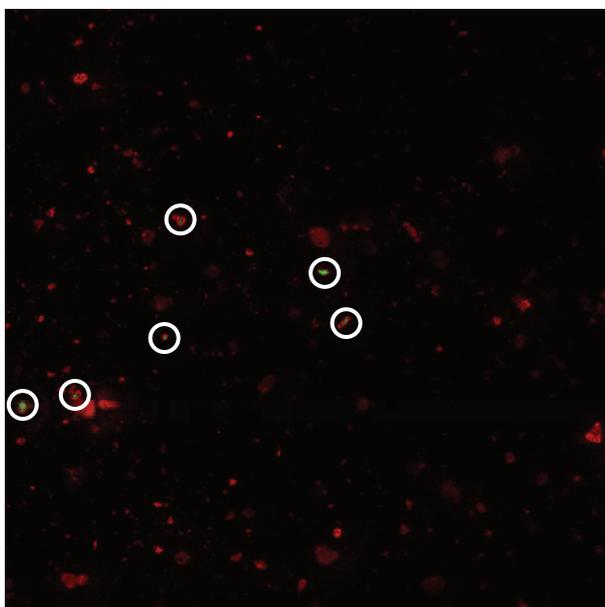


Figure 90. Photographie au microscope confocal de l'échantillon PYR T12 sur lequel beaucoup de bactérie ont été détectées. Les points verts (cercles blancs) représentent les réponses les plus marquées et correspondent sans faute à des cellules bactériennes. Les points rouges sont soit des bactéries, soit des composés de surface.

De plus, ces expériences ont permis d'en apprendre un peu plus sur l'évolution de la surface des grains durant le temps d'exposition dans les galeries du laboratoire souterrain.

L'échantillon témoin (Figure 91.A) a une surface lisse marquée par des stries de croissance révélée au confocal par leur remplissage avec du matériel organique ou inorganique (lignes bleues). Il peut s'agir de carbure de silicium, matériau utilisé lors de la préparation des échantillons lors des phases de polissage. Les zones

fluoresçant dans le bleu et le vert et de forme arrondie sont des composés de surface (poussière) résiduels.

Les échantillons prélevés à 9 (Figure 91.B) et 12 mois (Figure 91.C) montrent une pollution importante par des poussières et/ou des composés de surfaces. Elle est plus importante pour l'échantillon prélevé à 9 mois car cet échantillon a été exposé à l'air de la galerie sans protection lors d'un échantillonnage pour le CNAB.

Au-delà de ces pollutions, l'utilisation du microscope confocal permet d'accéder à des informations sur la topographie des plaquettes. La surface témoin (T0) est parfaitement plane avec comme seul relief, les stries de croissance. Au bout de 9 et 12 mois (Figure 92), la surface des plaquettes est parsemée de piques de corrosion (en noir) de tailles variables dont la fréquence augmente avec le temps d'exposition. La forme allongée de ces puits (bord droit de la photo A et centre de la photo B) rappelle des figures de corrosion observée pendant l'oxydation de grains de pyrites par la bactérie *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Mustin et al., 1992, Toniazzo, 1997, Pisapia, 2008). C'est sans doute la seule preuve de l'existence d'une corrosion bactérienne active dans les galeries. Les figures de corrosion allongée / pseudo-hexagonale sur les sulfures ne sont quasiment jamais observables dans les dissolutions chimiques de sulfure.

Dans l'optique du stockage souterrain, cette étude préliminaire démontre la présence de bactéries issue de la contamination extérieure et surtout leur capacité à se fixer sur les pyrites dans un environnement proche de celui de la barrière ouvragée. Cette contamination reste toutefois très limitée et reste dépendante de la disponibilité en nutriments (K, Mg, ...) même si les bactéries autotrophes (comme *Acidithiobacillus ferrooxidans*) sont capables de gérer ce type de limite (stress) au contraire des bactéries hétérotrophes nécessitant de la matière organique (ou H₂) pour survivre. Les bactéries sulfato-réductrices peuvent jouer un rôle dans l'altération de la barrière ouvragée en modifiant par exemple la composition de l'eau interstitielle (libération de fer ferreux) et le comportement du support argileux (échange d'ions des minéraux gonflants (Bigham et al., 2001, Fortin et Beveridge, 1997)). La venue de bactéries autotrophes est une donnée importante à ne pas négliger dans la compréhension des modifications pouvant se produire après l'ouverture des galeries.

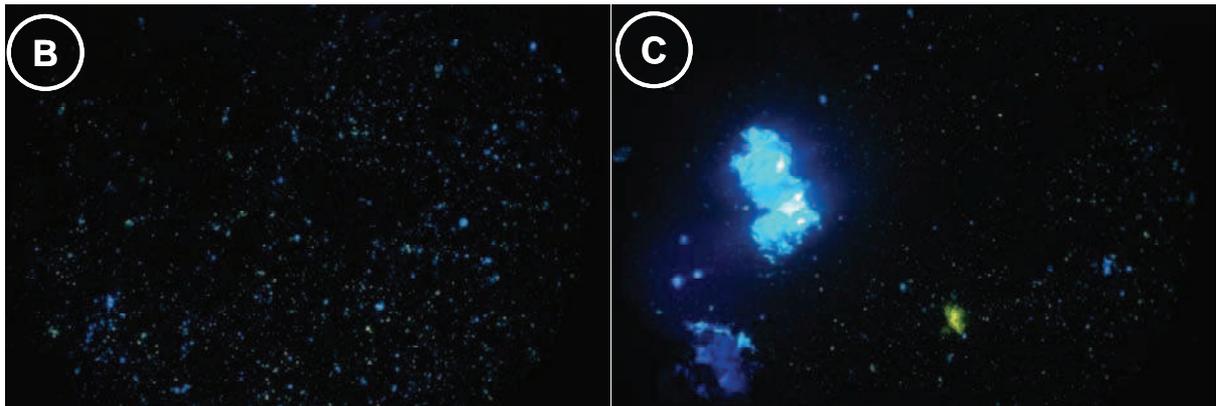
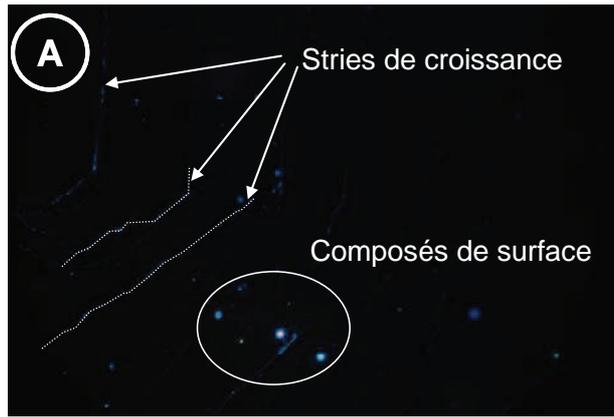


Figure 91. Photographies en mode fluorescence de la surface des plaquettes de pyrite à 0, 9 et 12 mois. Les objets bleus et verts sont des composés de surface dont la quantité croît avec le temps.

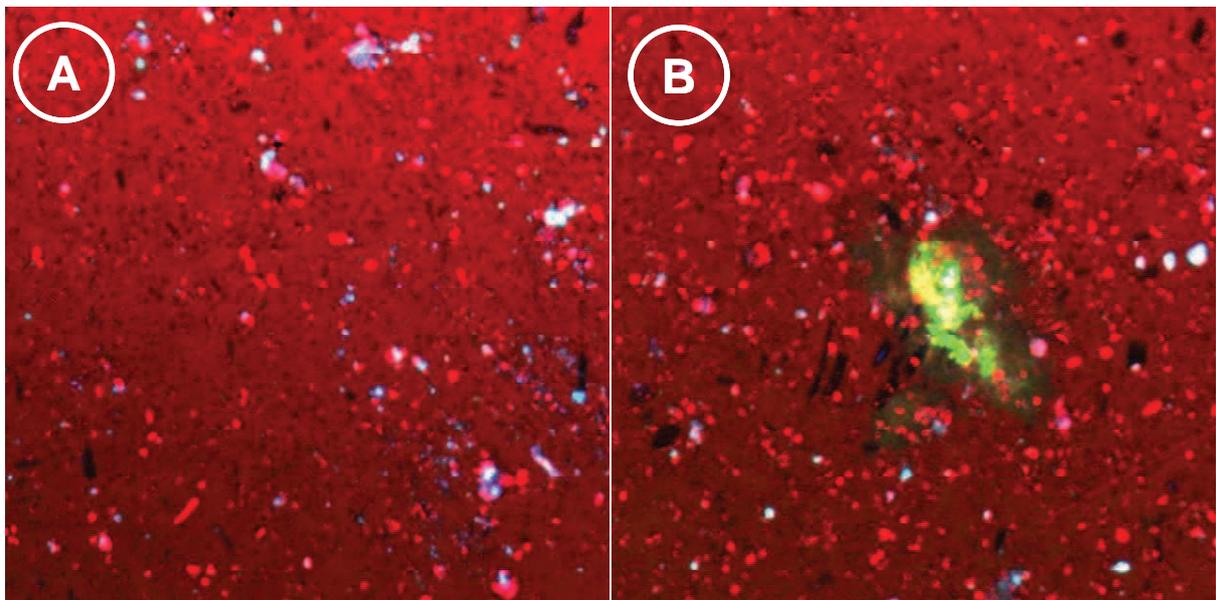


Figure 92. Photographies en microscopie confocale de la surface des plaquettes de pyrites prélevées à 9 (A) et 12 (B) mois. En rouge sombre : la surface, en rouge saturé et en blanc : des composés de surface (poussières silicatées), en noir : les piqures de corrosion et en vert : une particule argileuse

III-D. Modification des phyllosilicates

L'oxydation des pyrites libère un fluide sulfaté acide dans l'environnement proche des microsites d'altération.

Quel est l'impact de ce fluide sur la minéralogie de la roche ?

Il est convenu que les carbonates présents sur ces microsites vont être totalement ou partiellement dissous ce qui va neutraliser le fluide. Mais pour les phyllosilicates, les réactions sont beaucoup plus complexes et l'agressivité du fluide est-elle suffisante pour les modifier ?

Pour répondre à cette question, des micro-prélèvements ont été effectués autour des concentrations de pyrites, notamment les terriers fossiles pyritisés sur des échantillons prélevés sur les parois des galeries et sur les forages à différents moments après le creusement de la galerie. Ces micro-prélèvements de roches par grattage ont ensuite été séparés pour récupérer la fraction fine correspondant aux argiles suivant le protocole de préparation des échantillons. Ces extraits ont ensuite été analysés au Microscope Electronique en Transmission (MET) pour obtenir la cristallographie de ces minéraux.

En parallèle à cette étude, des expériences ont été menées pour confirmer et si possible exacerber les phénomènes modifiant les argiles. Pour cela des échantillons de roche saine ont été broyés puis mélangés avec de la poudre de pyrite dans des rapports massiques supérieurs à ceux de la roche (environ 1% poids de pyrite). Ainsi certaines expériences contiennent 10% en poids de poudre de pyrite et 90% en poids de poudre d'argilite. Un deuxième set contient 50% poids de poudre de pyrite et 50% poids de poudre d'argilite. Ces expériences ont ensuite été placées dans les galeries de l'OIEDZ sur les étagères au contact de l'air mais protégées des poussières ambiante par un couvercle. Des prélèvements à 3, 6, 9 et 12 mois ont eu lieu pour observer l'évolution de la modification. Les conditions analytiques sont identiques à celles des prélèvements en paroi (extraction de la fraction fine, analyse cristallographique par MET-EDX)

III-D.1. Prélèvements de paroi

Les prélèvements en paroi ont consisté à gratter les pourtours des terriers fossiles présents sur des échantillons de carottes et des échantillons de blocs prélevés à différents temps après l'ouverture de la galerie. Au final, les résultats sur deux échantillons seront exposés dans ce chapitre. Il s'agit de blocs prélevés à 7 et 10 mois après l'ouverture de la galerie.

Pour rappel, les résultats obtenus sur la roche saine sont représentés par les échantillons témoin avant et après décarbonatation et par l'échantillon EST26451 qui montre un contenu interfoliaire différent, appauvri en sodium.

Les analyses montrent une grande variabilité dans la cristalochimie des particules argileuses. La légende présentée dans la première figure est commune à l'ensemble des diagrammes abordés dans cette section.

Le diagramme Charge Interfoliaire (C.I.) en fonction du contenu en silice (Figure 93) montre pour l'échantillon le plus oxydé (10 mois) un resserrement des analyses autour d'un barycentre dont la C.I est égale à 0,65 et le silicium à 3,60. Il y a très peu de particules argileuses analysées dont la C.I dépasse 0,70. L'échantillon prélevé au bout de 7 mois présente les mêmes caractéristiques que les échantillons sains. Ceci peut indiquer une dissolution des feuillets d'illite dans les I/S comme cela a déjà été observé à Tournemire (Charpentier et al., 2001).

Le diagramme présentant le contenu en Magnésium en fonction du contenu en Fer (Figure 94) ne montre aucune différence entre les échantillons oxydés et les échantillons de la roche saine. Le magnésium et le fer des argiles ne sont pas affectés par les modifications des argiles.

Les diagrammes représentant le contenu interfoliaire des argiles montrent le plus de modification (diagramme $Ca=f(K)$ et $Na=f(K)$, Figure 95). Le contenu en potassium est constant et varie entre 0,45 et 0,70 pour tous les échantillons. Par contre les contenus en sodium et en calcium varient de façon plus importante en fonction du temps.

Ces deux diagrammes ont été regroupés dans un diagramme Ca vs Na (Figure 96.) et pour permettre d'observer plus facilement les modifications, chaque échantillon sera uniquement représenté par un point qui est la moyenne de l'ensemble des

analyses. Les barres d'erreur illustrent l'écart-type. On observe une variation importante des contenus en calcium et en sodium des échantillons oxydés par rapport aux échantillons sains. Le contenu des sites interfoliaires devient majoritairement calcique avec l'oxydation. La teneur en sodium diminue passant de 0,09 à 0,03 associée avec une diminution notable de l'écart-type (de 0,07 à 0.03). Inversement la teneur en calcium augmente (de 0.02 à 0.04) avec un écart-type très faible pour l'échantillon le plus oxydé (0,01) contrairement à l'écart type pour l'échantillon le moins oxydé (7 mois) qui est plus important (0.03).

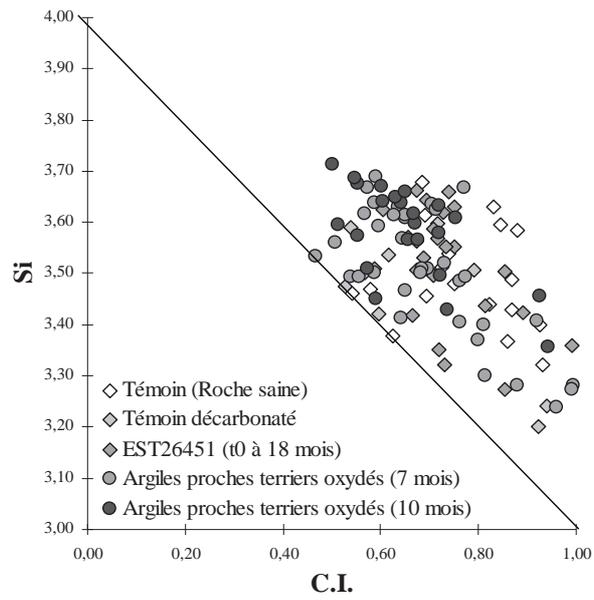


Figure 93. Diagramme C.I vs Si de la fraction fine prélevées en bordure de terrier à différents temps (0, 7 et 10 mois)

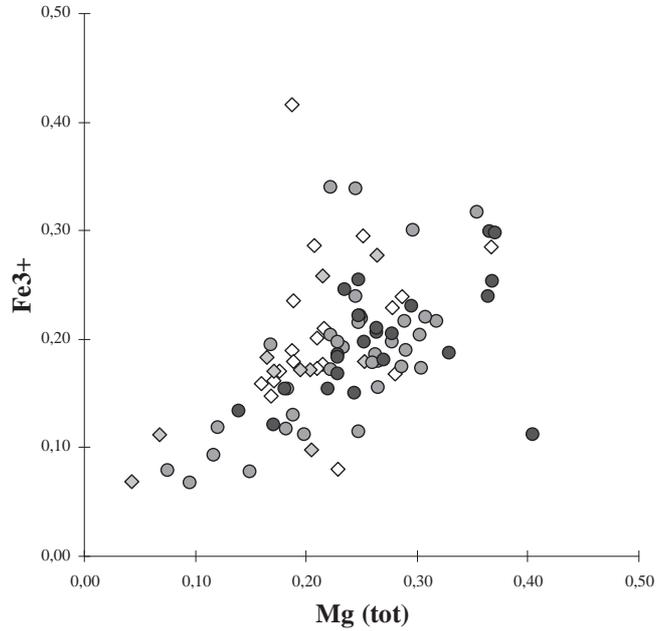


Figure 94. Diagramme Mg(tot) vs Fe⁺⁺⁺ de la fraction fine prélevée en bordure de terriers à différents temps (0, 7 et 10 mois)

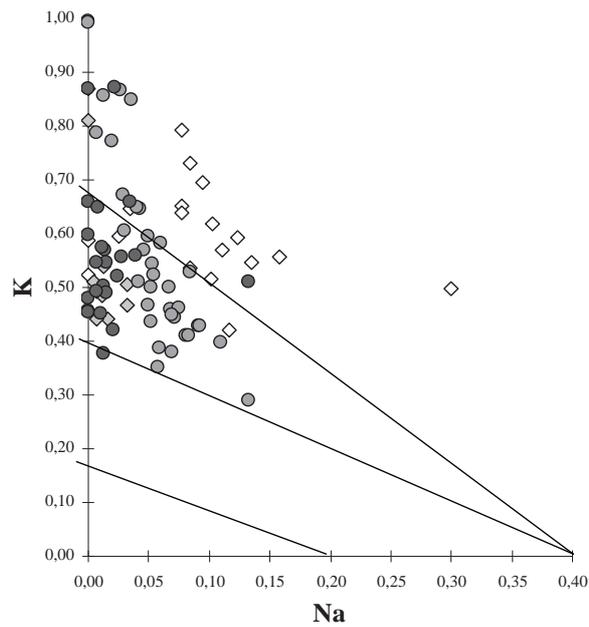
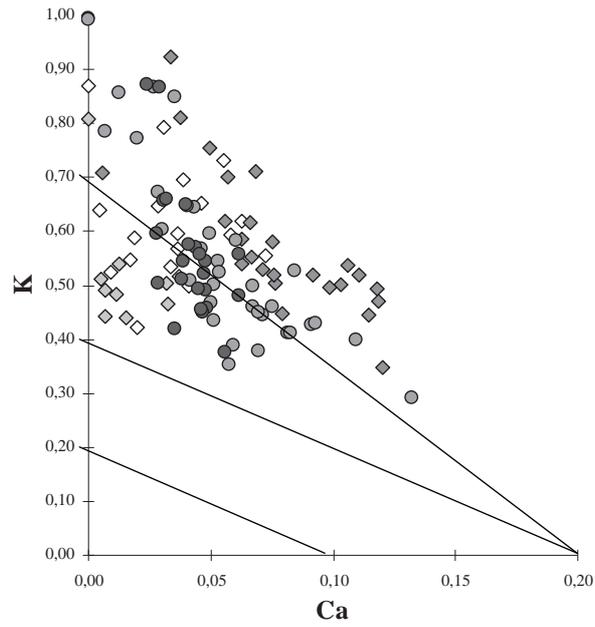


Figure 95. Diagrammes Ca vs K et Na vs K montrant l'évolution de la composition des sites interfoliaires dans les argiles proches des terriers fossiles au cours du temps. Le temps représentant l'oxydation de plus en plus poussée des terriers

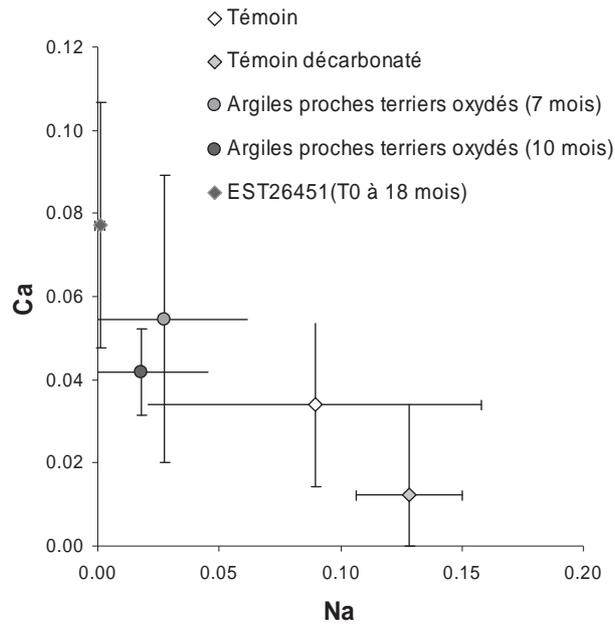


Figure 96. Diagramme montrant l'évolution de la composition élémentaire, Na, Ca des sites interfoliaires dans les argiles proches des terriers fossiles au cours du temps. Le temps représentant l'oxydation de plus en plus poussée des terriers

III-D.2. Expérience en condition de galerie

Des expériences simulant les interactions entre la pyrite et la roche saine ont été menées en parallèle dans la galerie GMR à partir de roche identifiée et caractérisée préalablement.

Chaque expérience a consisté à mettre en contact la même argilite de référence avec des pourcentages croissants de pyrite : 10% poids et 50% poids de pyrite, afin d'exacerber les phénomènes d'altération. Les conditions environnementales sont celles de la galerie GMR : une température contrôlée par le gradient géothermique et la variation saisonnière de la température extérieure et une hygrométrie contrôlée par l'hygrométrie en surface lors de l'activation de la ventilation.

Pour le diagramme (Figure 97) représentant le contenu en silicium en fonction de la Charge Interfoliaire (C.I.), les analyses des échantillons les plus oxydés (12 mois), quelque soit la proportion de pyrites, montrent une augmentation du contenu en silicium (3,62 et 3,57 à 10 et 50% de pyrites respectivement) et une diminution de la charge interfoliaire (0,64 et 0,61 pour 10 et 50% de pyrite respectivement) par rapport à l'échantillon témoin (3,49 en Si et 0,77 en C.I.). Les échantillons les moins oxydés (3 et 6 mois) ont des contenus en silicium et une charge interfoliaire intermédiaire entre ceux de l'échantillon témoin et cet échantillon très oxydé. Par contre les échantillons prélevés au bout de 9 mois ont des caractéristiques proches de celles de l'échantillon témoin.

Cette augmentation du contenu en silicium est également corrélée à une diminution du contenu en potassium (Figure 98). Dans la fraction fine, le potassium est principalement porté par les feuillets illitiques.

Cette variation du contenu en Si, K et de la C.I. (flèche rouge), déjà observée sur les échantillons "naturels", indique une destruction des feuillets illitiques au profit de feuillets de type smectite qui sont plus stables (Charpentier, 2001).

La composition de la garniture interfoliaire est représentée dans la Figure 99 avec la moyenne du contenu en sodium et en calcium des particules analysées. Les

analyses ponctuelles montrent une augmentation du contenu en calcium et une diminution du contenu en sodium des argiles. La garniture interfoliaire des argiles des échantillons les plus oxydés, quelque soit la proportion de pyrites dans l'échantillon est calcique avec un très faible contenu en sodium (0,01 et 0,00 contenu moyen en Ca).

Cela illustre le remplacement du sodium par le calcium libéré par la dissolution des carbonates de l'argilite.

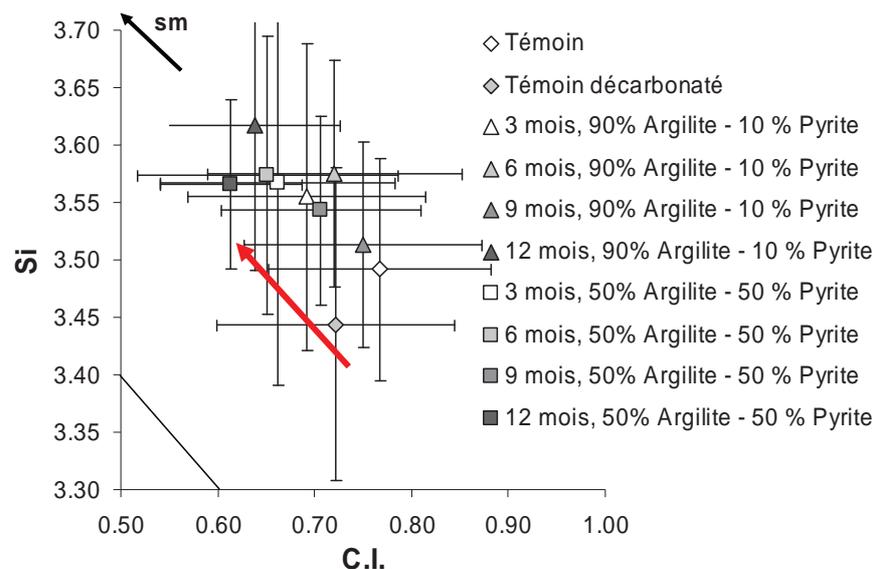


Figure 97. Diagramme C.I vs Si de la fraction fine prélevées sur les expériences en étagère à 3, 6, 9 et 12 mois

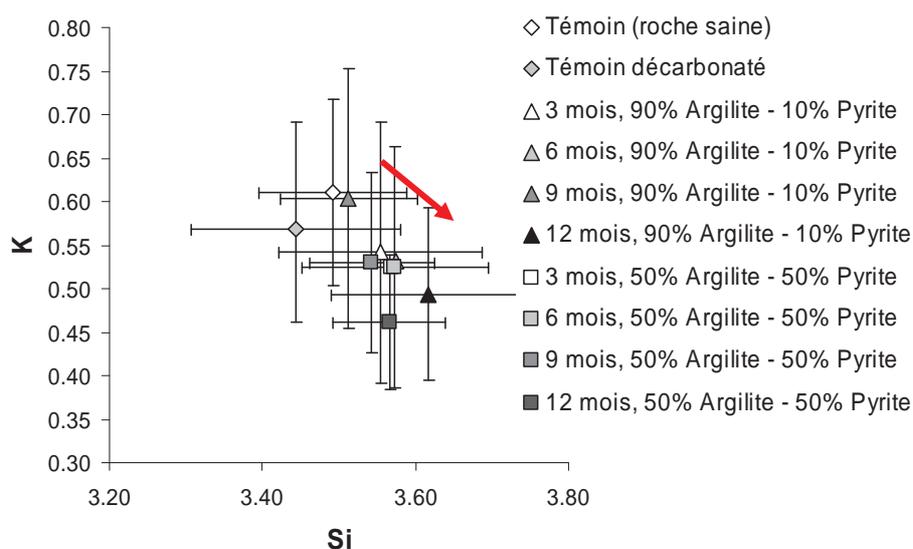


Figure 98. Diagramme Si vs K de la fraction fine prélevées sur les expériences en étagère à 3, 6, 9 et 12 mois

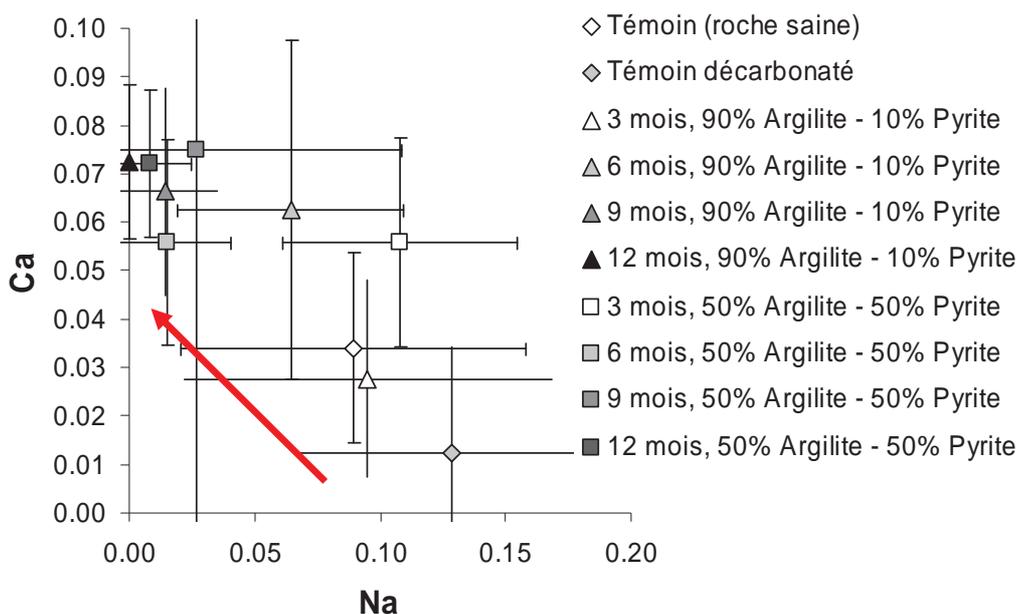


Figure 99. Diagramme montrant l'évolution de la composition élémentaire (Na, Ca) des sites interfoliaires dans les expériences sur étagères en fonction du temps.

Afin de vérifier la modification des illites, une série d'expérience en parallèle des précédentes a été menée. Sur le même principe, les échantillons placés sur les étagères (mêmes conditions environnementales) contenaient 50% d'illite (Illite du Puy) et 50% de pyrite. Les prélèvements ont subi les mêmes étapes de préparation que les échantillons contenant de l'argilite.

Au cours du temps le contenu en silicium des particules est constant, autour de 3,55 (Figure 100). La charge interfoliaire a fortement diminuée pour l'échantillon prélevé au bout de 3 mois (0,64 au lieu de 0,84 pour l'échantillon pur). Les autres échantillons ont une charge interfoliaire également plus faible (0,68 à 6 mois, 0,71 à 9 mois et 0,69 à 12 mois).

Ceci pourrait indiquer des débuts d'hydrolyse caractérisés par la libération de potassium (Feigenbaum et Shainbeg, 1975) et son remplacement par des ions H⁺, ceci à silicium constant. Cependant les observations par MET Haute Résolution des particules d'illite n'ont pas permis l'observation de l'augmentation de l'espacement des feuillets de 10 à 12-14Å propres à un passage illite-smectite (Ahn et Peacor, 1986).

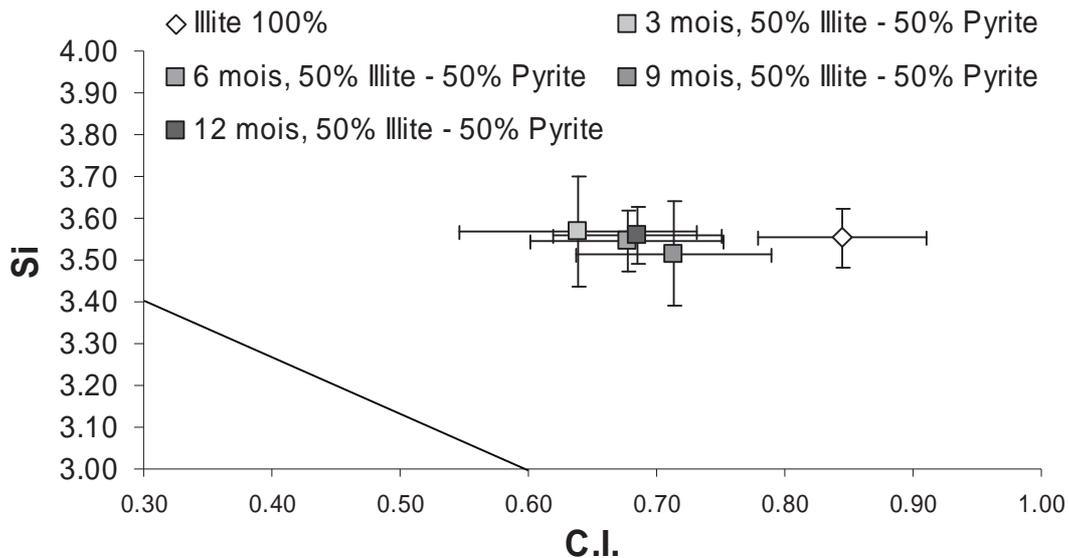


Figure 100. Diagramme C.I. vs Si sur des particules d'illite en contact avec des pyrites et placées sur les étagères.

III-D.3. Diffraction des Rayons X

A la suite de ces résultats montrant la destruction de feuillets illitiques au profit de feuillets de type smectite, une étude par diffraction X a été menée pour tenter d'observer ce type de modification à l'échelle de la fraction fine de l'échantillon et non de la particule argileuse. Est-ce que ces modifications sont significativement importantes si on change d'échelle ? Sont-elles détectables grâce à la diffraction des Rayons X (DRX) ?

Les analyses DRX ont porté sur les mêmes échantillons que l'analyse cristallographique, c'est-à-dire des échantillons issus de blocs de parois prélevés à différents temps et les échantillons issus des expériences sur étagères. La faible quantité de matériel disponible pour les expériences sur étagères, après extraction de la fraction fine, ne permet pas une bonne interprétation des spectres. Le changement récent de détecteur sur le diffractomètre du LEM (Nancy) laisse entrevoir la possibilité de refaire les analyses dans de meilleures conditions, avec une précision nettement améliorée et un bruit fortement réduit.

Les résultats présentés (Figure 101) concernent donc l'analyse de l'échantillon issu des parois sur lequel fut prélevé les zones proches des terriers oxydés, échantillon

qui présentait le décalage le plus important. Ils ont comparés aux analyses DRX de la roche saine déjà présentée dans un paragraphe précédent.

Chaque échantillon comporte deux spectres, le spectre dans les conditions normales (noté N) et le spectre après saturation de l'échantillon à l'éthylène glycol (noté EG) afin de révéler les minéraux gonflants.

L'allure générale des spectres est identique entre l'échantillon sain et l'échantillon oxydé (Figure 101). On retrouve les mêmes phases avec cependant une tendance à la diminution du pic des illites pour l'échantillon oxydé. Afin de confirmer cette tendance qui pourrait être due à une simple diminution de la réponse globale, une intégration mathématique des pics des spectres a été effectuée après soustraction de la ligne de base. Le minéral pouvant servir de référence dans nos calculs est la chlorite qui ne montre aucune modification dans nos expériences.

Les rapports des hauteurs de pic Illite / Chlorite (Tableau 8) montre une diminution de la hauteur des pics d'illite pour l'échantillon oxydé sur les spectres normaux (N) et saturé à l'éthylène glycol (EG).

La sur-structure représentative des smectites est plus importante dans le cas des spectres de l'échantillon oxydé mais une interprétation en terme d'augmentation de la quantité des smectites reste délicate.

Tableau 8. Rapport des hauteurs de pic de l'illite ($d=10,10\text{\AA}$) et de la chlorite ($d=7,21\text{\AA}$) des échantillons sains et oxydés.

Echantillon	Traitement	Rapport Illite/ Chlorite
Argilite saine	N	1.470
	EG	1.565
Argilite oxydée	N	1.143
	EG	1.308

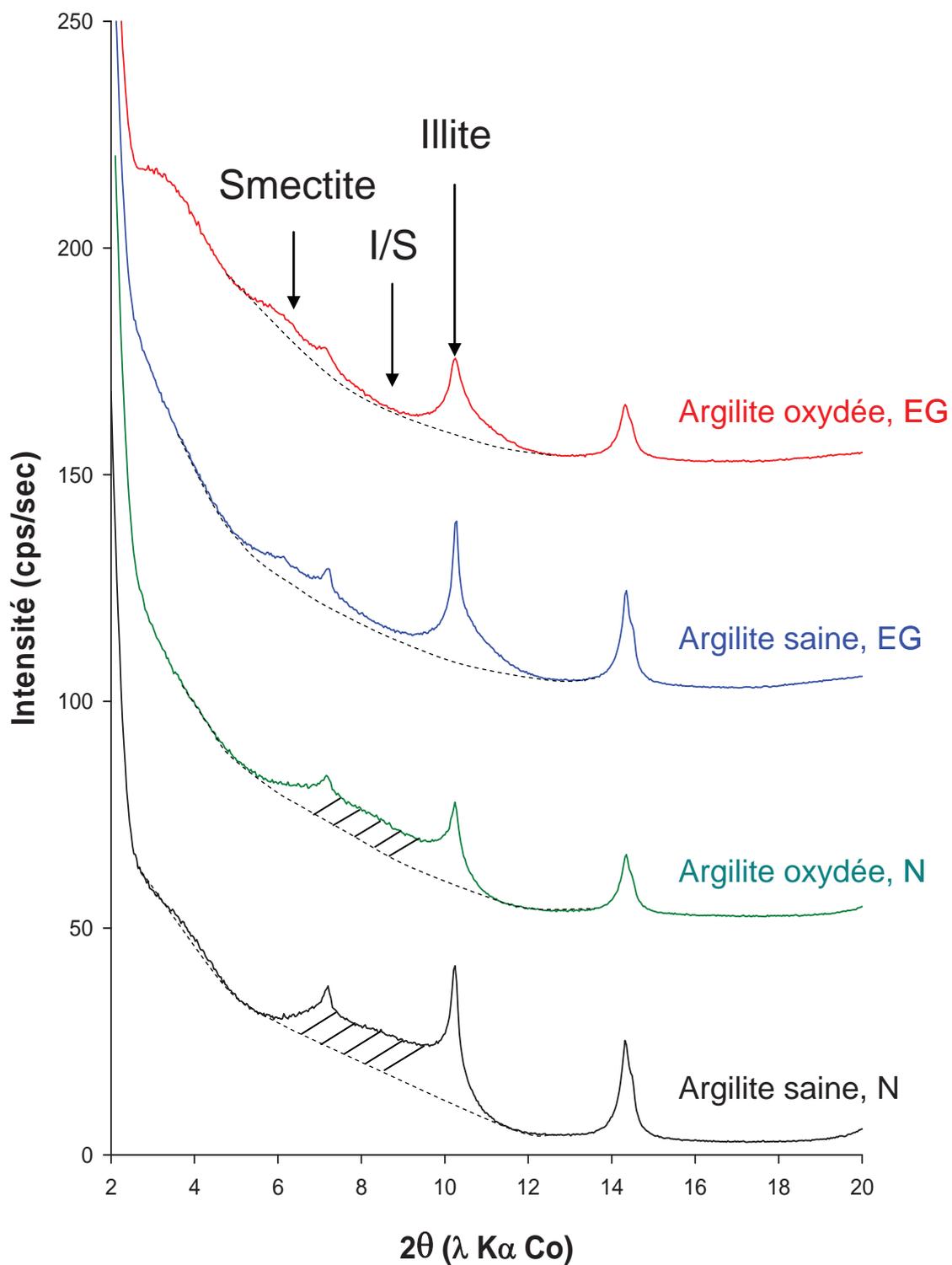


Figure 101. Comparaison des spectres DRX de la fraction fine d'un échantillon d'argilite saine et de la fraction fine d'un échantillon d'argilite oxydée, N : spectre normal, EG : spectre avec échantillon saturé à l'éthylène glycol.

III-E. Modifications sur les propriétés texturales

Les échantillons analysés sont des têtes de carotte issues des forages horizontaux. Les prélèvements ont été faits sur des faces de blocs prélevés parmi les premiers centimètres des forages.

L'étude sur les modifications texturales par l'adsorption d'azote ne montre aucune différence entre les échantillons non oxydés (EST26338) et les échantillons oxydés. (EST26253-2) Les isothermes d'adsorption sont confondus (Figure 102) et les valeurs de surface spécifique obtenues par la méthode BET et la méthode t-plot donnent des résultats très proches de ceux des échantillons non oxydés. L'intervalle des surfaces spécifiques mesurées pour les échantillons oxydés est 43,2 – 43,8 m²/g, compris dans l'intervalle mesuré pour les échantillons non oxydés (42,5 – 45,2 m²/g).

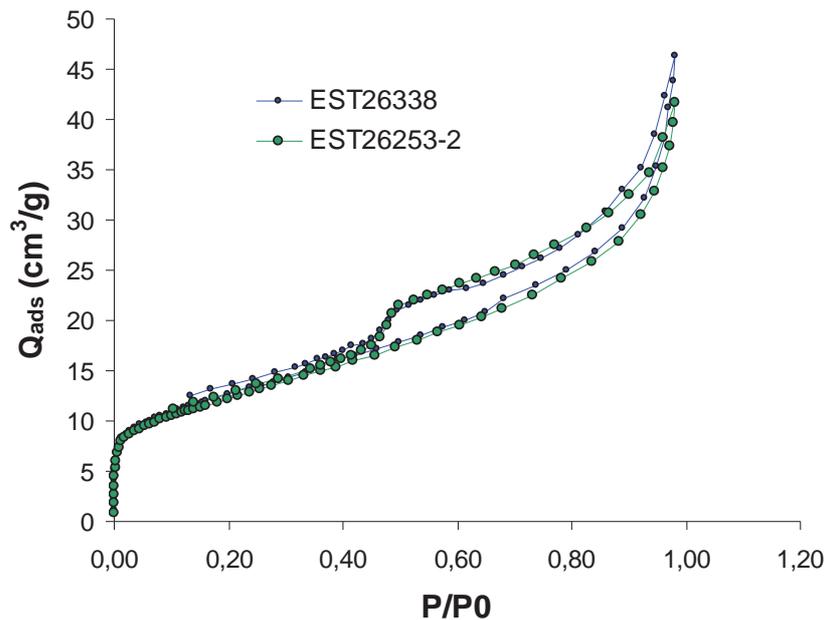


Figure 102 Isotherme d'adsorption de l'échantillon sain EST26338 et de l'échantillon oxydé 9 mois EST26253-2.

III-F. Synthèse sur la paragenèse d'oxydation

III-F.1. Rôle de l'évaporation

Les observations et les prélèvements sur les parois de la portion de la galerie GMR réservée à Forpro ont permis de remarquer des différences morphologiques dans l'altération des terriers fossiles. Ces différences sont fonction de la localisation des terriers sur la paroi et surtout de la présence prolongée d'eau en surface des parois (Figure 103) lors des épisodes à forte humidité. Ainsi sur les parois directement visibles de la galerie et subissant une forte déshydratation (favorisée par la ventilation donc l'évaporation), on observe principalement le développement d'une zone rouge-brune pelliculaire autour des terriers.

Par contre dans des zones plus à l'abri, c'est-à-dire sur les surfaces de fractures peu ouvertes (ouverture de l'ordre du micron) où la circulation d'air (donc la déshydratation) est plus limitée, l'oxydation des pyrites entraîne la cristallisation importante de gypse autour des terriers fossiles (zone blanche) et sur les surfaces (1 à 2 amas de gypse par cm^2). Sur les pyrites oxydées des terriers, il y a également cristallisation de jarosite, de natrojarosite, de soufre et de métavoltine. En ce qui concerne les hydroxydes de fer, ils sont en quantité beaucoup plus importante puisqu'ils recouvrent complètement le terrier dans les stades ultérieurs de l'oxydation.

La présence et l'abondance de l'eau a une influence non négligeable sur le développement de la paragenèse d'altération et également sur le type de minéralisation associée à cette altération. L'humidité à l'intérieur de la galerie est fonction du climat extérieur dont l'influence est régie par l'utilisation du système de ventilation. Ce système va créer des hétérogénéités d'hygrométrie au sein des galeries puisque les courants de circulation ne seront pas les mêmes dans les galeries en cul de sac et dans les galeries ouvertes aux deux extrémités.

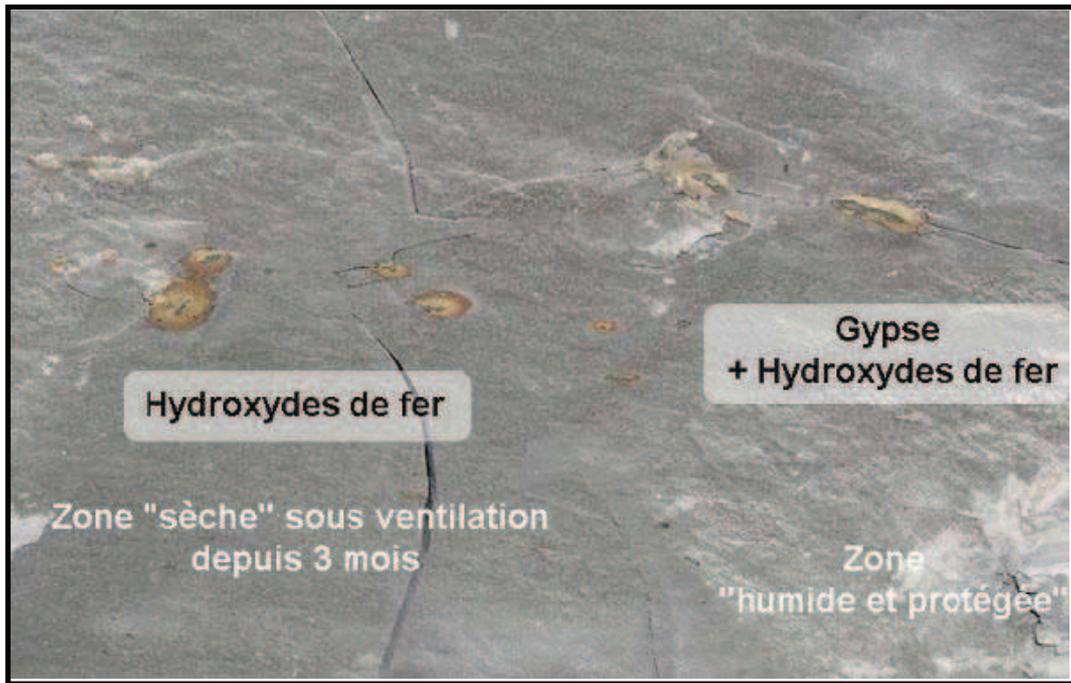


Figure 103. Observation de deux paragenèses d'oxydation en fonction de la protection du terrier vis-à-vis de l'évaporation.

III-F.2. Le Gypse, un marqueur de l'évolution de l'oxydation

La formation de nouvelles phases minéralogiques au voisinage des pyrites est le premier signe visible de la pénétration de l'air au sein de l'argile et d'une phase de déshydratation. Les observations faites sur des prélèvements à différentes époques peuvent nous permettre d'établir une chronologie dans la formation des différents minéraux (Figure 104).

La jarosite a été découverte postérieurement à la natrojarosite mais leur association démontre l'antériorité de la première. La célestine a été observée à 9 mois sans pouvoir déterminer son caractère secondaire. L'epsomite n'a pas été reportée dans ce diagramme car aucune observation ne permet de déduire le moment de sa cristallisation.

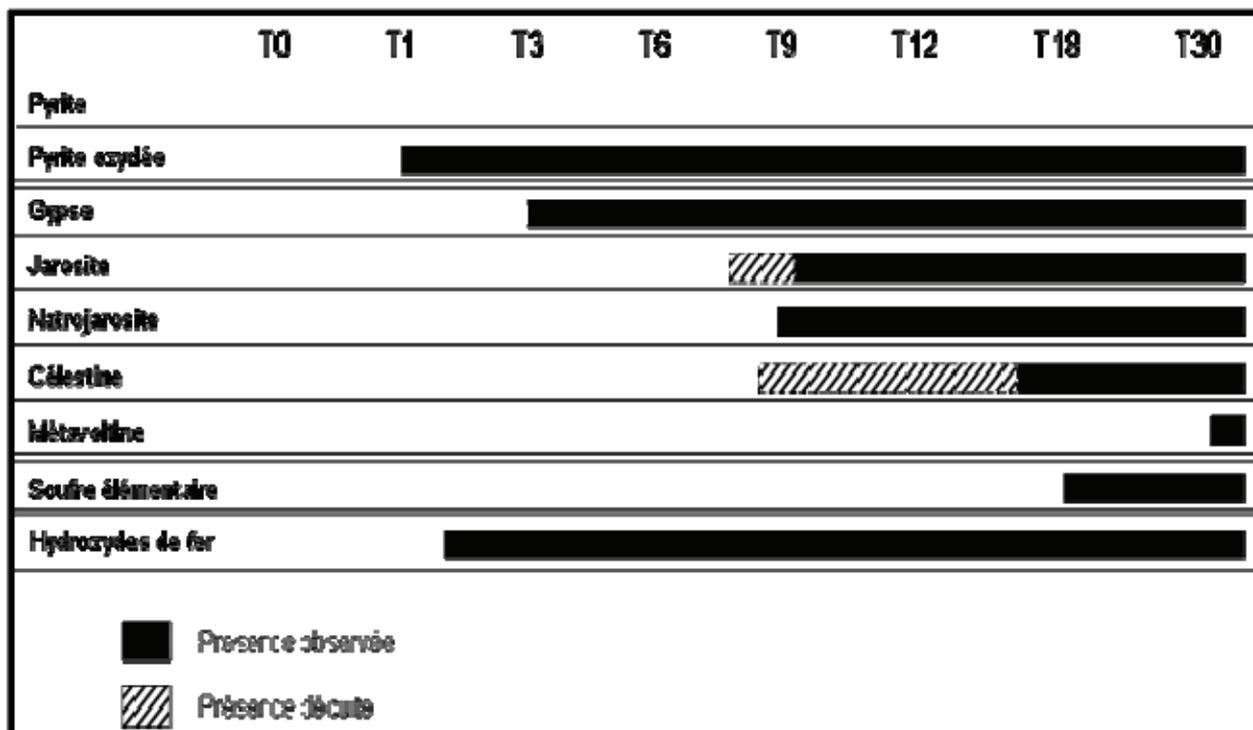


Figure 104. Schéma de la succession paragénétique de la minéralisation secondaire.

Le gypse est un minéral traceur qui permet de déterminer assez facilement la profondeur de pénétration de l'air dans la roche par la fracturation typique d'un EDZ (Figure 105.). Sa présence a été observée de plus en plus profondément sur des fragments de carottes de différents forages. La profondeur maximale d'observation est 65 cm (forage FOR1112 effectué 12 mois après le creusement de la galerie). La diminution de la profondeur pour le forage suivant (FOR1118 à 18 mois respectivement) est sûrement due à la présence d'une couche de béton protégeant et "imperméabilisant" les parois. Le détail de la distribution des cristaux de gypse sur les carottes du forage FOR1118 n'a pas pu être effectué dans de bonnes conditions mais la limite de la zone de présence de gypse a été observée avec certitude.

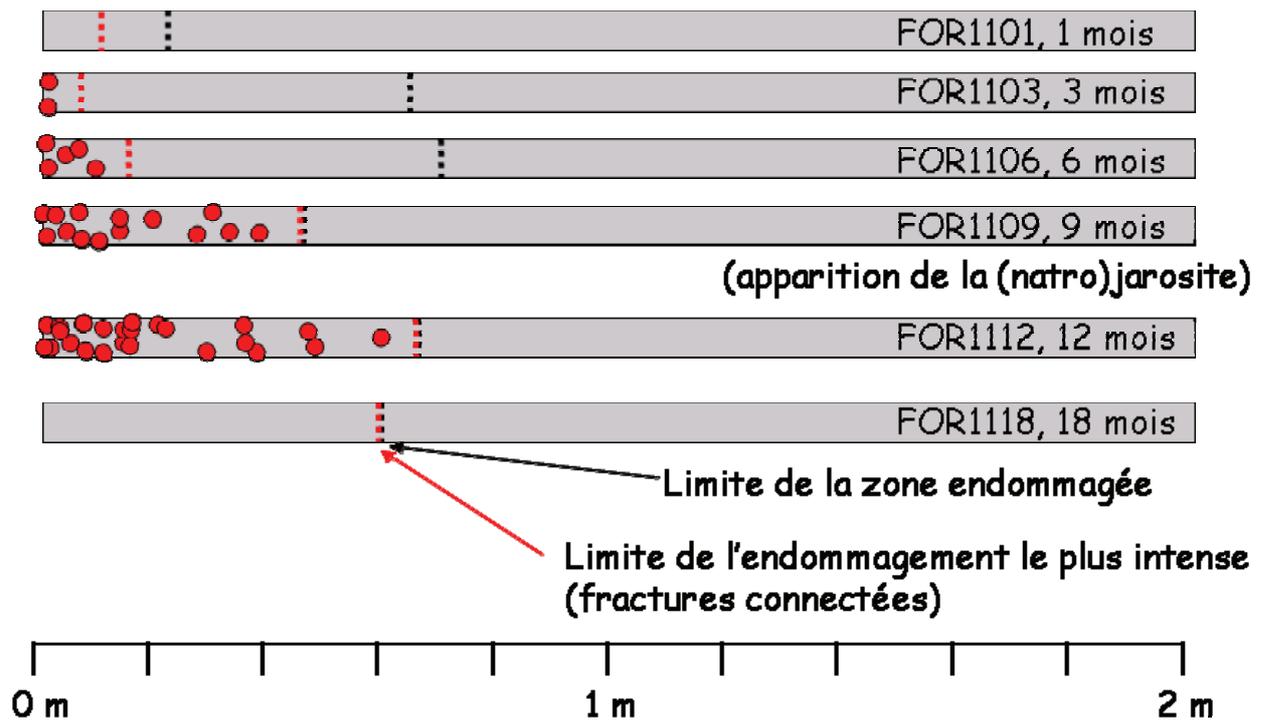


Figure 105. Schéma sur l'évolution de la présence de gypse et sur l'apparition de la natrojarosite sur les carottes forées dans la galerie ForPro à différents moments après son creusement.

L'ensemble des observations précédentes permettent de dresser un schéma synthétique (Figure 106) expliquant les différents phénomènes se produisant au sein et aux abords des terriers fossiles durant l'oxydation des pyrites.

C'est surtout autour des terriers remplis de pyrites que se localisent les modifications minéralogiques, visibles. Ces modifications sont la conséquence de l'oxydation des pyrites.

Lors d'une phase d'hydratation (I), l'oxydation des pyrites au contact de l'air atmosphérique (de bactéries) et de l'eau interstitielle entraîne la libération d'ions sulfates et ferreux dans la solution. L'acidification de cette solution a pour conséquence la dissolution des carbonates (calcite, dolomite) et des argiles (interstratifiés Illite-smectite, illite) au pourtour des terriers, donc la libération de calcium, magnésium et potassium dans la solution. La dissolution des carbonates a par ailleurs pour effet de neutraliser la solution acide ce qui va limiter l'extension de l'altération. L'augmentation de la concentration en calcium dans la solution génère un gradient de concentration vis-à-vis de la garniture des sites interfoliaires des argiles. Ce gradient va favoriser un échange sodium-calcium ce qui libère du sodium. Dans la solution.

Au cours de la phase de déshydratation suivante, l'évaporation va provoquer la sursaturation du fluide vis-à-vis de certains minéraux, principalement des sulfates et des hydroxydes de fer qui vont précipiter à différents endroits en fonction de la saturation et du degré de neutralisation de la solution acide. Le gypse et la célestine précipite au bord des terriers et sur la surface des blocs, les hydroxydes de fer précipitent à l'extérieur des terriers et forment une frange de couleur rouille aisément reconnaissable. Sur les pyrites oxydées ou en cours d'oxydation précipitent la jarosite et la natrojarosite.

C'est après plusieurs cycles d'hydratation / évaporation que la métavoltine et le soufre élémentaire (métastable) apparaisse à la surface des terriers au contact des pyrites oxydées.

Dans le cas de terriers dont les pyrites sont fortement oxydées et ne libèrent plus d'ions sulfates, l'augmentation du pH dans ces zones (le phénomène de neutralisation devenant prépondérant) autorisent la précipitation des hydroxydes de fer au cœur des terriers en pseudomorphose des pyrites.

L'assemblage minéralogique au niveau des terriers est totalement modifié même si la quantité importante de carbonates limite ces modifications.

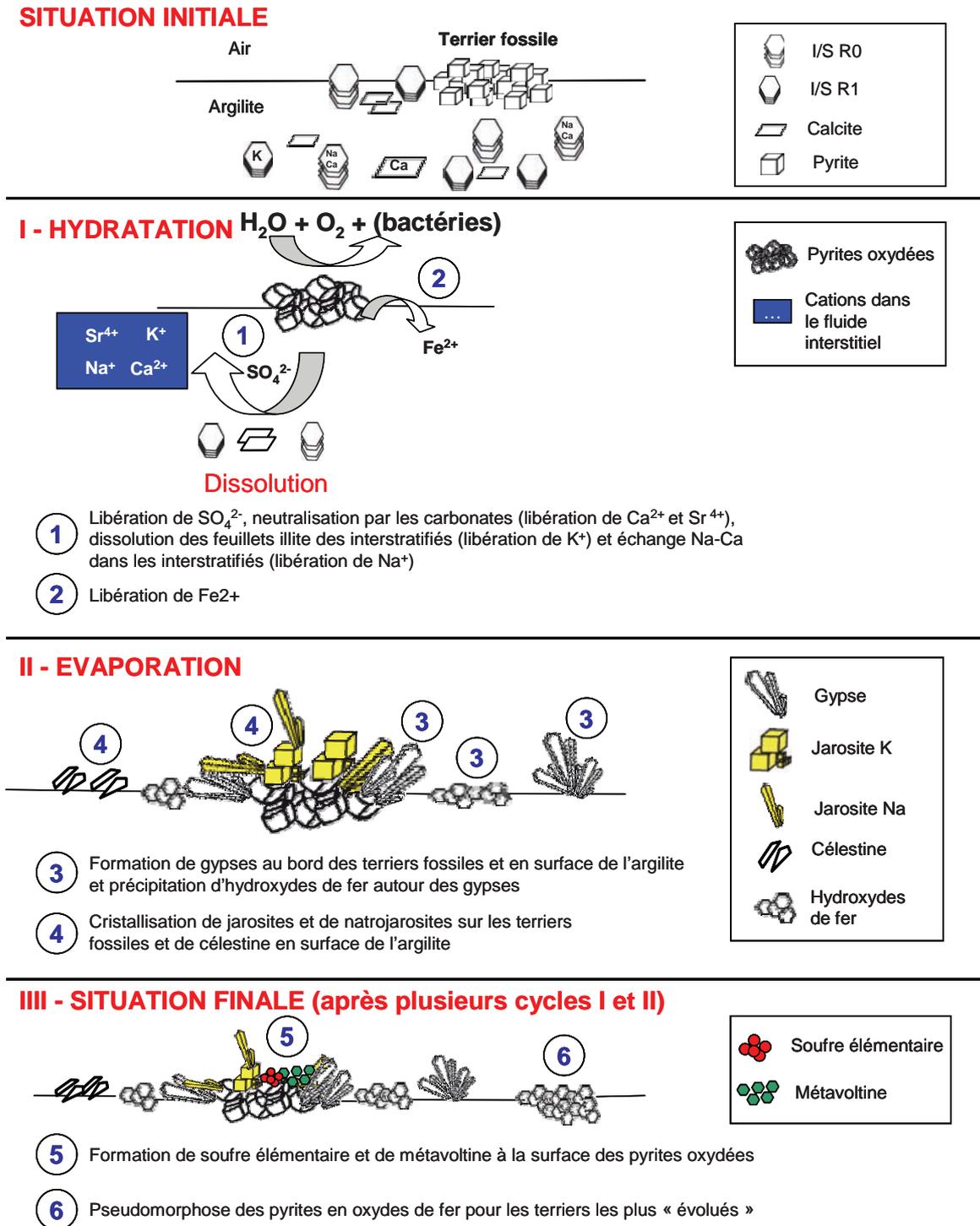


Figure 106. Schéma synthétique des successions minéralogiques et de leur distribution spatiale.

Chapitre 4 : Altération de la matière organique à température ambiante dans les galeries

Partie I. ETAT DES CONNAISSANCES

I-A. La matière organique de l'argilite

La matière organique des argilites du Callovo-oxfordien est une matière organique thermiquement immature, provenant d'un mélange syn-sédimentaire d'une contribution marine (algues, bactérie, plancton) et d'une contribution continentale (plantes terrestres). L'environnement de dépôt est de type offshore et oxiq. Les argiles ont, lors de leur dépôt, rapidement isolé la matière organique mais ont aussi modifié l'évolution diagénétique de certaines molécules (stéroïdes) du fait de leur pouvoir catalytique (Sieskin et al., 1979, Peakman & Maxwell, 1988).

La matière organique des argilites est homogène à l'échelle régionale du point de vue de la composition moléculaire avec toutefois une variabilité verticale significative de certaines caractéristiques géochimiques (proportion relative de la contribution continentale, ...) d'après Hautevelle (2005).

D'un point de vue pétrographique, la matière organique se présente sous différents habitus :

Des patches de matière organique de forme arrondie de taille micrométriques (jusqu'à 20 μm) disséminés dans la roche, souvent en association avec de la pyrite (Figure 107). L'association entre ces deux composés est souvent un blindage de la pyrite par la matière organique (Figure 108),

De la matière organique à l'intérieur des terriers oxydés, entre des framboïdes de pyrites (Figure 109).

De la matière organique seule, représentative de parois cellulaire (Figure 110) ou des morceaux de bois.

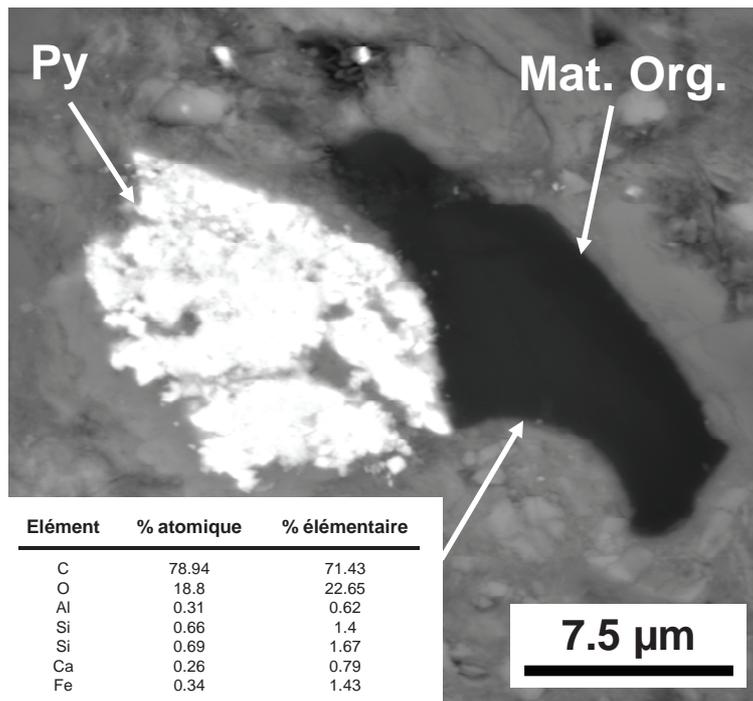


Figure 107. Cliché MEB d'une association ente des grains de pyrites micrométriques (Py) et de la matière organique (Mat. Org.) sans blindage, Tableau : analyse MEB-EDX de la particule organique.(échantillon FOR 1902 4').

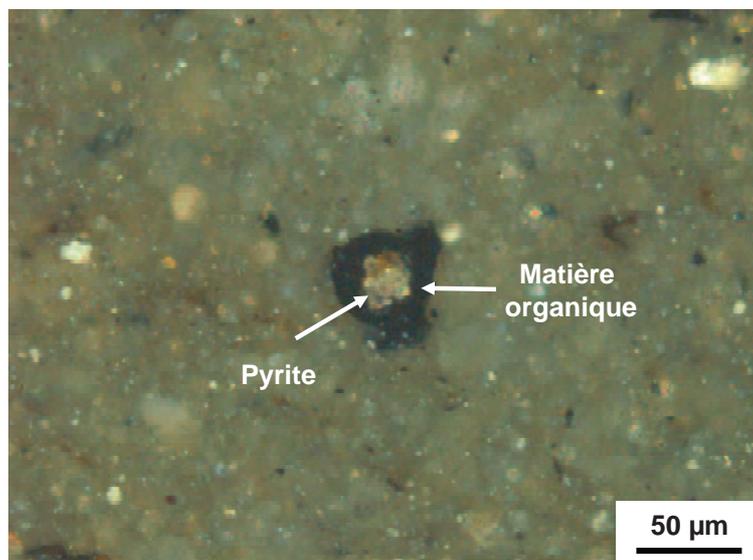


Figure 108. Microphotographie en lumière réfléchie de grains de pyrite enrobés dans une matière organique noire formant un blindage (échantillon FOR1902 02)

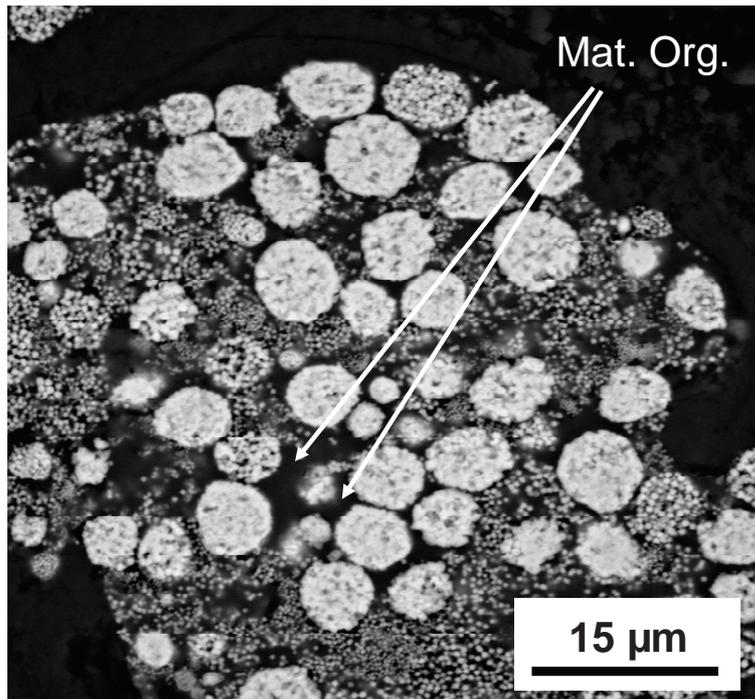


Figure 109. Cliché MEB de la présence de matières organiques (Mat. Org.) à l'intérieur des terriers fossiles dans les espaces entre les pyrites (échantillon FOR1902 4').

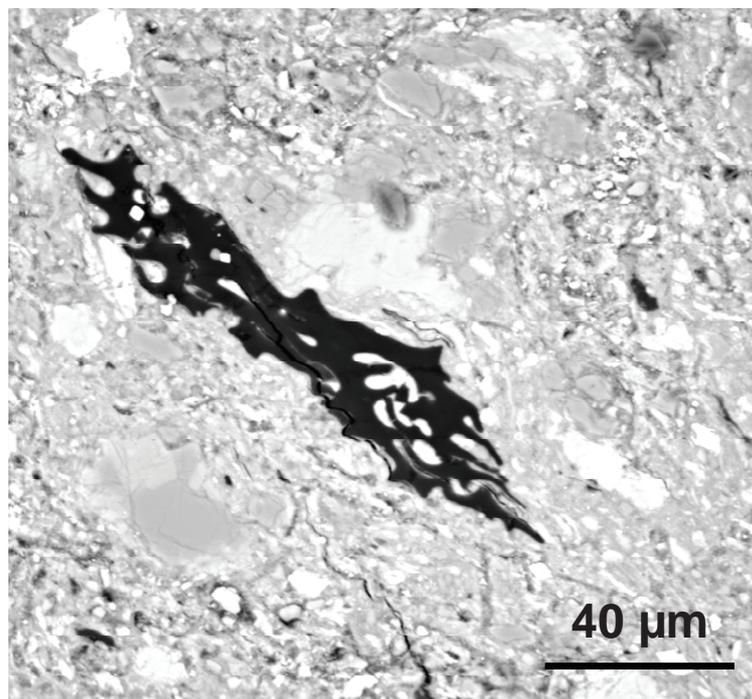


Figure 110. Cliché MEB d'un fragment de paroi cellulaire dans un échantillon d'argilite prélevé sur les parois (FOR1902 4')

I-B. L'oxydation artificielle (Faure, 1999)

Les expériences de simulation d'oxydation menées à 60°C et 100°C sur des échantillons de marne issues du Callovo-Oxfordien de Bure ont montré l'existence de plusieurs phases successives d'évolution chimique des matières organiques (deux phases (I et II) à 60°C et trois phases (I, II et III) à 100°C) :

Phase I : des processus d'évaporation ont lieu, affectant principalement les composés de faible poids moléculaire. Il s'agit d'artefacts de la méthode employée.

Phase II : durant cette phase, la quantité de composés polaires reste relativement stable mais il y a une diminution de l'abondance des composés aromatiques et aliphatiques. La diminution de ces deux types de composés est indépendante. Par contre, il y a production d'alcane légers à partir des composés polaires.

Phase III : incorporation d'atomes d'oxygènes dans la structure du kérogène qui est déstabilisé impliquant un "cracking" de ce dernier et la production croissante de composés :

- production de composés polaires avec des poids moléculaires de plus en plus faible et une fonctionnalisation de plus en plus marquée.
- production de n-alcane de haut poids moléculaires en premier lieu puis de poids moléculaire plus faible par la suite.

Cette phase est absente des expériences à 60°C car la durée d'expérience n'était pas assez suffisante pour l'observer..

A la suite de ces expériences, plusieurs paramètres globaux et moléculaires ont été proposés pour suivre l'évolution du degré d'altération de la matière organique :

- le rendement en extrait et en particulier l'abondance des composés polaires (Figure 111). L'oxydation thermique produit une grande quantité de composés polaires. Cette abondance est proportionnelle à la durée de l'oxydation et à

son intensité. La production de composés polaires est plus importante pour les expériences à 100°C.

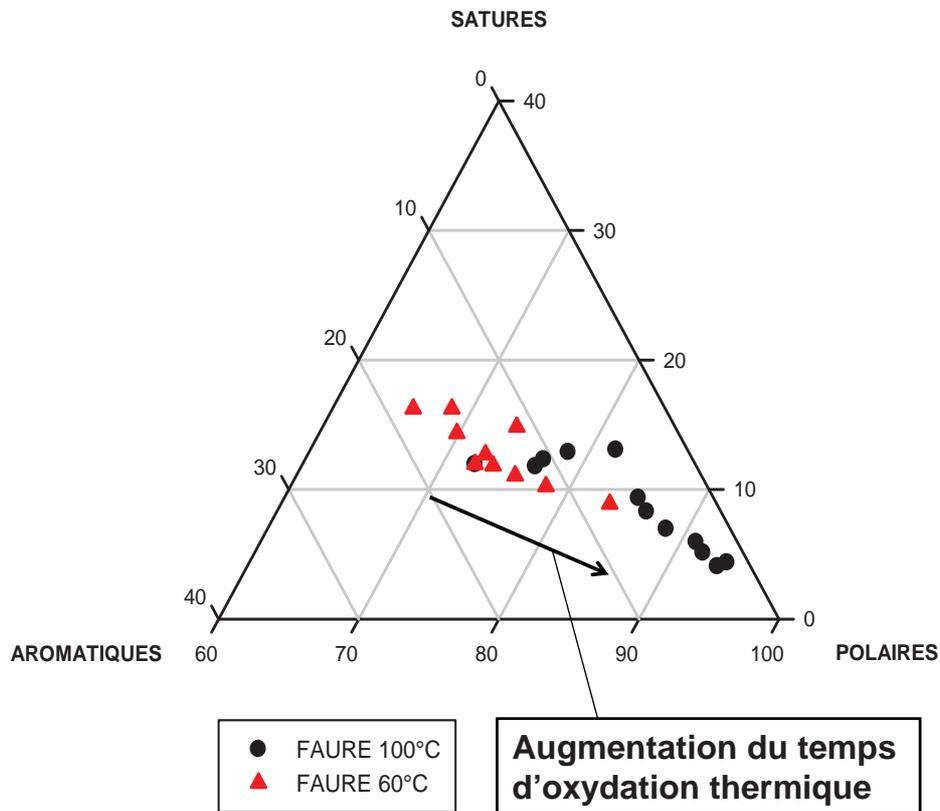


Figure 111. Diagramme triangulaire de l'évolution quantitative des composés polaires, aromatiques et saturés durant les expériences à 60 et 100°C.

- la distribution des hydrocarbures saturés (proportion et distribution des biomarqueurs et des n-alcanes, rapport n-alcanes légers/n-alcanes lourd) (Figure 112).

Ces modifications ont été validées par le travail d'Elie et al. (2000) qui, à l'aide d'échantillons vieillis en carothèque pendant plusieurs années a montré des fortes similitudes entre les modifications obtenues par oxydation artificielle et celles obtenues après une oxydation naturelle de plusieurs années (Figure 112):

- production d'hydrocarbures saturés de bas poids moléculaires et disparition des composés les plus lourds. Les composés aromatiques restent stables globalement. Elie et al. (2000) proposent un autre marqueur de l'oxydation qui est le rapport aromatique / saturé. L'oxydation entraîne une diminution de ce rapport.
- modification de la distribution des biomarqueurs (triterpanes pentacycliques) et de leur proportion relative.

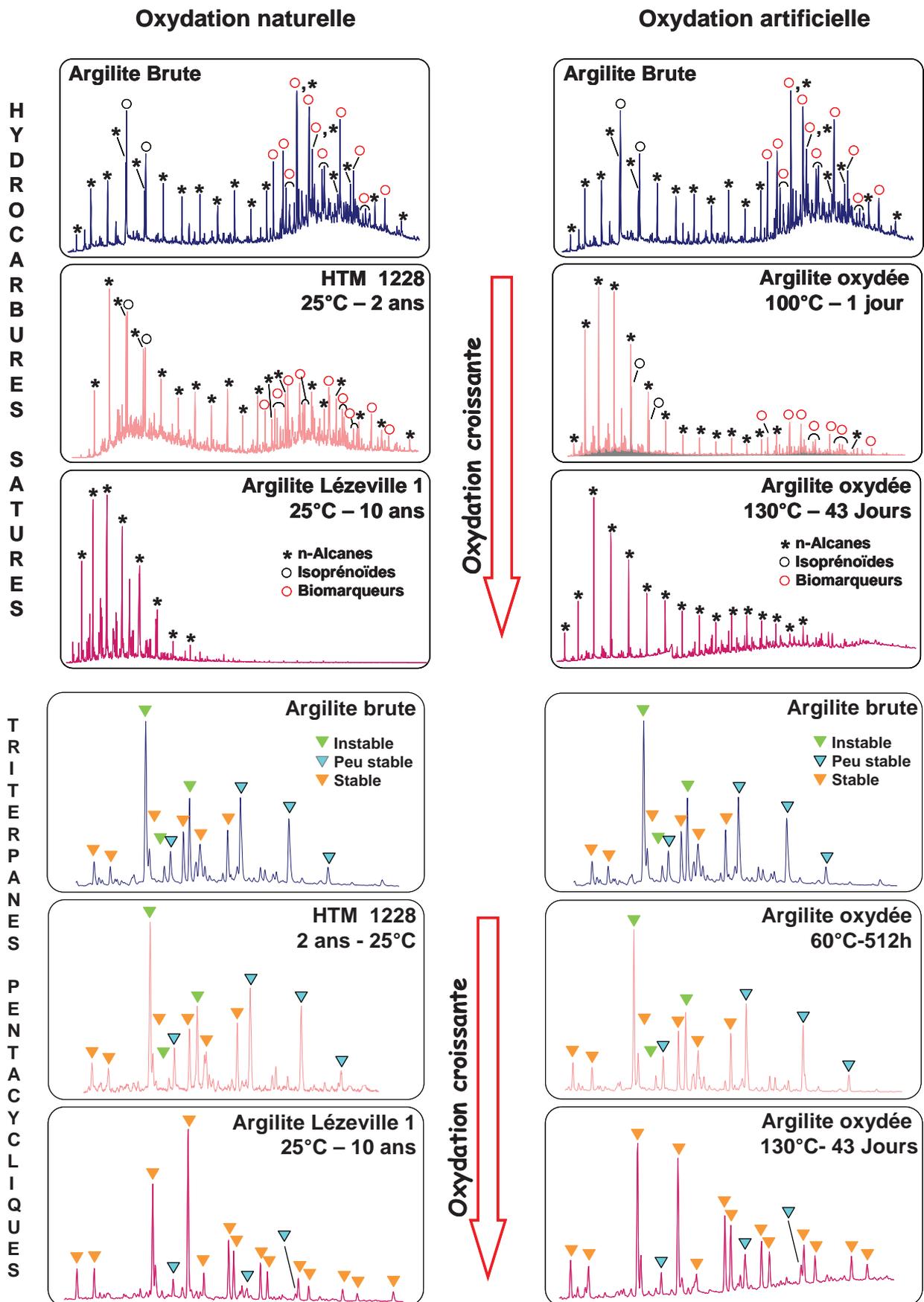


Figure 112. Evolution de la distribution des hydrocarbures saturés et des triterpanes pentacycliques lors d'oxydations naturelles et artificielles (d'après Elie et al., 2000 modifié).

I-C. Les biomarqueurs moléculaires de l'oxydation

Un biomarqueur moléculaire est un composé moléculaire organique dont la présence dans une substance ou un quelconque matériau prouve son origine biologique. L'intérêt des biomarqueurs en géologie est de déterminer les organismes sources ainsi que l'histoire sédimentaire et diagénétique. En effet, les biomarqueurs sont de véritables fossiles moléculaires qui, au même titre que les fossiles conventionnels étudiés en paléontologie, sont susceptibles d'apporter des informations d'ordre sédimentologique (paléoenvironnement de dépôt, paléoécologie, paléobiodiversité, paléoclimatologie, etc.) et d'ordre diagénétique (Eh et pH du milieu interstitiel, thermicité, etc.). Les biomarqueurs utilisés en géochimie organique sont en grande majorité des terpénoïdes (y compris les stéroïdes) car :

- i) ils sont relativement bien préservés au cours de la diagenèse du fait des liaisons covalentes C-C qui maintiennent solidement les monomères de type isoprène. Les monomères des autres familles de biomolécules sont reliés par des liaisons moins énergétiques et/ou moins stables (liaisons peptidiques, hydrogènes, ester, etc.) ;
- ii) ils ne sont pas, ou peu, incorporés dans le kérogène au cours de la diagenèse sauf s'ils portent beaucoup de fonctions hétéro-atomiques.

P. Faure (1999) a mis en évidence l'impact de l'oxydation sur certains biomarqueurs moléculaires qui ont été spécifiquement étudiés. Ce sont : les n-alcanes, les iso-alcanes, les triterpanes pentacycliques et les stéranes.

Partie II. PROTOCOLE

Le protocole analytique est présenté de façon détaillée en annexe de ce mémoire. Il comporte 4 étapes principales :

- broyage des échantillons en une fine poudre d'une granulométrie inférieure à 250 μm ,
- extraction de la matière organique sédimentaire soluble automatiquement, élimination du soufre élémentaire par du cuivre activé et évaporation du solvant excédentaire sous flux d'argon,
- chromatographie liquide sur micro-colonne pour séparer l'extrait organique en 3 composantes : les composés aliphatiques, les composés aromatiques et les composés polaires,
- analyse par Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-MS) des différents composés et interprétation des résultats en termes de modifications de la matière organique.

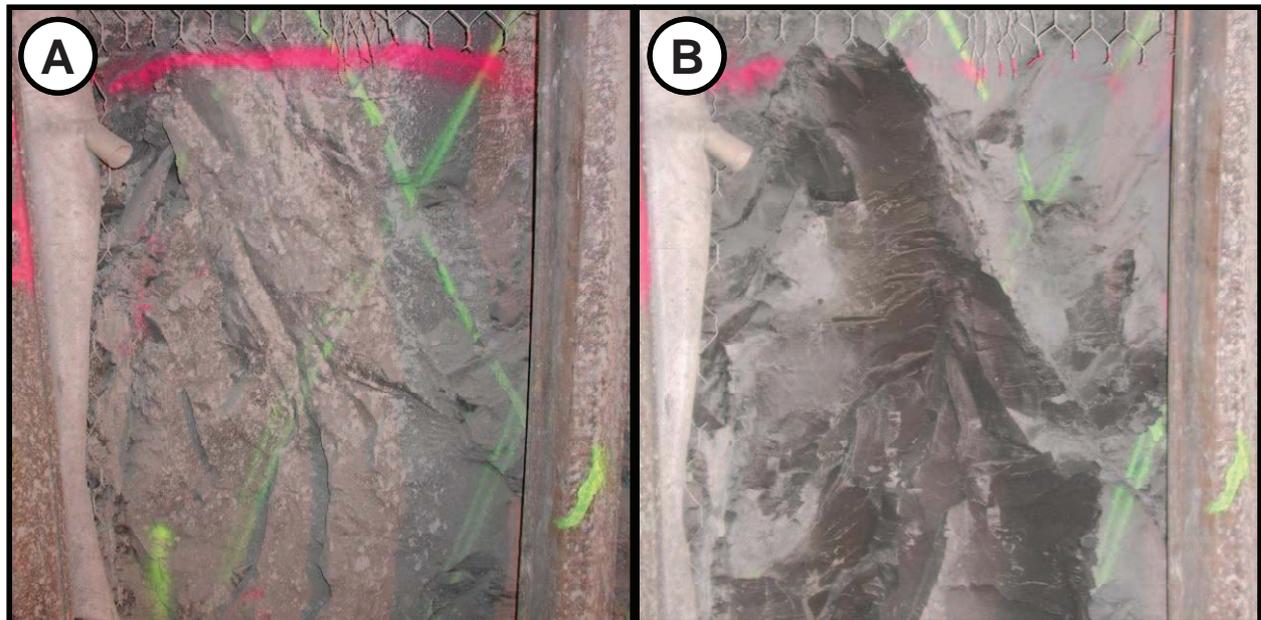
Partie III. CAMPAGNE DE GRATTAGE DES PAROIS

La méthodologie initiale de prélèvement d'échantillons pour cette étude était la suivante :

Les prélèvements et leur préparation ont été effectués conjointement avec S. Poulain et C. Sergeant du laboratoire CNAB (Bordeaux). Leur étude microbiologique nécessitant plus de contrainte et de précautions vis-à-vis des pollutions que la nôtre, les prélèvements ont suivi leurs propres procédures (décontamination, stérilisation de tous les ustensiles de grattage, de stockage).

Dans la galerie GMR du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, une partie des parois de la zone dédiée à l'Observatoire Interdisciplinaire n'a pas été recouverte par du béton projeté. Les espaces dégagés entre les cintres de la structure de soutènement sont appelés "fenêtres". Ces "fenêtres" rectangulaire de dimension 80 X 80 cm ont tout d'abord été nettoyées pour mettre à nue la roche et enlever les

marques de peintures laissées par les personnels après l'excavation de la galerie (Figure 113).



Fenêtre initiale

Fenêtre décapée

Figure 113 Photographies de la fenêtre A avant (A) et après (B) décapage le 29 septembre 2005 à la réception de la galerie GMR.

Deux fenêtres (A et B) ont été aménagées le 25 septembre 2005 pour les expériences d'oxydation et de microbiologie. Une troisième fenêtre (C) a été aménagée plus tardivement pour augmenter la quantité d'échantillons pour les expériences d'oxydation de la matière organique.

Chaque fenêtre a été subdivisée en 4 zones délimitées (A1, A2, A3, ..., B4,) par un fil puis recouvertes par une toile à maille très fines (moustiquaire) pour limiter le dépôt des poussières tout en permettant la circulation de l'air.

Chaque zone délimitée devait subir un grattage unique à un temps donné. Le grattage concerne la couche superficielle de la roche. Les fragments de parois se détachant lors de ces opérations étaient mis de côté. Chaque grattage d'une zone est considéré comme une remise à zéro du système. Ainsi une paroi préalablement grattée pourra être de nouveau échantillonnée quelques mois plus tard en considérant que la date de grattage est la date du T0 pour cette zone.

Les prélèvements devaient suivre ce type de schéma :

- Les grattages sur paroi vierge de toute manipulation
 - 3 mois après l'ouverture des galeries, grattage de la couche superficielle des zones A1 et A2
 - 6 mois après l'ouverture : grattage des zones A3 et A4
 - 12 mois après l'ouverture : grattage des zones B1 et B2
 - 18 mois après l'ouverture : grattage des zones B3 et B4

- Le ré-échantillonnage des parois :
 - Les zones A1 et A2 sont ré-échantillonnées à $T = 6$ mois en considérant qu'elles ont été remises à zéro à $T = 3$ mois donc qu'elles ont subi une oxydation de 3 mois.
 - Les zones A3 et A4 sont ré-échantillonnées à $T = 12$ mois en considérant qu'elles ont été remises à zéro à $T = 6$ mois donc qu'elles ont subi une oxydation de 6 mois.

A la suite de la première campagne de grattage, le constat a été fait que les quantités de matière échantillonnées par grattage étaient trop faibles pour les expériences concernant la matière organique. Il a été décidé de gratter plus profondément la roche au risque de diluer le "signal" d'oxydation (très superficiel) par des masses moins perturbées de roche.

Malgré cela, les quantités récupérées restaient relativement faibles. Il a donc été décidé l'installation et l'aménagement d'une nouvelle zone d'expérimentation sur une des fenêtres voisines inoccupées. Nous l'avons appelé la fenêtre C et elle a été installée et aménagée le 13 février 2006. Elle est donc en décalage d'environ 4 mois par rapport aux autres fenêtres.

Au final, la campagne de grattage des parois a permis de prélever les échantillons suivants:

- Grattage des parois à 3 mois : les échantillons prélevés étaient en trop petite quantité pour permettre une analyse correcte (entre 3 et 6 grammes)

- Grattage des parois à 6 mois : le prélèvement a eu lieu en plusieurs phases :
i) prélèvement de la partie superficielle (partagée avec l'équipe du CNAB) ii)
prélèvement d'une zone plus profonde en accentuant le grattage, iii)
prélèvement sur les zones préalablement échantillonnées pendant le grattage
à 3 mois.
- Grattage des parois à 12 mois : le prélèvement a eu lieu sur l'ensemble des
fenêtres aménagées.

III-A. Résultats sur les grattages

Les premiers résultats sur les échantillons de la campagne de grattage sont le rendement en extrait organique(en mg/g), c'est à dire la quantité de matière organique soluble extraite par rapport à la masse du solide (échantillon) de départ. Ce paramètre est compris entre 0,19 et 1,96 milligramme d'extrait organique par gramme de roche pour une valeur stable du TOC (Total Organic Carbon) à environ 0,8 % (

Tableau 9). Les valeurs maximales de rendement sont fortement supérieures à l'intervalle de valeur des rendements obtenus par Hautevelle (2005) lors de son étude sur l'ensemble de la couche callovo-oxfordienne. Cet intervalle est compris entre 0,01 et 0,65 mg/g roche. L'augmentation du rendement peut être due à l'oxydation naturelle qui aurait pour effet d'altérer le kérogène et de produire des composés extractibles (Elie et al., 2000). Cependant l'échantillon ayant le plus fort rendement n'est pas le plus oxydé et parmi les trois échantillons les plus oxydés (12 mois), un seul a un rendement supérieur à 1 mg/g. Le temps d'oxydation n'est pas le paramètre essentiel pouvant expliquer l'augmentation du rendement.

III-A.1. Proportions relatives aliphatiques/aromatiques/polaires

La chromatographie en phase liquide de ces échantillons donne une répartition des composés polaires, aliphatiques et aromatiques atypique (

Tableau 9). Les proportions des fractions polaires, aliphatiques et aromatiques sont comprises entre 37 - 65%, 26 - 46% et 6 – 16 % respectivement. Pour rappel, les proportions moyennes de ces mêmes composés dans une roche saine sont 70, 17 et 13%.(Hautevelle, 2005 et étoile bleue claire de la Figure 115) Il y a donc une augmentation de la proportion en hydrocarbures saturés et une diminution des

composés polaires pour certains échantillons. Les composés aromatiques sont stables. Cette tendance est à l'opposé des processus décrits par Faure (1999) et Elie (2000) où l'oxydation génère majoritairement des composés polaires et des hydrocarbures saturés à bas poids moléculaire. Comme le rendement, la modification de l'abondance en composés polaires et aliphatiques n'est pas dépendante du temps d'oxydation.

Tableau 9. Rendements et bilan des fractionnements pour les échantillons issus des grattages de paroi.

Echantillon	Profondeur (cm)	Temps (mois)	rendement (mg/g roche)	fraction aliphatique (%)	fraction aromatique (%)	fraction polaire (%)
FOR 1904	0.00	0.00	1.277	26.682	8.072	65.247
G6A12.1	0.00	3.00	1.513	26.008	8.386	65.605
G6A12.2	0.00	3.00	0.208	42.229	15.836	41.935
G6A34	0.00	6.00	1.964	28.571	6.332	65.097
G12 134	0.00	12.00	0.276	46.262	16.355	37.383
G12	0.00	12.00	1.221	30.054	8.324	61.622
FOR 1904 T12	0.00	12.00	0.194	37.978	13.258	48.764

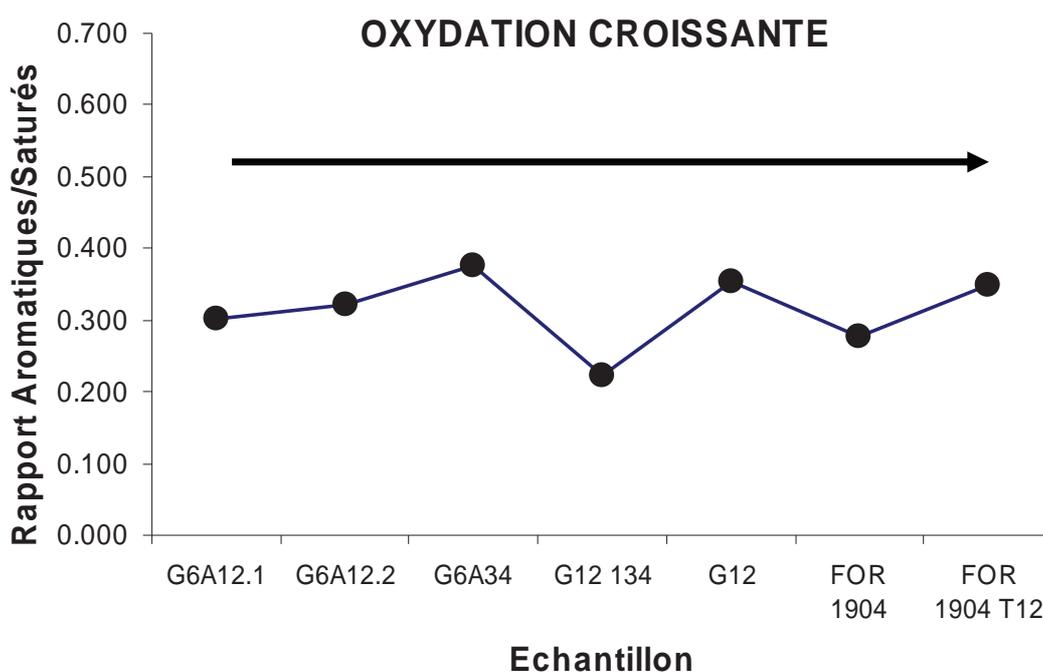


Figure 114. Rapport aromatiques sur saturés des échantillons issus des grattages de paroi.

Par contre les échantillons avec le plus faible taux d'extraction sont également ceux qui montrent un fractionnement enrichi en composés aliphatiques (G6A12.2 et G12 134). Ces deux paramètres contraires pourraient infirmer l'hypothèse sur la production de composés extractibles à partir du kérogène.

Le rapport aromatique / saturé de ces échantillons reste constant malgré un temps d'oxydation croissant (

Figure 114).

L'analyse des paramètres globaux de la matière organique extraite donne des résultats incohérents vis-à-vis des données déjà obtenues par d'autres auteurs. L'augmentation du rendement est anti-corrélé à la "production" d'hydrocarbures saturés et à la diminution de la proportion de composés polaires. L'oxydation n'est donc pas le processus permettant d'expliquer les différences observées.

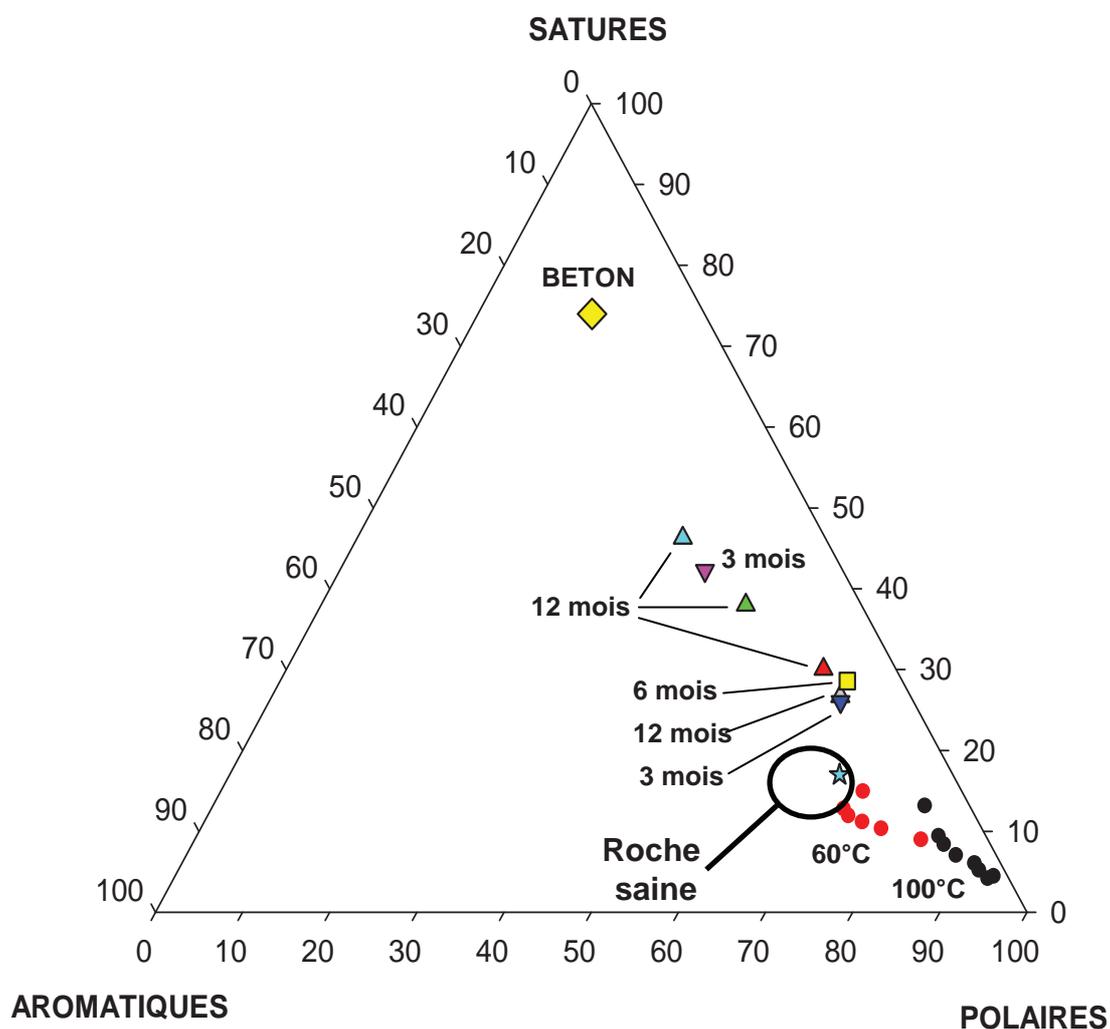


Figure 115. Diagramme triangulaire de la proportion relative en composés aliphatiques, aromatiques et polaires des échantillons issus des grattages de parois, d'une moyenne des échantillons de Hauteville (2005), des expériences d'oxydation thermique de Faure (1999) et du béton utilisé pour consolider les parois des galeries.

III-A.2. Etude moléculaire par GC-MS

L'étude moléculaire par GC-MS de ces échantillons de grattage a permis de détecter des anomalies.

Le chromatogramme de la fraction aliphatique présente des irrégularités dans la distribution des composés. Il montre des UCM (Unresolved Complex Mixture) pour plusieurs échantillons (Figure 116), c'est-à-dire des composés organiques complexes ne pouvant pas être résolues par la colonne du GC-MS (Gough et Rowland, 1990). La présence de ces UCM est souvent associée à la contamination d'une huile dégradée ou en cours de dégradation (Readman et al., 1986). La distribution des n-alcanes est également perturbée avec la présence de composés lourds sans prépondérances des composés impairs. C'est une signature inattendue.

Les fragmentogrammes ($m/z = 191$) des triterpanes pentacycliques présentent deux signatures opposées : les échantillons "6A34" et "G12" ont des distributions et des rapports des configurations 22S sur 22R indiquant une forte oxydation au contraire de l'échantillon "12134" dont les marqueurs indiquent une oxydation nulle. Les échantillons "A634" et "12134" ont un temps d'oxydation équivalent (6 mois) mais une signature différente.

Les diastérènes de ces trois échantillons sont parfaitement préservés ce qui indique une oxydation très limitée.

Les trois paramètres moléculaires sensibles à l'oxydation donnent des signatures opposées qui pourraient indiquer la possibilité d'une contamination parmi nos échantillons.

Plusieurs sources potentielles de contamination ont été référencées et concernaient la procédure de grattage et le transport. La source la plus probable consistait en la présence de poussière de roche et de béton dans l'ensemble du site. Ces poussières observées en surface de blocs proviennent des travaux effectués dans les galeries (forage, installation technique, ...).

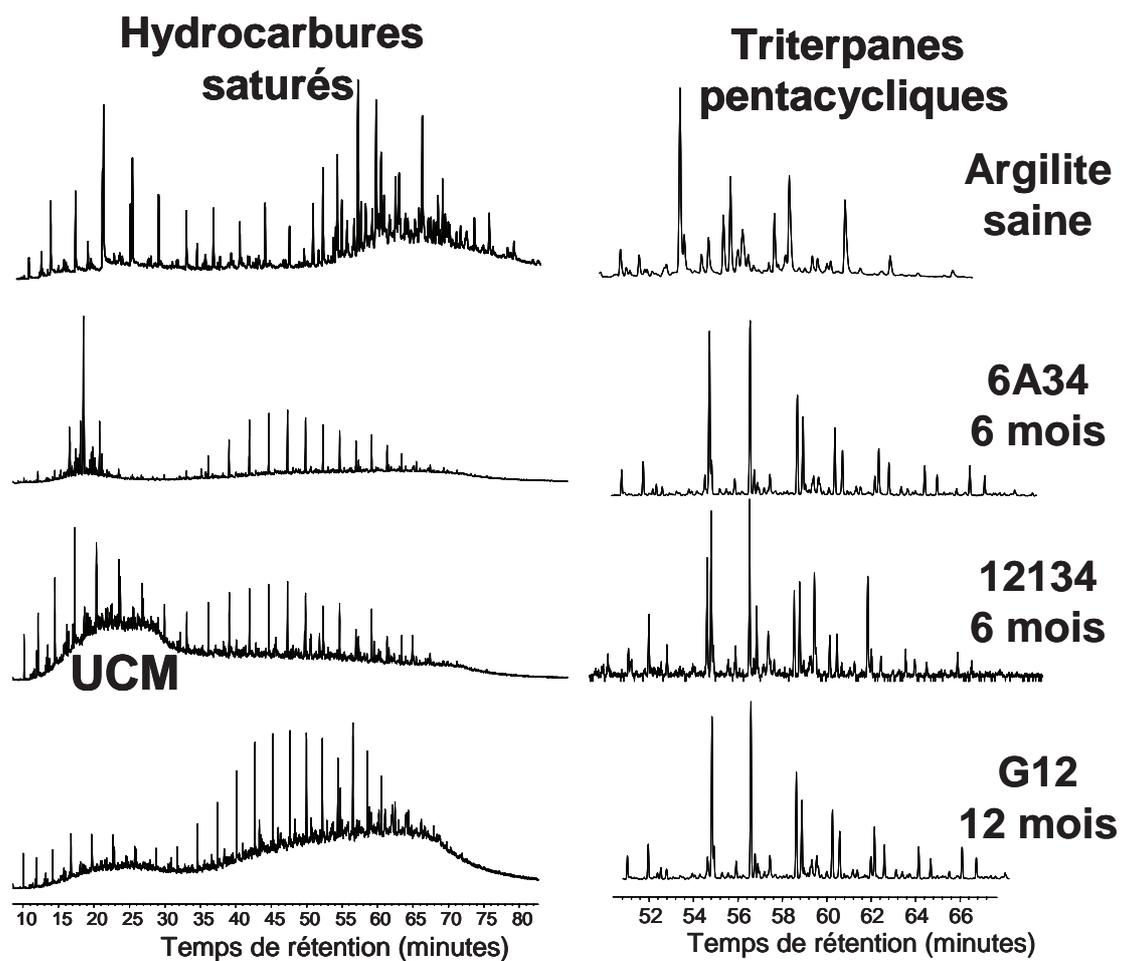


Figure 116. Chromatogrammes de la fraction aliphatique (à gauche) et fragmentogrammes des hopanes (à droite) de 3 échantillons de grattage et d'un échantillon référence d'argilite non oxydée obtenus par GC-MS. UCM : Unresolved Complex Mixture.

III-B. Le béton et son impact sur la matière organique

Le béton a été étudié de la même façon que l'ensemble de nos échantillons (Figure 117). Ce béton utilisé pour couvrir les parois des galeries afin de les renforcer a un contenu en carbone organique (TOC) de 0,41% ce qui n'est pas négligeable puisque l'argilite a un TOC compris entre 0,5 et 0,8%. Le rendement en extrait organique du béton est très important comparé à celui de l'argilite (720 µg/g contre 243µg/g de solide).

Les proportions relatives en composés aliphatiques, aromatiques et polaires sont opposées. La proportion de composé aromatique est identique : 13% dans le béton et 17 % dans l'argilite. Mais dans le béton, la proportion dominante est la fraction aliphatique (74%) alors que c'est la proportion des composés polaires dans l'argilite (70%). Les proportions relatives du béton sont montrées dans la figure 75. Dans ce diagramme ternaire le béton apparaît clairement comme un pôle potentiel de contamination. Les points d'analyse de nos échantillons se situent entre la composition de l'argilite de référence et la composition du béton.

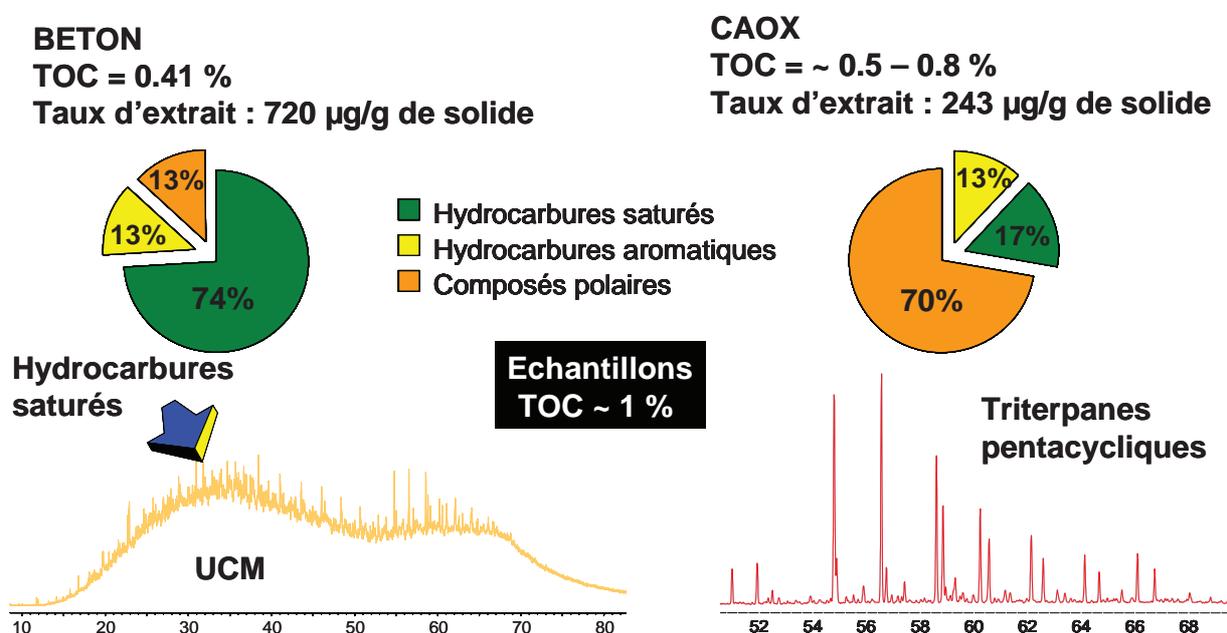


Figure 117. Paramètres globaux et moléculaires du béton des galeries du laboratoire souterrain comparé aux mêmes paramètres de l'argilite saine.

Le rendement en extrait organique, supérieur du béton signifie que malgré la faible quantité de matière organique contenue dans celui-ci, elle est plus facilement extractible donc elle se retrouve en grande quantité dans nos échantillons après la phase d'extraction. La prédominance des composés aliphatique dans le béton explique la modification du signal des n-alcane ainsi que la présence d'un UCM dans les analyses de nos échantillons de grattage.

Afin de discriminer au mieux les échantillons potentiellement pollués par le béton et afin de détecter une possible contamination des échantillons lors des futurs prélèvements, les fragmentogrammes des composés aliphatiques du béton, d'échantillon sain et des échantillons aux signatures anormales ont été comparés soigneusement.

La signature de la fraction aliphatique du béton pour les triterpanes pentacycliques ($m/z = 191$) montre une absence ou un faible signal de composés ayant la configuration $\beta\beta$, dite "configuration biologique" et signe d'une faible maturité de la matière organique (Seifert & Moldowan, 1981; Sinninghe Damsté et al., 1995a; Peters et al., 2005). La matière organique de la formation callovo-oxfordienne, bien que peu mature présente un rapport des configurations $\alpha\beta/\beta\beta$ pour les Hopanes à 31 carbones de 0,2. Les échantillons avec une signature anormale ont des rapports supérieurs à 0,5.

Les diastérènes (m/z) à 29 carbones des échantillons servent de normalisation car ces composés sont identiques sur les fragmentogrammes du béton, de la roche saine et des échantillons aux signatures anormales.

Dans un diagramme C29 / C31 en fonction de C31 (Figure 118), les signatures anormales sont distinguées des signatures typiques de la roche obtenues sur des échantillons prélevés en profondeur dans la roche (au-delà de 70 cm des parois de a galerie.

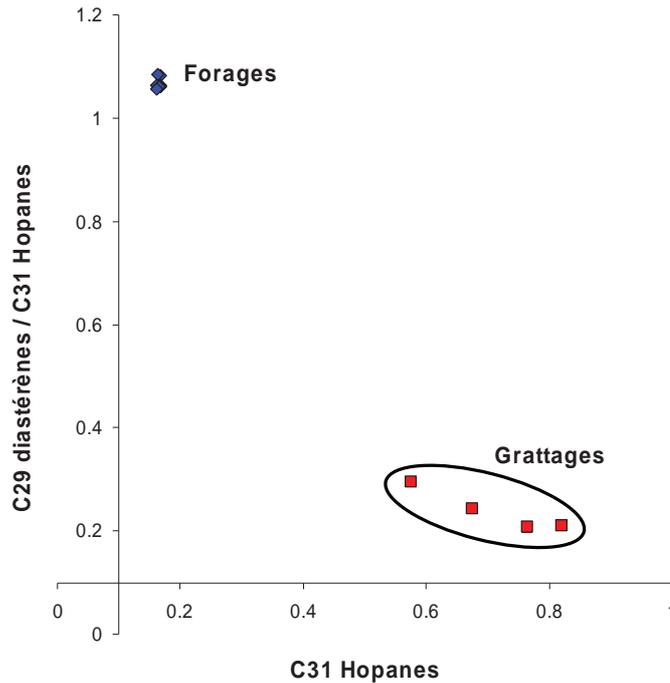


Figure 118 : Diagramme des rapports $\alpha\beta/\beta\beta\text{-C}_{29} / 22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})\text{-C}_{31}$ en fonction du rapport $22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})\text{-C}_{31}$ des échantillons aux signatures anormales et d'échantillons prélevé en profondeur dans le massif rocheux.

Ainsi, les signaux anormaux obtenus après chromatographie liquide et chromatographie gazeuse sur nos échantillons issus des grattages sont très probablement liés à une contamination par le béton.

Cette conclusion est relativement négative et n'était pas imaginée lors du démarrage de l'étude. Cette observation est cependant importante car elle montre que les parois des galeries, ou des alvéoles, peuvent être rapidement contaminées par des poussières même dans les endroits correctement ventilées (présence d'une bouche d'aération à proximité). Or les poussières seront les premiers éléments en contact avec les tubes guides ou les conteneurs

Si le béton est de même nature que celui utilisé dans le laboratoire et susceptible d'être affecté par des travaux (forage, etc.). Les poussières risquent de devenir les principaux éléments réactifs lors de la phase de réhydratation de l'EDZ, lors de l'arrivée de l'eau sur les bords exposés de l'EDZ.

L'analyse des échantillons issus des parois ont permis de distinguer clairement les échantillons contaminés par le béton, des échantillons sains ou oxydés sans contamination. Dans la suite de ce chapitre, les échantillons exprimant des caractéristiques de contamination (absence de $\beta\beta$ pour les Hopanes) ont été soit supprimés de l'étude soit traités avec la plus grande précaution.

Partie IV. ECHANTILLONNAGE SUR LES SONDAGES

Afin de poursuivre cette étude sur la modification de la matière organique en condition de galerie, de nouveaux échantillons ont été choisis. Il s'agit des échantillons issus des forages horizontaux ayant eu lieu à différents temps. Pour cette étude, chaque tête de forage échantillonnée par le laboratoire a subi le même protocole que les échantillons issus des grattages avec tout de même une phase de broyage plus poussée.

L'étude des têtes de carotte a montré la contamination de celles-ci par le béton déjà mentionné ainsi que par des huiles issues de la foreuse (échantillon EST26251 dont la composition globale est identique à celle du béton, échantillon EST22707C). Plusieurs précautions ont été prises pour les échantillonnages ultérieurs afin de limiter ces pollutions.

Les échantillons sont donc des prélèvements de la tête des carottes mais également des échantillons pris sur l'ensemble du dernier forage (18 mois) afin d'obtenir un profil de la perturbation en ce qui concerne la matière organique extractible aux solvants. Les échantillons prélevés sur les forages à 12 et 18 mois se trouvaient derrière une couche de béton, pouvant intervenir comme source de pollution mais également comme possible protection vis-à-vis de l'oxydation. L'inconvénient est double car les surfaces de ces échantillons ont été délicatement grattées pour enlever les poussières de béton au risque de supprimer le signal oxydé qui semble être surfacique.

La nomenclature des échantillons (Tableau 10) fait référence à leur code ANDRA. Les profondeurs associées sont la distance entre la paroi de la galerie et l'échantillon. Il faut noter que pour les échantillons proches de la paroi, la carotte de forage ressortait en fragments centimétriques donc la notion de profondeur reste relative. Les fragments prélevés aux faibles profondeurs comportaient un grand nombre de surfaces exposées à l'air.

Tableau 10. Nomenclature ANDRA, distance par rapport à la paroi de la galerie (profondeur) et temps d'oxydation (= temps entre l'ouverture de la galerie et le forage) des échantillons de sondage analysés

Numéro	Nomenclature ANDRA	Profondeur (cm)	Temps (mois)
1	EST 26253.1	2.00	9.00
2	EST 26253.2	10.00	9.00
3	EST 26340.1	5.00	12.00
4	EST 26340.2	5.00	12.00
5	EST22707 T	2.00	18.00
6	EST22707 C	5.00	18.00
7	EST 22719	70.00	18.00
8	EST 22732	135.00	18.00
9	EST 22737	185.00	18.00
10	EST 22745	240.00	18.00
11	EST 26426	340.00	18.00
12	EST 26434	435.00	18.00
13	EST 26447	625.00	18.00
14	EST 26451	690.00	18.00

IV-A. Résultats

IV-A.1. Proportions relatives aliphatiques/aromatiques/polaires

Les proportions relatives de chaque fraction issue des extraits organiques (aliphatique aromatique, polaire) montrent une légère variation avec une augmentation des composés polaires pour les échantillons localisés à la surface des parois de la galerie (échantillon EST22707T). L'ensemble des échantillons du forage FOR1118 situé au-delà de 5 cm de profondeur (cercles bordeaux) forme un ensemble de points pouvant caractériser la signature non altérée de la roche (Figure 119). Les autres échantillons sortent de cet ensemble et tendent vers le pôle des composés polaires sauf l'échantillon EST22707C (cercle gris). Cet échantillon a une signature perturbée correspondant à une pollution (béton ou hydrocarbures de forages) et ne sera plus utilisé dans cette étude.

L'échantillon prélevé le plus proche de la paroi présente la signature d'oxydation la plus importante. Par contre les échantillons prélevés à 12 mois ont une fraction polaire plus faible qu'un des échantillons à 9 mois (le plus superficiel). Il peut s'agir d'un effet de la couverture en béton, limitant l'oxydation.

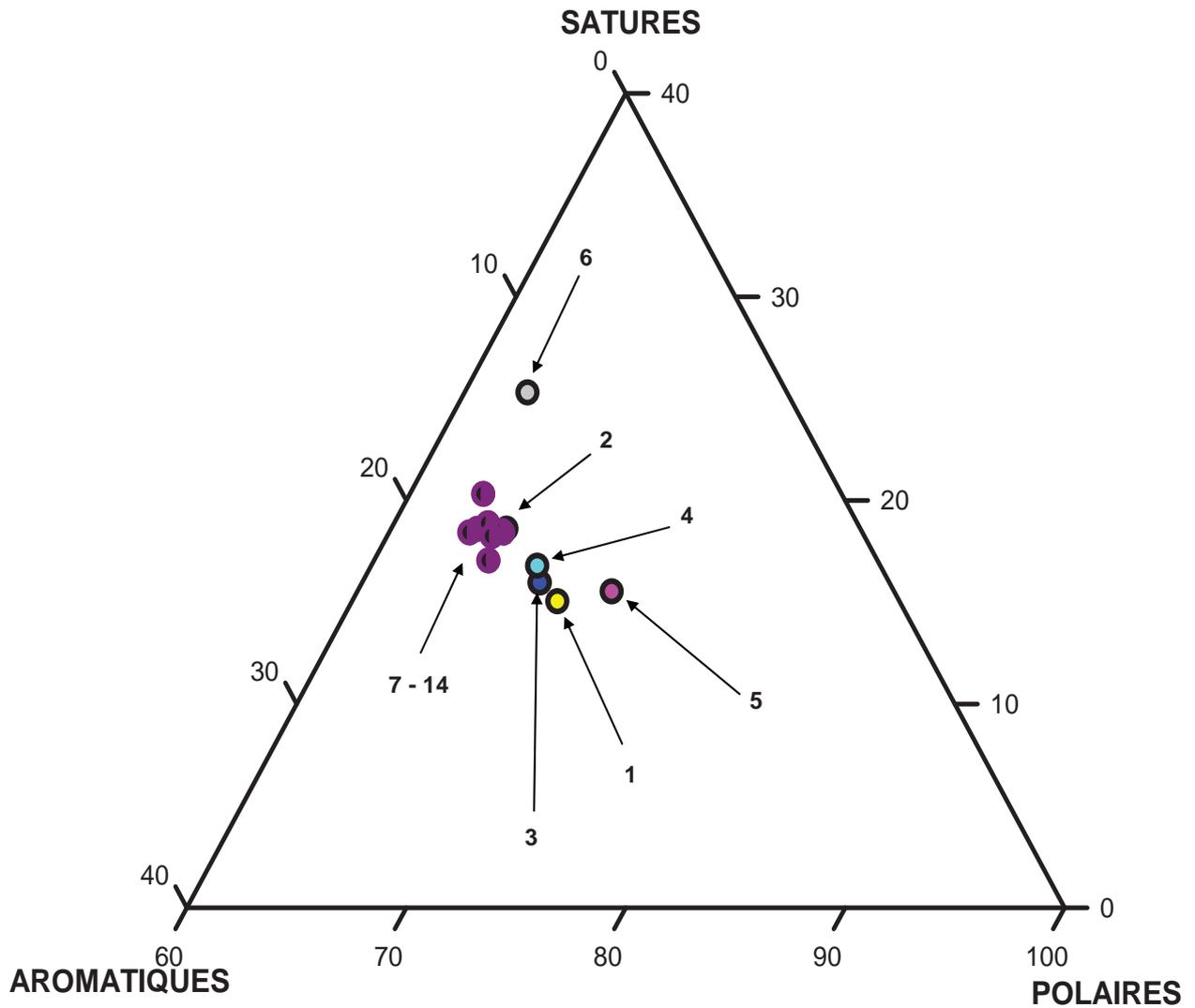


Figure 119. Diagramme triangulaire de la proportion massique en composés aliphatiques, aromatiques et polaires des échantillons issus des forages à différents temps d'oxydation.

IV-A.2. Etude moléculaire par GC-MS

Du point de vue moléculaire, les marqueurs déjà mentionnés en début de chapitre ont été utilisés pour vérifier les observations effectuées de façon globale.

○ Les n-alcane : ils sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire sans aucune ramification. Ils sont des constituants majeurs de la matière organique non biodégradée et ne sont pas de véritables biomarqueurs car ils peuvent être synthétisés de manière abiotique.

Malgré cela, la distribution des n-alcane peut fournir des informations sur les organismes sources de la matière organique (contribution continentale ou marine). Par exemple, les n-alcane qui comportent entre 24 et 34 atomes de carbone et marqués par une forte imparité ($CPI > 1$) sont typiquement d'origine continentale car ils dérivent des cires cuticulaires des plantes terrestres (Eglinton & Hamilton, 1967; Caldicott & Eglinton, 1973).

Cette imparité (ou parité) est typiquement mesurée par l'indice CPI (Carbon Preference Index) défini par Bray & Evans (1961).

$CPI = 0.5 \left(\frac{\sum n-C_{2i+1}}{\sum n-C_{2i}} + \frac{\sum n-C_{2i+1}}{\sum n-C_{2i+2}} \right)$ avec $i = 12 \text{ à } 16$

Dans le cas de cette étude, c'est la variation de la valeur du CPI qui aura de l'importance. Une diminution de cette valeur par rapport à la valeur référence (roche saine) peut être liée à une oxydation.

○ Les iso-alcane : ce sont des isoprénoïdes acycliques. Ces derniers sont très diversifiés du fait que les bases isoprène peuvent se combiner de différentes manières pour former un grand nombre de structures potentielles.

Les isoprénoïdes acycliques les plus étudiés par les géochimistes organiciens sont le pristane (Pr) et le phytane (Ph). Ces diterpénoïdes acycliques dérivent essentiellement de la chaîne phytol (C_{20}) qui est soit associée à la chlorophylle-a soit présente à l'état libre dans le phytoplancton. Si le milieu est oxydant au cours de cette dégradation, le phytol s'oxyde en acide phyténique puis est décarboxylée en pristane (C_{19}) alors que si le milieu est réducteur/anoxique, le phytol est réduit en

phytane (C₂₀) (Blumer, 1965; Dydick et al., 1978; Volkman & Maxwell, 1986, ten Haven et al., 1987).

Le rapport Pristane/Phytane (Pr/Ph) est donc souvent utilisé comme traceur des conditions rédox du milieu de sédimentation et du milieu interstitiel. Des valeurs inférieures à 1 (Pr/Ph <1) indiquent un milieu réducteur/anoxique et des valeurs supérieures à 1 (Pr/Ph >1) indiquent un milieu oxydant. Cependant, Volkman & Maxwell (1986) insistent sur le fait que ce rapport augmente également avec la maturité thermique et que la diagenèse de biomolécules autres que le phytol peut aussi aboutir à la formation de pristane et de phytane.

En effet, certains composés synthétisés par les plantes terrestres (tocophérols) peuvent être les précurseurs du pristane alors que les lipides de type phytanyl éther synthétisés par les archaebactéries peuvent être les précurseurs du phytane. Par conséquent, le rapport Pr/Ph est également contrôlé par les sources de la matière organique. La contribution marine tend à diminuer ce rapport alors que la contribution continentale tend à l'augmenter.

Dans le cas de cette étude, les paramètres moléculaires détectés comme pertinent pour la problématique d'oxydation par les travaux de Faure et al. (1999) sont la variation du rapport Pristane sur le n-alcane à 17 carbones (Pr/nC₁₇) et du rapport Phytane sur le n-alcane à 18 carbones (Ph/nC₁₈). Une diminution de ces deux paramètres, synonyme de la diminution des iso-alcane et d'une augmentation des n-alcane, indique un phénomène d'oxydation

Ces trois paramètres (CPI, Pr/nC₁₇ et Ph/nC₁₈) ont été calculés pour l'ensemble des échantillons de forage (Figure 120). A partir de ces paramètres, deux ensembles se distinguent:

- l'ensemble des échantillons de tête de forage avec un CPI à environ 2, un rapport Ph/C₁₈ inférieur à 0,5 et un rapport Pr/C₁₇ proche de 1.
- l'ensemble des échantillons de la carotte FOR1118, sauf les deux échantillons de tête, dont le CPI est proche de 2,5, le Pr/nC₁₇ est à environ 0,85 et le Ph/nC₁₈ supérieur à 0,5.

Il y a donc deux types de signatures pour les n-alcane et les iso-alcane en fonction de la profondeur.

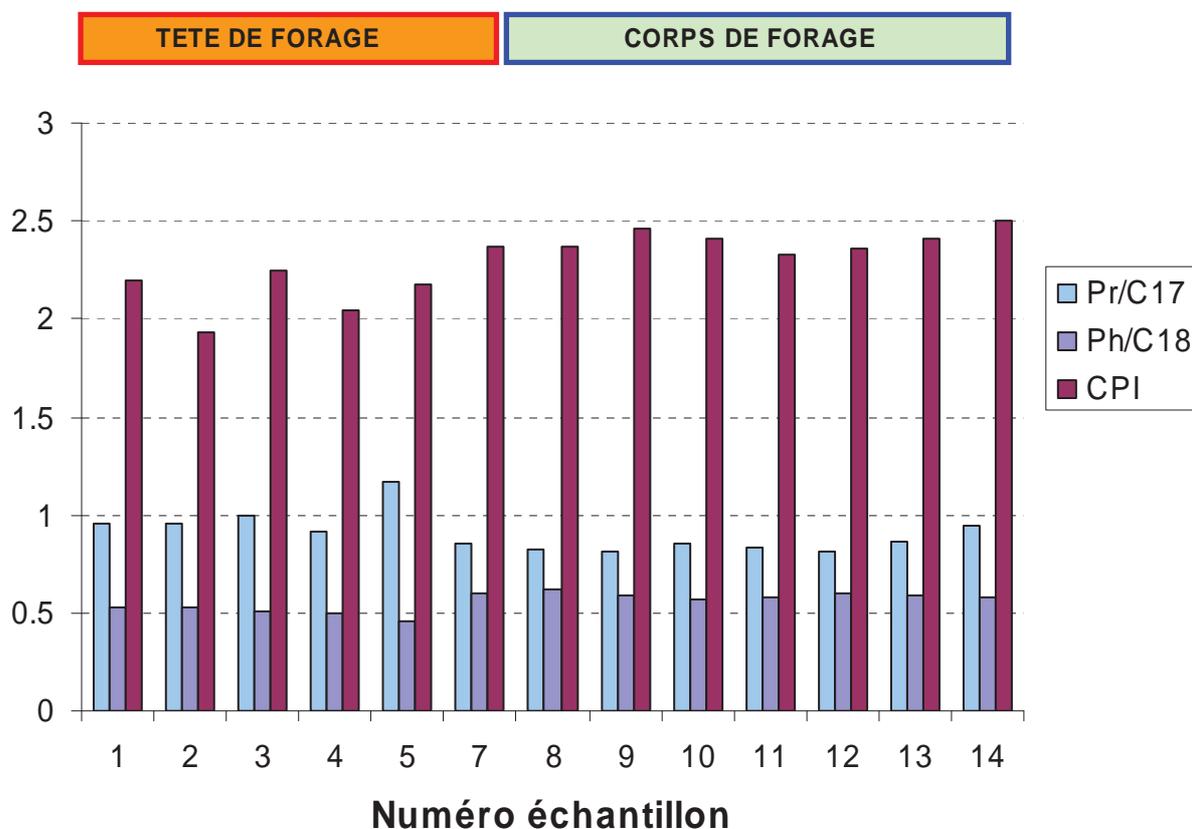


Figure 120. Histogramme du CPI, Pr/C₁₇ et Ph/C₁₈ des échantillons issus des forages.

Un profil en fonction de la profondeur (Figure 121) peut être tracé pour le forage FOR1118 (18 mois d'oxydation) L'échantillon n°5, à la surface des parois (2 cm de profondeur avant grattage) a des paramètres moléculaires différents des autres échantillons qui ont été prélevés à des profondeurs plus importantes ce qui préserve de l'oxydation (faible accès de l'air au-delà du premier mètre). Le deuxième échantillon de surface prélevé à 5 cm de profondeur (n°6) présente la même signature pour le CPI et le rapport Ph/C₁₈ mais malheureusement, les paramètres globaux et son rapport $\alpha\beta/\beta\beta$ -C₃₁-Hopanes semblent indiquer une possible contamination.

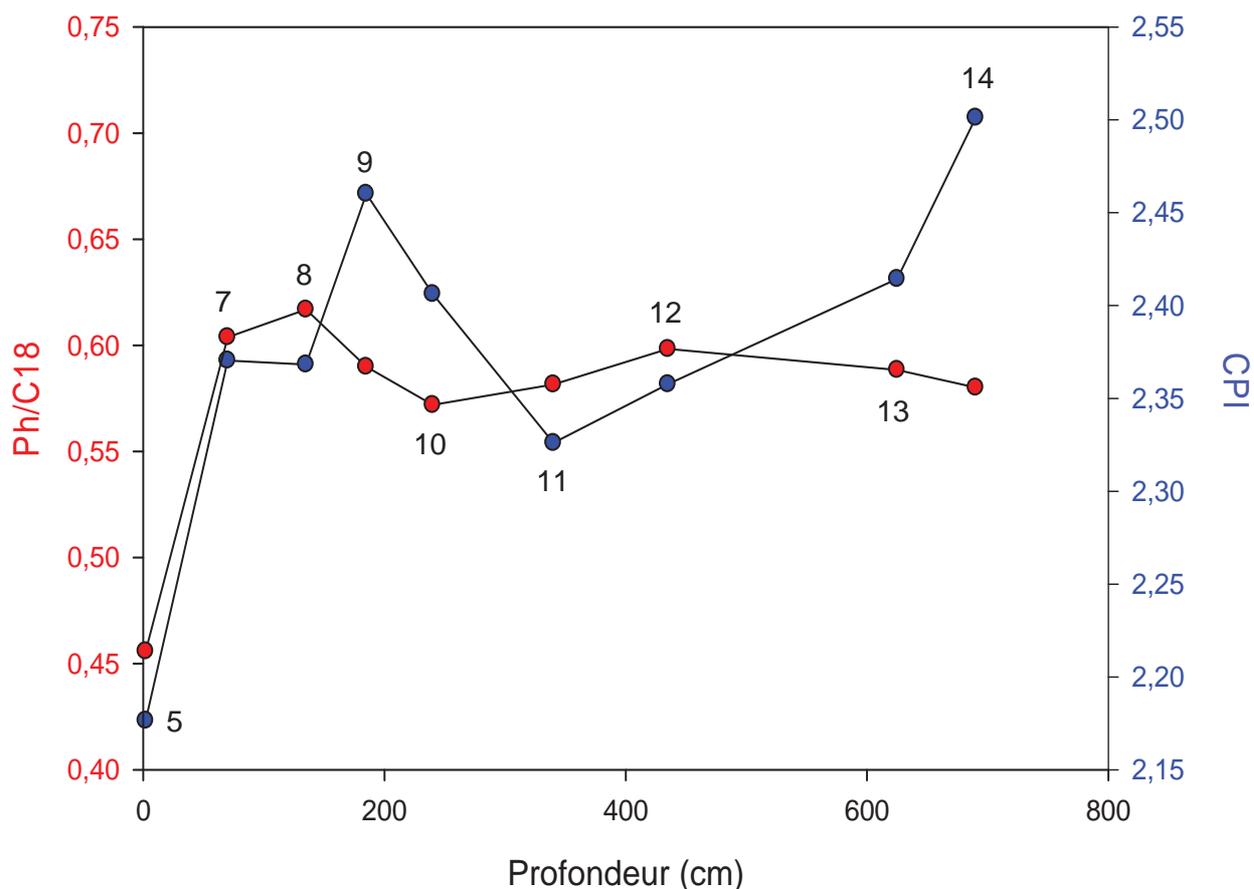


Figure 121. Diagramme du CPI et des rapports Ph/C18 des échantillons du forage FOR1118

Bien que la diminution de ces deux paramètres restent limitée au regard des diminutions brutales constatées par Faure (1999), la variation modérée de ces deux paramètres pour ce même échantillon est un indice sur une modification des n-alcanes. En ce qui concerne le CPI, sa diminution indique l'apport de n-alcanes ne présentant pas d'imparité. Ces n-alcanes proviennent très certainement des composés polaires. Le même raisonnement s'applique à la variation du rapport Ph/C₁₈

○ Les hopanoïdes sont certainement les produits naturels les plus abondants sur Terre (Ourisson & Albrecht, 1992). Pourtant leur composition dans les sédiments actuels n'a été que très peu étudiée et les travaux les concernant sont très récents (Farrimond et al., 2000; Talbot et al., 2003). Au cours de la diagenèse, diverses transformations affectent les hopanes selon les conditions de dépôt et de diagenèse. Il semblerait que les conditions réductrices du milieu interstitiel favoriseraient la bonne préservation de la chaîne latérale. C'est pour cette raison que la prédominance des C35-homohopanes sur les C34-homohopanes est considérée comme un indicateur d'un milieu interstitiel réducteur (Peters & Moldowan, 1993). A l'opposé, la décroissance exponentielle de la proportion d'homohopanes en fonction du nombre d'atomes de carbone est typique des milieux interstitiels oxydants (Philp & Mansuy, 1997).

Immédiatement après le dépôt, les hopanoïdes présentent tous une configuration dite "configuration biologique" notée 22R-17 β (H), 21 β (H). Cette configuration qui donne une structure tabulaire à ces molécules afin qu'elles s'insèrent de manière adéquate dans les parois cellulaires des bactéries est thermodynamiquement instable et est convertie en une autre configuration au cours de la diagenèse thermique. Cette dernière configuration est dite "configuration géologique" et est notée 22R-17 α (H), 21 β (H) avec une configuration intermédiaire possible, 22R-17 β (H), 21 α (H). Les hopanes présentant cette dernière configuration sont également nommés morétanes. De plus, la thermicité provoque également l'apparition de l'isomère 22S au détriment de l'isomère 22R. Une matière organique thermiquement mature contient ces deux isomères en proportions identiques (Seifert & Moldowan, 1981; Sinninghe Damsté et al., 1995a; Peters et al., 2005).

Il a également été démontré par l'expérimentation sur les argilites callovo-oxfordiennes que l'oxydation avait un effet similaire à la thermicité sur la distribution des hopanes (Faure et al., 1999; Elie et al., 2000). Donc un autre paramètre moléculaire pertinent dans la détection de phénomènes d'oxydation est le rapport stéréochimique de la configuration 22S sur la configuration 22R pour les homohopanes.

○ Les stéroïdes sont très diversifiés dans la géosphère car ils peuvent être constitués de 26 à 30 atomes de carbone et peuvent présenter un grand nombre de structures potentielles (insaturé/saturé, monoaromatique/triaromatique, réarrangé/non réarrangé, méthylé/non méthylé, existence d'un grand nombre d'isomères).

Parmi les modifications qui s'opèrent au cours de la diagenèse des stéroïdes, le phénomène de réarrangement permet la formation de diastérènes au cours de la diagenèse précoce.

Les diastérènes ($m/z = 257$) disparaissent au cours des expérimentations à 100 et 60 °C sans qu'il n'y ait de changement de distribution avant leur disparition (Faure et al., 1999). Ces biomarqueurs insaturés sont sensibles à la température mais une expérience à 160°C sans oxygène n'a pas montré de changement dans la distribution de ces derniers. Il est probable que les insaturés comportant un site sensible à l'oxydation (un carbone α par exemple) passent dans la fraction polaire de l'extrait organique.

Les stéranes ($m/z = 217$) sont également des indicateurs de changement de condition. Le rapport $20S/(20S+20R)$ des configurations du stéranes C29 augmente fortement (0,2 à 0,5) lors de phénomènes d'oxydation (Elie et al., 2000). Cependant l'effet de l'oxydation sur ces composés est négligeable lors des temps courts (3 ans).

La Figure 122 révèle une distribution particulière en fonction du rapport $22S/(22S+22R)$ $17\alpha(H)21\beta(H)-30 C_{31}$ hopanes, à rapport $20S/(20S+20R)$ des C29 Diastérènes quasi-constant.

Les échantillons références (n° 7 à 14) représentés par les échantillons les plus "profonds" (donc les mieux préservés) forment un ensemble compact et homogène.

Les échantillons superficiels (n° 1 à 5) ont des rapports $22S/(22S+22R)$ $17\alpha(H)21\beta(H)-30 C_{31}$ hopanes plus élevés et se répartissent sur une droite dans la figure 82. La distribution des différents échantillons n'est pas directement fonction du temps d'oxydation. Les échantillons avec les plus forts rapports (n°1 et 5) ont été prélevés à 9 et 18 mois. Leur point commun est la profondeur par rapport à la paroi : 2

cm. Les autres échantillons ont des rapports intermédiaires et ont été prélevés à des distances plus importantes (5 et 10 cm). L'échantillon de surface avec la signature la moins modifiée (n° 3) a été prélevé à 5 cm de profondeur lors du forage à 12 mois. Le deuxième échantillon (n°4) prélevé à peu près au même endroit a un rapport plus élevé. La différence entre les deux échantillons est que l'échantillon n°4 avait une plus grande surface exposée à l'air donc le signal oxydé a été moins dilué lors des différentes opérations de préparation des échantillons.

Comment expliquer que l'échantillon prélevé à 9 mois a une signature plus oxydé que les échantillons à 12 et 18 mois, la contamination par le béton ou par un autre polluant étant exclue ?

La zone des forages effectués à 12 et 18 mois était recouverte par une couche de béton afin de consolider la galerie, alors que la zone du forage à 9 mois est à proximité d'une zone non recouverte par du béton. Cette couche de béton peut avoir servi de frein à la diffusion de l'oxygène dans la paroi au niveau des fractures de l'EDZ et donc peut avoir limitée l'oxydation de la roche malgré la disposition parallèle de ces fractures.

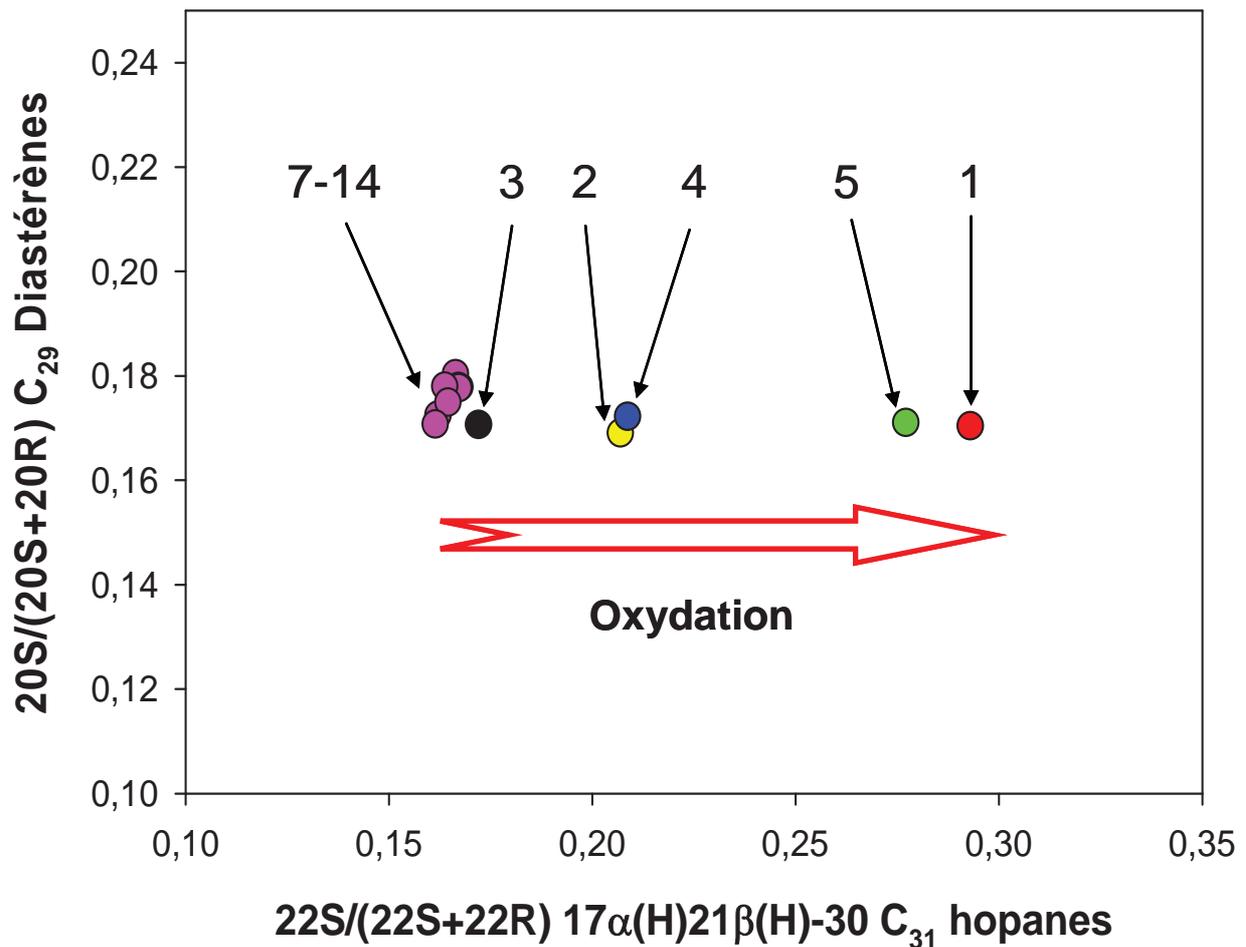


Figure 122. Diagramme des C_{29} Diastérènes en fonction des C_{31} Hopanes des échantillons prélevés sur les forages.

L'augmentation du rapport $22S/(22S+22R) 17\alpha(H)21\beta(H)-30 C_{31}$ hopanes indique l'activation d'un processus tendant à modifier la stéréochimie des hopanes en provoquant l'augmentation de la proportion des stéréoisomères les plus stables thermiquement. L'oxydation aurait ainsi le même effet qu'une maturation thermique.

La stabilité des diastérènes durant nos expériences à température ambiante confirme les observations de Faure (1999) qui remarquait une stabilité de ces composés pour les expériences à $60^{\circ}C$ alors qu'ils disparaissaient totalement lors des expériences à $100^{\circ}C$.

La présence de béton et la différence de modification du rapport $22S/(22S+22R)$ $17\alpha(H)21\beta(H)-30 C_{31}$ hopanes montre que la matière organique d'une paroi, de la formation callovo-oxfordienne, recouverte par le béton atteint le même niveau de dégradation qu'une matière organique laissé à l'air libre au bout de deux fois plus de temps. La notion de surface réactive est également à prendre en compte.

Partie V. DISCUSSION

Les paramètres globaux et moléculaires pertinents dans la problématique de l'oxydation relevés par Faure (1999) et Elie et al (2001), montrent des modifications en fonction de leur position spatiale. Cette évolution est directement liée à l'accessibilité à l'air donc à l'oxydation.

Cette oxydation de la matière organique de l'argilite reste très surfacique. Elle ne pénètre pas au-delà de 5 cm de profondeur. A cette profondeur le signal est beaucoup plus faible.

Cette oxydation est également tenue car un autre paramètre pertinent, les diastérènes ne montrent aucune évolution dans les différents échantillons. Ce paramètre reste constant alors que dans les expériences d'oxydation thermique (Faure, 1999), ce composé évoluait très rapidement. L'absence de thermicité peut également expliquer cette constance.

La matière organique présentée comme un marqueur de l'oxydation démontre ces limites dans un contexte sans accélération de la cinétique par un apport d'énergie (température) ou par des cycles de dessiccation - humectation à fort contraste (situation sur les versants) qui désagrègent la roche et augmentent les surfaces oxydables.

L'oxydation est détectable mais reste très limitée. Le principe du grattage des parois était idéal pour permettre d'augmenter la sensibilité par une augmentation de la quantité d'échantillon. La solution de se rabattre sur des échantillons de forage a diminué la quantité de matière potentiellement oxydée en diminuant les surfaces d'exposition à l'air. L'oxydation de la matière organique n'est détectée que jusqu'à 5 cm de profondeur mais il est envisageable que cette perturbation soit plus étendue mais plus discrète. Pour ce genre d'étude, les temps plus longs semblent être nécessaires à un développement d'une oxydation forte.

**Chapitre 5 : Impact de la
déshydratation et de la resaturation
sur la chimie de l'eau en équilibre
avec la roche**

L'oxydation des pyrites et la formation de nouvelles phases minéralogiques consécutives à cette oxydation et à des cycles de déshydratation et de resaturation de la roche modifient la composition de l'eau interstitielle en équilibre avec la roche.

Les échantillons de cette étude ont été prélevés lors de l'ouverture de la galerie (roche saine), puis à 9, 12 et 18 mois après cette ouverture lors des campagnes de forage (roche oxydée). Ces différents échantillons sont représentatifs de l'évolution de la paroi au cours du temps depuis le creusement.

Partie I. Protocole

Deux objectifs ont motivé ces expériences :

- 1/ Estimer la composition de l'eau à l'équilibre avec une marne saine du Callovo-oxfordien comme référence.
- 2/ Extrapoler les résultats d'expérience d'équilibre entre la marne et de l'eau pure pour estimer la composition de l'eau interstitielle en équilibre avec la paragenèse d'oxydation.

Afin de disposer d'une référence la composition de l'eau à l'équilibre avec une marne saine, nous avons développé une méthodologie consistant à équilibrer une eau pure avec la roche (Figure 123). Pour la détermination de l'eau en équilibre avec la roche saine, les manipulations ont été effectuées en boîte à gants anaérobie (sauf centrifugation et analyse finale).

Cette méthodologie a également été appliquée pour les échantillons de roche oxydée afin de déterminer une composition chimique d'une eau à l'équilibre avec la paragenèse d'oxydation.

Plusieurs étapes sont nécessaires :

- l'échantillon est tout d'abord broyé en fragments de taille supérieure à 2 millimètres, Pour limiter les phénomènes de dissolution, l'utilisation de fragments a été préféré à

l'utilisation d'une poudre de roche issue de broyage qui crée des particules fines avec des surfaces réactives importantes dans l'ensemble de nos expériences. L'utilisation de fragments limite la surface de contact eau-roche mais rapidement, la roche se transforme en boue ce qui annule ce problème.

- Le tamisage permet de récupérer exclusivement des fragments supérieurs à 2 millimètres. Puis le quartage permet de créer des lots d'échantillons représentatifs de l'échantillon initial. Pour nos expériences, les lots finaux devaient peser 2 et 10 grammes.

- L'eau pure est une eau obtenue grâce à un système de purification ultra pure de l'eau (appareil Millipore MilliQ Academic). L'eau subit ensuite un dégazage partiel de l'oxygène dissout par bullage d'argon pendant 24 heures (pH de la solution autour de 6,5).

- L'échantillon d'argilite et l'eau pure sont introduits dans un récipient fermé et étanche. L'étanchéité est renforcée par l'ajout de Parafilm autour du couvercle.

- Ce récipient est ensuite soumis à une agitation régulière grâce à un agitateur rotatif pendant un temps variant de 1 heure à plusieurs jours.

- Une étape de centrifugation est nécessaire pour pouvoir prélever la fraction liquide des expériences. C'est une centrifugation ménagée (2500 tours / min pendant 30 min) pour éviter d'augmenter dissolution ou d'autres phénomènes parasites.

- Le lixiviat est filtré à 0,3 puis 0,025 μm pour le débarrasser des fines particules minérales (et organiques) pouvant subsister en suspension.

Ce lixiviat est enfin analysé par ICP-MS et ICP-OES pour obtenir la concentration des cations et par chromatographie ionique pour obtenir celle des anions.

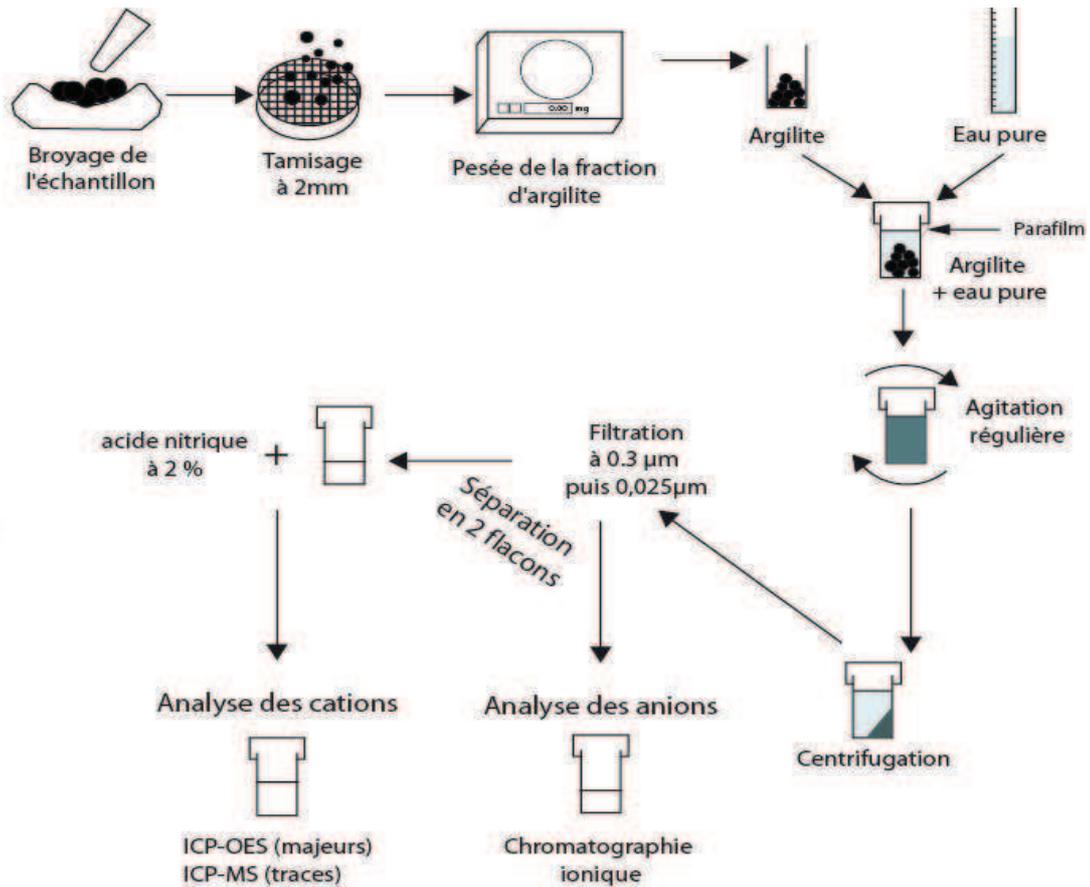


Figure 123. Schéma du protocole d'équilibration eau – argilite

Partie II. METHODOLOGIE

Ces expériences d'équilibration sont effectuées avec deux paramètres variables : le temps de contact entre eau distillée et roche (de 1 heure à une dizaine de jours) et le rapport liquide / roche ($L/R = 1, 2, 5, 10$ ou 50).

II-A. Influence du Rapport L/R

La variation du rapport L/R permet l'observation et la détection de certains processus physico-chimiques prenant place lors de nos expériences. Trois cas de figures se présentent en fonction de la nature de l'élément chimique considéré.

a) Pour un élément conservatif, c'est à dire un élément dont le stock est fini et qui ne subit pas de fractionnement, la variation du rapport L/R n'influence pas la concentration de l'élément en solution. On obtient une relation strictement linéaire entre concentration et rapport L/R (Figure 124 A). C'est le cas pour le Chlore dont l'évolution de la concentration en fonction de L/R pour 3 expériences est illustrée dans la Figure 124 B.

Pour l'expérience à 9 mois d'oxydation, il existe des écarts minimes entre la pente théorique et la pente de la droite de dilution du chlore. La droite en pointillé est donc une indication de la pente d'une lixiviation avec une dilution pure d'un stock fini.

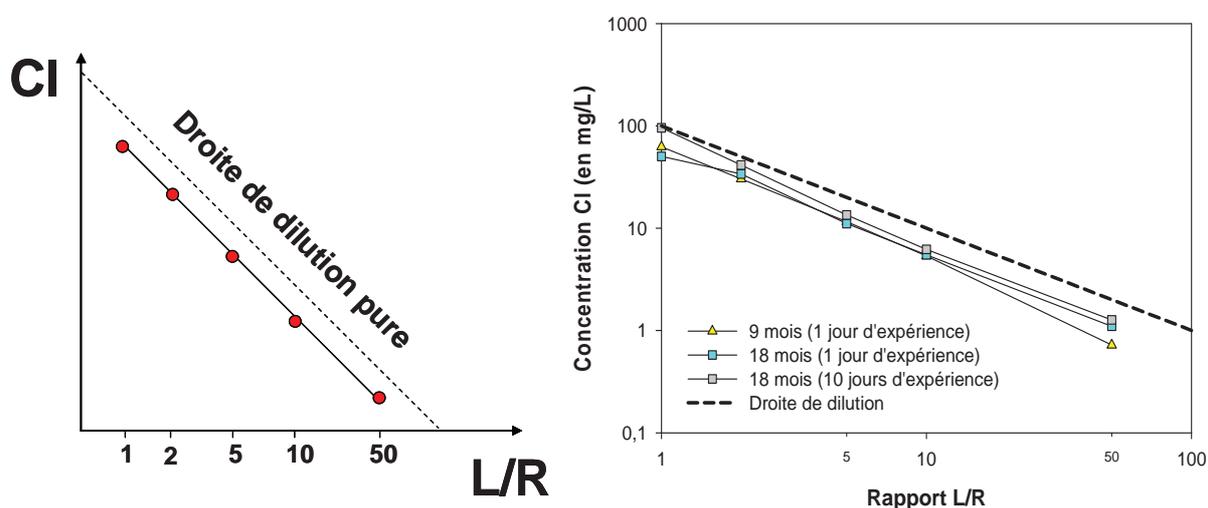


Figure 124. A : Modèle théorique de la variation de la concentration d'un élément conservatif en fonction du rapport liquide / roche, B : exemple de la dilution du chlore pour trois expériences d'équilibre eau – roche.

b) D'autres éléments s'écartent de la droite de dilution pure démontrant une influence du rapport L/R sur la concentration de l'élément dans la solution. Il existe deux comportements distincts dans cette catégorie :

i) Une relation linéaire entre le rapport L/R et la concentration de l'élément est conservée mais on observe soit un abaissement de la concentration aux plus faibles L/R (flèche bleue de la Figure 125A) correspondant à une possible adsorption (ou précipitation), soit une augmentation linéaire (flèche rouge de la Figure 125A) qui

traduit que : à la dissolution du stock élémentaire et sa dilution, fonction de L/R, se rajoute un apport lié à une dissolution ou une désorption.

Ce cas de figure s'observe pour le sodium (Figure 125B), le potassium et le strontium et est illustré par le diagramme de la figure représentant la variation de la concentration en sodium en fonction du rapport L/R.

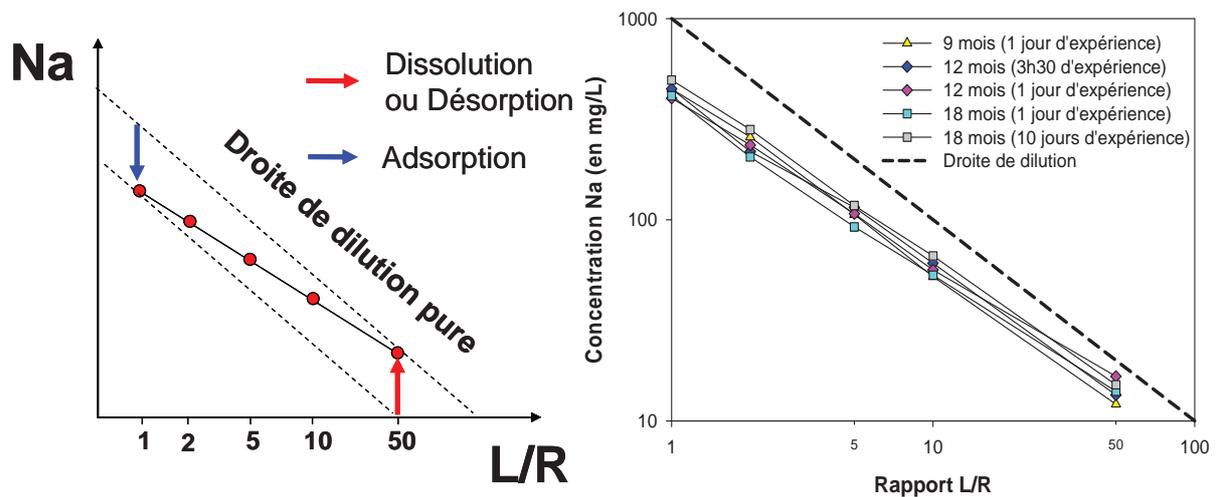


Figure 125. A: Modèle théorique de la variation de la concentration d'un élément peu influencé par le rapport L/R, B : exemple de la dilution du sodium pour trois expériences d'équilibre eau – roche.

ii) Le comportement du dernier groupe d'élément est beaucoup plus complexe et traduit une forte influence du rapport L/R sur la concentration. Le diagramme modèle de ce type d'éléments présente trois phases (Figure 126).

Pour les rapports L/R intermédiaires, l'élément a le même comportement qu'un élément comme le sodium avec la présence d'un écart de pente entre la droite expérimentale et la droite théorique de dilution pure.

Pour les forts rapports L/R, l'augmentation de la concentration (flèche rouge de la Figure 126A) n'est plus linéaire et forme un plateau sub-horizontale qui correspond à la dissolution d'un minéral de la paragenèse primaire.

Pour les faibles rapports L/R, la diminution de la concentration (flèche bleue de la Figure 126A) peut également former un plateau dans ce type de diagramme ce qui correspond à la saturation de l'élément vis-à-vis d'un minéral.

Les éléments qui correspondent à ce cas de figure sont le calcium (Figure 126B), le magnésium et les sulfates.

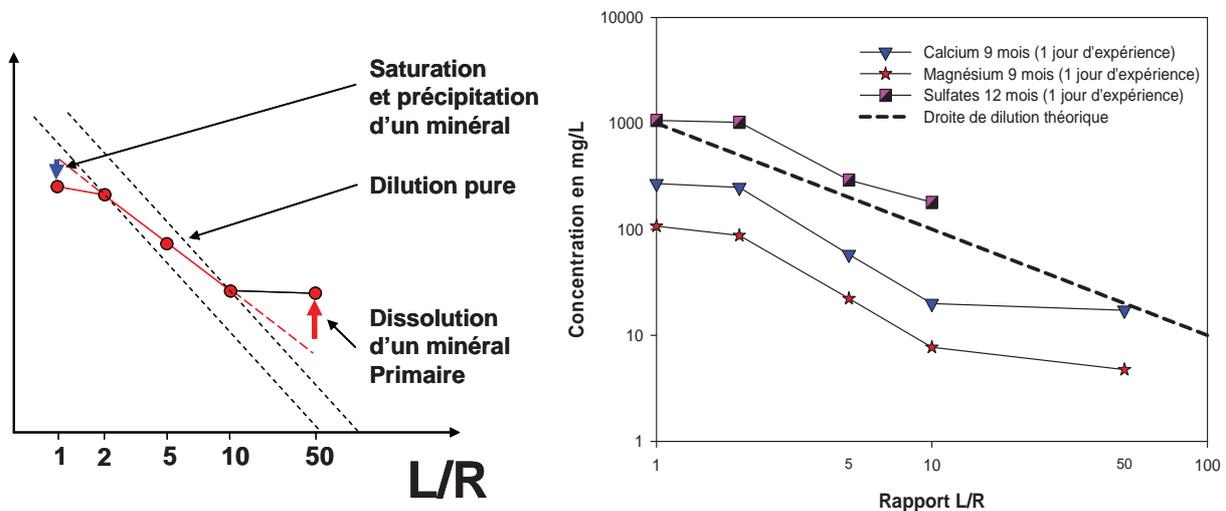


Figure 126. A: Modèle théorique de la variation de la concentration d'un élément fortement influencé par le rapport L/R, B : exemple de la dilution du calcium pour quatre expériences d'équilibre eau – roche.

II-B. Le temps d'expérience

Les concentrations des éléments en solution dépendent entre autre du temps d'expérimentation. Ce facteur est directement lié à la cinétique de dissolution des minéraux.

Dans le cas d'un minéral dont la cinétique de dissolution est très rapide, la concentration augmente très rapidement avec la durée de l'expérience. La limite à cette augmentation est le produit de solubilité ou le stock élémentaire initial disponible.

Dans le cas d'un minéral dont la cinétique de dissolution est plus lente, la concentration de l'élément dans la solution de lixiviation augmente lentement sans parfois atteindre la limite fixée par le produit de solubilité ou l'épuisement du stock élémentaire initial.

Pour se prémunir des effets de la dissolution des minéraux, des durées courtes ont été privilégiées pour les premières expériences d'estimation de la composition de l'eau interstitielle (référence).

Pour chaque échantillon de roche, deux durées de contact entre la roche et l'eau pure ont été utilisées. Ainsi on peut mettre en évidence des phénomènes de dissolution pour les temps de contact les plus longs tout en essayant d'équilibrer au maximum l'eau avec la roche sans initier ses phénomènes de dissolution (temps court). Les travaux de Charpentier (2001) ont montré que le temps de contact idéal pour des solutés (ou sels) sans influence significative des phénomènes de dissolution des minéraux principaux est de 210 minutes (3h30).

Les dernières expériences pour les temps d'oxydation les plus longs (18 mois) ont consisté à équilibrer au maximum la roche avec l'eau de lixiviation pour obtenir au final une eau la plus proche de l'équilibre avec cette paragenèse. La durée de l'expérience a été fixée à 10 jours.

Au final, quatre durées d'expérience ont été utilisées et sont issues d'expériences similaires réalisées au sein du laboratoire G2R.

Pour les expériences sur roche saine, les durées ont été fixées à 1 heure et 3h30.

Pour les expériences sur roche oxydée, les durées ont été allongées pour garantir l'équilibre. Elles ont été fixées à 3h30, 1 jour et 10 jours.

II-C. L'oxydation et la déshydratation

Les échantillons ont été prélevés à des temps différents depuis le creusement de la galerie.

L'oxydation de la roche et donc la formation de nouvelles phases minérales va modifier en retour la composition de l'eau en équilibre avec la roche. Ces nouvelles phases minérales (gypse et autres sulfates) ont le plus souvent des solubilités significatives et la cinétique de leur dissolution est assez rapide et va modifier très rapidement la chimie de l'eau.

Partie III. Résultats expérimentaux

III-A. Le rapport L/R

III-A.1. Concentration en éléments

Les concentrations des eaux d'équilibration (ou de lixiviation) de sept éléments chimiques sont reportées dans des diagrammes en fonction du rapport L/R. Des diagrammes Log-Log sont utilisés pour plus de clarté mais leur défaut majeur est d'écraser les variations de concentrations. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, ces éléments ont des comportements différents vis-à-vis de la variation de ce rapport.

a) Les concentrations en Chlore (Figure 127) suivent presque parfaitement la loi de dilution théorique représentée par les deux lignes en pointillés. Cela confirme que le chlore est un élément qui ne participe à aucune réaction entre les minéraux de la paragenèse et l'eau mise en contact.

La dispersion des concentrations pour les forts rapports L/R (surtout pour L/R=50) s'explique par des différences entre les prises de départ qui ne sont pas des poudres homogènes mais des grains. Les expériences à L/R égal à 50 requièrent une masse de roche de 2 grammes alors que pour les autres expériences la masse d'échantillon est de 10 grammes. La dispersion traduit donc une hétérogénéité dans la distribution du chlore.

Les concentrations en chlore pour les expériences à 0 mois (1 heure et 3 h 30) sont inférieures aux concentrations mesurées pour les autres temps d'oxydation. Cette différence de concentration de l'ordre de 30 à 50% est indépendante du rapport L/R. L'extraction du chlore par lixiviation est pratiquement totale (entre 90 et 100 %) si on compare la concentration de nos solutions, ramenée à un rapport L/R = 0,08, avec la concentration en chlore du massif donc le doublement de la concentration ne résulte

pas d'une mauvaise extraction pour les premières expériences, ni d'une meilleure extraction dans les expériences sur roches oxydées.

Deux hypothèses :

i) La quantité de chlore initiale est plus importante dans les échantillons les plus oxydés. Cela reflète l'hétérogénéité déjà mentionnée.

ii) La quantité de chlore dans les échantillons les plus oxydés a augmenté durant les cycles d'hydratation/déshydratation dans la galerie. Lors d'une phase de déshydratation, le fluide interstitiel précipite le chlore sous forme de sels (NaCl, KCl, etc.) qui sont facilement solubles. La venue permanente d'eau par diffusion vers la zone déshydratée apporte ainsi continuellement du chlore, ce qui augmente la concentration en chlore de l'interface zone hydratée/déshydratée. Cette succession de cycle augmente donc potentiellement la quantité de chlore localement, dans les zones de précipitation par évaporation.

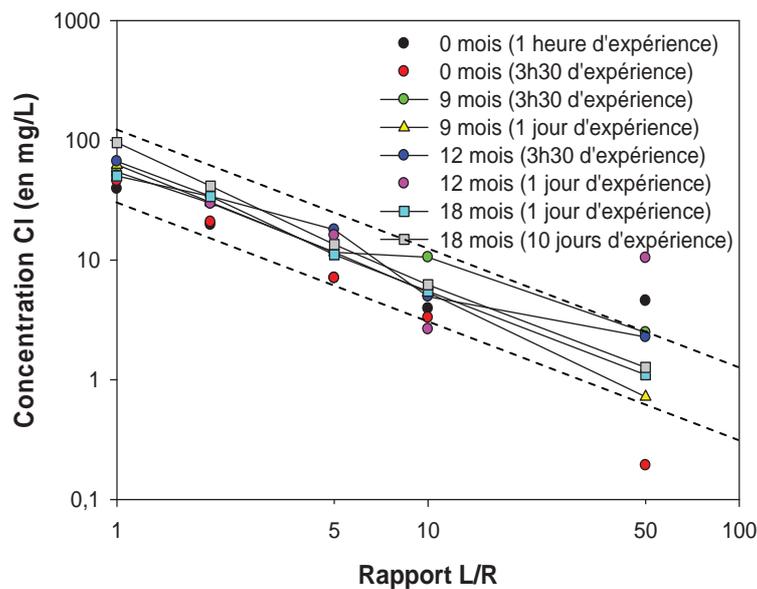


Figure 127. Concentration en Chlore en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

b) Le sodium en fonction du rapport L/R a un comportement différent dans les expériences sur l'argilite de référence et dans les expériences sur roches oxydées (Figure 128).

Pour les expériences sur argilite saine, la concentration en sodium s'écarte fortement d'une dilution théorique. Pour les expériences sur roche oxydées, le décalage avec la courbe de dilution théorique est beaucoup moins prononcé. La différence est la plus forte pour les faibles rapports L/R : à T=0 mois après le creusement de la galerie, la concentration en sodium est d'environ 195 mg/L pour un L/R égal à 1, et à 9, 12 et 18 mois, elle est d'environ 400-450 mg/L, soit plus du double. Pour le rapport L/R égal à 5, la concentration en sodium est d'environ 60-70 mg/L pour la roche saine et d'environ 100-130 mg/L pour les roches oxydées.

Le décalage entre la courbe de dilution théorique et les courbes expérimentales pour les forts rapports L/R est probablement dû à la désorption du sodium contenu dans les sites interfoliaires des interstratifiés et des smectites, soit le sodium le plus facilement libérable de la roche saine (Figure 125 A). Cette désorption est un processus important car la solution lixivante est de l'eau pure. Le gradient de concentration en sodium entre l'eau pure et les zones interfoliaires crée un phénomène de désorption assez important appelée hydrolyse.

La différence de concentration en sodium, pour les faibles rapports L/R, entre les expériences sur roche saine et celles sur roches oxydées est due à la différence de disponibilité du sodium, les stocks de sodium ayant des origines différents :

- Dans les échantillons de roche saine, le sodium est présent dans les sites interfoliaires des interstratifiés illite-smectite et pour une part faible dans les sels (NaCl).
- Dans les échantillons de roches oxydées, le sodium est pour une grande partie dans les minéraux secondaires de la paragenèse d'oxydation. Le minéral le plus probable est la natrojarosite. Ces minéraux sont très solubles donc le sodium, dans ce cas de figure, est beaucoup plus mobilisable que dans le cas de la roche saine.

La dissolution des minéraux sodiques est fonction du rapport L/R et suit une relation parfaitement linéaire. La dilution et la dissolution sont donc fortement reliées pour cet élément.

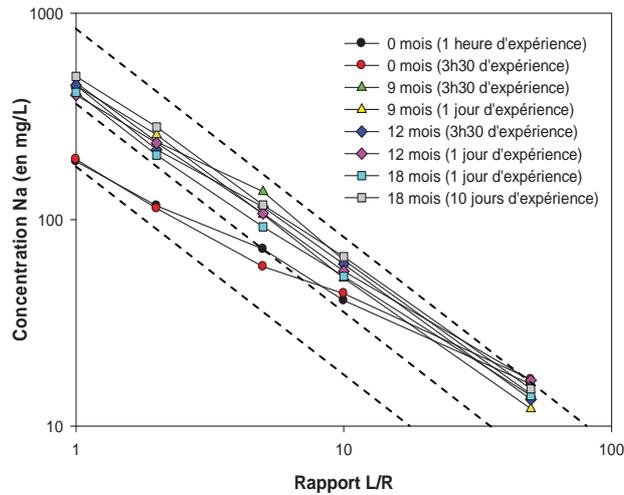


Figure 128. Concentration en Sodium en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

c) Le potassium a un comportement similaire à celui du sodium. L'allure des courbes d'évolution de la concentration en potassium en fonction du rapport L/R est proche de celles du sodium.

La concentration en potassium est 2 à 3 fois supérieure pour les expériences sur roches oxydées que pour les roches saines pour un même temps d'expérience (Tableau 11). Comme le sodium, le potassium est plus facilement mobilisable dans les roches oxydées. Initialement, le potassium est situé dans les illites et dans les feuillettes illitiques des interstratifiés. Après leur dissolution lors d'un cycle d'hydratation (altération des microsites et dissolution des illites et I/S), le potassium libéré est précipité sous forme de jarosite, phase plus soluble lors de la phase de déshydratation que les porteurs de la roche saine (Illite, I/S, feldspath potassique).

Tableau 11. Concentration en potassium pour trois expériences (roche saine, oxydation 9 et 12 mois

Rapport L/R	T0	T9	T12
	(3h30)	(3h30)	(3h30)
<i>mg/L</i>			
1	15.22	57.20	89.79
2	11.09	38.30	39.78
5	5.95	30.55	36.67
10	4.65	15.77	16.04
50	3.02	3.71	6.43

La pente des courbes de concentration (Figure 129) montre soit une diminution de la concentration, au faible L/R, par rapport à une dilution théorique ce qui indique une possible adsorption du potassium, soit une augmentation au fort L/R ce qui pourrait traduire une plus forte dissolution des porteurs de potassium (ou une désorption) à L/R supérieur à 10 .

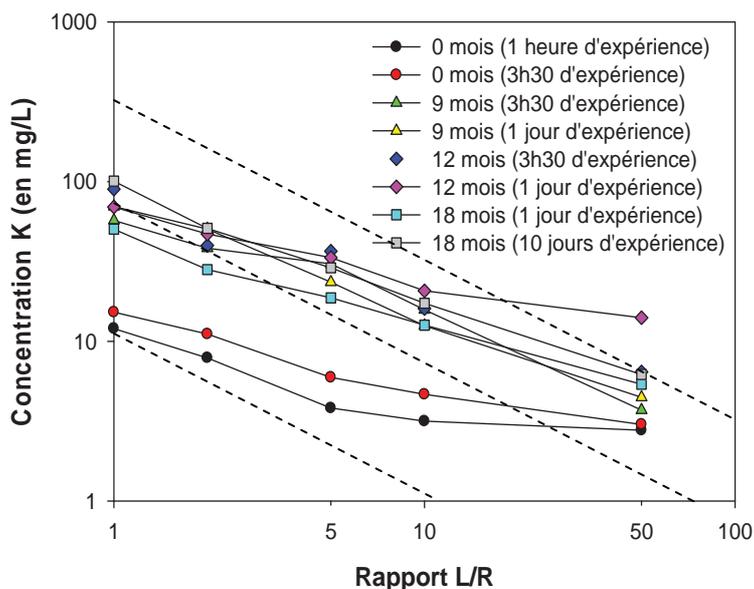


Figure 129. Concentration en potassium en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

Il existe quelques différences dans le comportement de cet élément par rapport au sodium.

Pour les forts L/R et dans certaines expériences (expériences à 0 mois et 12 mois), la dissolution ou désorption n'est plus proportionnelle au rapport L/R (palier).

Les concentrations en potassium pour l'expérience sur l'échantillon prélevé à 12 mois et équilibré pendant 1 jour sont élevées pour les forts rapports L/R (14 mg/L).

Il existe une dispersion des concentrations pour le plus faible rapport L/R avec pour certaines expériences une augmentation "anormale" de la concentration.

Comme indiqué dans le paragraphe V.B.1.b, la concentration en calcium, magnésium et strontium (dans une moindre mesure) est fortement contrôlée par le

rapport L/R au travers de processus de dissolution (calcite, gypse), d'adsorption/désorption (argiles) et précipitation (gypse et célestine, epsomite, etc.).

Les concentrations en Ca, SO₄, Mg et Sr de l'expérience sur l'échantillon prélevé au bout de 18 mois et équilibré pendant 10 jours traduisent des processus de dissolution (et/ou désorption) au fort L/R et de précipitation (et/ou adsorption) au faible L/R qui sont proportionnels au rapport L/R.

Les concentrations en Ca, SO₄, Mg et Sr de l'expérience sur l'échantillon prélevé au bout de 9 mois et équilibré pendant 1 jour (Tableau 12) traduisent des processus qui ne sont plus proportionnels au rapport L/R. Pour les rapports L/R =1 et 2, la concentration de Ca, Mg et Sr est identique ce qui forme des paliers sur le diagramme. Cela traduit la saturation de ces éléments dans la solution lixiviante et la formation de minéraux comportant ces éléments (calcite, dolomite et célestine). Pour les rapports L/R égaux à 10 et 50, la concentration en Ca et Mg est également proche ce qui traduit une dissolution des minéraux primaires (calcite, dolomite) et des minéraux secondaires (gypse, epsomite).

d) Il est à noter que les concentrations en calcium, magnésium et strontium pour les expériences sur roche saine ne sont pas représentées car des erreurs analytiques se sont produites, les expériences n'ont pas été répétées. Les concentrations mesurées étaient anormalement faibles (en dessous de la limite de détection ou en concentrations 100 à 1000 fois inférieures aux concentrations attendues).

Tableau 12. Concentration en calcium, magnésium et strontium pour l'expérience de 9 mois lixiviée pendant 1 jour.

Rapport L/R	Ca	Mg	Sr
	mg/L		
1	269.87	107.20	17.13
2	248.47	87.55	18.43
10	19.97	7.73	0.95
50	17.23	4.75	0.57

Dans d'autres expériences, le comportement de ces éléments est intermédiaire avec des paliers uniquement aux forts L/R ou uniquement aux faibles L/R (Figure 130 et Figure 131).

Les ions sulfates (Figure 133) ont un comportement proche du Ca mais avec certaines hétérogénéités donnant une courbe en zigzag (expérience à 9 mois et 1 jour de lixiviation et expérience à 12 mois et 3h30 de lixiviation).

L'hypothèse pour expliquer de telles variations est que la concentration des ions sulfates en solution est fortement influencée par les minéraux secondaires sulfatés (gypse, (natro)jarosite, epsomite, etc.) et que leur distribution n'est pas nécessairement facilement homogénéisable lorsque l'on travaille sur des grains et non sur des poudres quartées.

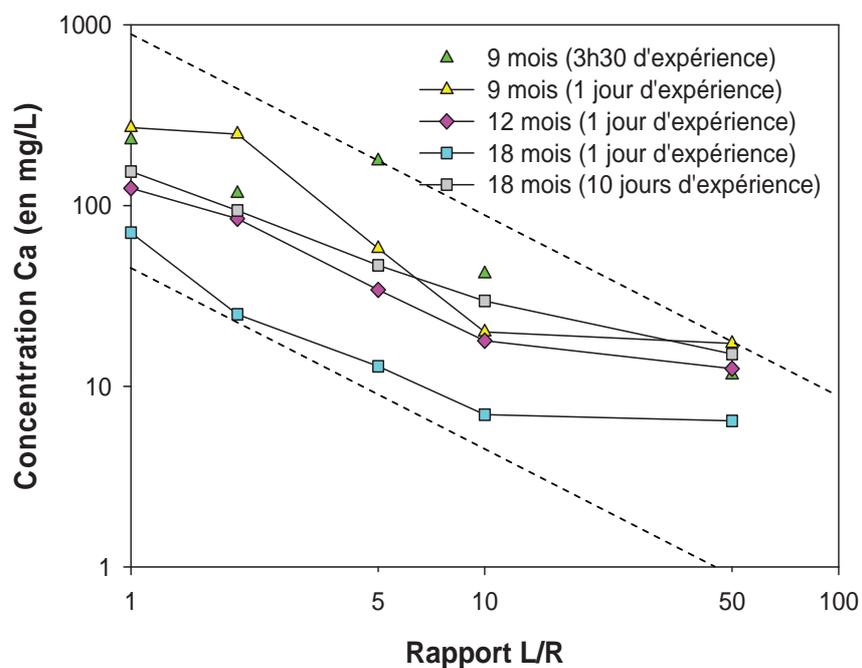


Figure 130. Concentration en Calcium en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

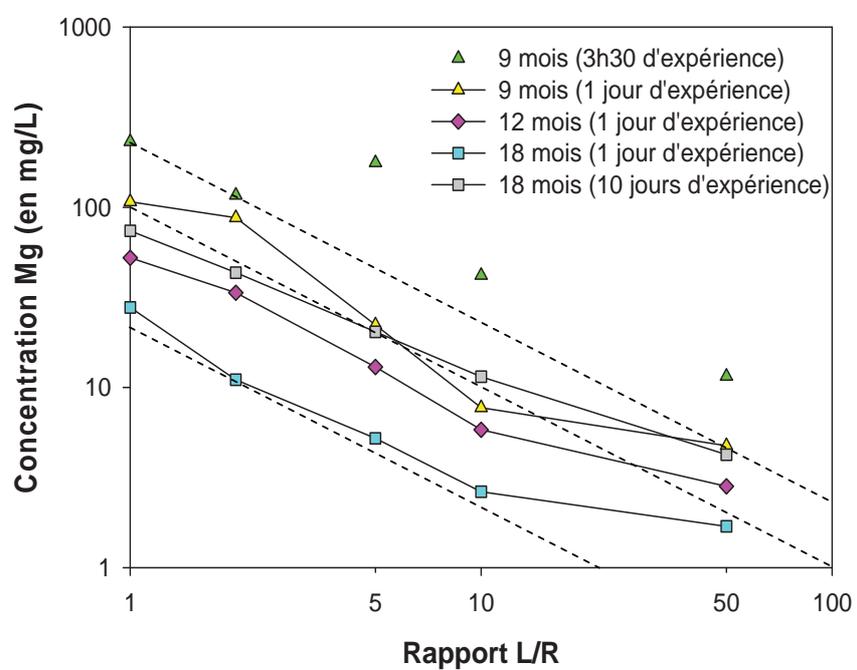


Figure 131. Concentration en Magnésium en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

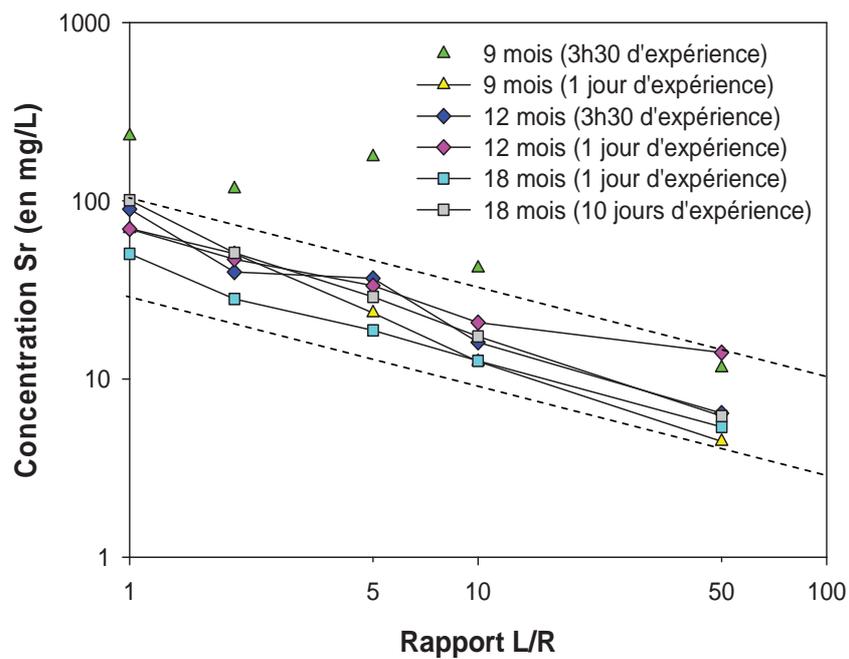


Figure 132. Concentration en Strontium en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

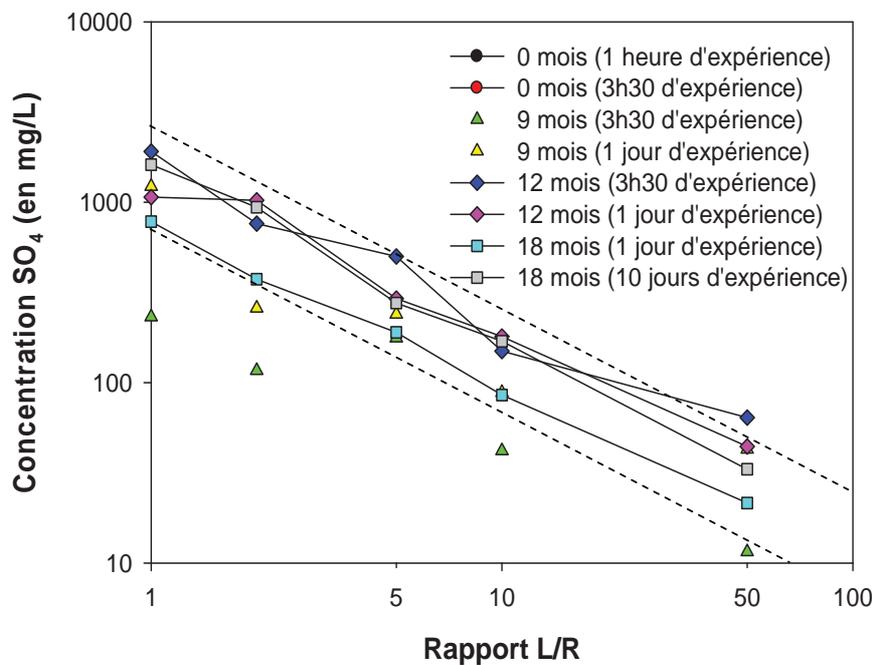


Figure 133. Concentration en sulfates en fonction du rapport L/R ; lignes en pointillés : droite de dilution théorique.

III-A.2. Le pH

Les expériences de mise à l'équilibre de la roche saine ont été effectuées à en boîte à gant sous atmosphère anoxique. Les expériences de mise à l'équilibre de la roche oxydée ont été effectuées à P_{CO_2} atmosphérique. Le pH de l'eau pure utilisée est initialement proche de 6,5.

Ces expériences de mise à l'équilibre de la roche avec une eau pure sont différentes dans le cas de l'argilite saine et de l'argilite oxydée.

Outre les différences propres à la composition de la roche, les expériences sur la roche saine ont été effectuées durant des temps plus courts (1 heure et 3 heures 30), pour lesquels l'équilibre entre l'eau et la roche n'est pas atteint. La dispersion des mesures de pH pour un même rapport L/R illustre cette différence de temps d'équilibre. Les expériences avec les temps de mise en contact eau – argile les plus longs (3h30) ont des pH supérieurs au temps les plus courts (1 heure). La composante argile est composée par des carbonates. L'équilibre de la solution avec les carbonates augmente son pH (autour de 8,1).

La variabilité des pH en fonction du L/R pour les expériences sur la roche saine (Figure 134) :

- Pour les rapports L/R faibles, la quantité de matière relativement à la quantité de solution est plus importante donc il y a plus de surfaces réactives. Cela induit une cinétique de réaction plus rapide donc l'équilibre entre la roche et la solution est atteint plus rapidement. Comme le système comporte beaucoup de carbonate, le pH augmente plus fortement, surtout pour les temps d'expérience les plus longs. Par contre la faible quantité d'eau diminue la précision des mesures de pH.
- Pour les rapports L/R forts (>10), la prise de pH est facilitée (beaucoup de solution), l'équilibre du système eau – argilite est atteint plus lentement et la grande quantité d'eau (pH = 6,5) a tendance à diminuer le pH du système.

Dans le cas de la roche oxydée (Figure 135), les temps de mise en contact pour les expériences sont plus longs (de 3h30 à 10 jours). Pour les expériences les plus

longues, l'équilibre dans le système est atteint ce que confirme les expériences à L/R forts, pour lesquelles le pH minimum est à 7,5 (au lieu de 7 dans le cas des expériences où l'équilibre n'est pas atteint).

La tendance principale est l'augmentation du pH corrélée à l'augmentation du temps d'exposition à l'air des galeries (oxydation). Or l'augmentation du temps d'oxydation augmente la quantité de phases néoformées (sulfates) sur les parois des galeries. L'expérience de mise en équilibre dissout cette quantité de plus en plus importante de sulfates donc le pH des expériences devrait baisser.

Une des explications à ce phénomène peut être la diminution des phases néoformées pour les échantillons prélevés à 12 et 18 mois du fait de la présence d'une couche de béton au dessus des forages.

La Figure 136 exprime cette même tendance à l'augmentation du pH avec l'augmentation du temps d'oxydation. Cette tendance est plus importante pour les faibles rapports L/R. Il faut noter également la dispersion des mesures pour un rapport L/R donné à 9 et 12 mois d'oxydation.

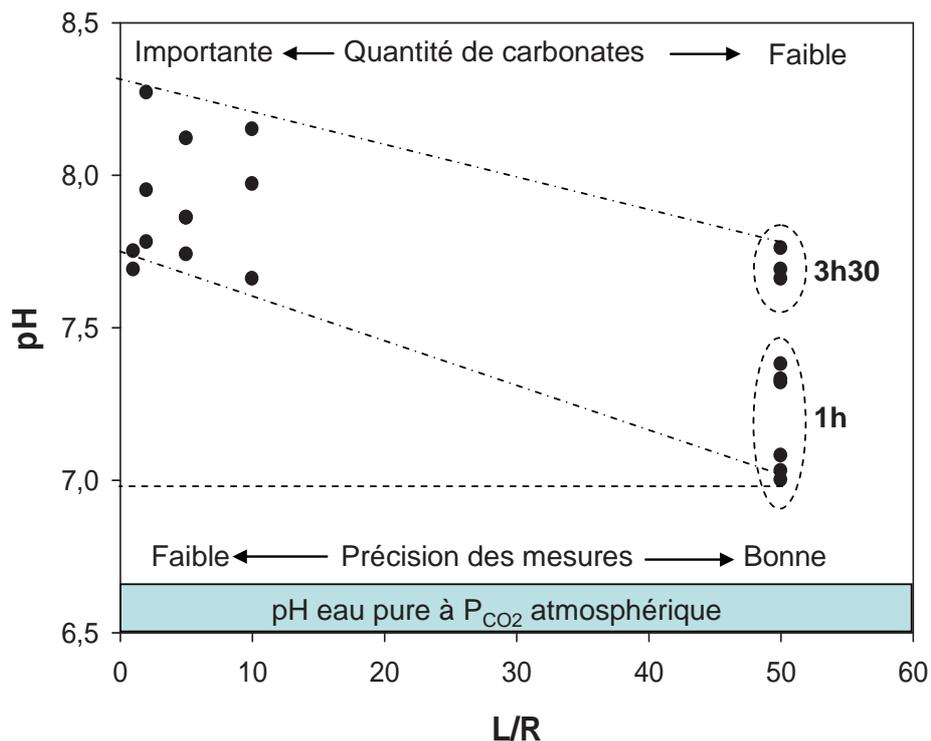


Figure 134. Variation du pH en fonction du rapport L/R dans le cas des expériences de mise à l'équilibre de l'argilite saine avec une eau pure. Les différents paramètres expliquant la variabilité des mesures sont la quantité de carbonate relativement à la quantité d'eau (lié au L/R), la précision des mesures et les temps d'expérience. Lignes en pointillés : lignes fictives reliant des mesures pour une meilleure lisibilité.

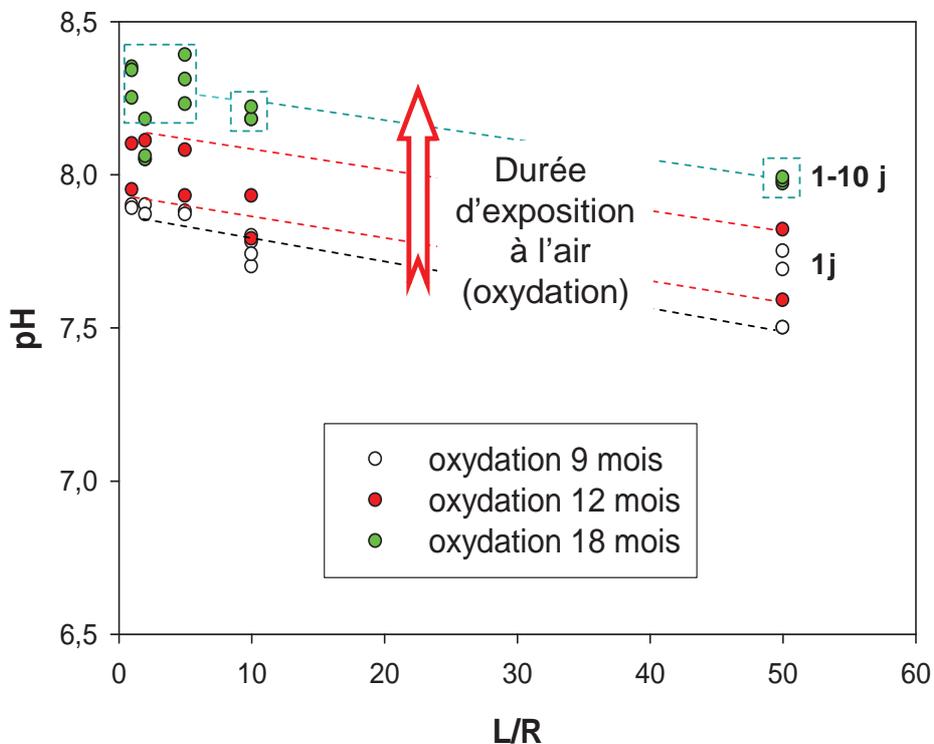


Figure 135. Variation du pH en fonction du rapport L/R dans le cas des expériences de mise à l'équilibre de l'argilite oxydée avec une eau pure. Lignes en pointillés : lignes fictives reliant des mesures pour une meilleure lisibilité.

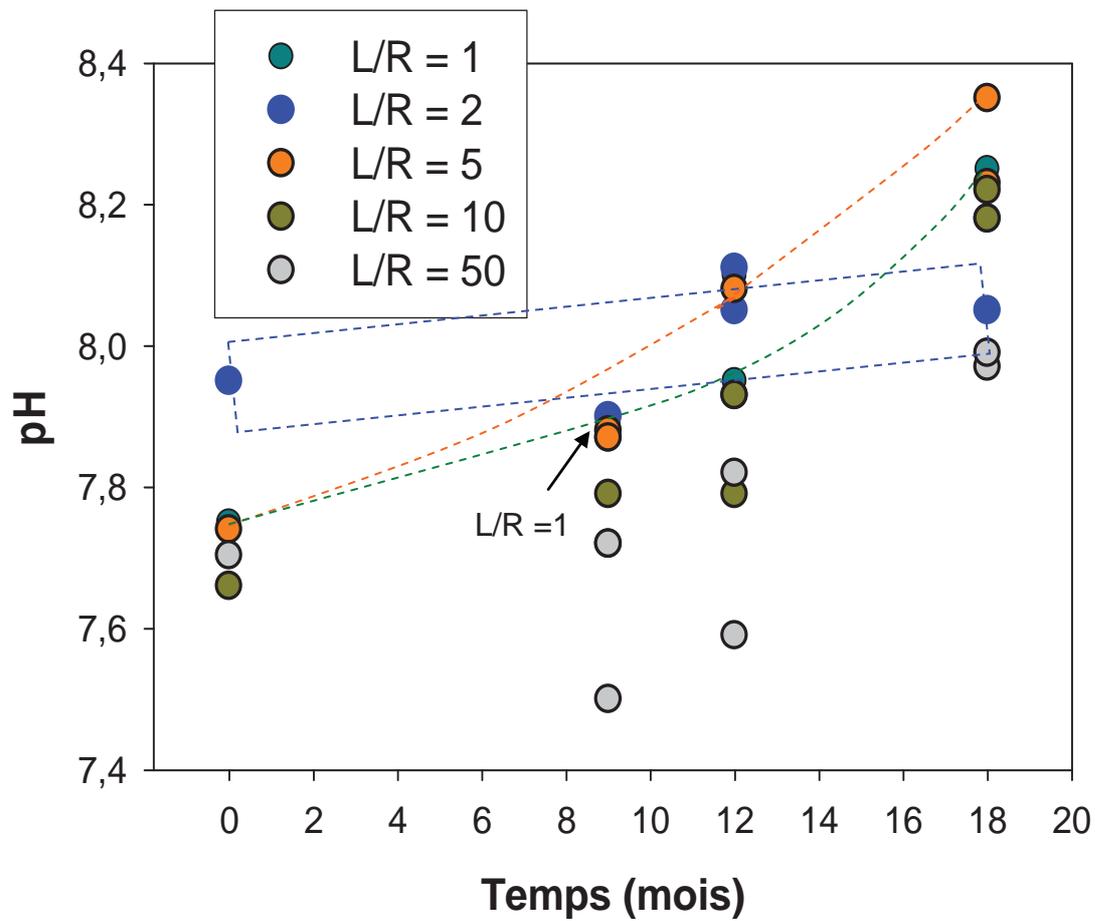


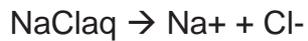
Figure 136. Variation du pH en fonction de la durée d'exposition à l'air des galeries. Lignes en pointillés : lignes reliant les mesures d'un même rapport L/R entre elles

III-B. Diagrammes binaires

III-B.1. Na vs Cl

Les deux éléments qui sont le moins affectés par les interactions avec les minéraux sont le sodium et le chlore (voir paragraphe précédent).

Dans les expériences des échantillons prélevés à 0, 9 et 18 mois, les courbes de concentration ne sont pas parallèles à la droite $\text{Na} = \text{Cl}$ qui représente la droite de dissolution du chlorure de sodium (NaCl).



Il y a un processus de désorption du sodium des argiles qui s'intensifie pour les forts rapports L/R (flèche rouge de la Figure 137).

Pour les deux expériences sur l'échantillon prélevé à 12 mois, la courbe de concentrations est parfaitement parallèle à la droite de dissolution théorique du NaCl pour les rapports L/R de 1, 2, 5 et 50 (sauf L/R=50 de l'expérience ayant durée 1 jour). La concentration des ions chlorures est faible par rapport aux concentrations des ions sodium. Le décalage des valeurs pour le rapport L/R = 10 est probablement dû à l'hétérogénéité du contenu en chlore des échantillons. La quantité initiale de chlore dans l'échantillon devait être inférieure à la quantité de chlore des autres échantillons.

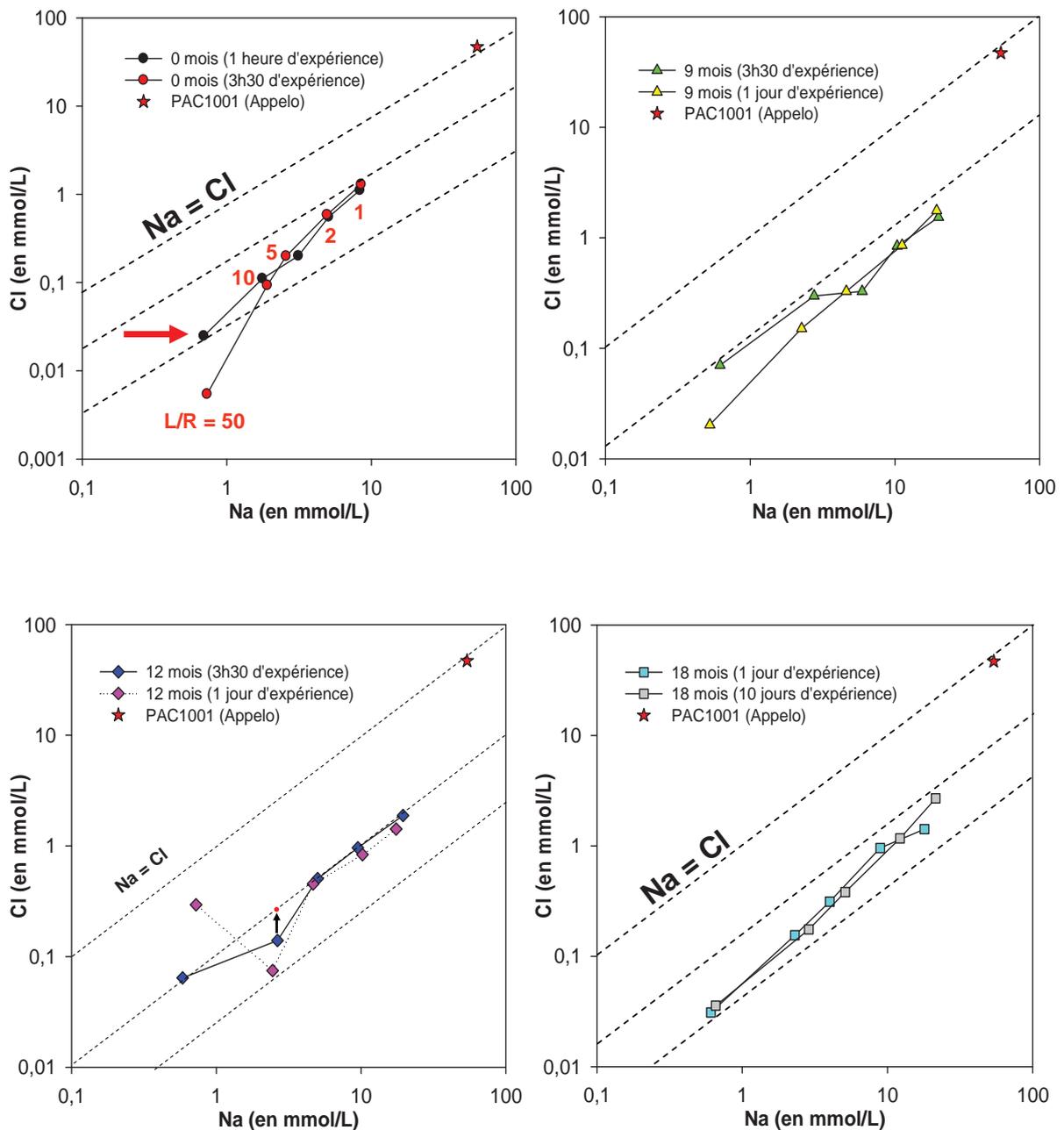


Figure 137. Concentrations en chlorures en fonction des concentrations en sodium (mmol/L) pour les expériences sur les échantillons prélevés à 0, 9, 12 et 18 mois.

Sur chacun de ces diagrammes, la concentration en sodium et en chlore obtenue lors des expérimentations PAC (Apello, 2008) est reportée (étoile rouge: 54 mmol/L de Na et 47 mmol/L de Cl). Les expérimentations PAC sont des expériences in situ menées par l'ANDRA dans le but d'obtenir la composition chimique de l'eau

interstitielle. Les analyses chimiques des prélèvements d'eau porale ont été couplées à des modélisations numériques thermodynamiques.

Les concentrations en Na et Cl pour le rapport L/R égal à 1 des expériences sur roche saine (8 mmol/L de Na et 1 mmol/L de Cl) sont inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles mesurées et calculées dans les expériences PAC. La différence de concentration est plus importante pour le chlore que pour le sodium. Cette différence est due à l'effet de dissolution ($L/R = 0,1$ dans PAC, $L/R = 1$ dans l'expérience).

Les concentrations en sodium et en chlorures sont proportionnelles au rapport L/R. Donc dans un diagramme $Na = f(Cl)$ (Figure 138), la distance séparant deux points d'analyse qui ont des rapports L/R dont la division donne 5 est la même. Par exemple, la distance séparant les concentrations des rapports $L/R = 50$ et $L/R = 10$ est la même que la distance séparant les concentrations des rapports $L/R = 5$ et $L/R = 1$.

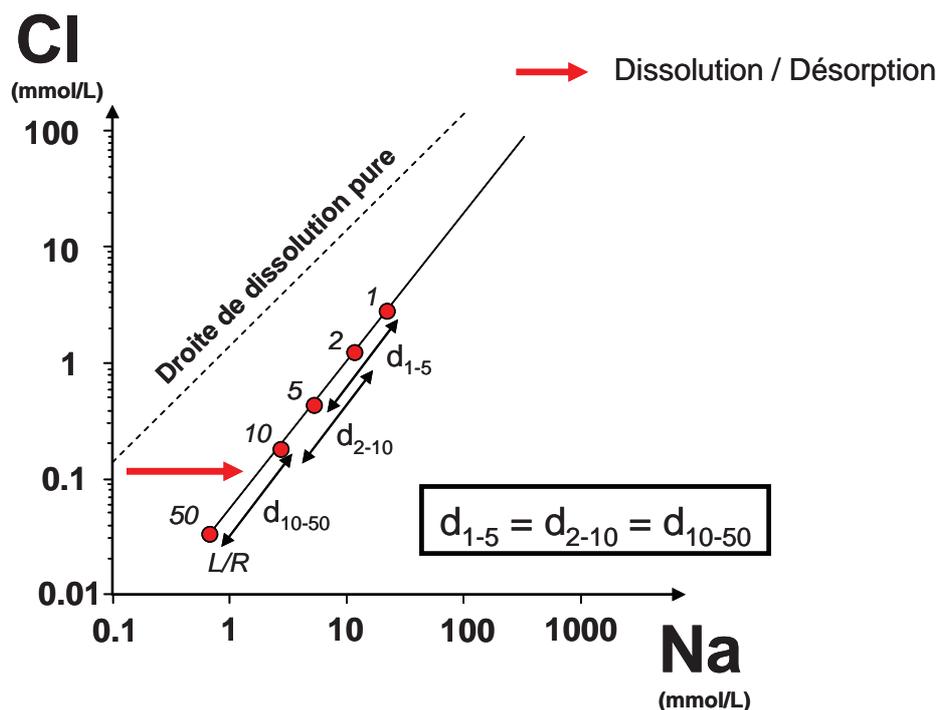


Figure 138. Diagramme de la concentration en chlorure en fonction de la concentration en sodium illustrant la proportionnalité et l'équidistance des points d'analyse pour des rapports L/R ayant un facteur 5 ($1 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 10$, $10 \rightarrow 50$)

Cette proportionnalité sera également utilisée dans le calcul de l'extrapolation aux très faibles rapports L/R.

III-B.2. Ca vs SO₄

Les minéraux sulfatés sont les marqueurs minéralogiques des phénomènes d'oxydation subis par la roche. Le plus abondant est le gypse (CaSO₄, 2H₂O). Les diagrammes de la concentration du calcium et du sulfate en fonction du rapport L/R montrent des paliers pour les rapports L/R faibles. Ces paliers sont attribués à la saturation du calcium et des sulfates et à la possible cristallisation de minéraux sulfatés calcique. La dissolution congruente du gypse est représentée dans les diagrammes par la droite Ca = SO₄.

Dans un diagramme binaire Ca vs SO₄ (Figure 139), pour une même expérience, la concentration en calcium et en sulfates augmente avec la diminution du rapport L/R. Chaque ligne tracée rejoint les points d'une même expérience.

La majorité des points d'analyse se situent à droite de la courbe Ca=SO₄, représentative de la dissolution congruente du gypse. La concentration en calcium est légèrement plus faible que la concentration en sulfates. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer soit une diminution de la concentration en calcium soit une augmentation de la concentration en sulfates:

- une partie du calcium dissout dans la solution lixiviante est adsorbée par des phases minérales. Par exemple, les argiles échangent leur contenu interfoliaire sodique par du calcium (cf. III.B.1),
- la concentration en sulfates issue de l'eau interstitielle est non négligeable,
- d'autres phases minérales sulfatées sont dissoutes (jarosite, natrojarosite, célestine et autres minéraux sulfatés décrits dans le chapitre III) et leur quantité n'est pas négligeable par rapport à la quantité de gypse,
- le calcium est régulé par une ou plusieurs autres phases minérales (calcite, dolomite).

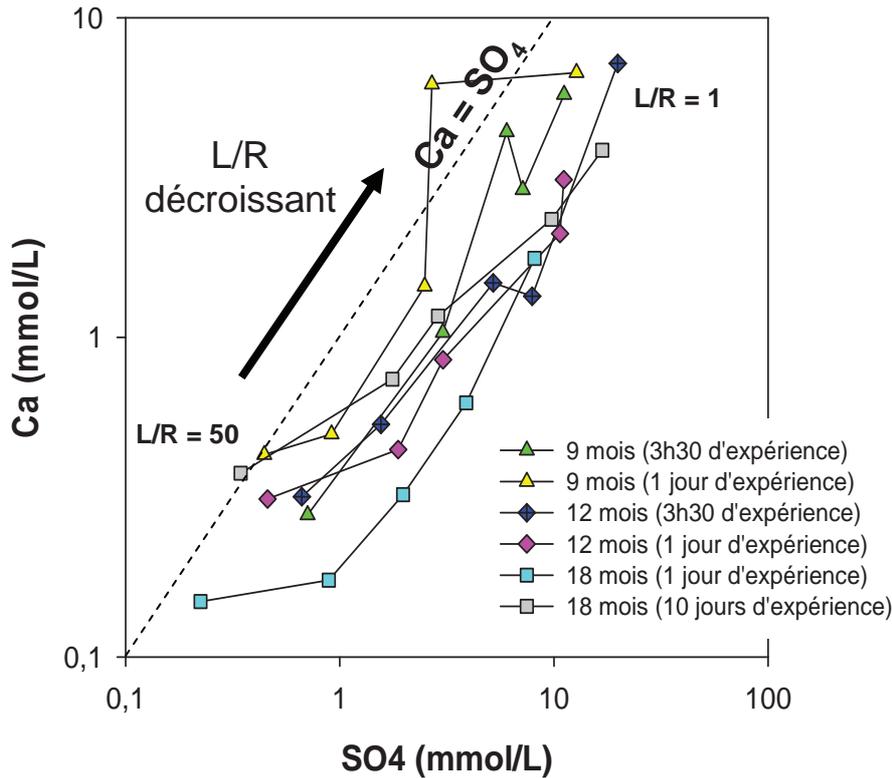


Figure 139. Diagramme de la concentration en sulfates en fonction de la concentration en calcium pour les expériences à 9, 12 et 18 mois. Ligne pointillée : droite de dissolution du gypse.

L'augmentation du temps d'expérience (temps d'interaction entre la roche et la solution lixivante) a une influence sur la concentration en calcium et en sulfate (Figure 140). Les expériences menées sur les échantillons prélevés à 9 et 12 mois ont deux temps d'interaction : 3 heures 30 et 1 jour. L'augmentation du temps d'interaction doit normalement faire augmenter la concentration en calcium et en sulfate car la dissolution des minéraux sulfatés est plus importante avec l'augmentation du temps d'interaction. Pour ces expériences cette règle ne fonctionne pas. L'augmentation du temps d'interaction, symbolisée par les flèches noires et rouges de la figure 95 ne correspond pas forcément à une augmentation des concentrations en calcium et en sulfates. On observe des diminutions conjointes de concentration en Ca et en sulfates (point 1), des diminutions en sulfates associées à des augmentations en calcium (point 2). La dissolution des phases minérales n'est pas le processus dominant lors des temps "courts" de lixiviation. De plus ces phénomènes ne semblent pas liés au rapport L/R.

On ne peut pas exclure le facteur hétérogénéité des échantillons pour expliquer ces variations dans le contenu en Ca et SO₄ facilement extractibles.

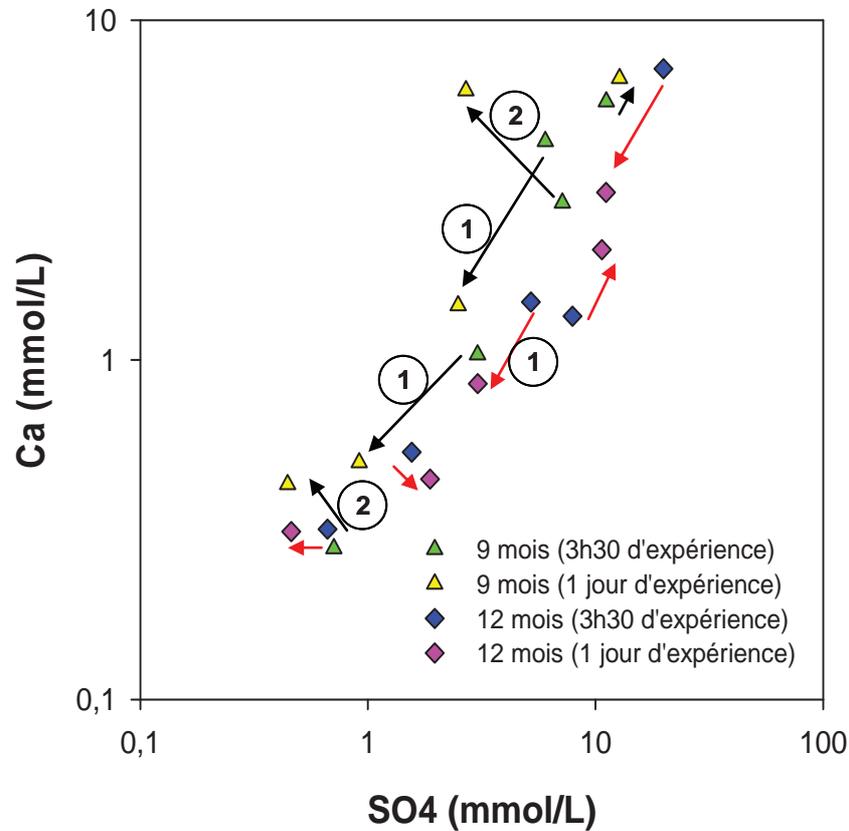


Figure 140. Influence du temps de lixiviation sur la concentration en calcium et en sulfate pour les expériences à 9 mois (flèches noires) et à 12 mois (flèches rouges)

Pour les expériences à 18 mois dont les temps d'interaction ont été allongés (1 et 10 jours), les concentrations en calcium et en sulfates augmentent avec l'augmentation du temps d'interaction (flèches noires de la Figure 141). La dissolution des minéraux calciques et/ou sulfatés est prépondérante par rapport à d'autres processus lors des temps "longs" de lixiviation.

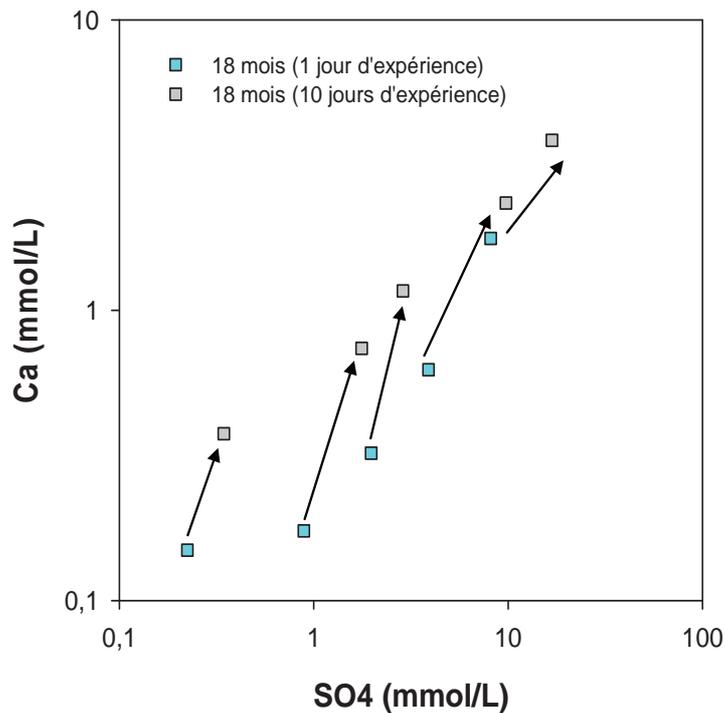


Figure 141. Influence de l'augmentation du temps d'interaction sur la concentration en calcium et en sulfates pour les expériences sur les échantillons oxydés 18 mois.

Grâce aux logiciels EQ3/6, les courbes de saturation vis-à-vis du gypse ont été calculées. L'utilisation d'un modèle géochimique pour leur calcul est rendu nécessaire à cause de l'influence de plusieurs paramètres comme la concentration en sodium et en magnésium (Kochetkova et al., 2007). Les courbes de saturation sont représentées dans la Figure 142 par des droites en trait plein. Ces droites en trait plein ne sont qu'une approximation de la position réelle de la courbe de saturation pour chaque expérience. La Figure 142.A représente les résultats pour l'échantillon de roche total prélevé à 9 mois et pour une expérience d'une durée de 3h30. La Figure 142.B représente les résultats pour l'échantillon de roche total prélevé à 18 mois et pour une expérience d'une durée de 10 jours. La Figure 142.C concerne un échantillon de roches, riches en terriers fossiles remplis de pyrites oxydés, prélevés au bout de 18 mois et mise en contact avec la solution aqueuse pendant 10 jours. Cette expérience est le reflet des conditions chimiques au niveau des microsites d'altération.

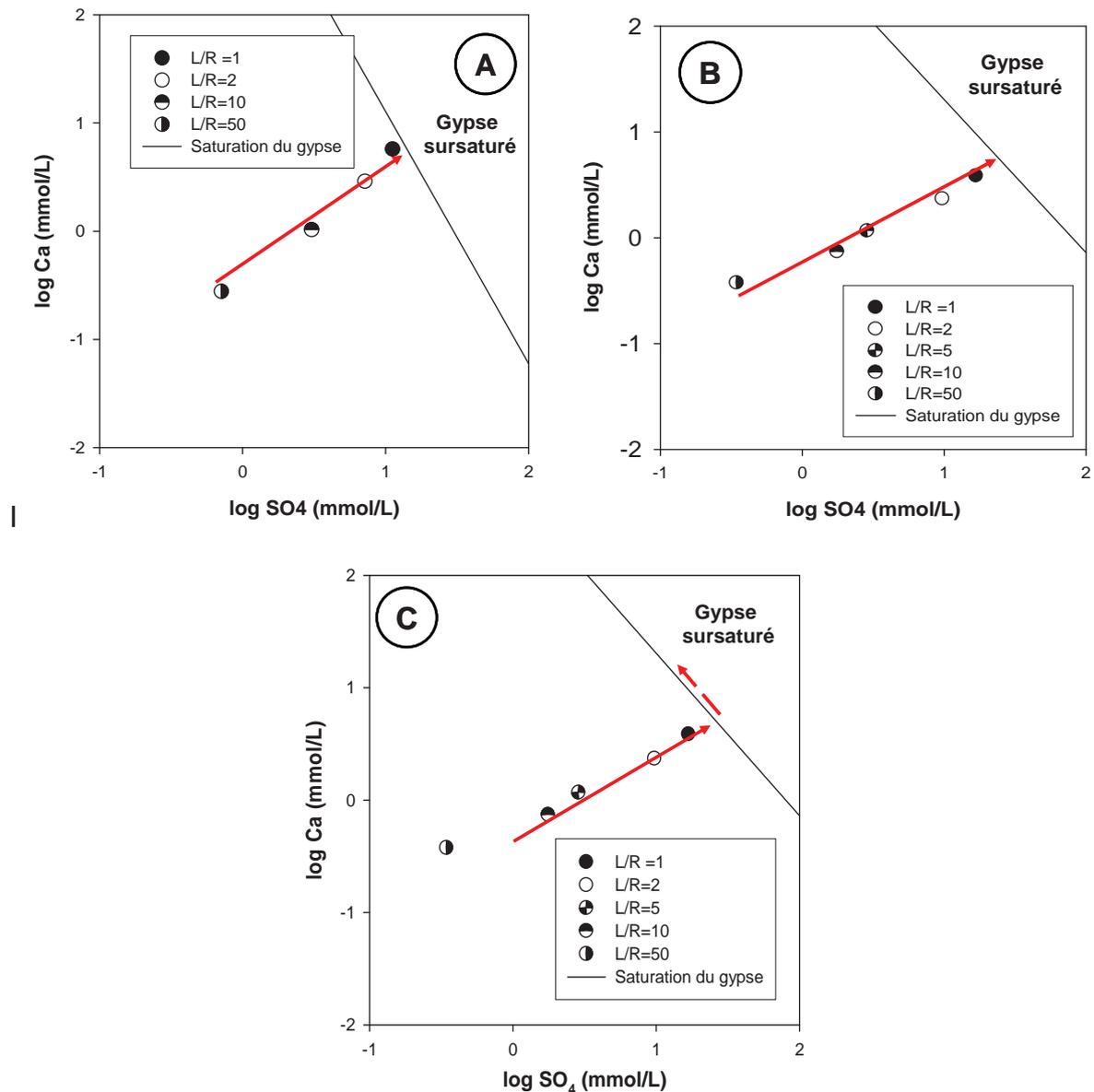


Figure 142. Diagramme de la concentration en calcium en fonction de la concentration en ions sulfates pour deux expériences. A : le solide est un échantillon de roche totale prélevée 9 mois après l'ouverture des galeries. B : le solide est un échantillon de roche totale prélevée 18 mois après l'ouverture des galeries. C : le solide est un échantillon de roches remplis de terriers altérées prélevés 18 mois après l'ouverture. Les droites représentent une estimation de la saturation du gypse pour chaque set d'expériences. Les flèches rouges représentent l'évolution des concentrations en fonction du rapport L/R.

Dans le premier et le deuxième cas, les concentrations en calcium et sulfates mesurées pour les rapports L/R les plus faibles sont à gauche de la droite de saturation (domaine de sous-saturation, $Q/K < 1$) mais très proches de celle-ci. La solution expérimentale est très proche de la saturation vis-à-vis du gypse. L'ensemble des points expérimentaux forment une droite définissant l'évolution des

Figure 142 A et B).

Dans le troisième cas, les mesures pour les deux rapports L/R les plus faibles (1 et 2) sont à droite de la droite de saturation théorique. Il est probable que les points soient en réalité proches de la saturation aux approximations près. Les deux points expérimentaux pour ces deux rapports L/R faibles ne sont pas alignés avec les points des trois autres expériences à rapport L/R plus élevé. Cela indique que l'évolution des concentrations en ion calcium et sulfates est contrainte par la courbe de saturation du gypse. Dans cette expérience, il y a formation et précipitation de gypse.

Les solutions expérimentales sont très proches ou dépassent l'état de saturation vis à vis du gypse pour les rapports L/R égaux à 1 ou 2 et pour des solutions diluées par rapport à une composition d'eau interstitielle en équilibre avec la paragenèse d'oxydation.

III-C. Les rapports molaires ioniques

III-C.1. Principe

L'utilisation de rapports molaires ioniques permet de tracer des évolutions dans la chimie des fluides et d'obtenir des informations sur la stabilité des minéraux (dissolution, précipitation) et les échanges en site interfoliaire ou sur les surfaces réactives.

La variation d'un rapport molaire ionique peut être le fait de la modification de la concentration d'un seul ou des deux cations considérés.

Avant de regarder en détail les résultats, il est important de rappeler les principales causes de la modification des concentrations molaires ioniques.

- le chlore : c'est un élément conservatif donc sa concentration doit rester constante
- le sodium : échange du sodium interfoliaire des argiles sodi-calcique, dissolution de NaCl (évaporation de l'eau interstitielle), dissolution des natrojarosites et d'autres minéraux sulfatés sodiques minoritaires.
- le potassium : dissolution des illites, dissolution des feldspaths potassiques, dissolution des jarosites, dissolution de KCl (évaporation de l'eau interstitielle).
- le calcium : dissolution du gypse et des carbonates.
- les ions sulfates : dissolution du gypse, de la natrojarosite, de la jarosite et des autres minéraux sulfatés minoritaires.
- les bicarbonates : dissolution des carbonates

III-C.2. Résultats

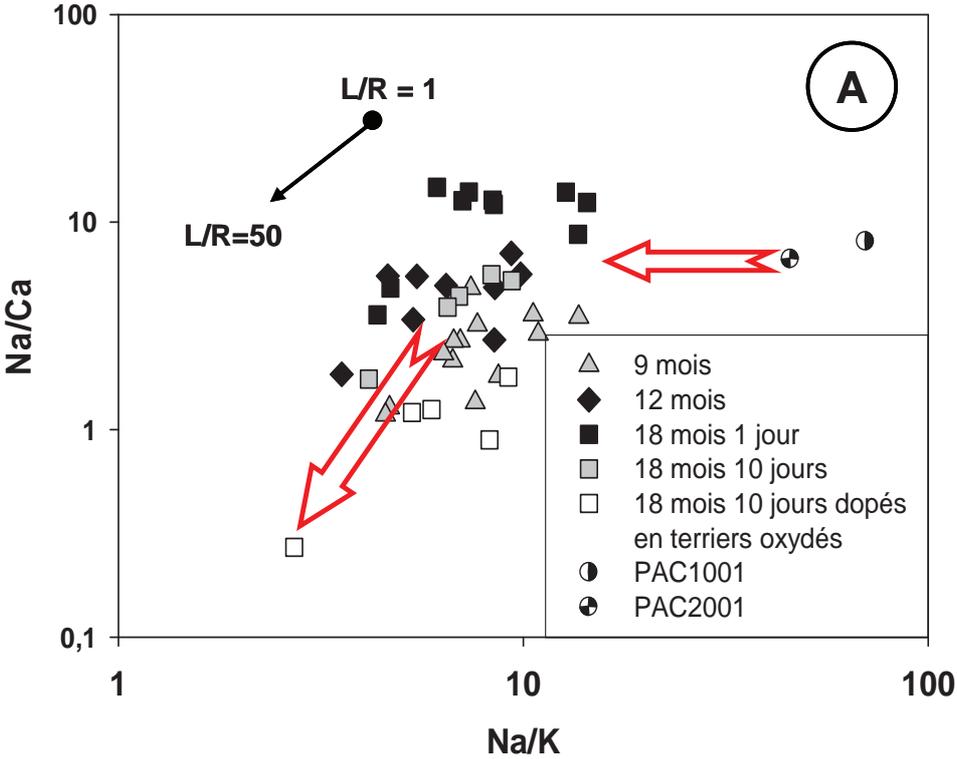
Chaque diagramme des **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figure 144 présente les résultats des analyses chimiques de nos expériences (cercles vides, triangles, losanges et carrés) ainsi que les valeurs obtenues par l'expérimentation PAC (cercles pleins). Ces valeurs servent de référence du fait des problèmes analytiques rencontrés dans la mesure de la concentration en calcium pour notre expérience sur roche saine.

Les rapports molaires Na/Ca des différentes expériences montrent une gradation en fonction de l'échantillon donc du temps d'oxydation et également en fonction du temps d'interaction (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.A**). La modification ne dépasse pas un ordre de grandeur sur le diagramme. L'expérience à 18 mois d'oxydation et 1 jour d'interaction a des rapports Na/Ca supérieurs à 10 donc également légèrement supérieurs à la référence (PAC1001 ; Na/Ca = 8). L'augmentation de la concentration en sodium s'explique par la libération des cations interfoliaires dans la solution lixivante à cause du gradient de concentration. Par effet retour, du calcium est alors adsorbé sur ces sites interfoliaires ce qui diminue la concentration en calcium dans la solution et accentue l'évolution du rapport. Dans cette expérience les phases d'altération, pourtant présentes, semblent n'avoir joué aucun rôle malgré un temps d'interaction relativement important.

Les expériences à 9, 12 et 18 mois (avec 10 jours d'interaction ; carrés gris) ont des rapports Na/Ca légèrement inférieurs à la référence (entre 5 et 8). Dans ces expériences, le sodium et le calcium ont le même comportement que dans l'eau interstitielle. Certaines de ces expériences ont des rapports Na/Ca plus faibles. Cela concerne l'expérience à 9 mois (triangles gris) pour des rapports L/R égaux à 50 dont les rapports Na/Ca sont proches de 1 (Na/Ca = 1,17 et 1,27). Cela traduit l'augmentation de la concentration en calcium par dissolution des phases minérales sodiques aisément solubles (gypse), la dissolution des sulfates sodiques (natrojarosites) ayant un effet moindre.

Le rapport Na/Ca de l'expérience simulant l'interaction au niveau des microsites d'altération est inférieur à 1 pour deux rapports L/R distincts. La valeur la plus faible (Na/Ca = 0,27) correspond aux rapports L/R = 50 tandis que la valeur à 0,89

correspond à un $L/R = 2$. Les autres rapports de cette expérience sont compris entre 1 et 2. La présence à proximité de terriers oxydés a augmenté la quantité de phases d'altération néoformées, la principale étant le gypse. La diminution du rapport Na/Ca est donc directement liée à sa dissolution.



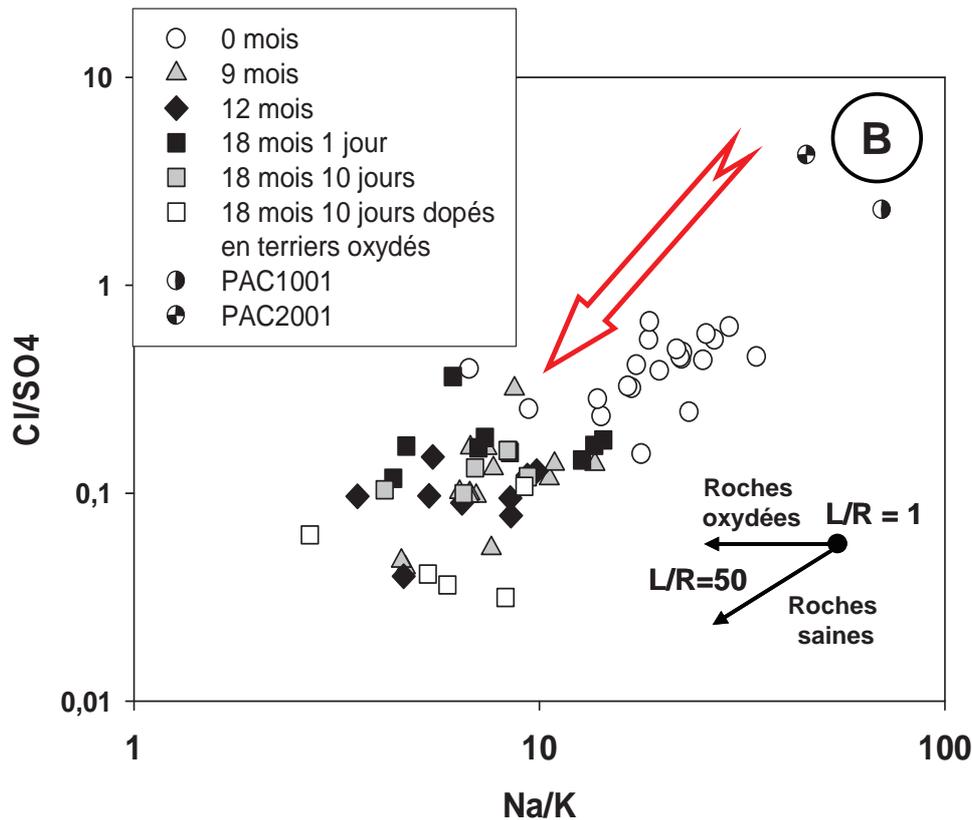


Figure 143 Evolution des rapports molaires cationiques et anioniques Na/Ca, Na/K et Cl/SO4 dans les expériences à 0 (cercles vides), 9 (triangles), 12 (losanges) et 18 mois (carrés) et pour les expérimentations PAC1001 et PAC2001 (référence, cercles pleins).

Dans l'ensemble des expériences menées sur roches altérées le rapport Na/K obtenu est inférieur à celui de l'eau de référence (figure 143A), avec parfois une différence atteignant un ordre de grandeur. Pour l'expérience sur la roche saine, dont les rapports Na/K sont présentés dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.B**, il existait déjà une différence par rapport à la référence. Le rapport Na/K mesuré à l'issue de nos expériences sur roche saine ($Na/K_{moyen} = 20$) est la moitié, voir le quart, de celui obtenu par l'expérimentation PAC ($Na/K_{PAC} = 45$ et 70). Il s'agit des effets de la dilution qui crée une diminution de la quantité de NaCl dans la solution. Les rapports Na/K les plus grands sont ceux des rapports L/R faibles.

Les rapports Na/K de toutes les expériences sur roches totales altérées sont homogènes et varient entre 4 et 15 en fonction du rapport L/R. Il n'y a pas de différences dans la disponibilité élémentaire entre toutes ces expériences. La dissolution des minéraux d'altération potassique (jarosite potassique) est

accompagnée par la libération de sodium au niveau des sites interfoliaires des feuillets argileux, et donc la dissolution de la natro-jarosite.

Les rapports Na/K de l'expérience simulant l'interaction au niveau des microsites d'altération par dopage de l'échantillon en terriers oxydés sont inférieurs aux autres rapports Na/K pour un même L/R. Cette diminution est liée à la présence plus importante de jarosite aisément lessivable et à la possible augmentation de la dissolution des minéraux argileux potassiques (illite, interstratifiés illite – smectite). Les terriers riches en pyrites sont le siège de la formation des fluides sulfatés acides attaquant la paragenèse minérale initiale donc leur proximité augmente l'importance de ce processus dans la modification du contenu en potassium de la solution.

Le rapport Cl/SO₄ est un indicateur de la dissolution des paragenèses d'oxydation. La concentration en chlore est uniquement liée à la dissolution des sels issus de l'évaporation de l'eau interstitielle et peut être considéré comme une constante. La concentration en sulfates est, elle, liée à la dissolution des minéraux sulfatés issus de l'oxydation des pyrites et de la dissolution de la paragenèse de la roche saine.

Comme pour les rapports Na/K, les rapports Cl/SO₄ de nos expériences sur la roche saine sont tous inférieurs à celui de la référence d'un facteur 4 à 20. La valeur de ce rapport pour ces expériences tourne autour de 0,5. Il s'agit également d'un effet de la dilution du stock chlore puisque nos conditions expérimentales à des rapports L/R supérieurs à 1 ne sont pas représentatives de la réalité où les rapports L/R sont inférieurs à 0,1.

Pour les expériences à 9, 12 et 18 mois sur la roche totale, les rapports Cl/SO₄ sont homogènes à quelques exceptions près et inférieurs aux rapports Cl/SO₄ des expériences sur roche saine. Ils sont égaux compris entre 0,1 et 0,2 ce qui indique la dissolution des minéraux sulfatés ainsi que des minéraux chlorés qui sont plus solubles que les premiers. Quelques rapports sont inférieurs à 0,1 et reflètent l'hétérogénéité de la concentration en chlore car ces faibles rapports sont reliés à des concentrations faibles en chlore.

Les rapports Cl/SO₄ de l'expérience simulant l'interaction au niveau des microsites d'altération par dopage de l'échantillon en terriers oxydés sont inférieurs aux rapports Cl/SO₄ des autres expériences. Les rapports Cl/SO₄ sont compris entre 0,03 et 0,06 sauf pour le rapport L/R =1. Contrairement au cas précédent, ces valeurs faibles ne

sont pas le reflet d'une faible concentration en chlore. La présence plus importante de terriers altérés augmente la présence des phases issues de l'altération donc le stock de sulfates lessivables.

Pour une même expérience, les rapports cationiques varient en fonction du rapport L/R. Cette variation est représentée par les flèches noires de la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Le rapport Na/Ca diminue en même temps que le rapport L/R augmente. La dilution (augmentation du L/R) entraîne donc une libération plus importante de calcium que de sodium. Le rapport Na/K a le même comportement indiquant la dissolution plus importante des phases potassiques au détriment des phases sodiques pour les rapports L/R importants.

Par contre le rapport anionique Cl/SO₄ est très peu dépendant de la variation du rapport L/R pour les expériences sur roches oxydées au contraire de l'expérience sur roche saine où le comportement est identique aux cas précédents (diminution du rapport Cl/SO₄ lorsque le rapport L/R augmente).

Les rapports HCO₃/SO₄ (Figure 144) ont l'intérêt d'exprimer la contribution des carbonates dans l'évolution de la chimie de l'eau sans le biais expérimental du au gypse. Ils sont compris entre 0,001 et 0,045. L'ordre de grandeur de ce rapport dans la roche saine est de 0,1. Ces mesures sont faibles mais reflètent la prédominance des sulfates vis-à-vis des bicarbonates dans les solutions équilibrées avec la roche altérée malgré la dissolution des carbonates.

Les valeurs référence (PAC) sont très variables avec de grosses incertitudes (jusqu'à 20 %) et sont donc représentés par un cercle en pointillé.

Le rapport HCO₃/SO₄ n'est pas influencé par la variation du rapport L/R. Pour chaque expérience, le comportement de ce rapport est différent sans qu'une logique se dégage. Au sein d'une même expérience, pour un même rapport L/R, les valeurs du rapport anionique sont très différentes.

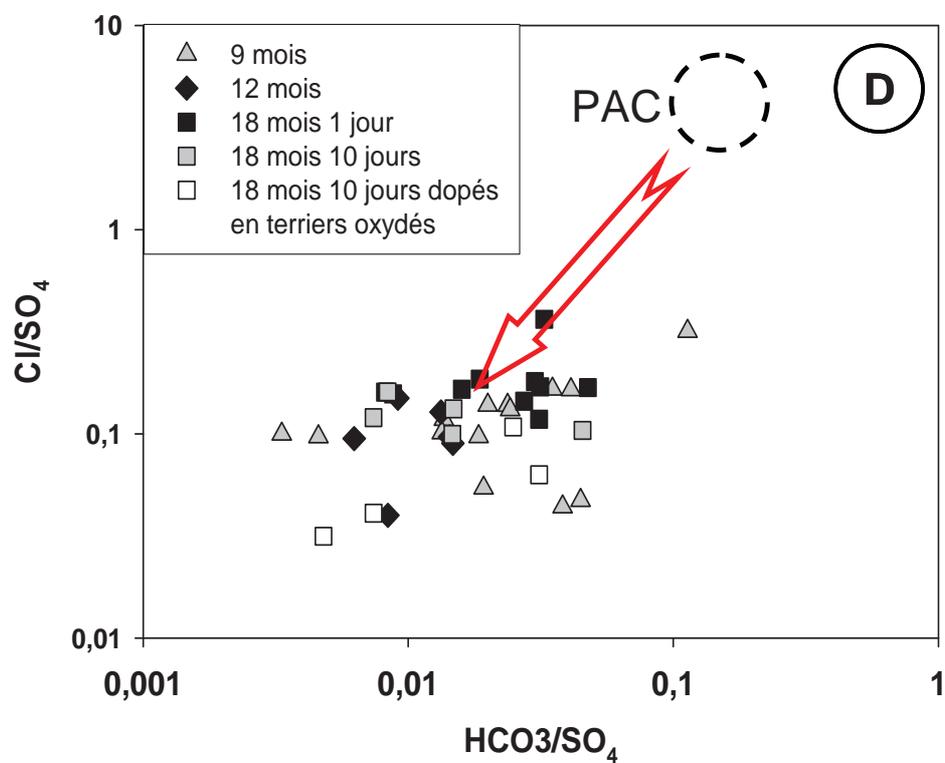
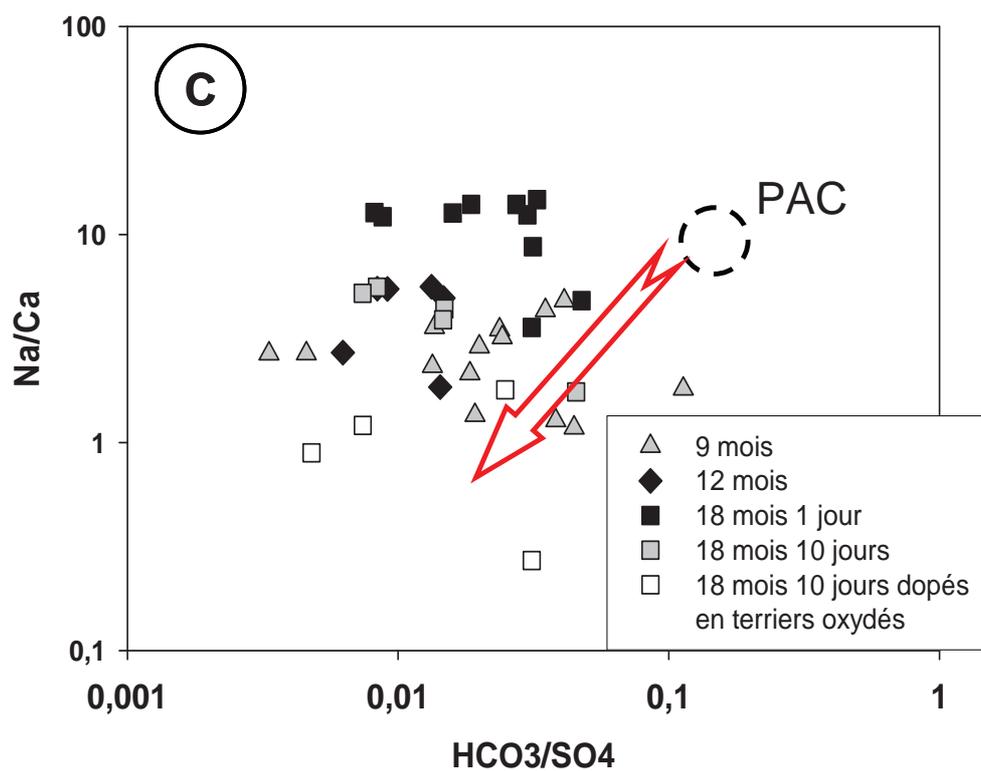


Figure 144 Evolution des rapports molaires cationiques et anioniques Na/Ca, Cl/SO₄ et HCO₃/SO₄ dans les expériences à 9 (triangles), 12 (losanges) et 18 mois (carrés) et pour les expérimentations PAC1001 et PAC2001 (référence).

Partie IV. Extrapolation à L/R faible

IV-A. La problématique : principe du balayage en L/R et précautions

Pour rappel, le rapport L/R de la roche saine est de 0,08 et de 0,04 dans le cas d'une paroi déshydratée. Ces valeurs très faibles sont impossibles à reproduire dans des expériences de lixiviation.

La variation linéaire de la concentration de certains éléments en fonction du rapport L/R est une information nous permettant d'extrapoler les concentrations pour des rapports L/R très faibles, proches des conditions naturelles.

Pour les éléments dont la variation de la concentration est linéaire pour les rapports L/R de nos expériences (L/R =1 et 2), l'extrapolation est simple et consiste à utiliser l'équation de la droite reliant les différents points du diagramme (Figure 145).

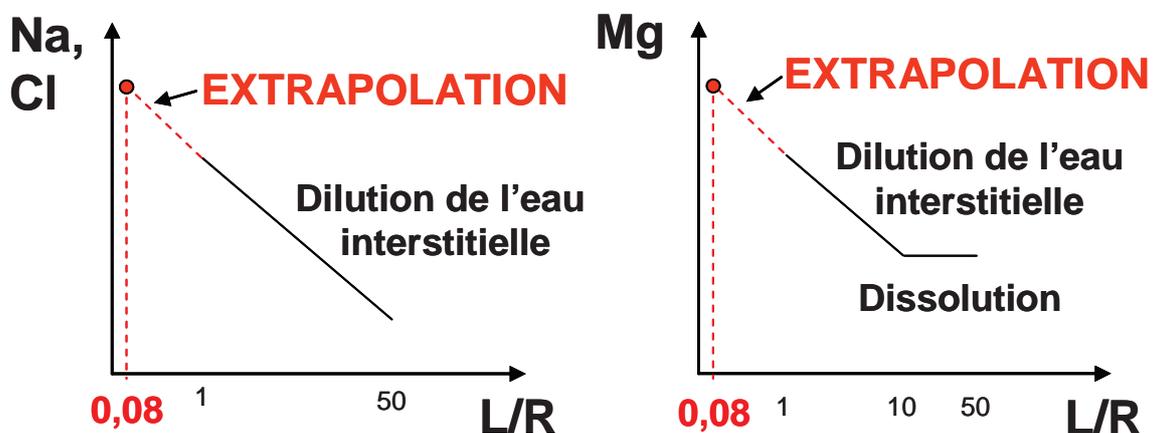


Figure 145. Principe de l'extrapolation à L/R faible pour les cas les plus simples

Pour les éléments dont la variation de la concentration est influencée fortement par le rapport L/R aux faibles rapports L/R à cause de phénomène de saturation (ou d'adsorption), le calcul des valeurs extrapolés est plus délicat. Il semble opportun

d'estimer la concentration extrapolée en fonction de la valeur de la concentration à la saturation (Figure 146).

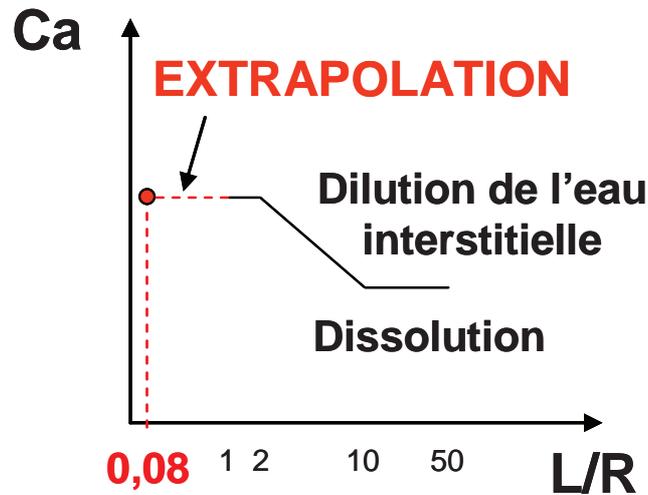


Figure 146. Principe de l'extrapolation à L/R faible dans le cas de composition chimique d'une eau saturée vis-à-vis d'un minéral.

Dans un diagramme binaire Na vs Cl, la variation de la concentration des deux éléments suit une droite linéaire. On retrouve un écart entre la pente de la droite de dilution théorique et celle de la droite expérimentale à cause de l'écart dans le comportement du sodium. Cet écart a déjà été expliqué précédemment. Cette relation linéaire entre le chlore et le sodium sert également de point de contrôle pour vérifier nos estimations.

La concentration en chlore est une constante puisque le chlore est un élément conservatif. Les analyses des échantillons de roche saine et altérée donnent une teneur en chlore d'environ 80 – 90 ppm (Tableau 13, c'est-à-dire 80 - 90 mg de chlore pour 1 kg de roche. Les différents rapports ERM sur les mesures de teneur en ions échangeables indiquent des concentrations plus faibles d'environ 50-60 ppm (Rapport DRP0ERM060007A, DRP0ERM050005A).

Tableau 13. Teneur en chlore dans les échantillons du forage FOR1118 (forage horizontal, 18 mois après l'ouverture de la galerie)

N° Demandeur	Cl ppm
EST26426	87
EST22745	88
EST26447	88
EST26451	87
EST26434	85
EST22732	89
EST22719	82
EST22737	85

A partir de ces teneurs, un calcul simple permet de remonter à la concentration théorique en chlore dans la solution quand la teneur en eau interstitielle est de 4 et 8 %. Sur le diagramme d'extrapolation (Figure 147), la concentration théorique en chlore à 4 et 8 % donne une valeur approchée de la concentration en sodium pour les très faibles rapports L/R. Les valeurs obtenues concordent avec les valeurs calculées par simple prolongement de la droite issue des diagrammes en fonction du rapport L/R (Figure 145)

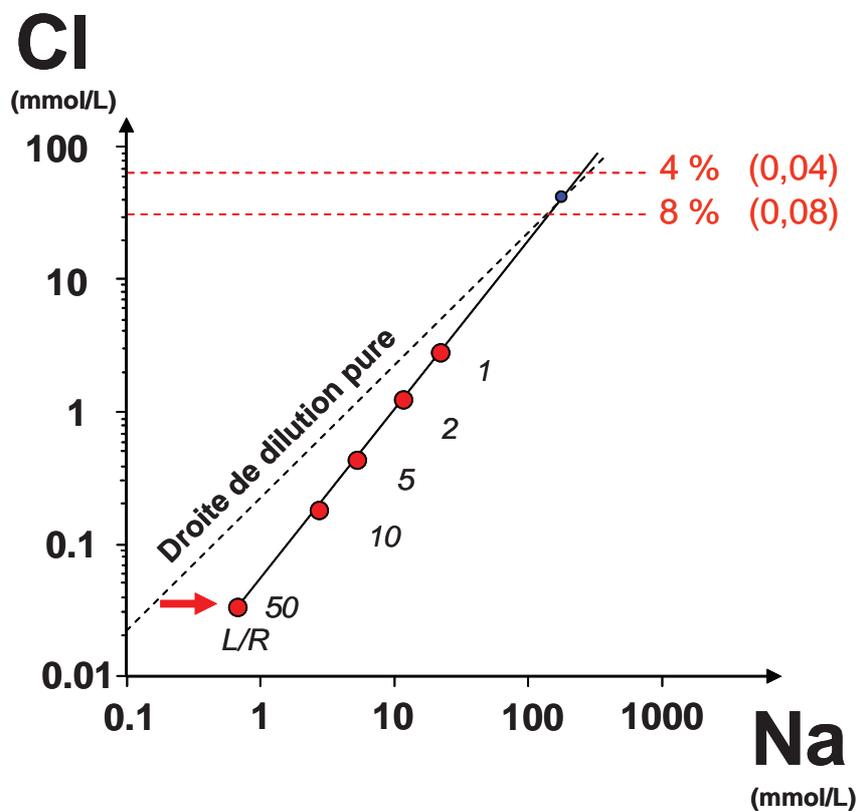


Figure 147. Diagramme théorique sur l'extrapolation de la quantité de sodium à partir de la concentration en chlore

IV-B. Résultats des extrapolations

Les résultats des extrapolations sont présentés dans des diagrammes binaires identiques à ceux exposés pour les résultats expérimentaux.

L'extrapolation de la concentration en sodium est la plus simple à réaliser grâce à la relation linéaire qui existe entre le sodium et le chlore. La linéarité des droites d'extrapolation permet une estimation précise des concentrations pour les faibles rapports L/R (Figure 148). La concentration en sodium calculée atteint les 200 mmol/L pour la plupart des expériences, c'est-à-dire quatre fois la concentration de la référence. La valeur extrapolée la plus faible (145 mmol/L) concerne l'expérience sur la roche oxydée 18 mois et mise en contact avec l'eau pendant 1 jour. Cela est corrélé aux concentrations en sodium mesurées qui étaient également les plus faibles de l'ensemble des expériences sur roche oxydée.

Cette concentration importante nécessite un stock de sodium disponible important qui ne peut provenir que du sodium des sites interfoliaires des feuillets smectites des I/S et des smectites.

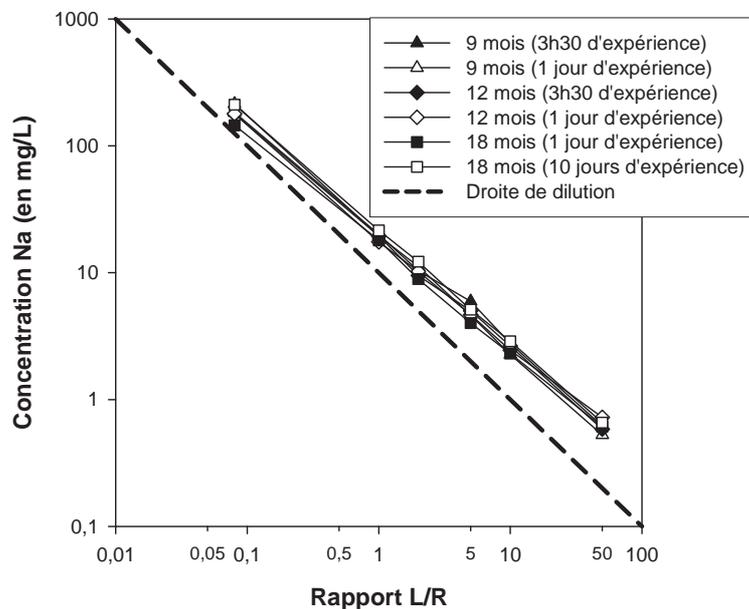


Figure 148. Extrapolation de la composition en sodium d'une eau avec une teneur en eau à 8%.

Les concentrations extrapolées pour le calcium sont de l'ordre de 5 mmol/L (entre 3 et 8) pour les expériences sur roches oxydées (figure 150). Le procédé d'extrapolation est plus complexe avec les phénomènes de saturation visibles dès les faibles rapports L/R de nos expériences (L/R =1 de l'expérience sur roche oxydée 9 mois et mise en contact pendant 1 jour). La valeur maximale (carré noir) concerne la seule expérience où les analyses chimiques ne montrent pas de phénomènes de saturation. Il est probable que la valeur exacte de la concentration à L/R = 0,08 soit plus faible (autour de 7 mmol/L).

Les calculs grâce au logiciel EQ3/6 indiquent que les concentrations en sodium et en sulfates des solutions issues des expériences sur roche oxydée pour le rapport L/R =1 sont proches de la saturation vis-à-vis du gypse donc les concentrations extrapolées (L/R = 0,08) varient peu par rapport à ces valeurs à L/R =1.

L'ensemble des résultats des extrapolations est regroupé dans le Tableau 14.

Tableau 14. Composition chimique extrapolée à un rapport L/R = 0,08 pour l'ensemble des expériences. La composition obtenue lors d'une des expérimentations PAC est indiquée à titre d'exemple. ND : extrapolation impossible par manque de données

Temps d'oxydation	ROCHE SAINES			ROCHE ALTEREE					
	PAC1001 (Référence)	0 mois	0 mois	9 mois	9 mois	12 mois	12 mois	18 mois	18 mois
Temps d'interaction		1 heure	3h30	3h30	1 jour	3h30	1 jour	1 jour	10 jours
Ca mmol/L	6.50	ND	ND	8.26	6.73	7.19	4.68	2.18	5.01
Na mmol/L	54.00	44.71	54.65	183.08	214.58	178.12	179.05	145.23	210.81
K mmol/L	0.65	1.93	1.78	1.46	1.78	10.60	6.34	3.94	10.93
Mg mmol/L	5.00	ND	ND	29.68	4.41	ND	46.10	12.88	23.94
Sr mmol/L	0.20	0.21	0.21	1.23	0.20	0.65	0.07	0.46	0.49
SO ₄ mmol/L	14.00	25.53	26.11	12.59	12.75	19.87	16.60	19.40	25.12
Cl mmol/L	47.00	14.40	23.46	23.19	33.72	16.15	8.32	26.47	54.23
HCO ₃ mmol/L		28.43	10.54	308.65	334.27	14.72	75.80	253.31	125.55

L'estimation de la composition chimique de la roche saine obtenue à partir de deux expériences est indiquée sur la droite du tableau ainsi que dans la Figure 149 qui regroupe l'ensemble des résultats des expérimentations PAC pour les comparer à nos estimations dans un diagramme de Schoeller-Berkaloff simplifié. Les concentrations en sodium, potassium et strontium sont cohérentes avec les intervalles de concentrations des expérimentations PAC (Rapport DRPALS07-0008A). La concentration en chlore est sous-estimée d'un facteur 2 (23,46 contre 47

mmol/L). La concentration en sulfates est surestimée d'un facteur 2 (26 contre 13 mmol/L) mais il existe une forte incertitude (plus de 20%) sur cette dernière valeur. Les résultats obtenus montrent des différences (chlore et sulfates) par rapport aux données ANDRA pouvant s'expliquer par le report dans l'extrapolation de certaines hétérogénéités ponctuelles qui ont déjà été souligné auparavant. Au-delà de cela, la technique reste valide pour estimer les concentrations des majeurs avec une certaine précision (ordre de grandeur).

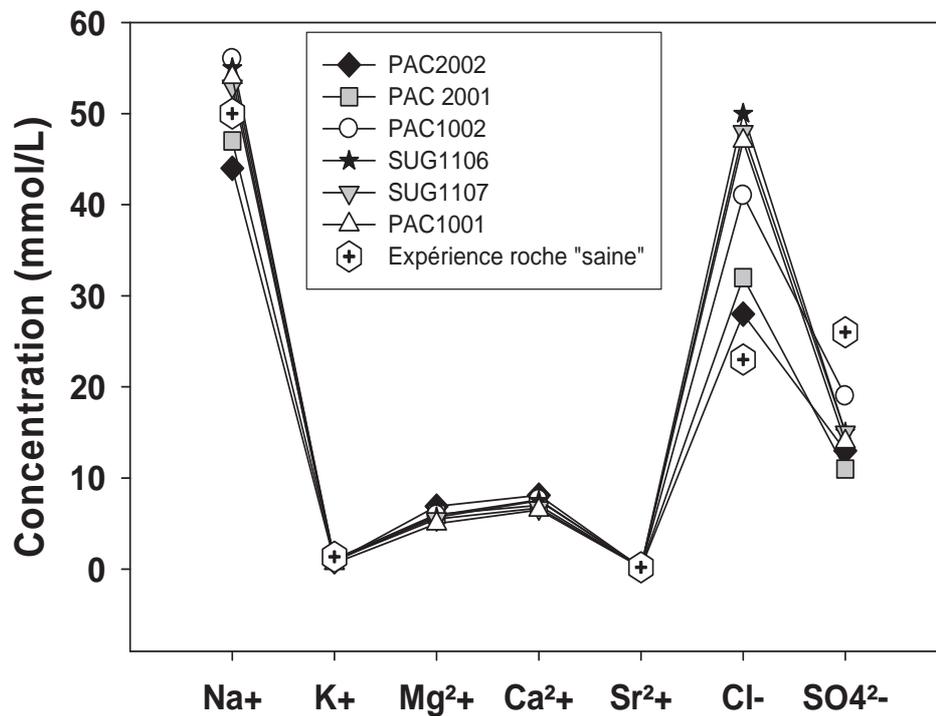


Figure 149. Diagramme de Schoeller-Berkalof simplifié appliqué aux données ANDRA (eau interstitielle de Bure) et aux données issues de la mise en contact eau pure – argilite saine.

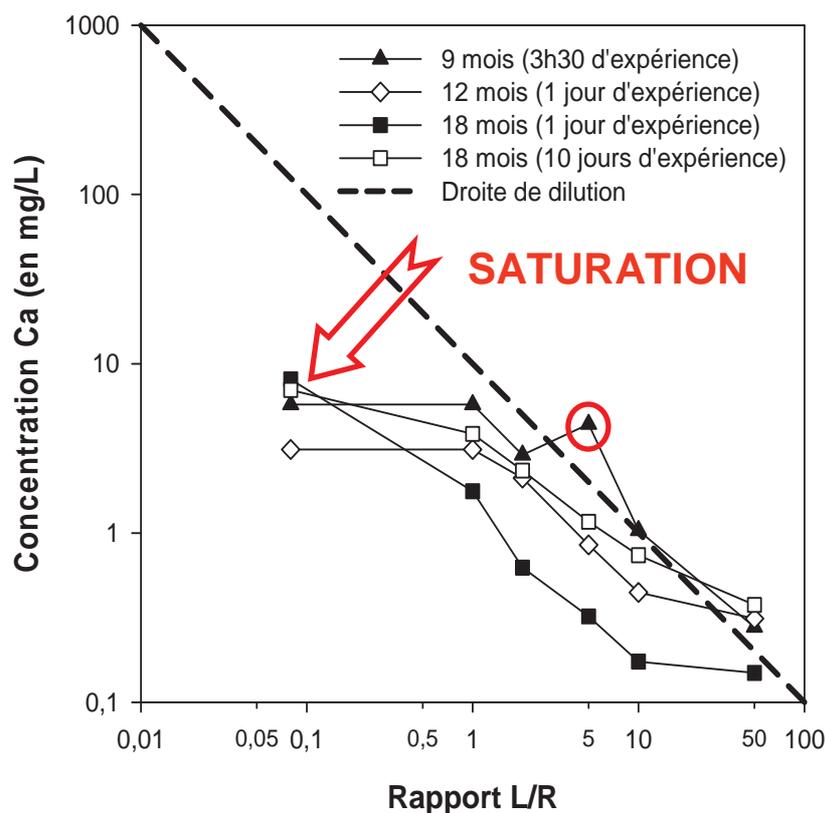


Figure 150. Extrapolation de la composition en calcium d'une eau avec une teneur en eau à 8%. Le cercle rouge souligne une donnée aberrante non prise en compte dans l'extrapolation. La flèche indique l'illustration du phénomène de saturation.

Les extrapolations donnent des résultats comparables à l'un des deux cas exposés précédemment. Il est à noter que les extrapolations pour le potassium et le magnésium donnent des concentrations avec une différence de l'ordre d'un ordre de grandeur entre certaines expériences.

Partie V. La modélisation numérique géochimique

V-A. Le code EQ3/6 (Wolery & Daveler 1992)

EQ3/6 est un programme informatique de modélisation géochimique codé en FORTRAN77 par Thomas Wolery en 1978 et servant à calculer les équilibres thermodynamiques pour des systèmes solution aqueuses - minéraux. Cet outil est indispensable pour tenter de résoudre, prédire et décrire les processus d'altération qui sont généralement complexes.

Il est composé de différents modules, EQ3NR et EQ6, qui ont chacun leur rôle et utilisent un type de calcul distinct.

V-A.1. EQ3NR

Ce module réalise, dans un premier temps, une étude statique du système à partir des paramètres du fluide initial tels que le pH, l'état RedOx, la température, la fugacité en oxygène (f_{O_2}) et la concentration des éléments en solution. Le module effectue un calcul de spéciation pour déterminer sous quelles formes les éléments chimiques sont répartis ainsi que l'état de saturation de la solution. A partir du calcul des produits d'activité ionique et en les comparant aux constantes d'équilibre thermodynamique, il détermine quels sont les minéraux susceptibles de précipiter à partir de la solution aqueuse initiale et quelles sont les phases minérales susceptibles d'être dissoutes par la solution.

L'équation thermodynamique d'une espèce aqueuse en solution est définie par l'équation : $a_i = m_i \gamma_i$, avec m la concentration molaire et γ le coefficient d'activité molaire. Les calculs ont été réalisés pour des solutions aqueuses diluées. Le formalisme de Debye-Hückel étendu, utilisant l'équation B-dot d'Helgeson (1969) a donc été retenue :

$$\log \gamma_i = -\frac{A_{\gamma,10} z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B_{\gamma} \sqrt{I}} + \dot{B} I$$

avec a le diamètre du noyau de l'espèce aqueuse, A_λ , 10 le paramètre A de Debye-Hückel, B_λ le paramètre B de Debye-Hückel, B le coefficient qui dépend de la charge électrique de l'espèce en question. I est la force ionique définie par l'équation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

avec z la charge électrique des espèces aqueuses.

V-A.2. EQ6

Ce deuxième module est un modèle d'étude dynamique qui procède par itérations successives afin d'atteindre l'équilibre. Il prédit l'évolution d'un système minéraux-solution aqueuse ou solution-solution (dissolution, précipitation, modification de la chimie du fluide).

Les paramètres d'entrée du fluide sont ceux issus du test statique d'EQ3NR. La nature des phases minérales, compilées dans une bibliothèque avec leurs paramètres thermodynamiques et le nombre de moles équivalentes doivent être spécifiés.

EQ6 simule l'évolution thermodynamique du système en milieu fermé ou ouvert en fonction de l'avancement de la réaction. La composition chimique du fluide, l'état redox, le nombre de moles de chaque minéral formé et la quantité de moles dissoutes des réactifs initiaux sont calculés.

La Figure 151 résume le flux de données dans EQ3/6.

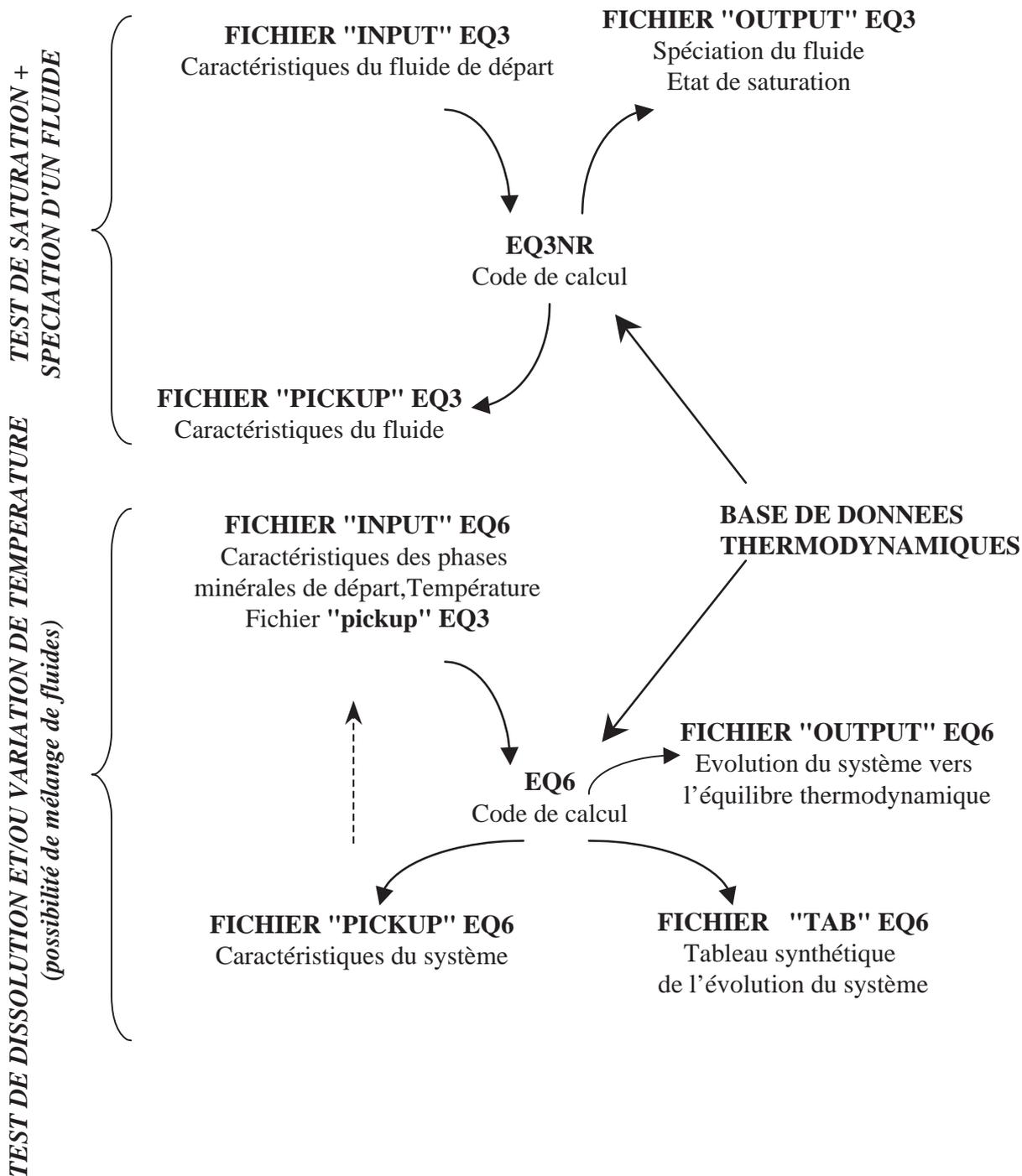


Figure 151. Représentation schématique des flux de données dans EQ3/6, d'après Guerci (1998).

V-B. Les simulations

Le chapitre III a consisté à recenser les différentes modifications minéralogiques subies par la roche sous l'effet de l'oxydation. A partir de ces observations, nous avons échafaudé des hypothèses sur les modifications à plus long terme de la roche. Couplé aux résultats des expériences de mise à l'équilibre de la roche (saine ou altérée) avec une solution aqueuse, la modélisation géochimique permet de prévoir et de confirmer les modifications minéralogiques de cette roche et l'évolution de la chimie de l'eau interstitielle.

Les microsites d'altération centrés autour des pyrites en cours d'oxydation sont le site important pour déterminer l'effet de l'oxydation sur la chimie du fluide et sur la composition de la roche. Cependant reproduire la dissolution des phases minérales initiales et la saturation du fluide pour précipiter les phases secondaires nécessite l'évaporation du fluide. Ce processus est mal simulé par le code de calcul EQ3/6 et aurait donc nécessité l'utilisation d'un code spécifique, comme celui développé au CGS (Strasbourg) pour la modélisation de l'évaporation des saumures continentales (Al-Droubi, 1976).

Au regard de cette limitation, nous nous sommes intéressés principalement à simuler la modification de l'eau interstitielle lors de sa mise en contact avec la paragenèse de la roche oxydée lors de la phase de réhydratation du massif argileux, c'est-à-dire à comparer l'évolution de la phase fluide et des solides simulés numériquement avec les résultats des expérimentations de mises en contact de solution avec les argilites oxydées.

Les travaux récents se sont intéressés à calculer et modéliser la composition chimique de l'eau interstitielle de l'argilite callovo-oxfordienne (Appelo et al 2008, Gaucher et al., 2006) à partir d'expérimentations et de modélisations numériques (expérience PAC ; Rapport DRPALS07-0008A). Nous avons recoupé ces informations avec nos données issues des expériences sur la roche saine pour les comparer entre elles.

La modélisation a consisté à simuler l'interaction entre l'eau interstitielle définie par Appelo et une roche altérée telle que nous avons pu les observer dans les galeries.

V-B.1. Les paramètres initiaux de la simulation

a) Solution initiale

Il s'agit des paramètres d'entrée (tableau 13) utilisé dans le module EQ3NR. Ils permettent de disposer d'une solution de départ pour la modélisation dynamique EQ6.

- Le système est clos (milieu saturé).
- La température utilisée est 25°C. C'est une valeur moyenne qui correspond à la moyenne de la température dans les galeries du laboratoire souterrain (voir chapitre 2).
- Le pH de la solution est neutre ou légèrement basique à cause de l'équilibre avec les carbonates, sous une P_{CO_2} qui n'excède pas 10 à 100 fois la P_{CO_2} atmosphérique.
- les conditions oxydo-réductrices (fO_2) ainsi que la pression partielle en CO_2 dépendent de la phase de la modélisation. Initialement ces paramètres sont ceux du massif non altéré et non ouvert donc des conditions anoxiques avec une P_{CO_2} en surpression : $Eh = -200$ mV ; $P_{CO_2} = 10^{-2}$ bars. La suite de la modélisation intègre l'ouverture de la galerie donc l'arrivée de l'oxygène ainsi qu'une décompression : P_{O_2} et P_{CO_2} atmosphériques ($P_{O_2} = 10^{-0,68}$ et $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$).
- La composition de l'eau interstitielle modélisée par EQ3NR à partir des travaux d'Appelo et Vinsot (2008, 2009) sur l'expérimentation PAC et équilibrée pour une pression partielle d'oxygène atmosphérique est présentée dans le Tableau 11. Les données d'Appelo et al. (2008), issues des expérimentations PAC et de calculs thermodynamiques sont en accord avec les modélisations (Figure 149) hormis pour les ions chlore et sulfates.

Tableau 15. Composition chimique et paramètre d'entrée de l'eau utilisée pour les simulations (à partir d'Appelo et al., 2008)

Al⁺⁺⁺	<i>mmol/L</i>	0.0000
Ca⁺⁺	<i>mmol/L</i>	5.3570
Cl⁻	<i>mmol/L</i>	46.6777
Fe⁺⁺	<i>mmol/L</i>	0.0000
HCO₃⁻	<i>mmol/L</i>	2.0292
K⁺	<i>mmol/L</i>	0.6320
Mg⁺⁺	<i>mmol/L</i>	3.4156
Na⁺	<i>mmol/L</i>	52.3794
SO₄⁻	<i>mmol/L</i>	10.0973
SiO₂(aq)	<i>mmol/L</i>	0.1090
Si⁺⁺	<i>mmol/L</i>	0.1538
H⁺	<i>pH</i>	7.0500
redox	<i>log fO₂</i>	-0.6800
Température	<i>°C</i>	25.0000

b) Composition minéralogique – Paragenèse initiale

La composition minéralogique de la roche a été calculée à partir des observations sur lames minces et fragments de roches et à partir de l'analyse roche totale. La composition est celle d'une roche altérée proche des microsites d'altération et comprenant les phases secondaires d'altération (gypse, jarosite, ...). Les phases d'altération qui n'ont pas été observées systématiquement et les plus minoritaires (soufre S0, métavoltine, epsomite) n'ont pas été prises en compte dans les calculs. Par rapport à une composition minéralogique moyenne de la formation argileuse, cette composition augmente la quantité de minéraux d'altération et de pyrites pour simuler la proximité des terriers fossiles (Tableau 16).

Les interstratifiés illite-smectite (I/S=R0) de la roche sont représentés de manière rudimentaire par leurs diverses composantes c'est à dire des feuilles illite et des feuillets smectite (montmorillonite) calciques ou sodiques. Le code EQ6 ne peut en effet gérer des solutions solides argileuses comme Dissol (Fritz, 1981).

Tableau 16. Composition minéralogique moyenne en nombre de moles pour 100 g de roches dans le cas d'une roche au niveau d'un microsite d'altération et ayant subi plusieurs cycles d'altération

Minéral	nbre de moles pour 100 g de roche
Illite	0.0542
Montmorillonite-Ca	0.0470
Montmorillonite-Na	
Kaolinite	0.0000
Chlorite	0.0007
Quartz	0.3828
Calcite	0.1699
Dolomite	0.0298
Ankérite	0.0052
Feldsp. K	0.0072
Plagioclases	0.0057
Pyrite	0.0833
Sidérite	0.0086
Hématite	0.0044
TiO ₂	0.0063
Pyrite résiduelle	0.0796
Gypse	0.0290
Jarosite	0.0060
Natrojarosite	0.0041
Goethite/Limonite	0.0113

V-B.2. Simulation de l'interaction entre la solution et la roche oxydée

En ce qui concerne la phase solide argileuse, le code de calcul dissout les phases initiales et prévoit une série de saturation vis-à-vis d'argiles qui ne peuvent refléter des solutions solides argileuses complexes, et surtout les modifications des compositions au sein d'une solution solide. En effet, le minéral de départ (simulé ici comme un I/S R0) composé d'illite et de montmorillonite Ca et Na peut être dissout puis reprécipité sous des formes plus stables au cours de l'avancement réactionnel. Par exemple, lors de nos simulations, le code de calcul fait précipiter de la nontronite sodique ce qui peut correspondre à la stabilisation d'un pôle sodique ou à une gestion du fer imparfaite..

➤ Le fluide simulé

La composition chimique de l'eau obtenue pendant et après simulation est représentée dans le Tableau 17.

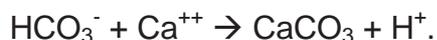
Tableau 17. Composition chimique en mmol/L de l'eau issue de la simulation d'interaction entre l'eau de référence (Appelo et al., 2008), équilibrée pour une PCO_2 atmosphérique et une roche de composition minéralogique représentative de la zone altérée à proximité des microsites d'altération à différents pas de la réaction.

		eau initiale	équilibre instantannée	saturation Gypse	dissolution totale Jarosite	eau finale
		point A	point B	point G	point S	point Z
Al⁺⁺⁺	<i>mmol/L</i>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ca⁺⁺	<i>mmol/L</i>	5.3570	1.8243	14.7537	12.8884	14.7028
Cl⁻	<i>mmol/L</i>	46.6777	47.0002	47.1954	47.3587	47.2607
Fe⁺⁺	<i>mmol/L</i>	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
HCO₃⁻	<i>mmol/L</i>	2.0292	1.0404	0.4640	0.5426	0.4646
K⁺	<i>mmol/L</i>	0.6320	0.6500	1.0854	1.2454	2.5734
Mg⁺⁺	<i>mmol/L</i>	3.4156	5.0003	2.1498	2.0408	1.6177
Na⁺	<i>mmol/L</i>	52.3794	54.0008	80.6492	116.8423	80.4822
SO₄⁻	<i>mmol/L</i>	10.0973	13.9991	38.7882	54.7520	38.8240
SiO₂(aq)	<i>mmol/L</i>	0.1090	0.1100	0.0778	0.0755	0.1048
Sr⁺⁺	<i>mmol/L</i>	0.1538	0.2000	1.1418	1.0184	1.1384
pH		7.05	8.18	7.79	7.85	7.79

La simulation montre l'augmentation de la charge ionique de l'eau en équilibre avec la roche oxydée. Les différents éléments pris en compte montrent des variations de concentration, principalement une augmentation. La concentration en calcium a triplé (5,36 à 14,70 mmol/L), celle en sodium est multipliée par 1,5 (52,38 à 80,48 mmol/L), celle en potassium est quadruplée (0,63 à 2,57 mmol/L) ainsi que celle des sulfates (10,10 à 38,82 mmol/L).

Le pH initial est typiquement celui d'une solution diluée à l'équilibre avec la P_{CO_2} atmosphérique en présence d'une roche dont la minéralogie est dominée par les phases carbonatées (calcite, dolomite). Le pH diminue en début de simulation en relation avec la dissolution des trois phases minéralogiques sulfatées. C'est la dissolution du gypse qui provoque une élévation de la concentration en Ca^{++} en

solution, cette dernière étant fixée par l'équilibre avec la calcite, la teneur en bicarbonates diminue corrélativement. La baisse du pH est liée à la consommation de l'excès de Ca^{++} et de HCO_3^- suivant la réaction :



Le pH finit par se stabiliser à 7,79 lorsque l'on atteint la saturation de la solution vis-à-vis du gypse (point G de la Figure 152. Diagramme pH en fonction de l'avancement de la réaction pour la simulation eau de référence (équilibrée à P_{CO_2} atm.) – roche oxydée). Il varie ensuite en fonction des différents assemblages argileux créés par la simulation. Par exemple, la précipitation (point D de la figure 110) de la nontronite ($\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2^{+++}(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n(\text{H}_2\text{O})$) est associée à une augmentation transitoire du pH au début de l'avancement de la réaction. En fin de simulation le pH est stabilisé à environ 7,8.

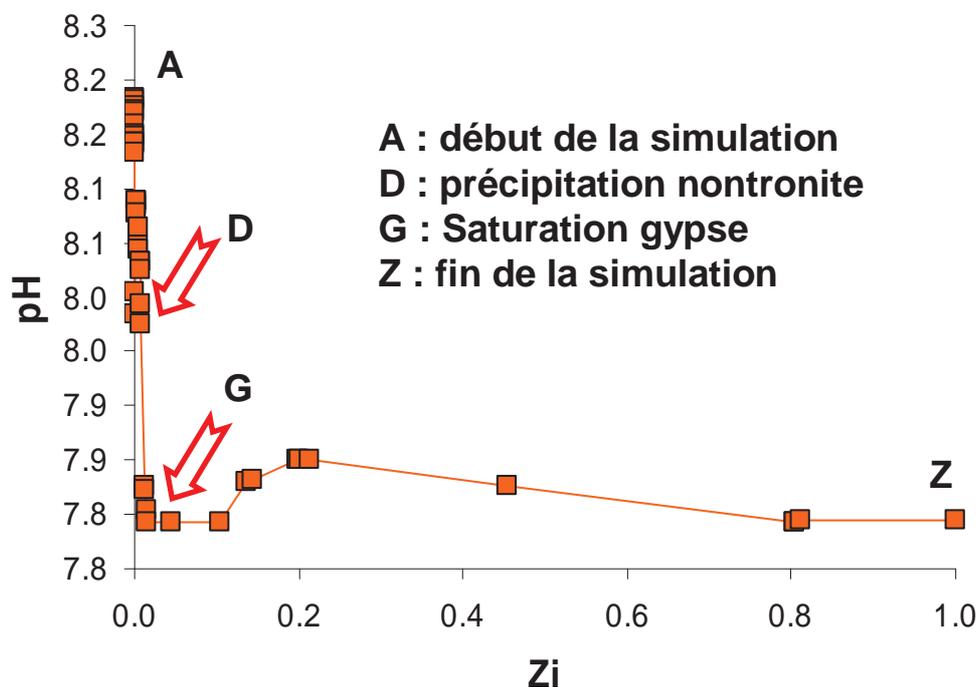


Figure 152. Diagramme pH en fonction de l'avancement de la réaction pour la simulation eau de référence (équilibrée à P_{CO_2} atm.) – roche oxydée

La solution est dès les premiers avancements réactionnels en équilibre avec la calcite. La variation du pH et l'équilibre avec la calcite provoquent une variation simultanée des concentrations en calcium et bicarbonates (Figure 152 et Figure 153). La tendance générale est à l'augmentation de la concentration en calcium et la diminution de la concentration en bicarbonates. Les points D et G (précipitation de la nontronite et du gypse respectivement) sont également visibles dans la figure 153 car les précipitations associées influencent le pH donc la concentration en bicarbonates. La solution finale est peu concentrée en bicarbonate (0,46 mmol/L).

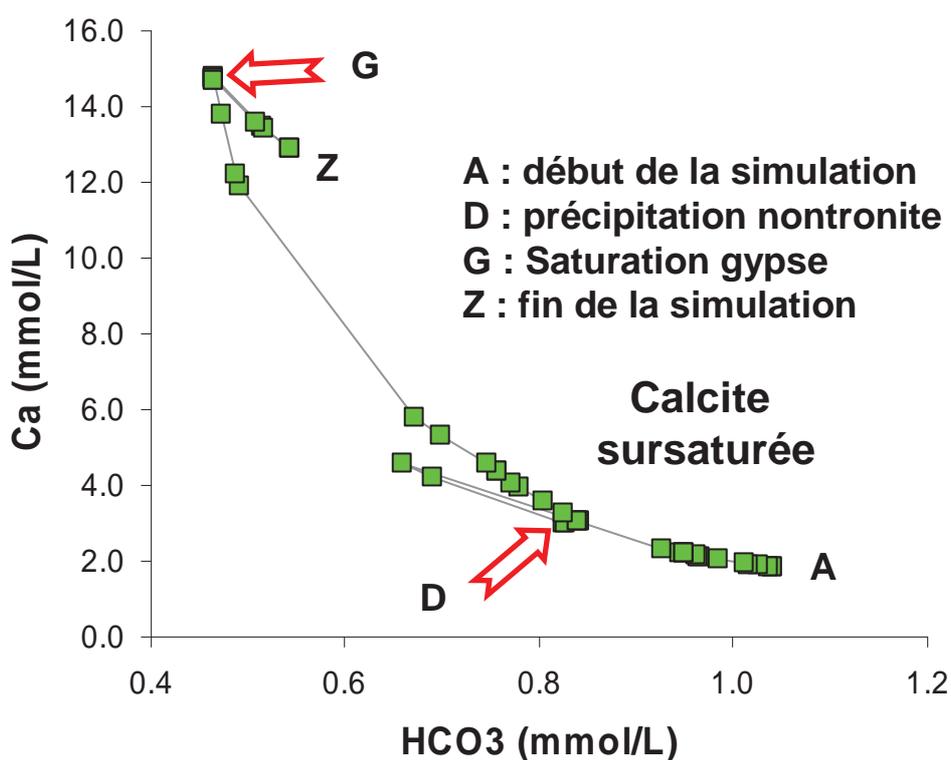


Figure 153. Diagramme Ca vs HCO₃ pour la simulation eau de référence (équilibrée à P_{CO2} atm.) – roche oxydée ; A : début de la simulation; D : saturation nontronite, Z : fin de la simulation.

Les concentrations en sulfates augmentent pendant la simulation jusqu'à la saturation vis-à-vis du gypse (point G). Cela traduit la dissolution des phases minérales sulfatées (gypse, jarosite, natro-jarosite).

Les concentrations en sodium augmentent tout au long de la simulation sans jamais atteindre la saturation vis-à-vis d'un sulfate sodique (Na_f = 80,48 mmol/L).

Les chemins d'évolution du couple pH – SO₄ peuvent être décrits en 3 parties (Figure 154 et Figure 155) :

- une diminution du pH (de 8,18 à 7,79) et une augmentation de la concentration en ions sulfates (SO_4) jusqu'au point de saturation du gypse (point Gypse ss.)
- un pH augmentant légèrement (7,79 à 7,85). Les concentrations calculées en calcium et sulfates sont alors contraintes par la courbe de saturation vis-à-vis du gypse. Tout d'abord la concentration en sulfate augmente jusqu'à 54 mmol/L (point S) et la concentration en calcium diminue. (déplacement à Ca augmentant et HCO_3^- diminuant sur la courbe de saturation).
- Le pH diminue pour atteindre 7,79, la concentration en sulfates diminue jusqu'à 38 mmol/L (point Z) et la concentration en calcium augmente (déplacement vers la gauche le long de la courbe de saturation). Cela illustre la dissolution totale des jarosites, gypse et célestine étant à saturation. La jarosite est la dernière à être dissoute et épuisée.

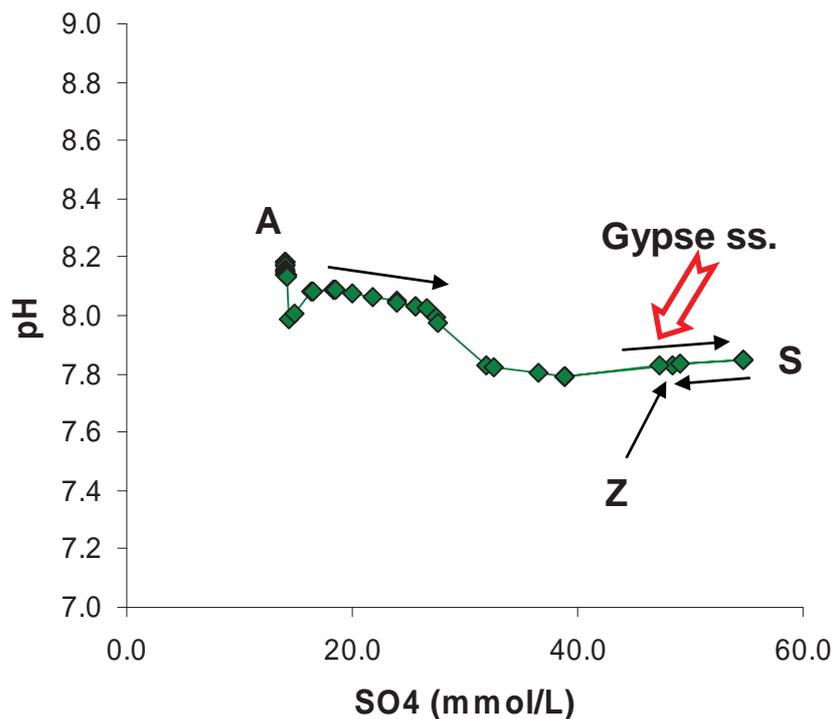


Figure 154 : Diagramme pH – SO_4 pour la simulation eau de référence (équilibrée à P_{CO_2} atm.) – roche oxydée; A : début de la réaction, G : gypse sursaturé, S : dissolution totale de la jarosite, Z : fin de la simulation.

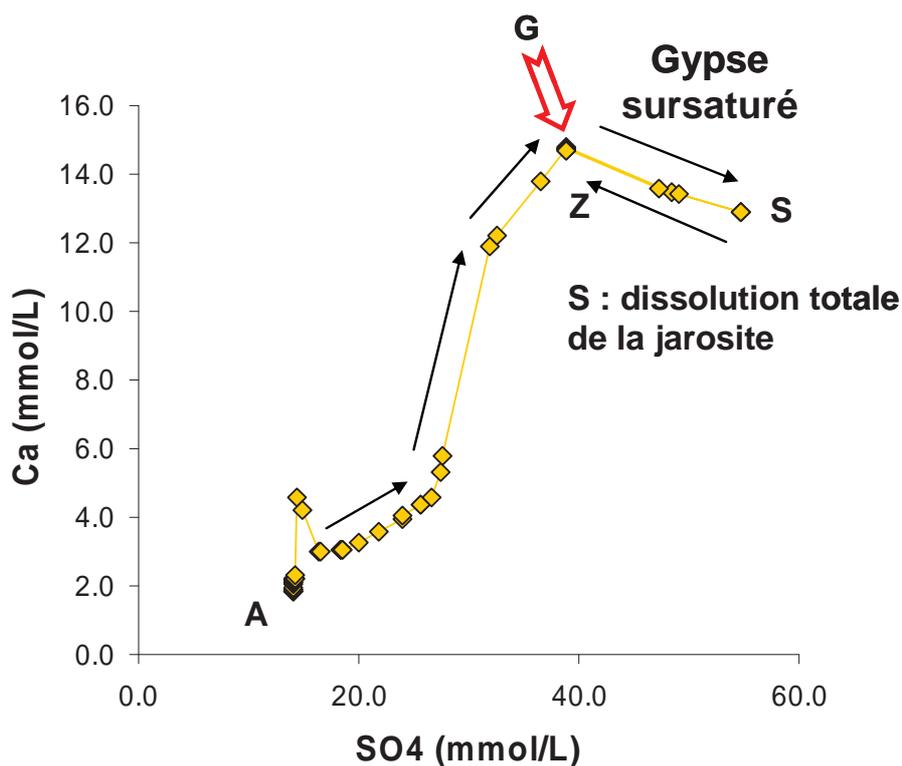


Figure 155. Diagramme Ca – SO4 pour la simulation eau de référence (équilibrée à P_{CO2} atm.) – roche oxydée

➤ La phase solide

Au cours de la réaction, la composition du fluide simulé atteint la saturation vis-à-vis de plusieurs phases argileuses (montmorillonite-Na/Ca, nontronite-K/Ca/Na, saponite-K/Na/Ca ...) qui correspondent à des pôles purs. Ces phases approchent de manière rudimentaire les transformations progressives des I/S illite-smectite ainsi que l'illite (cercles bruns de la Figure 156) qui apparaît à la fin de la réaction.

Le fluide simulé est en équilibre avec la calcite pendant toute la simulation (diamants bleus de la Figure 156).

Le gypse et la célestine sont les deux minéraux sulfatés saturés et non épuisés le long de la simulation.

A la fin de la simulation, la roche résultant de l'interaction avec le fluide est une roche ayant subi peu des changements concernant les argiles gonflantes sodi-calciques, et les illites, et une saturation vis-à-vis des minéraux prédominants (carbonates

(calcite), et quartz). La célestine est saturée après un faible avancement réactionnel et elle le reste. Le gypse est le seul minéral de la paragenèse d'oxydation qui est en équilibre avec le fluide (avec la célestine).

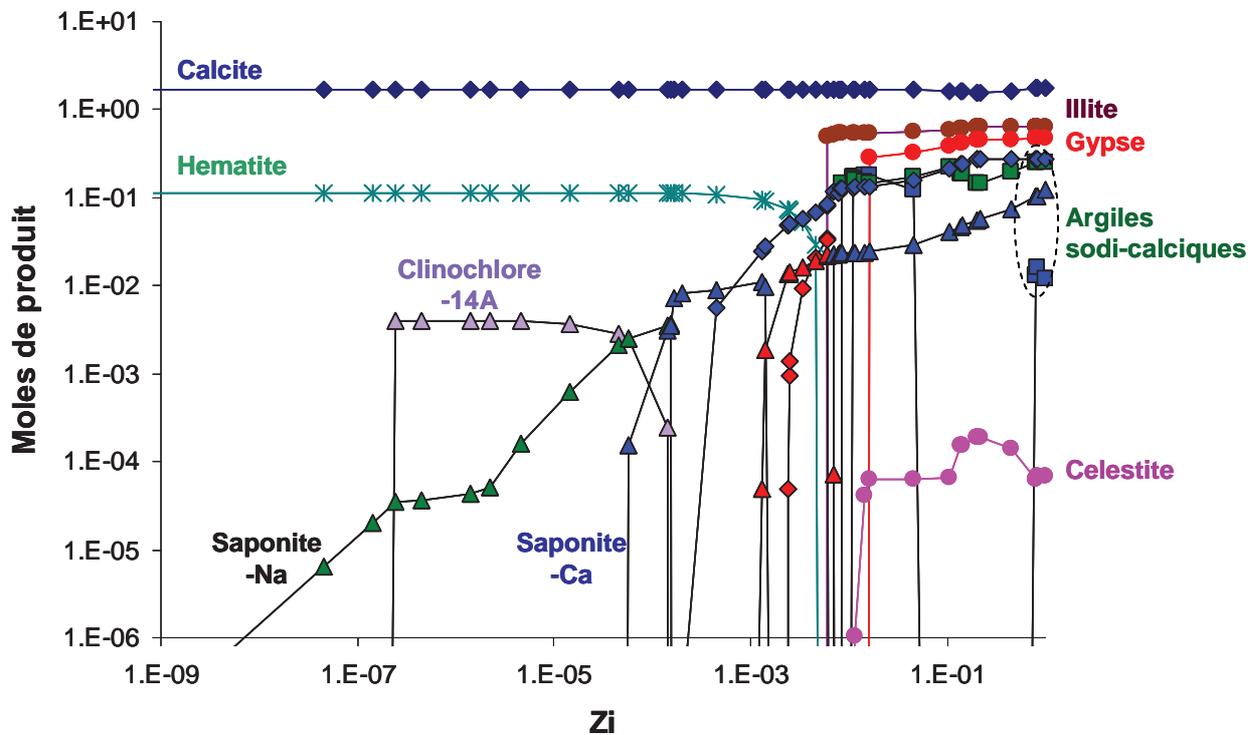


Figure 156 : Diagramme du nombre de mole de phases minérales produites en fonction de l'avancement réactionnel pour la simulation eau de référence (équilibrée à P_{CO_2} atm.) – roche oxydée. Le quartz n'est pas représenté.

➤ Comparaison entre extrapolation, lixiviation et simulation

Dans un diagramme représentant le rapport anionique Na/Ca en fonction du rapport cationique Cl/SO₄, les différents résultats issus des expériences de lixiviation, des extrapolations à L/R faible et de la simulation ont été intégrés afin de les comparer (Figure 157). Les rapports Na/Ca et Cl/SO₄ de l'eau interstitielle de la formation modélisée par Appelo et al., (2008) est aussi représentée.

Les expériences de mise en contact d'une eau pure avec les roches sont un peu distinctes de notre simulation car le stock chlore y est fini et est dilué à L/R augmentant. La combinaison de cet effet de dilution d'un stock fini, alors que les sulfates sont plus ou moins contraints autour d'une valeur constante fixée par l'équilibre avec le gypse aboutit à cette évolution des rapports Cl/SO₄. Le même raisonnement est applicable au rapport Na/Ca.

Les valeurs extrapolées sont relativement proches de celles simulées (Cl/SO₄)

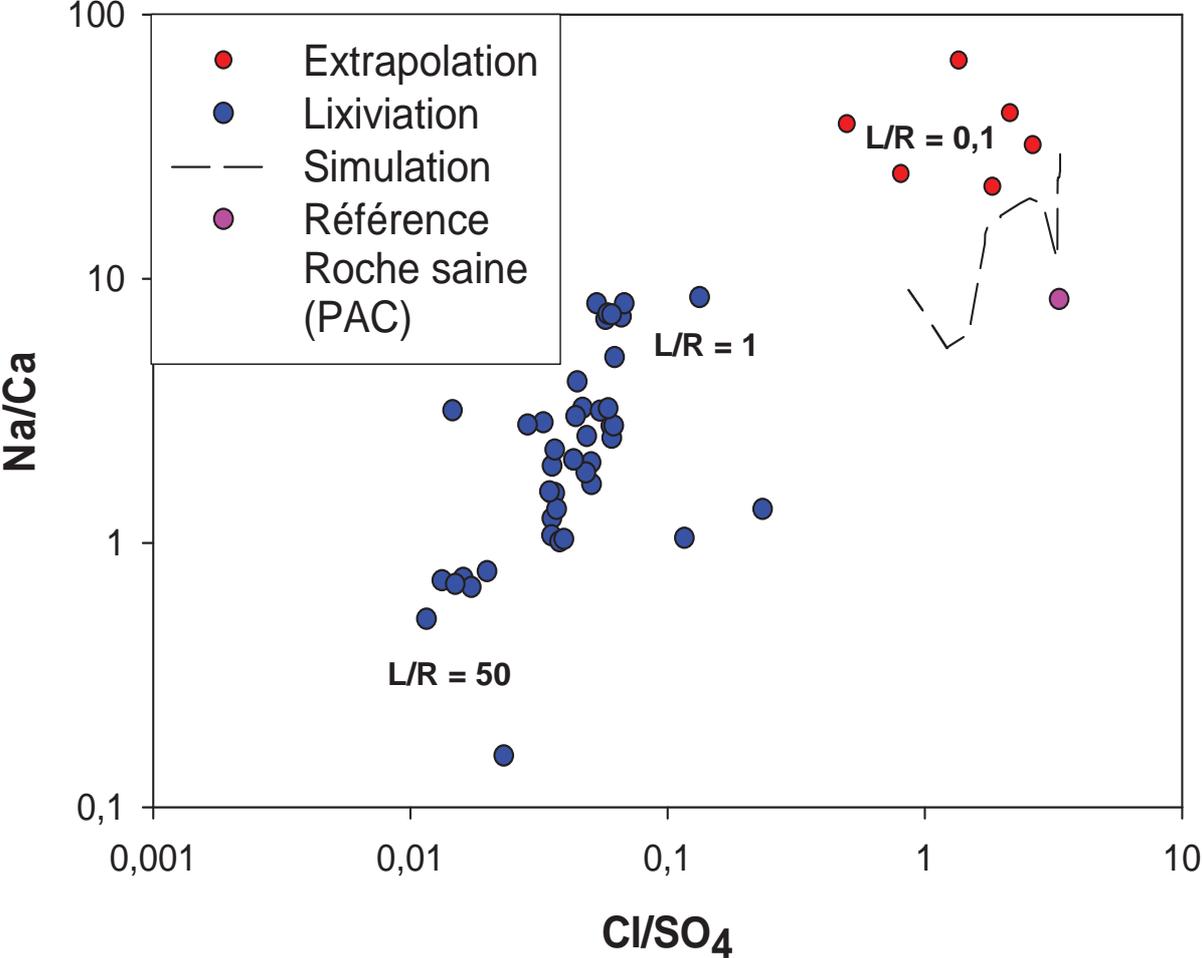


Figure 157 : Digramme Na/Ca vs Cl/SO₄ pour les expériences de lixiviation, les extrapolations et la simulation.

Synthèse et Perspectives

Synthèse

Cette étude multi-technique de la perturbation mécanique, chimique, et minéralogique engendrée par le creusement d'une galerie est un travail prenant place parmi une multitude d'autres travaux lancés le plus souvent à l'initiative de l'Andra. Ces travaux ont pour but de répondre aux questionnements liés à l'enfouissement de déchets radioactifs.

Cette thèse a profité de l'opportunité du creusement de galeries pour le laboratoire souterrain de Meuse / Haute Marne pour s'en servir comme outil. Cet outil unique a permis la mise en place d'expériences, le suivi des perturbations sur un objet aux dimensions réelles avec toutes les contraintes et limitation que cela engendre.

Caractérisation spatiale de l'EDZ

Au travers des différentes expériences et analyses utilisées durant cette thèse, il est possible de caractériser l'extension horizontale de la zone perturbée d'un point de vue mécanique, hydrique, minéralogique et géochimique (Figure 158).

Les différentes campagnes de forages horizontaux, étalés sur 18 mois, couplées à un relevé géologique des carottes ainsi qu'aux expérimentations d'injection de résine de l'Institut Géotechnique (Suisse) permettent de dresser une image de la fracturation autour des galeries du laboratoire souterrain. Cette fracturation a une extension latérale limitée à 1 mètre au-delà des parois et une extension verticale maximum de 3 mètres.

Les trois familles de fractures déjà mentionnées dans des travaux précédents sont observées : i) Fracturation en chevron, ii) Fracturation oblique subverticale, iii) Fracturation subparallèle aux parois de la galerie en "pelure d'oignon".

Le réseau de fractures subparallèles aux parois et au radier des galeries est dense sur le premier mètre et leur distribution est hétérogène, elles se localisant dans des bandes de déformation. Au-delà, elles sont éparses jusqu'à 3 mètres de profondeur et se sont développées tardivement.

Leur origine n'est pas déterminée mais elles peuvent être dues à des soulèvements verticaux du radier. Leur expression tardive indique que le massif continue sa décompression mais il est impossible de dire s'il s'agit d'un phénomène restreint dans le temps.

L'interconnexion des fractures subparallèles aux parois par des micro-fractures avec une composante cisailante caractérise une cinématique transtensive.

Couplé à cette étude mécanique, la réalisation de profils de la teneur en eau dans la roche à partir des forages horizontaux montre la présence d'une zone déshydratée dont l'extension a varié au cours du temps (jusqu'à 70 cm de profondeur). Cette déshydratation résulte de l'évaporation au contact de l'air sec des galeries durant certaines périodes. L'observation à partir de 9 mois de l'évolution de la déshydratation semble montrer soit une réhydratation du massif jusqu'à une profondeur de 5 cm donc une réduction de la zone désaturée, soit l'effet protecteur d'une couche de béton malgré le dense réseau de fractures subparallèles interconnectées.

Du point de vue de la minéralogie de la paragenèse d'altération, les sulfates (en particulier le gypse) sont les minéraux qui précipitent suite aux changements de conditions du milieu. La présence du gypse sur les échantillons de carottes sert d'indicateur à la progression des phénomènes d'oxydation des pyrites donc la pénétration de l'air dans le massif. Le gypse a été observé sur les bords des terriers fossiles et sous forme d'amas en surface de bloc jusqu'à environ 65 cm de profondeur, 12 mois après l'ouverture des galeries. Cette "colonisation" du gypse est par la suite stabilisée à ces profondeurs du fait de la réhydratation du massif donc une évaporation limitée aux seules surfaces de blocs fracturés.

La matière organique peu mature des argilites callovo-oxfordienne a été envisagée comme possible marqueur de l'oxydation au même titre que la pyrite. Son étude à partir de prélèvements par grattage des parois a révélé l'existence d'un composé, le béton, pouvant perturber nos analyses, en polluant les échantillons et surtout le signal de la matière organique de la formation. Sa présence est à prendre en compte dans les bilans de matière au niveau des parois des galeries. Ces fines

poussières "collées" à la surface des parois modifient leur microenvironnement au même titre que les pyrites puisque l'hydratation de ces poussières peut libérer des sulfates.

La modification de la matière organique a pu être démontrée sur des échantillons issus des forages horizontaux en se basant sur les travaux antérieurs ayant détecté certains composés moléculaires sensibles à l'oxydation. La variation du CPI, des rapports Ph/nC18 et 22S/(22S+22R) 17 α (H)21 β (H)-30 C₃₁ hopanes indique qu'il existe une oxydation de la matière organique pour les échantillons les plus proches des parois. Cette oxydation est très superficielle ce qui la rend difficilement détectable sauf dans le cas de grandes surfaces à échantillonner (principe des grattages de paroi). Il est envisageable que l'extension de la perturbation de la matière organique soit plus étendue mais cela reste difficilement détectable à partir d'échantillons de forages (faible rapport surface/volume).

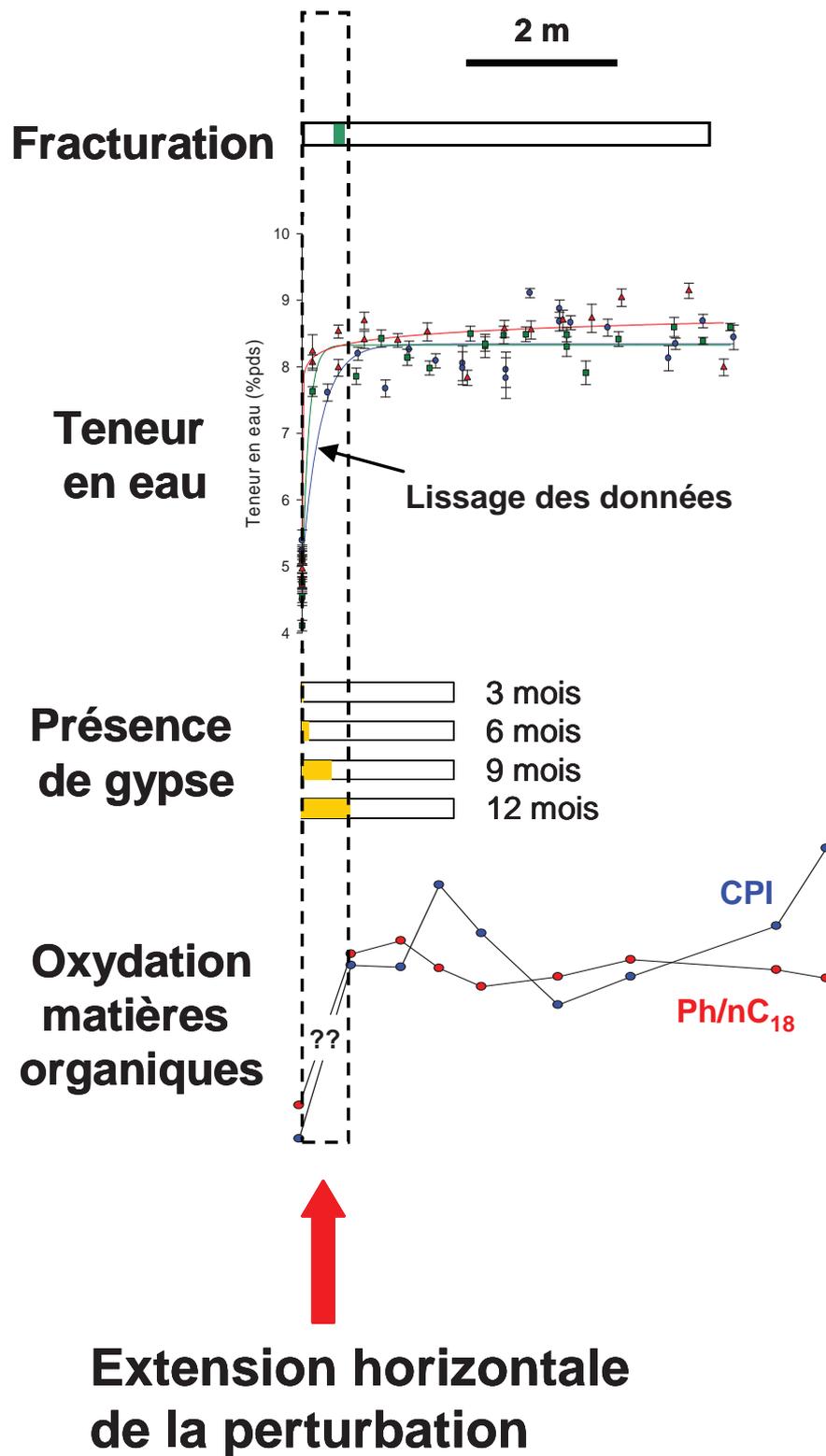


Figure 158. Schéma de synthèse sur l'extension latérale de la fracturation et de la déshydratation du massif associé à la perturbation oxydante.

L'équipe de B. Lavielle (CNAB) , au travers de son étude sur la diffusion des gaz rares a mené une étude sur la déshydratation de la paroi au cours du temps à partir d'échantillons voisins des nôtres. Les courbes de teneur en eau qu'il a obtenu (à partir d'une autre méthode) sont présentées dans la Figure 159.

Les valeurs sont inférieures (6,8% en moyenne) à celles obtenues par notre méthode. Cela semble être lié à la méthode de préparation des échantillons qui nécessite un passage en boîte à gants donc un pompage sous vide qui élimine une partie de l'eau en surface de l'argile.

Il n'y a pas de corrélation visible entre la profondeur et la teneur en eau. La zone endommagée de l'EDZ (jusqu'à environ 1 mètre de profondeur) ne semble avoir aucun effet sur la teneur en eau.

L'analyse de l'échantillon du forage FOR1118 (18 mois après l'ouverture des galeries) le plus éloigné des parois (plus de 7 mètres) donne une valeur de teneur en eau à 7,9 %, ce qui est relativement proche de nos propres mesures (7,97%) pour des profondeurs moindres (5,6 m).

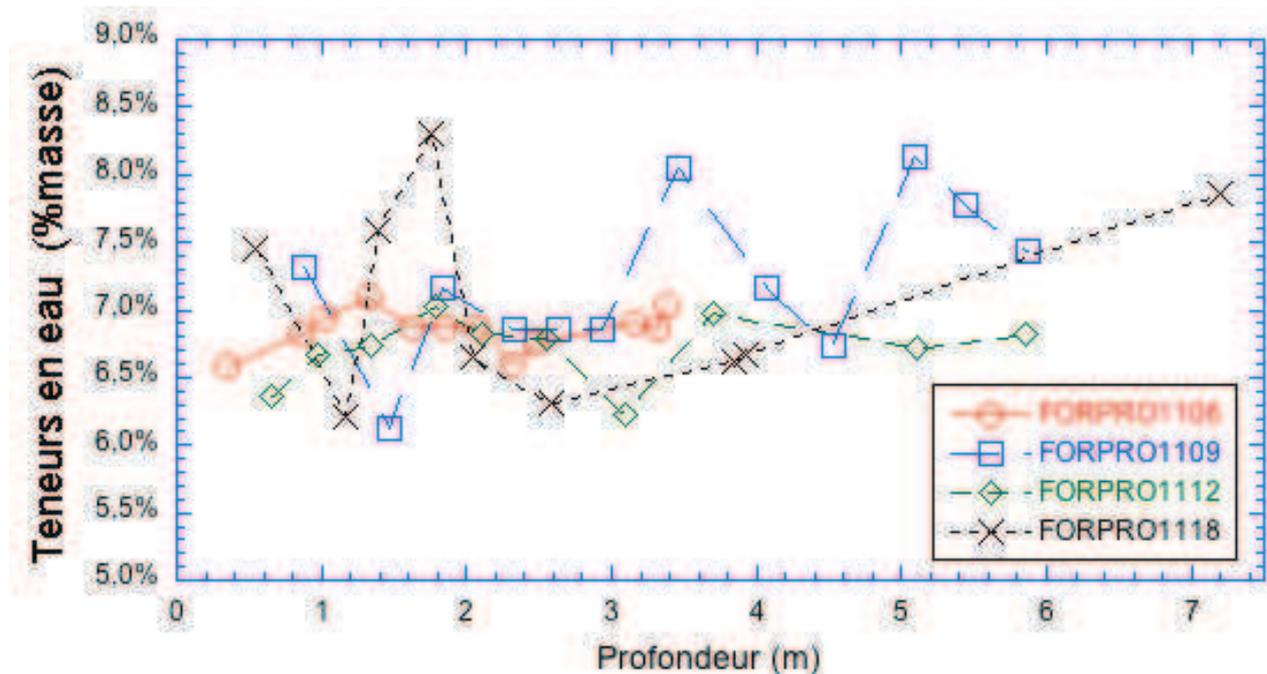


Figure 159. Teneurs en eau en fonction de la profondeur pour 4 forages horizontaux, à 6, 9, 12 et 18 mois (Lavielle et al., communication personnelle)

La très bonne superposition des mesures d'hélium (Figure 160) correspondant aux différents forages suggère que le profil de diffusion de cet élément s'est mis en place en moins de 45 jours (durée entre l'ouverture des galeries et le premier forage) puis, qu'il est resté stable sur toute la période considérée de 18 mois.

Comme pour nos profils de teneur en eau, on peut distinguer 3 zones caractéristiques. Dans la première partie correspondant à une profondeur inférieure à 70 cm (en incluant l'épaisseur du cintre en béton), pratiquement la totalité de l'hélium a diffusé vers la galerie. A partir de 0,7 m et jusqu'à environ 2 m, la concentration augmente de manière quasi linéaire pour atteindre la valeur constante de $(591 \pm 32)10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ d'eau porale qui correspond à la concentration actuelle de l'hélium dans la zone non altérée. L'hélium apparaît donc ici comme un remarquable traceur pour caractériser l'état de l'EDZ, son étendue et son évolution au même titre que la teneur en eau.

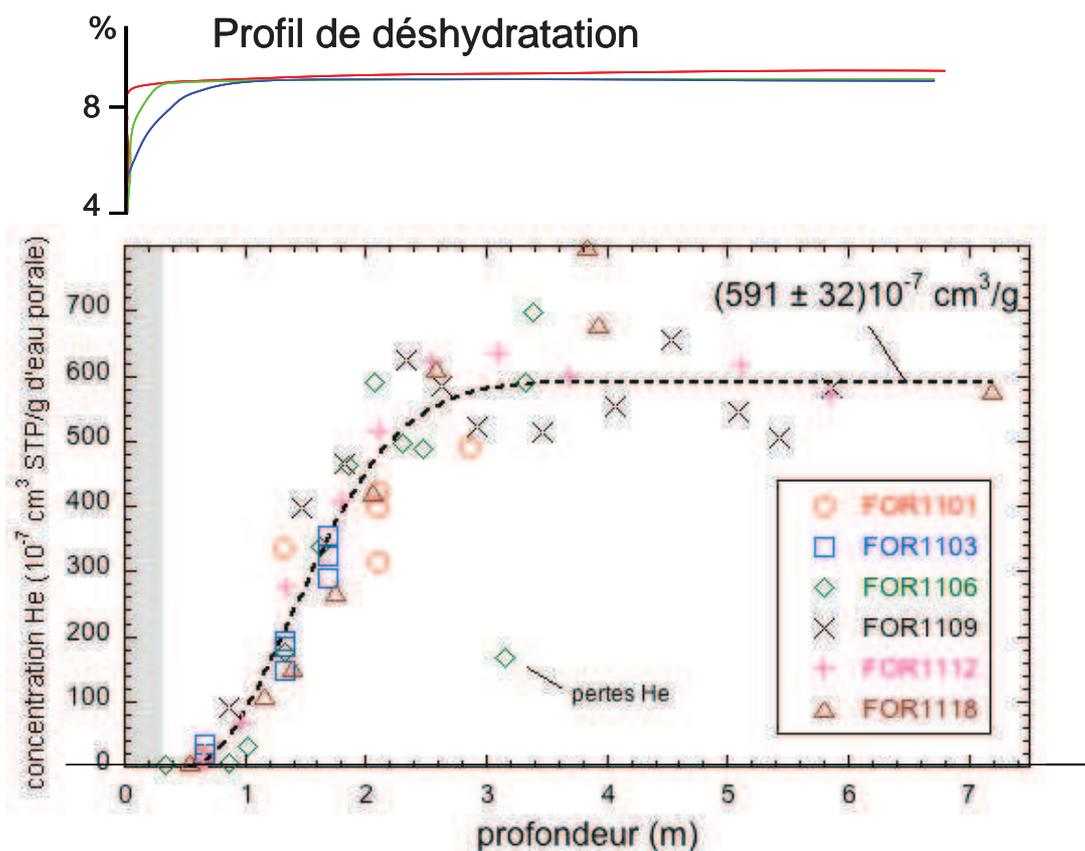


Figure 160. Concentration de l'He en fonction de la profondeur pour les différents forages (Lavielle et al., communication personnelle) et profil de déshydratation de nos expériences

Le profil de l'hélium proposé ressemble au profil de déshydratation de l'EDZ (Figure 160, en haut) avec quelques différences au niveau du dimensionnement mais la rapidité de la diffusion de ce gaz est à une autre échelle que celle de l'eau. Comme pour l'eau, il est également question d'une recharge qui stabilise la concentration en hélium à une profondeur supérieure à 1,5 m donc au-delà de la zone fracturée (maximum 1m).

L'ensemble des analyses et techniques d'exploration montre la stabilisation latérale de l'EDZ à environ 1 mètre des parois. Cependant ce résultat ne concerne que les galeries de même orientation par rapport aux contraintes régionales et ne concernent pas l'extension verticale de l'EDZ sous le radier des galeries qui semble encore évoluer.

Modifications minéralogiques:

L'argilite est composée en majorité d'argiles accompagnées de calcite, dolomite, quartz, muscovite et une fraction minoritaire de feldspaths et de pyrite. La fraction fine (< 2 microns) comprend de l'illite, des interstratifiés illite/smectite (I/S type R0) et de la chlorite en proportions relatives à peu près équivalentes ainsi que de la kaolinite en plus faible quantité.

C'est surtout autour des terriers remplis de pyrites que se localisent les modifications minéralogiques, visibles. Ces modifications sont la conséquence de l'oxydation des pyrites et les différents minéraux formant cette paragenèse d'oxydation sont les suivants :

- le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui borde les contours des terriers de pyrite ou qui apparaît en petits amas isolés sur toute la surface des blocs d'argilite. La présence du gypse et non de l'anhydrite indique un milieu avec de l'"eau libre" et une température plus basse. Il s'agit principalement de l'eau se formant par condensation sur les parois des galeries durant les périodes de fortes hygrométries (jusqu'à 70%). De la bassanite ($2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) est parfois observée, associée au gypse,

- des oxydes de fer (type goethite) qui cristallisent à partir du fer ferreux contenu dans le fluide interstitiel par oxydation des pyrites,

- la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) et la natrojarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) qui sont présentes à la surface des terriers sous forme de cristaux sub-automorphes à automorphes,

- le soufre natif également observé sous forme de plaquettes,

- la célestine (SrSO_4) qui se situe en surface des blocs d'argilite à proximité de gypses et de framboïdes de pyrites oxydées,

- la métavoltine ($\text{Na}_6\text{K}_2\text{FeFe}_6(\text{SO}_4)_{12}\text{O}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_4\text{Na}_4(\text{Fe}^{++}, \text{Zn})\text{Fe}^{+++}_6(\text{SO}_4)_{12}\text{O}_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$ suivant les auteurs) qui est un minéral typique d'altération dans le contexte des drainages miniers acides. Sa présence est ponctuelle et ce minéral est métastable dans les conditions de stockage. Il est associé aux natrojarosites en surface des terriers oxydés.

L'étude des particules argileuses autour des terriers et les expériences de mélange argilite/pyrite exposées dans les galeries ont montré la modification des argiles. Pour les prélèvements et les temps d'expérience les plus long (10 et 12 mois respectivement), on observe une modification de la composition des interstratifiés illite smectite. Les feuilletts illite sont détruits (perte de potassium) par le fluide sulfaté issu de l'oxydation des pyrites au profit de feuilletts smectite qui semblent être plus stables dans ces conditions (enrichissement relatif).

L'étude par diffraction des Rayons X et par adsorption d'azote n'a pas permis de vérifier les modifications cristallographiques. La modification reste donc très ponctuelle et limitée en intensité.

L'étude du microsite pyrite a montré différents modes d'altération subies par ce minéral au cours de son oxydation. La pyrite présente différents degrés d'altération qui ne sont pas forcément corrélés au temps d'exposition à l'air. La présence de tunnels et de figures de corrosion indique l'activité de bactérie sur ces microsites. Ces bactéries peuvent jouer un rôle dans la cinétique d'oxydation. Il a été démontré par des expériences en laboratoire que les bactéries du genre *Acidithiobacillus ferrooxidans* pouvaient coloniser ce type d'environnement même si leur développement reste mesuré.

La resaturation de la zone riche en sulfates néoformés, relativement solubles, provoque une modification significative de la chimie de l'eau interstitielle notamment un gain important en SO_4 , Ca, Na, (K) et par conséquent une modification des rapports cationiques (Na/K, Na/Ca) et anioniques (Cl/ SO_4).

Modifications de la chimie des eaux interstitielles

Des expériences ont été menées sous différents rapports eau/ roche ($L/R = 1, 2, 5, 10, 50$) afin de déterminer l'évolution de la composition d'une eau à l'équilibre avec une roche altérée oxydée. Les échantillons solides sont des fragments de roche de la section la plus superficielle des forages, prélevés au maximum à 10 cm de la paroi des galeries.

Les résultats ont par la suite été extrapolés à un rapport L/R de 0,08 (8% en poids d'eau). Un essai de simulation numérique d'interaction entre le fluide interstitiel et une roche oxydée modèle (argilite + gypse + jarosite + célestine) a également été réalisé, les données expérimentales et numériques étant comparées aux données issues de Vinsot et al. 2008 sur l'eau interstitielle (expérience PAC1001 (Appelo et al., 2008 et Vinsot et al., 2008)).

Pour l'expérience réalisée sur des échantillons oxydés en galerie pendant 18 mois, la tendance générale est l'augmentation dans la solution des concentrations en ions Ca, Na, K et Mg, liée à la dissolution des phases néoformées. Les concentrations en sulfates augmentent par rapport à celles de l'eau interstitielle mais dans des proportions relativement limitées car les concentrations ne peuvent dépasser celles fixées par la saturation vis à vis du gypse.

Il reste encore un certain nombre de calages à effectuer dans la simulation numérique sur les concentrations en Mg (qui prévoit la sursaturation vis à vis de la dolomite) et de Na (qui peuvent dans les échantillons être régulées par les processus d'échange).

Le chlore est un élément conservatif : il ne participe à aucune des équilibre eau-minérales. Sa concentration devrait donc rester constante. Elle est constante pour l'ensemble de nos expériences mais l'extrapolation de la concentration en chlore pour une teneur en eau à 8% est deux fois moins importante que la teneur en chlore obtenue à partir de l'expérience PAC1001. Ceci peu être mis en relation au problème du choix soit d'une valeur de 8 % poids pour l'eau disponible soit de 4% correspondant à l'eau libre. Dans le cas d'une utilisation d'une valeur de 4%, et en

supposant tout le chlore dans l'eau libre, alors les concentrations en chlore sont similaires à celles issues de PAC.

L'application de la méthode expérimentale d'équilibration d'une eau distillée avec les roches permet d'obtenir des ordres de grandeur des concentrations élémentaires d'une eau en équilibre avec la paragenèse d'oxydation. Les phénomènes de saturation et de dissolution sont détectés grâce à cette méthode et permettent de prédire la précipitation de certains minéraux. Les résultats obtenus sont en accord avec les observations minéralogiques de la roche oxydée.

Le fluide acquiert progressivement un caractère sulfaté dominant lié à la dissolution des minéraux sulfatés de la paragenèse d'oxydation des pyrites (gypse, (natro)jarosite, epsomite) et à la forte solubilité de ces minéraux.

L'enrichissement en sodium relativement au calcium au bas L/R s'explique par la saturation vis-à-vis du gypse et des carbonates alors que la concentration de sodium en solution n'est pas fixée par des phases minérales, ou seulement par des processus d'échanges.

Les simulations numériques d'équilibration de l'eau interstitielle avec la paragenèse d'oxydation concordent bien avec les extrapolations, avec une différence concernant le magnésium dont le calcul est perturbé par la formation de dolomite dans les simulations.

Perspectives

De nombreux travaux ont débuté à la suite de cette thèse pour tenter de répondre à plusieurs questions transversales:

- L'impact de la réhydratation du massif au bout de quelques mois aura une influence sur les propriétés texturales de l'argilite. L'oxydation semble jouer un rôle mineur dans la modification de la texture de la roche mais des études préliminaires (diffusion et diffraction neutron aux petits angles) montrent que les propriétés de gonflement varient en fonction de l'état hydrique de la roche suite au réarrangement des minéraux argileux dans certaines directions. Or le gonflement macroscopique des argiles est un paramètre essentiel du concept de stockage.

- L'entreposage des colis radioactifs in fine dans le concept de stockage implique une élévation de la température aux abords des fûts. Il est donc primordial d'incorporer ce paramètre dans de futures simulations sur la modification de l'eau interstitielle au contact de la paragenèse oxydée. Le comportement des phases néoformées, la saturation du fluide vis-à-vis de certaines phases minérales est différente à 25 et à 90°C.

- Ces mêmes expériences doivent prendre en compte la présence importante de fer à proximité des colis radioactifs. L'ajout de fer en grande quantité dans le système eau –roche modifie l'assemblage argileux ce qui à terme modifie l'ensemble du système au niveau des parois des galeries.

- L'étude de la matière organique a révélé l'intérêt des études sur le béton servant à renforcer les infrastructures des galeries. Même si ce matériau était déjà pris en compte dans plusieurs modélisations, ni sa proportion en composé organique ni le fait qu'il soit présent partout sous forme de poussières n'avait été discutée vis-à-vis de l'oxydation en paroi de galerie.

- Ce travail a permis d'étudier l'évolution de la galerie pendant une période de 18 mois qu'il faut dorénavant extrapoler à la période d'exploitation (100 ans).

Bibliographie

A

AFNOR, 1990, Qualité des sols. Recueil des normes françaises. AFNOR. Paris France, 533p.

Ahn J. O. & Peacor D. R., 1986b, Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays and clay minerals*, 34, (2), 165-179.

Al-Droubi A. Géochimie des sels et des solutions concentrés par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Sciences Geol.*, Mem.46, 1976, 177p.

Ammou M., 1989, Microcaractérisation des solides - Méthodes d'observation et d'analyse. Centre Régional d'Analyse des Matériaux, Laboratoire de Physique du Solide et Energie solaire, CNRS, 541p..

Andra, 2001, Référentiel géologique du site Meuse/Haute Marne. Rapport Andra n° A.RP.ADSD.99.005.B

Andra, 2005, Dossier 2005, Référentiel du site Meuse/Haute Marne, Tome 1. Rapport Andra n° C.RP.ADS.04.0022, 484-486.

Andra, 2005, Cahier des Charges d'Exécution CCE : Galeries multi-expérimentations à -490 m (DIR, PAC, PEP, SUG, GIS, TER et FORPRO). Rapport Andra n° D.CC.ADPE.05.0597

B

Bailey L.K. & Peters E., 1976, Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. *Can. Met. Quart.*, 15, 333-344.

Barnes H. L., Chap 9: The solubility and occurrence of non-ore minerals. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (ed. H. L. Barnes), pp. 461-501. John Wiley and sons - Wiley/Interscience publication

Baron D. & Palmer C.D., 1996, Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 60, 185-195.

Bar-On P. & Shainberg I., 1970, Hydrolysis and decomposition of Na-montmorillonite in distilled water. *Soil Science*, 109; 241-246.

Barret E.P., Joyner L.G. & Halenda P.P, The determination of pore volume and area distribution in porous substances, I – Computations from nitrogen isotherms. *J. Amer. Soc.*, 1951, 73, 373-380.

Basolo F. & Pearson R. G., 1967, Oxidation-reduction reactions. In *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution*, J. Wiley, New York, 454-525.

Becker U. & Gasharova B., 2001, AFM observations and simulations of jarosite growth at the molecular scale: probing the basis for the incorporation of foreign ions into jarosite as a storage mineral. *Phys. Chem. Minerals*, 28, 545-556.

Bemer E., Longuemare P., Vincke O., 2004, Poroelastic parameters of Meuse/Haute Marne argillites: effect of loading and saturation states. *Applied Clay Science*, 26, 359-366.

Bennett J.C. & Tributsch, H, 1978, Bacterial leaching patterns on pyrite crystal surfaces. *J. Bacteriol.*, 134, 310-317

Bensted, J., 1976, Uses of Raman Spectroscopy in Cement Chemistry. *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 140-143.

Berner R.A., 1984, Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 605-615.

Besson G., Amouric M., & Robert M., 1990, Les interstratifiés. In: Matériaux argileux, structure, propriétés et applications. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 274-287.

Bigham J. M., Bhatti T. M., Vuorinen A., Tuovinen O. H., 2001, Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron, *Hydrometallurgy*, Volume 59, 301-309

Blackwell P.A., Reeder S., Cave M.R., Entwisle D.C., Trick J.K., Hughes C.D., Green K.A. & Wragg J., 1995a, Clay pore-water and gas analysis: Preliminary investigation programme at Haute-Marne, France. British Geological Survey Technical Report WI/95/6C.

Blackwell P.A., Reeder S., Cave M.R., Entwisle D.C., Trick J.K., Hughes C.D., Green K.A. & Wragg J., 1995b, Clay pore-water and gas analysis: Preliminary investigation programme at Meuse, France. British Geological Survey Technical Report WI/95/11C.

Blowes D.W. & Jambor J.L., 1990, The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulphide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Appl. Geochem.*, 5, 327-346.

Blumer M., 1965, Organic pigments: their long term fate. *Science*, 149, 722-726.

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

Bossart P., Trick T., Meier P.M., Mayor J.-C., 2004, Structural and hydrogeological characterisation of the excavation-disturbed zone in the Opalinus Clay (Mont Terri Project, Switzerland). *Applied Clay Science*, 26, 429-448.

Bouchet A., 1995a, Caractérisation d'échantillons d'argiles du forage HTM102, Rapport final, 6BH RR ERM 95-001, E.R.M., 242p.

Bouchet A., Rassineux F. & Patrier P., 1995b, Étude minéralogique approfondie d'échantillons d'argiles du forage HTM102 (Haute-Marne, France), Rapport final, B RP 0ERM 95-007, E.R.M., 85p.

Bradbury M.H. & Baeyens B., 1998, A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 783-795.

Bray E.E. & Evans E.D., 1961, Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.

Brindley G.W. & Brown G., 1980, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, 495p..

Brunauer S., Emmett P.H. & Teller E., 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319

Bush R. T. & Sullivan L. A., 1997, Morphology and behaviour of greigite from a holocene sediment in eastern australia. *Australian Journal of Soil Research*, 35, 853-861.

Butler I.B. & Rickard D., 2000, Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron(II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 2665-2672.

C

Cailteau C., 2008, Métrologie des pressions partielles de gaz (CO₂ et CH₄) à l'équilibre avec les eaux de formation des marnes de Bure (Meuse - Hte Marne, France) et Mont Terri (St Ursanne, Suisse) : interprétation des mécanismes de transfert de gaz après forage, Institut National Polytechnique de Lorraine, 287 p.

Caldicott A.B. & Eglinton G., 1973, Phytochemistry, III. Inorganic elements and special groups of chemicals. In : Inorganic Elements and Groups of Chemicals (Ed. L.P. Miller), Van Nostrand-Reinhold, New York, pp.162-194.

Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J. & Yeghicheyan D., , 2001, Routine analysis of trace element in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS : a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, 25, 187-198.

Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Roubéuf V. & Trouiller A., 1998a, Cristallochimie détaillée des siltites du Gard et argilites de la Haute-Marne : Implications sur la diagenèse des sédiments. Réunion spécialisée ASF-SGF "Argiles : Sédimentologie, Diagenèse, Environnement de Lille, Lille, P. Publication ASF, livre des résumés 30, 15.

Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Élie M., Landais P., Roubéuf V., Buschaert S., Trouiller A. & Vigneron V., 1999a, Origine sédimentologique des transitions minéralogiques et géochimiques observées dans les argilites Callovo-Oxfordiennes du Bassin de Paris. 7ième congrès français de sédimentologie, Palais des Congrès de Nancy, Livre des résumés 33, 61-62.

Cathelineau M. & Elie M., 2000, Hierarchisation des phénomènes impliqués dans la perturbation oxydante : construction du premier modèle conceptuel à l'aide de l'acquis sur l'argilite de l'Est, Rapport Final, D RP 00-002, CREGU, 82p.

Charpentier D., Cathelineau M., Mosser-Ruck R. & Bruno G, 2001, Evolution minéralogique des argilites en zone sous-saturée oxydée : exemple des parois du tunnel de Tournemire (Aveyron, France), *C.R. Acad. Sci.*, 332, 601-607.

Charpentier D., Cathelineau M., Mosser-Ruck R. & Bruno G., 2001, Oxidation of an argillaceous formation: mineralogical and geochemical evolution. *Water-Rock interaction-WRI10 Proc.*, R. Cidu (Ed.), Balkema Publ., 371-374.

Cruz R., Bertrand V., Monroy M. & González I., 2001, Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: A multi-tool approach. *Applied Geochemistry*, 16, 803-819.

D

Daupley X., 1997, Etude du potentiel de l'eau interstitielle d'une roche argileuse et de relations entre ses propriétés hydriques et mécaniques. [Thèse Ecole Nat. Sup. des Mines de Paris], Paris, 172p..

De Boer J.H., Linsen B.G. & Osinga Th.J., 1965, Studies on pore system in catalysts : IV. The universal t-curve. *J. Catalysis*, 4, 643-648.

De Vreugd C.H., Witkamp G.J. & Van Rosmalen G.M., 1994, Growth of gypsum. III Influence and incorporation of lanthanide and chromium ions. *J. of Crystal Growth*, 144, 70-78.

Debelmas J., 1974, Géologie de la France. Ed. Donin, 1 et 2.

Dullien F.A.L., 1979, Porous media, fluid transport and pore structure. Academic Press, New York, 574p.

Dyck B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. & Eglinton G., 1978,. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.

E

Eglinton G. & Hamilton R.J., 1967, Leaf Epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.

Elie M., Faure P., Michels R., Landais P. & Griffault L., 2000, Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: Comparison of chemical changes in hydrocarbons. *Energy and Fuels*, 14, 854-861.

ERM, 2005, Analyses minéralogiques et géochimiques : Forages en galeries, Expérimentation SUG, Rapport de mesures finales n°DRP0ERM050005A

ERM, 2005, Analyses minéralogiques et géochimiques : Galeries multi-expérimentations à -490m, Echantillons des forages PAC 1001 et PAC 1002, Rapport de mesures finales n°DRP0ERM050007A

Esteban L., 2006, Anisotropies magnétique et de porosité des argilites du Callovo-Oxfordien du laboratoire souterrain de l'Andra (Meuse/Haute-Marne, Bassin de Paris). Univ. Toulouse III, 290p.

F

Farrimond P., Head I.M. & Innes H.E., 2000, Environmental influence on the biopropanoid composition of recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2985-2992.

Faure P., 1999, Applications des techniques de géochimie organique pétrolière à l'étude des problèmes environnementaux : polluants organiques, inertage et stockage des déchets. [Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine], Nancy, 293p..

Faure P., Landais P. & Griffault L., 1999, Behavior of organic matter from Callovian shales during low-temperature air oxidation. *Fuel*, 78, 1515-1525.

Feigenbaum S. & Shainbeg I., 1975, Dissolution of Illite-A Possible mechanism of potassium release. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 39, 985-990.

Fontes J. C. & Matray J. M., 1993, Geochemistry and origin of formation brines from Paris Basin, France : 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.*, 109, 149-175.

Fortin D., Beveridge T. J., 1997, Role of the bacterium *Thiobacillus* in the formation of silicates in acidic mine tailings. *Chemical Geology*, 141, 235-250.

Fritz B., 1981, Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg; 197 p.

Frost R. L., Wills R., Weier M. L., Wayde M. & Mills S., 2006, A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectro. Act. Part A*, 63, 1-8.

G

Galan E., Carretero M.I. & Fernandez-Caliani J.C., 1999, Effects of acid mine drainage on clay minerals suspended in the Tinto River (Rio Tinto, Spain). An experimental approach. *Clay Miner.*, 34, 99-108.

Garrels R.M. & Christ C.L., 1967, Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Monographies de chimie minérale, Paris, Gauthier-Villars, 335p..

Garrels R.M. & Thompson M.E., 1960, Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *Amer. J. of Sci.*, 258A, 57-67.

Gaucher E.C., Blanc P., Matray J.-M. & Michau N., 2004, Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry*, 19, 1505-1515

Giannesini, S., C. France-Lanord, F. Palhol and C. Guilmette, 2004. Analyses isotopiques H et O dans les eaux de formation de calcaires oxfordiens et bathoniens. GdR FORPRO Rapport d'étape de l'Action 2003 (2004/07 Re), GdR FORPRO (ANDRA-CNRS scientific partnership), France.

Giannesini, S., 2006. Géochimie isotopique couplée des eaux des formation argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute Marne. Unpublished PhD thesis, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, France., 291 p.

Giraud A., Thouvenin G., Homand F. & Didry O., 1999, Modélisation poroélastique de la dessaturation autour de cavités profondes, In : Vouille G., Berest P. (Ed.), 9^{ème} Congrès International de Mécanique des Roches, Balkema Publ. 375-380.

Goldhaber M.B., 1983, Experimental study of metastable sulphur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH6-9 and 30°C. *Amer. J. Sci.*, 283, 193-217.

Guerci A., 1998, Modélisation géochimique des interactions fluides-roches et du comportement de l'uranium : application à des paléo-altérations hydrothermales, et à l'environnement des sites miniers. [Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine], Nancy, 274p..

H

Hautevelle Y., 2005, Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. Univ. Henri Poincaré, Nancy, 382 p.

Helgeson H.C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. of Sci.*, 267, 724-804.

Herbert R.B., 1997, Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden. *Clays & Clay Miner.*, 45, 261-273.

Holtzapffel Y., 1985, Les minéraux argileux : Préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Soc. Géol. du Nord*, 12, 136pp.

Hower J. & Mowatt T.C., 1966, The mineralogy of illites and mixed layer illite-montmorillonites. *The Amer. Miner.*, 51, 825-857.

Hughes C.R. & Whiteman J.A., 1989, Clay mineral characterisation by analytical transmission electron microscopy : Problems and perspectives. *Water-Rock interaction Proc.*, Miles (ed), Balkema Publ., 313-316.

J

Jennings S.R., Dollhopf D.J. & Inskeep W.P., 2000, Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochem.*, 15, 247-255.

K

Kochetkova N. V., Gavrilov N.B., Dergacheva N.P. & Krenev V.A., 2007, Solubility of α - and β -gypsum in aqueous solutions of calcium, magnesium, and sodium chlorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52, 585-589.

L

Lacombe Barron J. & Lueking D.R., 1990, Growth and maintenance of *Thiobacillus ferrooxidans* cells, *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 2801-2806.

Landais P., Michels R., Kister J., Dereppe J.M. & Benkhedda Z., 1991, Behaviour of oxidized type II kerogen during artificial maturation. *Energy and Fuels*, 5, 860-866.

Lanson B. & Bouchet A., 1995, Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X : apport du traitement numérique. *Elf aquitaine production, BCREDP* 19, 92-118.

Lavielle B., Thomas B. & Gilabert E., 2007, Characterization and evolution of EDZ by extraction and analyses of noble gases in pore waters in the URL at the Meuse/Haute Marne URL site. *Clays in natural and engineered barriers for radioactive confinement International meeting*, Lille, France, 171-172.

Liu R., Wolfe A. L., Dzombak D. A., Stewart B. W. & Capo R. C., 2008, Comparison of dissolution under oxic acid drainage conditions for eight sedimentary and hydrothermal pyrite samples. *Environ. Geol.*, 56, 171-182.

Lorimer G.W., 1987, Quantitative X-ray microanalysis of thin specimens in the transmission electron microscope ; a review. *Miner. Mag.*, 51, 49-60.

Lowson R. T., 1982, Aqueous pyrite oxidation by molecular oxygen. *Chem. Rev.*, 82, 461-497.

M

Mäder U.K. & Mazurek M., 1998, Oxidation phenomena and processes in opalinus clay : evidence from the excavation-disturbed zones in Hauenstein and Mt. Terri tunnels, and Siblingen open clay pit. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 506, 731-739.

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

Matray J. M., Lambert, M., Fontes, J.C., 1994, Stable isotope conservation and origin of saline waters from the middle Jurassic aquifer of the Paris Basin France. *Applied Geochemistry* 9, 297-309.

Maurice F., Meny L. & Tiscier R., 1978, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*. Les éditions de Physique, 534p..

Mazumdar A., Goldberg T. & Strauss H., 2008, Abiotic oxidation of pyrite by Fe(III) in acidic media and its implications for sulfur isotope measurements of lattice-bound sulfate in sediments. *Chemical Geology*, 253, 30-37.

Meunier A. & Velde B., 1989, Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *Amer. Miner.*, 24, 1106-1112.

Millot G., 1964, *Géologie des argiles*. Masson, Paris, 499p.

Miteva V.I. & Brenchley J.E., 2005, Detection and isolation of ultrasmall microorganisms from a 120,000-year-old Greenland glacier ice core. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 7806-7818

Montes-H G., Duplay J., Martinez L. & Mendoza C., 2003, Swelling–shrinkage kinetics of MX80 bentonite, *Applied Clay Science*, 22, 279-293.

Moses C.O., Nordstrom D.K., Herman J.S. & Mills A.L., 1987, Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric ion. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51, 1561-1571.

Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Roubeuf V. & Trouiller A., 1998, Stabilité des sédiments Callovo-Oxfordien du bassin de Paris : comportement des argiles. Réunion spécialisée ASF-SGF "Argiles : Sédimentologie, Diagenèse, Environnement de Lille, Lille, P. Publication ASF, Livre des résumés 30, 65.

Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Elie M., Landais P., Boiron M. C. & Roubeuf V., 1999a, Pétrographie, géochimie et cristallographie détaillée d'échantillons représentatifs des argilites de la Haute-Marne : synthèse des données et implications géochimiques sur la diagenèse des sédiments, Rapport final, D RP OCRE 99-008, CREGU, 80p.

Mustin C., 1992, Approche physico-chimique et modélisation de l'oxydation bactérienne de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* : rôle déterminant de la phase minérale. [Thèse doc. Univ. H. Poincaré], Nancy, 222p.

N

Ndlovu s., Monhemius A.J., 2004, The role of orientation of crystal lattice on the development of bacterial leaching patterns on pyrite single crystals. *J. South African Institute of Mining and Metallurgy*, 104, 573-578.

Ndlovu s., Monhemius A.J., 2005, The influence of crystal orientation on the bacterial dissolution of pyrite. *Hydrometallurgy*, 78, 187-197.

Nordstrom D.K., 1982, Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In *Acid Sulfate Weathering*, J.A. Kittrick, D.S. Fanning & L.R. Hossneer (Eds), Soil Science Society of America Special Publication 10, Madison, Wisconsin, 37-55.

Nordstrom D.K., Ball J.W., Donahoe R.J. & Whittemore D., 1989, Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1727-1740.

O

Ourisson G. & Albrecht P., 1992, Hopanoids 1. Geohopanoids : the most abundant natural products on Earth ? *Accounts of Chemical Research*, 25, 398-402.

Oyama T. & Chigira M., 2000, Weathering rate of mudstone and tuff on old unlined tunnel walls. *Engineering Geology*, 55, 15-27.

P

Panin V.V., Karavaiko G.I. & Pol'kin S.I., 1985, Mechanism and kinetics of bacterial oxidation of sulphide minerals, In: Karavaiko G.I. & Groudev S.N. (Eds.), *Biogeotechnology of metals*, UNEP Moscow URSS , 197-215.

Peakman T.M., Farrimond P., Brassell S.C. & Maxwell J.R., 1986. De-A-steroids in immature marine shales. *Organic Geochemistry*, 10, 779-789.

Pellenard P., Deconinck J. F., Marchand D., Thierry J., Fortwengler D. & Vigneron G., 1999, Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du Callovo-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *C. R. Acad. Sci Paris, Sciences de la Terre et des Planètes*, 328, 807-813.

Penner E., Eden P.E. & Grattan-Bellew P.E., 1972, Expansion of pyritic shales. *Canadian Building Digest*, 152,

Peters K.E. & Moldowan J.M. ,1993,. *The Biomarker Guide*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 363 p.

Peters K.E., Walters C.C. & Moldowan J.M., 2005,. *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, 2ème édition, Cambridge, 471 p.

Philp R.P. & Mansuy L., 1997), *Petroleum Geochemistry: Concepts, applications and results*. *Energy & Fuel*, 11, 749-760.

Pisapia C., Chaussidon M., Mustin C. & Humbert B., 2007, O and S isotopic composition of dissolved and attached oxidation products of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Comparison with abiotic oxidations. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 71, 2474-2490

Pisapia C, Humbert B., Chaussidon M. & Mustin C., 2008, Perforative corrosion of pyrite enhanced by direct attachment of *acidithiobacillus ferrooxidans*. *Geomicrobiology*, 25, 261-263

Poulain S., 2006, Caractérisation microbiologique de l'argile à Opalinus du Mont Terri et de l'argilite du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Thesis Univ. Bordeaux I, 246 p.

R

Reynolds R. C. ,1980, Chapter 4 : Interstratified clay minerals. In *Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification*. Mineralogical society – London, 249-303

Reeder S., Cave M.R., Metcalfe R., Entwisle D.C., Pearce J.M., Trick J.K., Blackwell P.A., Wragg J. & Burden S.R., 1997, Clay pore-water characterisation: Follow-up investigations at the Haute-Marne, Meuse, Gard sites and new investigations at the EST104 site. *British Geological Survey Technical Report WI/97/4C*.

Rimstidt J.D. & Vaughan D.J., 2003, Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 873-880.

Robert M., 1975, Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. *Ann. Agron.*, 26, 363-399.

Roubeuf V., 2000, Interactions entre fluides et sédiments argileux naturels : étude expérimentale dans des conditions simulant un stockage souterrain de déchets radioactifs. [Thèse doc Univ. H. Poincaré], Nancy, 322p..

S

Sammartino S., 2001, Construction d'un modèle conceptuel d'organisation de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure. Rapport Andra n°D.RP.0ERM.01.018.

Sasaki K., Tsunekawa M., Ohtsuka T. & Konno H., Confirmation of a sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH2. 1995, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3155-3158.

Schwertmann U. & Murad E., 1983, Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays & Clay. Miner.*, 31, 277-284.

Schwertmann U., 1988, Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsite at 25°C. *Soil Sci.*, 128, 195-200.

Schwertmann U., Friedl J., Stanjek H. & Schulze D.G., 2000, The effect of clay minerals on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite after 16 years' ageing at 25°C and pH 4-7. *Clay Miner.*, 35, 613-623.

Seifert W.K. & Moldowan J.M., 1981, Paleoreconstruction of biological markers. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45, 873-794.

Sévèque J.L., 1986, Etude expérimentale de la dissolution des minéraux sulfurés en milieu oxydant : application à la prospection minière. Thèse doc. Univ. Paris VI, Paris.

Sheppard S. M. F., 1986, Characterization and isotopic variations in natural waters. In *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Vol. 16 (ed. J. W. V. e.

Sieskind O., Joly G. & Albrecht P., 1979, Simulation of the geochemical transformations sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica. Cosmochimica. Acta*, 43, 1675-1679.

Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. & Siemieniewska T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619.

Sinninghe Damsté J.S., van Duin A.C.T., Hollander D., Kohnen M.E.L. & de Leeuw J.W., 1995^a, Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanooids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 5141-514.

Sipple E-M., Bracconi P., Dufour P. & Mutin J-C., 2001, Microstructural modifications resulting from the dehydration of gypsum. *Solid State Ionics*, 141-142, 447-454

Smith. E. E., Svanks, K., Shumate, K., 1968, Sulfide-to Sulfate Reaction Studies. Second Symposium on Coal Mine Drainage Res., Pittsburgh, 1-11.

T

Ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rulkötter J. & Sinninghe Damsté J.S., 1987, Restricted utility of the Pristane/Phytane ratio as palaeoenvironment indicator. *Nature*, 330, 641-643.

Thury M. & Bossart P., 1999, the Mont Terri rock laboratory, a new international research project in a Mesozoic shale formation, in Switzerland. *Engineering Geol.*, 52, 347-359.

Toniazzo, V., Mustin, C., Portal, J.M., Humbert, B., Benoit, R., Erre, R., 1999, Elemental sulfur at the pyrite surfaces: speciation and quantification. *Applied Surface Science*, 143, 229-237

V

Velde B., 1985, Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

Volkman J.K. & Maxwell J.R., 1986, Acyclic isoprenoids as biological markers. In : Biological Markers in the Sedimentary Record (Ed. R.B. Johns). Elsevier, Amsterdam, pp. 1-42.

W

Weaver C.E. & Pollard L.D., 1973, The chemistry of clay minerals. Developments in sedimentology, 15, Elsevier, Sci. Publ. Co., 213p.

Wilkin R.T. & Barnes H.L., 1997, Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 323-339.

Williawson M.A & Rimstidt J.D, 1994, The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 5443-5454.

Witkamp G.J. & Van Rosmalen G.M., 1991, Growth of gypsum. II Incorporation of cadmium. *J.of Crystal Growth*, 108, 89-98.

Wolery, T.J. & Daveler S.A., 1992, EQ6, a computer program for reaction path modeling of aqueous geochemical systems: user's guide and documentation. Lawrence Livermore National Laboratory, University of California. 337p.

Y

Yates J.R. & Holmes D.S., 1987, Two families of repeated DNA sequences in *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.*, 169, 1861-1870.

Table des illustrations

Liste des figures

FIGURE 1. MODELE CONCEPTUEL DE L'EDZ D'UNE GALERIE DU LABORATOIRE DU MONT-TERRI (SUISSE) (BOSSART ET AL., 2002).....	15
FIGURE 2. MODELE CONCEPTUEL SUR LA FORMATION DE L'EDZ DES GALERIES DU MONT-TERRI (BOSSART ET AL., 2004).....	16
FIGURE 3. PHOTOGRAPHIE DE LA CROISSANCE DE MINERAUX DE GYPSE FORÇANT LA SEPARATION DE COUCHES D'ARGILES (PENNER ET AL., 1972).....	18
FIGURE 4. LOCALISATION DU LABORATOIRE SOUTERRAIN ET VUE D'ENSEMBLE DE LA STRUCTURE DU BASSIN PARISIEN A TRAVERS UNE COUPE N-S ET UNE COUPE E-O.	23
FIGURE 5. COUPE GEOLOGIQUE ET CARTE GEOLOGIQUE ET TOPOGRAPHIQUE DU SECTEUR DU LABORATOIRE SOUTERRAIN.....	24
FIGURE 6. PLAN DES GALERIES DU LABORATOIRE SOUTERRAIN (-490 M) AVEC LES ZONES D'EXPERIMENTATION EN MAUVE (OIEDZ, GEOMECAFOR).....	26
FIGURE 7. OBSERVATIONS EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES SOUCHES BACTERIENNES ISOLEES DANS LES ECHANTILLONS BPC-C1/20 (A) ET BPC-C1/31(B) D'ARGILE A OPALINUS NON PERTURBEE.....	28
FIGURE 8 SCHEMA EN COUPE DE LA PORTION DE LA GALERIE GMR DEDIEE AUX TRAVAUX DE L'OIEDZ, DES DIFFERENTS EQUIPEMENTS INSTALLES ET FORAGES EFFECTUES POUR LES EXPERIMENTATIONS SUR SITE ET EN LABORATOIRE.	35
FIGURE 9. SCHEMA DES PRELEVEMENTS (EN JAUNE) EFFECTUES SUR LES SEPT SONDAGES FOR11XX.....	38
FIGURE 10 FRACTURATION OBSERVEE DANS LA GALERIE GMR PAR LEVE A FRONT ET PAR LEVE DE CAROTTES (VUE EN COUPE VERTICALE DANS L'AXE DE LA GALERIE).....	40
FIGURE 11 FRACTURATION EN CHEVRON EN FONCTION DES GALERIES CREUSEES.	40
FIGURE 12 RELEVÉ DES FRACTURES SUR SONDAGES (FRACTURES DE DISQUAGE LIEE A LA DECOMPRESSION DES CAROTTES, FRACTURES POTENTIELLEMENT ATTRIBUABLES A L'EDZ (PERPENDICULAIRES A LA STRATIFICATION ET PARALLELES A LA PAROI DANS LA ZONE DE BORDURE DE PAROI) ET PETITES DIACLASES A PYRITE.....	43
FIGURE 13 RELEVÉS DE FRACTURATION SUR FENETRE ET FORAGES DANS LA GALERIE GMR.....	43
FIGURE 14 PHOTOGRAPHIES SOUS LUMIÈRE UV DE FRAGMENT DE LA CAROTTES FOR1131; A : FRACTURES IMPREGNEES DE RESINE ENTRE 0,6 ET 0,71M , B : FRACTURES IMPREGNEES DE RESINE ENTRE 0,98 ET 1,03M, C : FRACTURE IMPREGNEE DE RESINE A LA COTE 3.05M. OUVERTURE: 1.5MM	46
FIGURE 15 PHOTOGRAPHIES SOUS LUMIÈRE UV DE FRAGMENTS DE LA CAROTTE FO1132, A : FRACTURES IMPREGNEES DE RESINE A LA COTE 2,10M, OUVERTURE 6,0MM, B : MICROFRACTURE IMPREGNEE DE RESINE A LA COTE 3,45M, OUVERTURE 1.0MM.....	47
FIGURE 16 PROFIL VERTICAL ILLUSTRANT LA PROFONDEUR DES FRACTURES IMPREGNEES EN FONCTION DE LA POSITION DES FORAGES. DANS LE PAREMENT, LES FRACTURES IMPREGNEES SONT LIMITEES DANS LE PREMIER METRE. PAR CONTRE, SOUS LE RADIER, DES FRACTURES JUSQU' A UNE PROFONDEUR DE 3 METRES SONT IDENTIFIABLES	48
FIGURE 17 PHOTOGRAPHIE SOUS LUMIÈRE UV DE LA CAROTTE FOR1121 ENTRE 0,4 ET 0,8 M (EN HAUT). LE RESEAU DE FRACTURES IMPREGNEES EST COMPOSE PRINCIPALEMENT DE FRACTURES SUB PARALLELES, OUVERTES EN MODE EXTENSION. SUR LE DETAIL (EN BAS) PRESENCE DE MICROFRACTURES OBLIQUES INDIQUANT UNE COMPOSANTE CISAILLANTE DEXTRE RELIANT LES FRACTURES PARALLELES.	49
FIGURE 18 CARTOGRAPHIE STRUCTURALE DU POURTOUR DE LA CAROTTE FOR1121 ENTRE 0.35M ET 0.6M DE PROFONDEUR. CETTE ILLUSTRATION MONTRE UN RESEAU DE FRACTURES DENSE MAIS TRES LOCALISE LE LONG D'UNE BANDE DE DEFORMATION. LA DISTRIBUTION DES FRACTURES IMPREGNEES EXPRIMEE EN FONCTION DE LEUR PROFONDEUR EST ILLUSTRÉE SUR LA FIGURE 18 PAR UN HISTOGRAMME (FIGURE ELABOREE POUR LE RAPPORT D RP 0 IGS 08002A). LES FRACTURES OBSERVEES DANS LE PAREMENT ONT ETE DIFFERENCIEES PAR UNE COULEUR DIFFERENTE DE CELLES IDENTIFIEES SOUS LE RADIER.	50
FIGURE 19 DEGRE D'OUVERTURE DES FRACTURES IMPREGNEES DE RESINE EN FONCTION DE LEUR PROFONDEUR ET SELON LA POSITION DANS LA GALERIE. CES FRACTURES ONT TOUTES ETE INITIEES EN MODE EXTENSION....	52
FIGURE 20 LES ILLUSTRATIONS DE LA LAME MINCE n°2 DE LA CAROTTE FOR 1131 (PROFONDEUR : 0.99M SOUS LE RADIER) MONTRENT DES IMPREGNATIONS DE FRACTURES ORIENTEES PARALLELEMENT AU LITAGE (ELLES SONT SUBVERTICALES SUR LA FIGURE) ET DES FRACTURES IMPREGNEES PRESENTENT UN ANGLE DE 20 A 30° AVEC LE LITAGE. CES FRACTURES PEUVENT ETRE INTERPRETEES COMME APPARTENANT A LA PARTIE	

INFERIEURE DE LA FRACTURATION EN CHEVRONS. REMARQUE : LES LAMES MINCES ONT ETE BASCULEES DE 90°, LE LITAGE SUBHORIZONTAL APPARAÎT SUBVERTICALEMENT SUR LES ILLUSTRATIONS S'IL EST VISIBLE	56
FIGURE 21 LES ILLUSTRATIONS DE LA LAME MINCE N°2 DE LA CAROTTE FOR 1131 (PROFONDEUR : 0.99M SOUS LE RADIER) MONTRENT UNE BANDE DE FRACTURATION IMPREGNEES ALIGNEE SELON UN ANGLE DE 30° AVEC LE LITAGE (PHOTOS DE GAUCHE : HAUT ET BAS). LA PARTIE INTERNE DE CETTE BANDE EST CONSTITUEE DE MICROFRACTURES PARTIELLEMENT IMPREGNEES, INTERCONNECTEES ET PERPENDICULAIRES A LA DIRECTION DE LA BANDE ELLE-MEME QUI SUIV L'ORIENTATION DE LA FRACTURATION EN CHEVRON. L'ILLUSTRATION DE DROITE (HAUT ET BAS) MONTRE QUE LA FRACTURATION PARALLELE AU LITAGE (VERTICALES SUR LA PHOTO) EST UN EMBRANCHEMENT DE FRACTURES RELIEES ENTRE ELLES PAR DES MICROFRACTURES PERPENDICULAIRES JOUANT LE ROLE DE PONTS	57
REMARQUE : LES LAMES MINCES ONT ETE BASCULEES DE 90°, LE LITAGE SUBHORIZONTAL APPARAÎT SUBVERTICALEMENT SUR LES ILLUSTRATIONS S'IL EST VISIBLE	57
FIGURE 22 CETTE ILLUSTRATION DE LA LAME MINCE N° 4 (SELON LA TABLE 6) DE LA CAROTTE FOR 1132 (PROFONDEUR : 2.08M SOUS LE RADIER) TEMOIGNE DE L'IMPREGNATION DE MICROFRACTURES NON VISIBLES A L'ŒIL NU. LA STRUCTURE OBSERVEE PRESENTE UN ANGLE D'ENVIRON 15° AVEC LE LITAGE (QUI N'EST PAS VISIBLE SUR LA FIGURE MAIS QUI SERAIT VERTICAL SUR LA FIGURE) ET PEUT ETRE ASSOCIEE A LA FRACTURATION EN CHEVRONS. CET EXEMPLE ILLUSTRE LA COMPLEXITE DES STRUCTURES A PETITE ECHELLE LIEE AUX FRACTURES EN CHEVRONS, CARACTERISEES PAR UN RESEAU PARTIELLEMENT INTERCONNECTE ET PARTIELLEMENT IMPREGNE. REMARQUE : LES LAMES MINCES ONT ETE BASCULEES DE 90°, LE LITAGE SUBHORIZONTAL APPARAÎT SUBVERTICALEMENT SUR LES ILLUSTRATIONS S'IL EST VISIBLE	58
FIGURE 23. ENREGISTREMENT DE LA TEMPERATURE (EN ROUGE) ET DE L'HUMIDITE RELATIVE (EN NOIR) DANS LA PORTION DE LA GALERIE GMR DEDIEE A L'OIEDZ AU COURS DE LA PERIODE ALLANT DU 29/05/06 AU 02/02/08	63
FIGURE 24 CORRELATION ENTRE CERTAINS EPISODES "ANORMAUX " DE VARIATIONS HYGROMETRIQUES ET THERMIQUES ET L'ACTIVATION DU SYSTEME D'AERATION DANS LA GALERIE GMR.	64
FIGURE 25 EVOLUTION DE LA TENEUR EN EAU EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR LES FORAGES A 9, 12 ET 18 MOIS. EN ORANGE : LA ZONE SUPERFICIELLE AVEC $4,1 < \Phi < 5,4$, EN VERT CLAIR : LA ZONE INTERMEDIAIRE OU $5,4 < \Phi < 7,1$.	68
FIGURE 26. SIMULATION DES PROFILS DE TENEUR EN EAU, DETAIL SUR LA ZONE INTERMEDIAIRE A GAUCHE, DIAGRAMME 3D DES PROFILS SIMULES A DROITE	69
FIGURE 27. EMBLACEMENT DES SONDRAGES DANS LA GALERIE ET DE LA POSITION SIMULEE DE L'INTERFACE ZONE SATUREE / ZONE DESATUREE	69
FIGURE 28. LITHOLOGIE SCHEMATIQUE DE LA COUVERTURE SEDIMENTAIRE A L'APLOMB DU SITE DE MEUSE/Haute-Marne (RAPPORT C.RP.ADS.04.0022)	81
FIGURE 29. SYNTHESE CHRONOSTRATIGRAPHIQUE DU CALLOVO-OXFORDIEN ET EMBLACEMENT DU LABORATOIRE (RAPPORT C.RP.ADS.04.0022)	82
FIGURE 30. EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE EN % POIDS D'OXYDES DU PROFIL VERTICAL DE LA GALERIE GMR	84
FIGURE 31 LOCALISATION DE LA ZONE D'ECHANTILLONNAGE ET DES DIFFERENTS FORAGES AYANT PERMIS SA CARACTERISATION (EXPERIMENTATION SUG ET FOR)	85
FIGURE 32. DISTRIBUTION VERTICALE DE LA FREQUENCE DES TERRIERS FOSSILES SUR LE FORAGE HTM102.	87
FIGURE 33. DISTRIBUTION VERTICALE DES TERRIERS SUR LE FORAGE DEVIE EST361 AUTOUR DE LA ZONE D'ECHANTILLONNAGE ENTRE 485 ET 505 M DE PROFONDEUR.	88
FIGURE 34. MICROPHOTOGRAPHIE EN LUMIERE NATURELLE DE L'ARGILITE DANS LA GALERIE A - 491 M DE PROFONDEUR (ECHANTILLON EST22707, FORAGE FOR1118)	89
FIGURE 35. REPARTITION DE LA GRANULOMETRIE D'UN ECHANTILLON DE LA GALERIE GMR EN FONCTION DU POURCENTAGE POIDS DE LA ROCHE. A) AVANT DECARBONATATION, B) APRES DECARBONATATION.	91
FIGURE 36. CLICHE MEB D'UN AMAS DE TACTOÏDE D'ARGILES (ECHANTILLON EST20082, FORAGE FOR1100, T = 0 MOIS)	94
FIGURE 37. CLICHE MEB D'UNE CALCITE AVEC DES FIGURES DE DISSOLUTION ET UNE AUREOLE AUTOMORPHE DE RECRISTALLISATION ENRICHIE EN MAGNESIUM ET FER (ECHANTILLON FOR1902 04', PRELEVEMENT DE PAROI A T = 0 MOIS)	95
FIGURE 38. CLICHE MEB D'UN TEST D'AMMONITES DONT LES LOGES SONT REMPLIS DE PYRITES FRAMBOÏDALES (ECHANTILLON FOR1902 04', PRELEVEMENT DE PAROI A T = 0 MOIS)	95
FIGURE 39. PHOTOGRAPHIE EN LUMIERE NATURELLE DU BLINDAGE DE PYRITES (AU CENTRE) PAR DE LA MATIERE ORGANIQUE (EN NOIR) (ECHANTILLON FOR1902 02, PRELEVEMENT DE PAROI A T = 0 MOIS)	97
FIGURE 40. CLICHE MEB DE PYRITES OCTAEDRIQUES EN REMPLISSAGE D'UN TERRIER FOSSILE (ECHANTILLON EST20082, FORAGE FOR1100, T = 0 MOIS)	97
FIGURE 41 MICROPHOTOGRAPHIE EN LUMIERE REFLECHIE D'UN TERRIER REMPLI DE FRAMBOÏDES DE PYRITE	98

FIGURE 42. CLICHE MEB D'UN TERRIER FOSSILE REMPLI DE PYRITES, AYANT FLUE ET MONTRANT L'ENFONCEMENT DU VER DANS LE SEDIMENT MEUBLE (ECHANTILLON FOR1902 04', PRELEVEMENT DE PAROI A T = 0 MOIS)	98
FIGURE 43 PHOTOGRAPHIE EN LUMIERE NATURELLE DE FILONNETS DE PYRITE TEMOINS D'UNE COMPACTION (ECHANTILLON FOR1902 04, PRELEVEMENT DE PAROI A T = 0 MOIS).....	99
FIGURE 44. CLICHE MEB D'UN NODULE CARBONATE REMPLI PAR DE LA SPHALERITE (ECHANTILLON EST20082, FORAGE FOR1100, T = 0 MOIS).....	99
FIGURE45. SPECTRES RAMAN DE REFERENCE DE LA PYRITE (EN ROUGE) ET DE LA MARCASSITE (EN BLEU).	101
FIGURE 46. SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA FRACTION TOTALE DE L'ARGILITE.....	103
FIGURE 47. SPECTRES DE DIFFRACTION DE LA FRACTION FINE DE L' ARGILITE.	104
FIGURE 48. CLICHE MET PAR MODE EN CHAMP CLAIR D'UN AMAS DE PARTICULES ARGILEUSE, D'UNE MUSCOVITE ET D'UNE PYRITE CUBIQUE DE L'ECHANTILLON EST26210 (FORAGE FOR 1101, -491 M DE PROFONDEUR).105	
FIGURE 49. SPECTRE EDS D'UN FELDSPATH POTASSIQUE EXTRAIT DE L'ECHANTILLON EST26210 (FORAGE FOR1101, 2,06-2,39 M DE PROFONDEUR)	105
FIGURE 50. DIAGRAMME Si vs C.I. DES ARGILES DIOCTAEDRIQUES EXTRAIT DES ARGILITES A L'ETAT INITIAL... 108	
FIGURE 51. DIAGRAMME K vs Si DES ARGILES DIOCTAEDRIQUES EXTRAIT DES ARGILITES A L'ETAT INITIAL. 108	
FIGURE 52. DIAGRAMME K vs Ca DES ARGILES DIOACTEDRIQUES DES ECHANTILLONS DE REFERENCE ET DE L'ECHANTILLON HTM1001.....	109
FIGURE 53. DIAGRAMME K vs Na DES ARGILES DIOACTEDRIQUES DES ECHANTILLONS DE REFERENCE ET DE L'ECHANTILLON HTM1001.....	109
FIGURE 54. DIAGRAMME Ca vs Na D'ECHANTILLONS PRELEVES SUR LE FORAGE HORIZONTALE FOR1118 A DES DISTANCES CROISSANTES PAR RAPPORT A LA PAROI DE LA GALERIE GMR.....	110
FIGURE 55. ISOTHERME D'ABSORPTION/DESORPTION D'AZOTE A 77°K D'UN ECHANTILLON DE LA PAROI DE LA GALERIE GMR PRELEVE A 0 MOIS (EST20072) ET D'UN ECHANTILLON DE QUEUE DE FORAGE EFFECTUE 9 MOIS APRES LE CREUSEMENT DE LA GALERIE (EST26338).....	112
FIGURE 56. DIAGRAMME BET DE L'ECHANTILLON EST20072 A PARTIR DUQUEL EST DEDUIT LA SURFACE SPECIFIQUE BET.....	113
FIGURE 57. DIAGRAMME T-PLOT DE L'ECHANTILLON EST20072.....	114
FIGURE 58. SCHEMA DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE LA PYRITE ET DES TROIS ETAPES LA COMPOSANT : UNE REACTION CATHODIQUE TRANSPORTANT DES ELECTRONS DE LA SURFACE DE LA PYRITE VERS UNE ESPECE AQUEUSE OXYDANTE (O2 OU Fe3+); UN TRANSPORT DE CHARGE DU SITE DE LA REACTION ANODIQUE VERS LE SITE DE LA REACTION CATHODIQUE POUR COMPENSER LA PERTE DE L'ELECTRON; INTERACTION ENTRE UNE MOLECULE D'EAU ET UN ATOME DE SOUFRE POUR CREER UNE ESPECE SULFOXY. CES 3 ETAPES ENTRAINENT LA LIBERATION D'UN ELECTRON DANS LE SOLIDE ET DE UN OU DEUX IONS HYDROGENES DANS LA SOLUTION. (D'APRES RIMSTIDT ET VAUGHAN, 2003)	116
FIGURE 59. TERRIER FOSSILE AVEC UNE FRANGE DE GYPSE (GY) ET D'HYDROXYDES DE FER (BRUN-ORANGE), ET DES PYRITES OXYDEES AU CENTRE. CRISTALLISATION DE GYPSE (PETITS PATCHS GRIS) EN SURFACE DES BLOCS (A GAUCHE).....	120
FIGURE 60. FAISCEAU DE FIBRES DE GYPSE EN BORDURE D'UN TERRIER OXYDE. LA ZONE SOMBRE CORRESPOND A LA DEPRESSION ENTRE TERRIER ET ARGILITE	120
FIGURE 61. CARTOGRAPHIE RAMAN A) PHOTOGRAPHIE EN LUMIERE NATURELLE DE L'ECHANTILLON FOR1118-14 (PRELEVEMENT 18 MOIS APRES L'OUVERTURE DE LA GALERIE) B) BANDE DE LA PYRITE (364-380 CM-1), C) BANDE DU GYPSE (997-1015 CM-1), D) BANDE DE LA JAROSITE (215-230 CM-1).....	121
FIGURE 62. LIMONITE (MINERAUX DE GOETHITE) RECOUVRANT LES TERRIERS FOSSILES	122
FIGURE 63. CRISTAUX DE GOETHITE EN REMPLACEMENT COMPLET OU PARTIEL DES PYRITES DANS LES TERRIERS OXYDES	122
FIGURE 64. CRISTAUX D'HEMATITE AUTOMORPHES A LA SURFACE D'UN TERRIER OXYDE.....	123
FIGURE 65 JAROSITE POTASSIQUE JAUNE AU CENTRE D'UN TERRIER OXYDE ET D'UNE FRANGE A HYDROXYDES DE FER (BRUN-ROUGE.....	125
FIGURE 66. FAISCEAU DE FIBRE DE NATROJAROSITE (AU CENTRE).....	125
FIGURE 67. SPECTRE MEB-EDX D'UNE FIBRE DE NATROJAROSITE.....	126
FIGURE 68. SPECTRE RAMAN DE REFERENCE DE LA JAROSITE (EN VERT) ET DE LA NATROJAROSITE (EN BLEU) ILLUSTRANT LES DEUX DIFFERENCES MAJEURES DU SIGNAL RAMAN POUVANT PERMETTRE DE LES DIFFERENCIER L'UNE DE L'AUTRE.	126
FIGURE 69. CROISSANCE D'UNE JAROSITE POTASSIQUE A PARTIR D'UN AMAS DE PYRITES FRAMBOÏDALES OXYDEES	127
FIGURE 70. CROISSANCE D'UNE NATROJAROSITE A PARTIR D'UNE JAROSITE POTASSIQUE.....	127
FIGURE 71. CARTOGRAPHIE RAMAN A) CLICHE MEB D'UNE ZONE DE L'ECHANTILLON FOR1119-CL1A, B) BANDE DE LA PYRITE (369-387 CM-1), C) ET D) BANDE DE LA JAROSITE (616-629 ET 1098-1120 CM-1), E) BANDE DU SOUFRE (141-164 CM-1), F) BANDE DES SULFATES INDETERMINES (1000-1013 CM-1).	129

FIGURE 72. CLICHE MEB D'UN CRISTAL DE SOUFRE EN PLAQUETTE A LA SURFACE D'UN TERRIER OXYDE	130
FIGURE 73. CLICHE MEB DE CRISTAUX RENIFORMES DE SOUFRE S ₈	131
FIGURE 74. SPECTRE RAMAN D'UN DES CRISTAUX RENIFORMES DE SOUFRE S ₈	131
FIGURE 75. OBSERVATION MACROSCOPIQUE DE LA LOCALISATION DES CRISTAUX DE CELESTINE ET DE TERRIERS RECOUVERTS PAR DES HYDROXYDES DE FER (JAUNE-ORANGE)	132
FIGURE 76. ZOOM A LA SURFACE DU BLOC D'ARGILITE CI-DESSUS MONTRANT LA CRISTALLISATION DE CRISTAUX DE CELESTINE (BLANC) ET DES PLAGES DE PYRITE FRAMBOÏDALES	133
FIGURE 77. DETAIL SUR UN CRISTAL DE CELESTINE AUTOMORPHE REPOSANT SUR LA MATRICE ARGILEUSE	133
FIGURE 78. PHOTOGRAPHIE EN LUMIERE NATURELLE DE CRISTAUX DE NATROJAROSITE (BLANC) ET DE METAVOLTINE (JAUNE) EN SURFACE D'UN TERRIER OXYDE (NOIR)	134
FIGURE 79. SPECTRE RAMAN D'UN CRISTAL DE METAVOLTINE (ROUGE) COMPARE A UN SPECTRE REFERENCE (BLEU)	135
FIGURE 80. SPECTRE RAMAN D'UN CRISTAL DE METAVOLTINE ASSOCIE A DE L'EPSOMITE	136
FIGURE 81. PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE DE GRAINS DE PYRITE A DIFFERENTS STADES D'ALTERATION. A : GRAIN NON ALTERE, B : GRAIN CUBIQUE ALTERE, C : GRAIN CUBIQUE ALTERE AVEC DES TUNNELS DE CORROSION, D, E ET F : GRAINS DE PYRITE TRES ALTERE.	139
FIGURE 82. PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE DES SURFACES DE PLAQUETTES DE PYRITES OXYDEES DANS LES GALERIES DU LABORATOIRE SOUTERRAIN. A: PHOTO AGRANDIE DE LA SURFACE, B : DETAIL AU NIVEAU D'UNE FRACTURE, C : DETAIL SUR UN PUIT DE CORROSION REMPLI PAR DES CRISTAUX DE GYPSE, D: SCHEMA REPRENANT L'ORIENTATION DES DIFFERENTS PUITES DE CORROSION, E : SPECTRE MEB-EDX DES CRISTAUX DE GYPSE.	142
FIGURE 83 A: PHOTOGRAPHIE MET DE DEUX GRAINS DE PYRITE ACCOLES AVEC UNE FRANGE D'OXYDATION (FLECHE NOIRE), B: PROFIL DE LA PROPORTION EN SOUFRE (2), FER (3) ET OXYGENE (1) DES DEUX GRAINS	144
FIGURE 84. SERIE DE PHOTOGRAPHIE DES BOITES DE PETRI ENSEMENCEES PAR LES ECHANTILLONS DE PYRITE PROVENANT DE NAVAJUN (ESPAGNE).	148
FIGURE 85. PROTOCOLE POUR L'OBSERVATION AU CLSM DES POUDRES (A) ET DES PLAQUETTES DE PYRITE (B)	153
FIGURE 86. PHOTOGRAPHIES ILLUSTRANT LE MARQUAGE AU DAPI D'UNE SURFACE DE PYRITE. PARTIE INFERIEURE DE L'IMAGE : NON MARQUEE, PARTIE SUPERIEURE : MARQUEE.	154
FIGURE 87. PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE CONFOCAL APRES COLORATION AU DAPI D'UN GRAIN DE PYRITE (EN VERT) ET DE PLUSIEURS BACTERIES A SA SURFACE (POINTS ROUGES SUR LA PHOTO DE GAUCHE ET BLANCS SUR LA PHOTO DE DROITE (EN HAUT)) (ECHANTILLON T6AR50 S0). LA SURFACE DES GRAINS EST IMAGEE EN REFLEXION LASER (SPECULAIRE).....	156
FIGURE 88. PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE CONFOCAL APRES COLORATION AU DAPI D'UN GRAIN DE PYRITE (EN VERT) ASSOCIE A UNE PHASE MINERALOGIQUE ANNEXE (A) ET DES BACTERIES (B), TOUTES DEUX COLOREES EN ROUGE. D'AUTRES BACTERIES SONT PRESENTES A LA SURFACE DU GRAIN MAIS A DES NIVEAUX DE PROFONDEUR DIFFERENTS (ECHANTILLON T6AR50 Fe A GAUCHE ET T9AR90 S ⁰ A DROITE).	157
FIGURE 89. PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE CONFOCAL APRES COLORATION A LA SULFO-RHODAMINE B D'UN GRAIN DE PYRITE (VERT), D'UNE BACTERIE A SA SURFACE (POINT ROUGE) ET DE TACTOÏDES D'ARGILES (FLECHES BLANCHES) (ECHANTILLON T9AR90 S0)	158
FIGURE 90. PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE CONFOCAL DE L'ECHANTILLON PYR T12 SUR LEQUEL BEAUCOUP DE BACTERIE ONT ETE DETECTEES. LES POINTS VERTS (CERCLES BLANCS) REPRESENTENT LES REPONSES LES PLUS MARQUEES ET CORRESPONDENT SANS FAUTE A DES CELLULES BACTERIENNES. LES POINTS ROUGES SONT SOIT DES BACTERIES, SOIT DES COMPOSES DE SURFACE.....	159
FIGURE 91. PHOTOGRAPHIES EN MODE FLUORESCENCE DE LA SURFACE DES PLAQUETTES DE PYRITE A 0, 9 ET 12 MOIS. LES OBJETS BLEUS ET VERTS SONT DES COMPOSES DE SURFACE DONT LA QUANTITE CROIT AVEC LE TEMPS.....	161
FIGURE 92. PHOTOGRAPHIES EN MICROSCOPIE CONFOCALE DE LA SURFACE DES PLAQUETTES DE PYRITES PRELEVEES A 9 (A) ET 12 (B) MOIS. EN ROUGE SOMBRE : LA SURFACE, EN ROUGE SATURE ET EN BLANC : DES COMPOSES DE SURFACE (POUSSIERES SILICATEES), EN NOIR : LES PIQUES DE CORROSION ET EN VERT : UNE PARTICULE ARGILEUSE	161
FIGURE 93. DIAGRAMME C.I VS SI DE LA FRACTION FINE PRELEVEES EN BORDURE DE TERRIER A DIFFERENTS TEMPS (0, 7 ET 10 MOIS)	165
FIGURE 94. DIAGRAMME MG(TOT) VS FE+++ DE LA FRACTION FINE PRELEVEE EN BORDURE DE TERRIERS A DIFFERENTS TEMPS (0, 7 ET 10 MOIS).....	165
FIGURE 95. DIAGRAMMES CA VS K ET NA VS K MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES SITES INTERFOLIAIRES DANS LES ARGILES PROCHES DES TERRIERS FOSSILES AU COURS DU TEMPS. LE TEMPS REPRESENTANT L'OXYDATION DE PLUS EN PLUS PUSSEE DES TERRIERS	166

FIGURE 96. DIAGRAMME MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE, NA, CA DES SITES INTERFOLIAIRES DANS LES ARGILES PROCHES DES TERRIERS FOSSILES AU COURS DU TEMPS. LE TEMPS REPRESENTANT L'OXYDATION DE PLUS EN PLUS PUSSEE DES TERRIERS	167
FIGURE 97. DIAGRAMME C.I VS SI DE LA FRACTION FINE PRELEVEES SUR LES EXPERIENCES EN ETAGERE A 3, 6, 9 ET 12 MOIS	169
FIGURE 98. DIAGRAMME SI VS K DE LA FRACTION FINE PRELEVEES SUR LES EXPERIENCES EN ETAGERE A 3, 6, 9 ET 12 MOIS	169
FIGURE 99. DIAGRAMME MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE (NA, CA) DES SITES INTERFOLIAIRES DANS LES EXPERIENCES SUR ETAGERES EN FONCTION DU TEMPS.	170
FIGURE 100. DIAGRAMME C.I. VS SI SUR DES PARTICULES D'ILLITE EN CONTACT AVEC DES PYRITES ET PLACEES SUR LES ETAGERES.	171
FIGURE 101. COMPARAISON DES SPECTRES DRX DE LA FRACTION FINE D'UN ECHANTILLON D'ARGILITE SAIN ET DE LA FRACTION FINE D'UN ECHANTILLON D'ARGILITE OXYDEE, N : SPECTRE NORMAL, EG : SPECTRE AVEC ECHANTILLON SATURE A L'ETHYLENE GLYCOL.....	173
FIGURE 102 ISOTHERME D'ADSORPTION DE L'ECHANTILLON SAIN EST26338 ET DE L'ECHANTILLON OXYDE 9 MOIS EST26253-2.....	174
FIGURE 103. OBSERVATION DE DEUX PARAGENESSES D'OXYDATION EN FONCTION DE LA PROTECTION DU TERRIER VIS-A-VIS DE L'EVAPORATION.....	176
FIGURE 104. SCHEMA DE LA SUCCESSION PARAGENETIQUE DE LA MINERALISATION SECONDAIRE.	177
FIGURE 105. SCHEMA SUR L'EVOLUTION DE LA PRESENCE DE GYPSE ET SUR L'APPARITION DE LA NATROJAROSITE SUR LES CAROTTES FOREES DANS LA GALERIE FORPRO A DIFFERENTS MOMENTS APRES SON CREUSEMENT.	178
FIGURE 106. SCHEMA SYNTHETIQUE DES SUCCESSIONS MINERALOGIQUES ET DE LEUR DISTRIBUTION SPATIALE.	180
FIGURE 107. CLICHE MEB D'UNE ASSOCIATION ENTE DES GRAINS DE PYRITES MICROMETRIQUES (PY) ET DE LA MATIERE ORGANIQUE (MAT. ORG.) SANS BLINDAGE, TABLEAU : ANALYSE MEB-EDX DE LA PARTICULE ORGANIQUE.(ECHANTILLON FOR 1902 4').	185
FIGURE 108. MICROPHOTOGRAPHIE EN LUMIERE REFLECHIE DE GRAINS DE PYRITE ENROBES DANS UNE MATIERE ORGANIQUE NOIRE FORMANT UN BLINDAGE (ECHANTILLON FOR1902 02).....	185
FIGURE 109. CLICHE MEB DE LA PRESENCE DE MATIERES ORGANIQUES (MAT. ORG.) A L'INTERIEUR DES TERRIERS FOSSILES DANS LES ESPACES ENTRE LES PYRITES (ECHANTILLON FOR1902 4').	186
FIGURE 110. CLICHE MEB D'UN FRAGMENT DE PAROI CELLULAIRE DANS UN ECHANTILLON D'ARGILITE PRELEVE SUR LES PAROIS (FOR1902 4').....	186
FIGURE 111. DIAGRAMME TRIANGULAIRE DE L'EVOLUTION QUANTITATIVE DES COMPOSES POLAIRES, AROMATIQUES ET SATURES DURANT LES EXPERIENCES A 60 ET 100°C.	188
FIGURE 112. EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES HYDROCARBURES SATURES ET DES TRITERPANES PENTACYCLIQUES LORS D'OXYDATIONS NATURELLES ET ARTIFICIELLES (D'APRES ELIE ET AL., 2000 MODIFIE).	190
FIGURE 113 PHOTOGRAPHIES DE LA FENETRE A AVANT (A) ET APRES (B) DECAPAGE LE 29 SEPTEMBRE 2005 A LA RECEPTION DE LA GALERIE GMR.	193
FIGURE 114. RAPPORT AROMATIQUES SUR SATURES DES ECHANTILLONS ISSUS DES GRATTAGES DE PAROI.	197
FIGURE 115. DIAGRAMME TRIANGULAIRE DE LA PROPORTION RELATIVE EN COMPOSES ALIPHATIQUES, AROMATIQUES ET POLAIRES DES ECHANTILLONS ISSUS DES GRATTAGES DE PAROIS, D'UNE MOYENNE DES ECHANTILLONS DE HAUTEVELLE (2005), DES EXPERIENCES D'OXYDATION THERMIQUE DE FAURE (1999) ET DU BETON UTILISE POUR CONSOLIDER LES PAROIS DES GALERIES.....	199
FIGURE 116. CHROMATOGRAMMES DE LA FRACTION ALIPHATIQUE (A GAUCHE) ET FRAGMENTOGRAMMES DES HOPANES (A DROITE) DE 3 ECHANTILLONS DE GRATTAGE ET D'UN ECHANTILLON REFERENCE D'ARGILITE NON OXYDEE OBTENUS PAR GC-MS. UCM : UNRESOLVED COMPLEX MIXTURE.	201
FIGURE 117. PARAMETRES GLOBAUX ET MOLECULAIRES DU BETON DES GALERIES DU LABORATOIRE SOUTERRAIN COMPARE AUX MEMES PARAMETRES DE L'ARGILITE SAIN.	202
FIGURE 118 : DIAGRAMME DES RAPPORTS $\alpha\beta/\beta\beta-C_{29} / 22S/(22R+22S)-C_{31}$ EN FONCTION DU RAPPORT $22S/(22R+22S)-C_{31}$ DES ECHANTILLONS AUX SIGNATURES ANORMALES ET D'ECHANTILLONS PRELEVE EN PROFONDEUR DANS LE MASSIF ROCHEUX.	204
FIGURE 119. DIAGRAMME TRIANGULAIRE DE LA PROPORTION MASSIQUE EN COMPOSES ALIPHATIQUES, AROMATIQUES ET POLAIRES DES ECHANTILLONS ISSUS DES FORAGES A DIFFERENTS TEMPS D'OXYDATION.	208
FIGURE 120. HISTOGRAMME DU CPI, Pr/C ₁₇ ET Ph/C ₁₈ DES ECHANTILLONS ISSUS DES FORAGES.	211
FIGURE 121. DIAGRAMME DU CPI ET DES RAPPORTS Ph/C ₁₈ DES ECHANTILLONS DU FORAGE FOR1118.....	212
FIGURE 122. DIAGRAMME DES C ₂₉ DIASTERENES EN FONCTION DES C ₃₁ HOPANES DES ECHANTILLONS PRELEVES SUR LES FORAGES.	216
FIGURE 123. SCHEMA DU PROTOCOLE D'EQUILIBRATION EAU – ARGILITE	222

FIGURE 124. A : MODELE THEORIQUE DE LA VARIATION DE LA CONCENTRATION D'UN ELEMENT CONSERVATIF EN FONCTION DU RAPPORT LIQUIDE / ROCHE, B : EXEMPLE DE LA DILUTION DU CHLORE POUR TROIS EXPERIENCES D'EQUILIBRE EAU – ROCHE.	223
FIGURE 125. A: MODELE THEORIQUE DE LA VARIATION DE LA CONCENTRATION D'UN ELEMENT PEU INFLUENCE PAR LE RAPPORT L/R, B : EXEMPLE DE LA DILUTION DU SODIUM POUR TROIS EXPERIENCES D'EQUILIBRE EAU – ROCHE.	224
FIGURE 126. A: MODELE THEORIQUE DE LA VARIATION DE LA CONCENTRATION D'UN ELEMENT FORTEMENT INFLUENCE PAR LE RAPPORT L/R, B : EXEMPLE DE LA DILUTION DU CALCIUM POUR QUATRE EXPERIENCES D'EQUILIBRE EAU – ROCHE.	225
FIGURE 127. CONCENTRATION EN CHLORE EN FONCTION DU RAPPORT L/R	228
FIGURE 128. CONCENTRATION EN SODIUM EN FONCTION DU RAPPORT L/R	230
FIGURE 129. CONCENTRATION EN POTASSIUM EN FONCTION DU RAPPORT L/R	231
FIGURE 130. CONCENTRATION EN CALCIUM EN FONCTION DU RAPPORT L/R	234
FIGURE 131. CONCENTRATION EN MAGNESIUM EN FONCTION DU RAPPORT L/R	234
FIGURE 132. CONCENTRATION EN STRONTIUM EN FONCTION DU RAPPORT L/R	235
FIGURE 133. CONCENTRATION EN SULFATES EN FONCTION DU RAPPORT L/R.....	235
FIGURE 134. VARIATION DU pH EN FONCTION DU RAPPORT L/R DANS LE CAS DES EXPERIENCES DE MISE A L'EQUILIBRE DE L'ARGILITE SAINE AVEC UNE EAU PURE. LES DIFFERENTS PARAMETRES EXPLIQUANT LA VARIABILITE DES MESURES SONT LA QUANTITE DE CARBONATE RELATIVEMENT A LA QUANTITE D'EAU (LIE AU L/R), LA PRECISION DES MESURES ET LES TEMPS D'EXPERIENCE.	238
FIGURE 135. VARIATION DU pH EN FONCTION DU RAPPORT L/R DANS LE CAS DES EXPERIENCES DE MISE A L'EQUILIBRE DE L'ARGILITE OXYDEE AVEC UNE EAU PURE.....	238
FIGURE 136. VARIATION DU pH EN FONCTION DE LA DUREE D'EXPOSITION A L'AIR DES GALERIES.	239
FIGURE 137. CONCENTRATIONS EN CHLORURES EN FONCTION DES CONCENTRATIONS EN SODIUM (MMOL/L) POUR LES EXPERIENCES SUR LES ECHANTILLONS PRELEVES A 0, 9, 12 ET 18 MOIS.	241
FIGURE 138. DIAGRAMME DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SODIUM ILLUSTRANT LA PROPORTIONNALITE ET L'EQUIDISTANCE DES POINTS D'ANALYSE POUR DES RAPPORTS L/R AYANT UN FACTEUR 5 (1→5, 2→10, 10→50).....	242
FIGURE 139. DIAGRAMME DE LA CONCENTRATION EN SULFATES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM POUR LES EXPERIENCES A 9, 12 ET 18 MOIS. LIGNE POINTILLE : DROITE DE DISSOLUTION DU GYPSE.	244
FIGURE 140. INFLUENCE DU TEMPS DE LIXIVIATION SUR LA CONCENTRATION EN CALCIUM ET EN SULFATE POUR LES EXPERIENCES A 9 MOIS (FLECHES NOIRES) ET A 12 MOIS (FLECHES ROUGES)	245
FIGURE 141. INFLUENCE DE L'AUGMENTATION DU TEMPS D'INTERACTION SUR LA CONCENTRATION EN CALCIUM ET EN SULFATES POUR LES EXPERIENCES SUR LES ECHANTILLONS OXYDES 18 MOIS.	246
FIGURE 142. DIAGRAMME DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SULFATES POUR DEUX EXPERIENCES. A : LE SOLIDE EST UN ECHANTILLON DE ROCHE TOTALE PRELEVEE 9 MOIS APRES L'OUVERTURE DES GALERIES. B : LE SOLIDE EST UN ECHANTILLON DE ROCHE TOTALE PRELEVEE 18 MOIS APRES L'OUVERTURE DES GALERIES. C : LE SOLIDE EST UN ECHANTILLON DE ROCHES REMPLIS DE TERRIERS ALTEREES PRELEVES 18 MOIS APRES L'OUVERTURE. LES DROITES REPRESENTENT UNE ESTIMATION DE LA SATURATION DU GYPSE POUR CHAQUE SET D'EXPERIENCES. LES FLECHES ROUGES REPRESENTENT L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN FONCTION DU RAPPORT L/R.	247
FIGURE 143 EVOLUTION DES RAPPORTS MOLAIRES CATIONIQUES ET ANIONIQUES Na/C, Na/K ET Cl/SO4 DANS LES EXPERIENCES A 0 (CERCLES VIDES), 9 (TRIANGLES), 12 (LOSANGES) ET 18 MOIS (CARRES) ET POUR LES EXPERIMENTATIONS PAC1001 ET PAC2001 (REFERENCE, CERCLES PLEINS). ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
FIGURE 144 EVOLUTION DES RAPPORTS MOLAIRES CATIONIQUES ET ANIONIQUES Na/CA, Cl/SO4 ET HCO3/SO4 DANS LES EXPERIENCES A 9 (TRIANGLES), 12 (LOSANGES) ET 18 MOIS (CARRES) ET POUR LES EXPERIMENTATIONS PAC1001 ET PAC2001 (REFERENCE).....	255
FIGURE 145. PRINCIPE DE L'EXTRAPOLATION A L/R FAIBLE POUR LES CAS LES PLUS SIMPLES	256
FIGURE 146. PRINCIPE DE L'EXTRAPOLATION A L/R FAIBLE DANS LE CAS DE COMPOSITION CHIMIQUE D'UNE EAU SATUREE VIS AVIS D'UN MINERAL.	257
FIGURE 147. DIAGRAMME THEORIQUE SUR L'EXTRAPOLATION DE LA QUANTITE DE SODIUM A PARTIR DE LA CONCENTRATION EN CHLORE	258
FIGURE 148. EXTRAPOLATION DE LA COMPOSITION EN SODIUM D'UNE EAU AVEC UNE TENEUR EN EAU A 8%.	259
FIGURE 149. DIAGRAMME DE SCHOELLER-BERKALOF SIMPLIFIE APPLIQUE AUX DONNEES ANDRA (EAU INTERSTITIELLE DE BURE) ET AUX DONNEES ISSUES DE LA MISE EN CONTACT EAU PURE – ARGILITE SAINE.	261
FIGURE 150. EXTRAPOLATION DE LA COMPOSITION EN CALCIUM D'UNE EAU AVEC UNE TENEUR EN EAU A 8%. LE CERCLE ROUGE SOULIGNE UNE DONNEE ABERRANTE NON PRISE EN COMPTE DANS L'EXTRAPOLATION. LA FLECHE INDIQUE L'ILLUSTRATION DU PHENOMENE DE SATURATION.....	262

FIGURE 151. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES FLUX DE DONNEES DANS EQ3/6, D'APRES GUERCI (1998)...	265
FIGURE 152. DIAGRAMME pH EN FONCTION DE L'AVANCEMENT DE LA REACTION POUR LA SIMULATION EAU DE REFERENCE (EQUILIBREE A P_{CO_2} ATM.) – ROCHE OXYDEE.....	271
FIGURE 153. DIAGRAMME CA VS HCO_3 POUR LA SIMULATION EAU DE REFERENCE (EQUILIBREE A P_{CO_2} ATM.) – ROCHE OXYDEE ; A : DEBUT DE LA SIMULATION; D : SATURATION NONTRONITE, Z : FIN DE LA SIMULATION.	272
FIGURE 154 : DIAGRAMME pH – SO_4 POUR LA SIMULATION EAU DE REFERENCE (EQUILIBREE A P_{CO_2} ATM.) – ROCHE OXYDEE; A : DEBUT DE LA REACTION, G : GYPSE SURSATURE, S : DISSOLUTION TOTALE DE LA JAROSITE, Z : FIN DE LA SIMULATION.	273
FIGURE 155. DIAGRAMME CA – SO_4 POUR LA SIMULATION EAU DE REFERENCE (EQUILIBREE A P_{CO_2} ATM.) – ROCHE OXYDEE.....	274
FIGURE 156 : DIAGRAMME DU NOMBRE DE MOLE DE PHASES MINERALES PRODUITES EN FONCTION DE L'AVANCEMENT REACTIONNEL POUR LA SIMULATION EAU DE REFERENCE (EQUILIBREE A P_{CO_2} ATM.) – ROCHE OXYDEE. LE QUARTZ N'EST PAS REPRESENTE.	275
FIGURE 157 : DIGRAMME Na/CA VS Cl/ SO_4 POUR LES EXPERIENCES DE LIXIVIATION, LES EXTRAPOLATIONS ET LA SIMULATION.	276
FIGURE 158. SCHEMA DE SYNTHESE SUR L'EXTENSION LATERALE DE LA FRACTURATION ET DE LA DESHYDRATATION DU MASSIF ASSOCIE A LA PERTURBATION OXYDANTE.....	281
FIGURE 159. TENEURS EN EAU EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR 4 FORAGES HORIZONTAUX, A 6, 9, 12 ET 18 MOIS (LAVIELLE ET AL., COMMUNICATION PERSONNELLE)	282
FIGURE 160. CONCENTRATION DE L'He EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR LES DIFFERENTS FORAGES (LAVIELLE ET AL., COMMUNICATION PERSONNELLE) ET PROFIL DE DESHYDRATATION DE NOS EXPERIENCES	283

Liste des tableaux

TABLEAU 1 RELEVÉ DES FRACTURES IMPREGNÉES SITUÉES EN PAREMENT LE LONG DU FORAGE FOR1121	51
TABLEAU 2 RELEVÉ DES FRACTURES IMPREGNÉES SITUÉES SOUS LE RADIER LE LONG DES FORAGES FOR1131 ET FOR1132	51
TABLEAU 3 CARACTÉRISTIQUES DES LAMES MINCES.....	53
TABLEAU 4 TABLEAU RECAPITULATIF DE LA COMPOSITION CHIMIQUE EN % POIDS D'OXYDES DES ÉLÉMENTS MAJEURS (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O ET K ₂ O), DE LA PERTE AU FEU (PF), DE LA CONCENTRATION EN SOUFRE TOTAL (STOT), DE LA QUANTITÉ D'EAU DE CONSTITUTION (H ₂ O+) ET DE LA TENEUR EN CARBONATES DES ÉCHANTILLONS DU PROFIL VERTICAL,	84
TABLEAU 5. POURCENTAGE DE CARBONATES DANS CHAQUE FRACTION GRANULOMÉTRIQUE	92
TABLEAU 6. LISTE DES ÉCHANTILLONS EN POUDRE ET LEUR COMPOSITION EN % MASSIQUE.....	152
TABLEAU 7. LISTE DES COLORANTS, DE LEUR LONGUEUR D'ONDE D'EXCITATION ET D'ÉMISSION ET DES INTERACTIONS INDUITES AVEC L'ÉCHANTILLON	152
TABLEAU 8. RAPPORT DES HAUTEURS DE PIC DE L'ILLITE (D= 10,10Å) ET DE LA CHLORITE (D=7,21 Å) DES ÉCHANTILLONS SAINS ET OXYDES.	172
TABLEAU 9. RENDEMENTS ET BILAN DES FRACTIONNEMENTS POUR LES ÉCHANTILLONS ISSUS DES GRATTAGES DE PAROI	197
TABLEAU 10. NOMENCLATURE ANDRA, DISTANCE PAR RAPPORT À LA PAROI DE LA GALERIE (PROFONDEUR) ET TEMPS D'OXYDATION (= TEMPS ENTRE L'OUVERTURE DE LA GALERIE ET LE FORAGE) DES ÉCHANTILLONS DE SONDAGE ANALYSES	207
TABLEAU 11. CONCENTRATION EN POTASSIUM POUR TROIS EXPÉRIENCES (ROCHE SAINTE, OXYDATION 9 ET 12 MOIS	230
TABLEAU 12. CONCENTRATION EN CALCIUM, MAGNÉSIUM ET STRONTIUM POUR L'EXPÉRIENCE DE 9 MOIS LIXIVIÉE PENDANT 1 JOUR.....	232
TABLEAU 13. TENEUR EN CHLORE DANS LES ÉCHANTILLONS DU FORAGE FOR1118 (FORAGE HORIZONTAL, 18 MOIS APRÈS L'OUVERTURE DE LA GALERIE).....	258
TABLEAU 14. COMPOSITION CHIMIQUE EXTRAPOLÉE À UN RAPPORT L/R = 0,08 POUR L'ENSEMBLE DES EXPÉRIENCES. LA COMPOSITION OBTENUE LORS D'UNE DES EXPÉRIENCES PAC EST INDICÉE À TITRE D'EXEMPLE. ND : EXTRAPOLATION IMPOSSIBLE PAR MANQUE DE DONNÉES	260
TABLEAU 15. COMPOSITION CHIMIQUE ET PARAMÈTRE D'ENTRÉE DE L'EAU UTILISÉE POUR LES SIMULATIONS (À PARTIR D'APPELO ET AL., 2008)	268
TABLEAU 16. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE MOYENNE EN NOMBRE DE MOLES POUR 100 G DE ROCHES DANS LE CAS D'UNE ROCHE AU NIVEAU D'UN MICROSITE D'ALTERATION ET AYANT SUBI PLUSIEURS CYCLES D'ALTERATION.....	269
TABLEAU 17. COMPOSITION CHIMIQUE EN MMOL/L DE L'EAU ISSUE DE LA SIMULATION D'INTERACTION ENTRE L'EAU DE RÉFÉRENCE (APPELO ET AL., 2008), ÉQUILIBRÉE POUR UNE PCO ₂ ATMOSPHÉRIQUE ET UNE ROCHE DE COMPOSITION MINÉRALOGIQUE REPRÉSENTATIVE DE LA ZONE ALTERÉE À PROXIMITÉ DES MICROSITES D'ALTERATION À DIFFÉRENTS PAS DE LA RÉACTION.	270

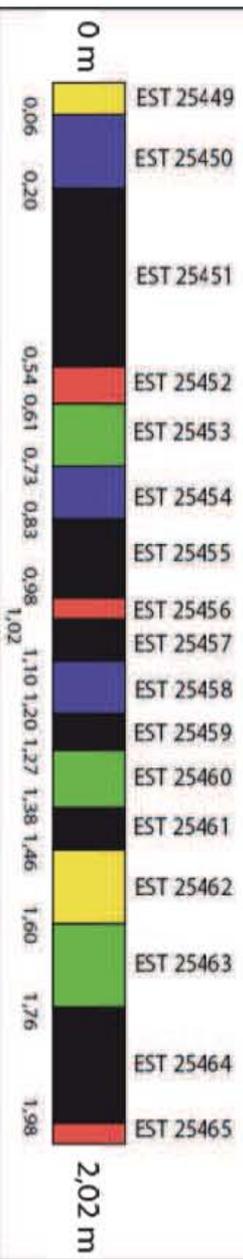
ANNEXE 1 Répartition des forages

LEGENDE

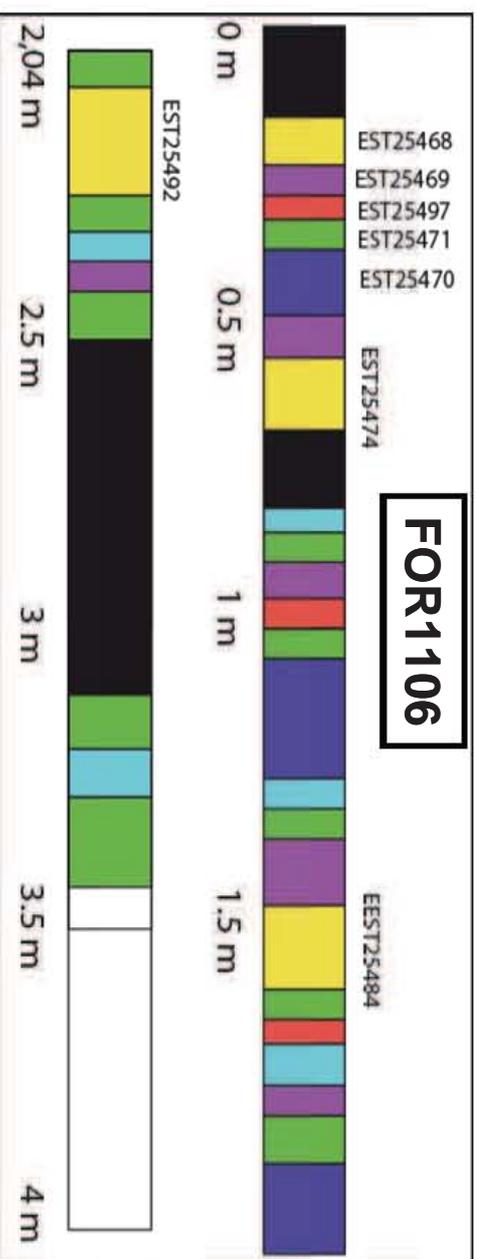
	Chimie Nucléaire Analytique et Bioenvironnementale UMR 5084 (CNAB)		Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)
	Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques UPR 2300 (CRPG) / Laboratoire de Géochimie Isotopique UMR 6635 (GIS)		Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO)
	Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Énergétiques UMR 7506 (G2R)		Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines UMR 5025 (LGCA)
	Laboratoire de Géochimie Isotopique UMR 6635 (GIS)		Rush (carrotheque ANDRA)

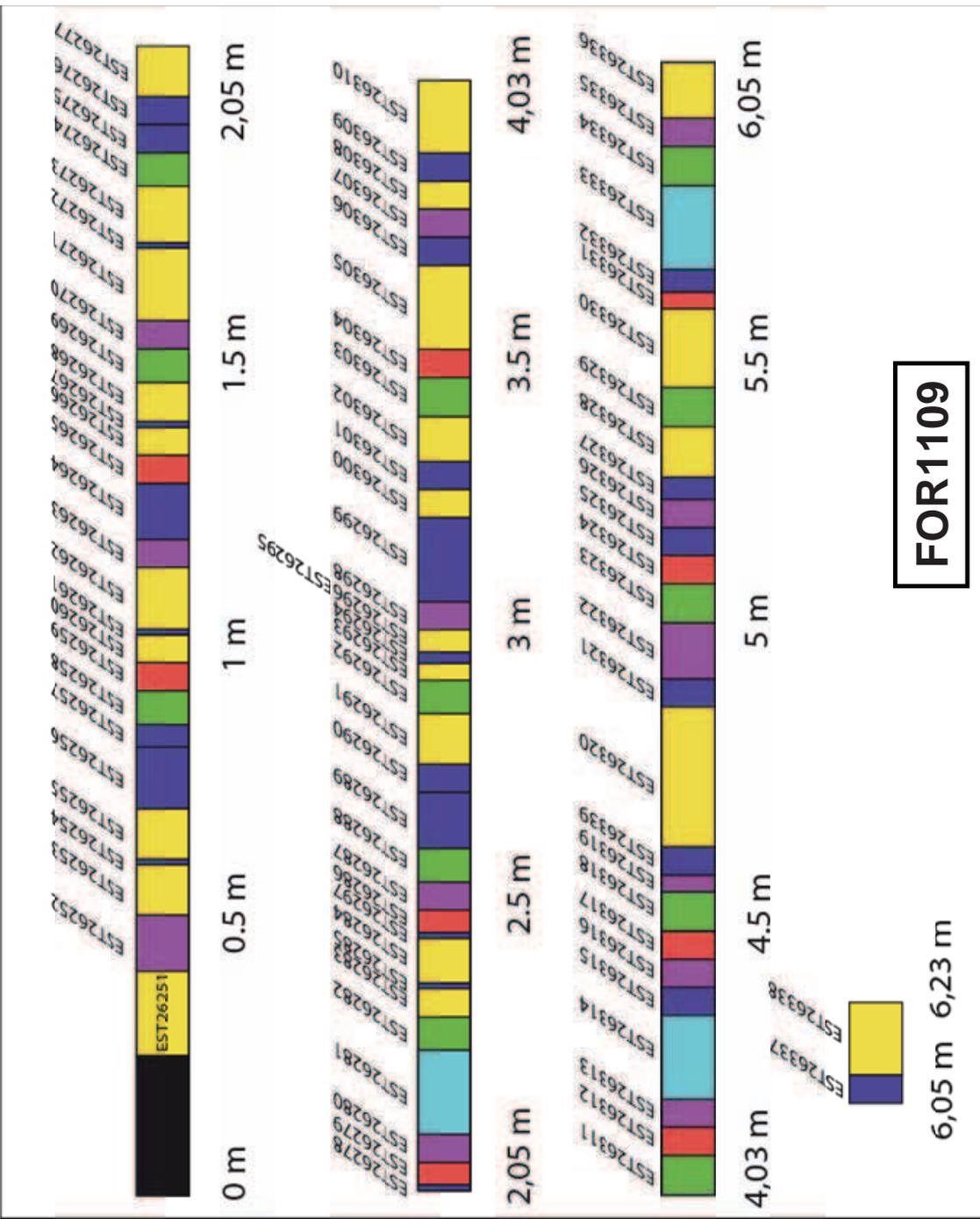
FOR1103

Au-delà de 2,02 m la carotte n'est composé que de fragments
et de disques d'environ 2-3 cm

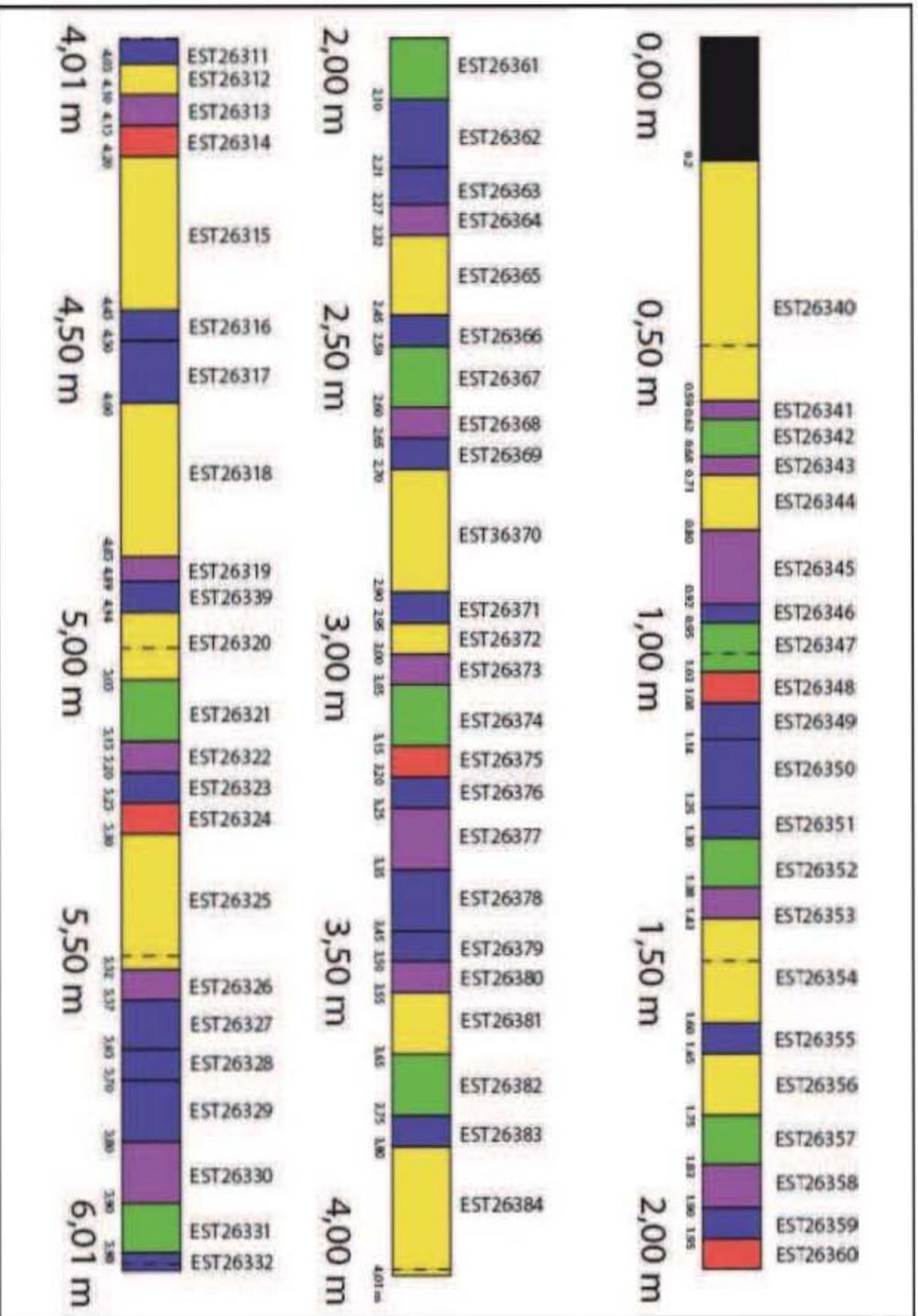


FOR1106





FOR1112



Annexe 2 : Protocole et méthodes analytiques d'analyse de la matière organique sédimentaire soluble(d'après Hautevelle, 2005)

Broyage des échantillons

Les échantillons sont broyés afin d'augmenter leur surface spécifique et donc de faciliter l'accessibilité de la matière organique contenue dans ceux-ci.

Trois broyeurs sont utilisés successivement pour réduire de plus en plus la taille des fragments :

- un broyeur à mâchoire
- un broyeur à rouleau
- un porphyrisateur

L'étape finale permet d'obtenir une fine poudre dont la granulométrie est fonction du temps. Dans un cycle normal de porphyrisation, la granulométrie atteinte n'excède pas les 250 μm .

Extraction de la matière organique sédimentaire soluble

La matière organique sédimentaire soluble est extraite des poudres en vue de son analyse moléculaire. L'extraction est réalisée de manière automatique à l'aide d'un extracteur automatique par solvant (ASE 200) fabriqué par Dionex.

Description de l'ASE 200

Les échantillons réduits en poudre sont introduits dans des cellules en acier supportant la pression et la température nécessaire à l'extraction.

L'ASE 200 se compose de plusieurs éléments (Figure a) :

- deux carroussels : le carrousel supérieur sur lesquels sont positionnées les cellules en acier et le carrousel inférieur sur lequel sont placés les flacons de récupération des solvants et des extraits organiques ;
- un four, un bras mécanique et deux aiguilles d'injection. Le four sert à chauffer les cellules qui y sont introduites par le bras mécanique. La température de chauffe est définie par l'utilisateur. Le solvant utilisé pour l'extraction peut traverser la cellule grâce à un conduit situé à l'intérieur du bras mécanique (Figure a). Les aiguilles ont pour fonction d'injecter le solvant et les extraits organiques dans les flacons de récupération ;
- un panneau de contrôle. Il permet la mise sous tension, l'entretien et la programmation de l'appareil ;
- un panneau électronique, un système de tubulures et de vannes (Figure a). Ils permettent le bon fonctionnement de l'appareil.

L'extracteur automatique est relié à un contrôleur de solvants qui contient quatre bouteilles de solvants purs (acétone, dichlorométhane, méthanol et hexane) et à une bouteille d'azote.

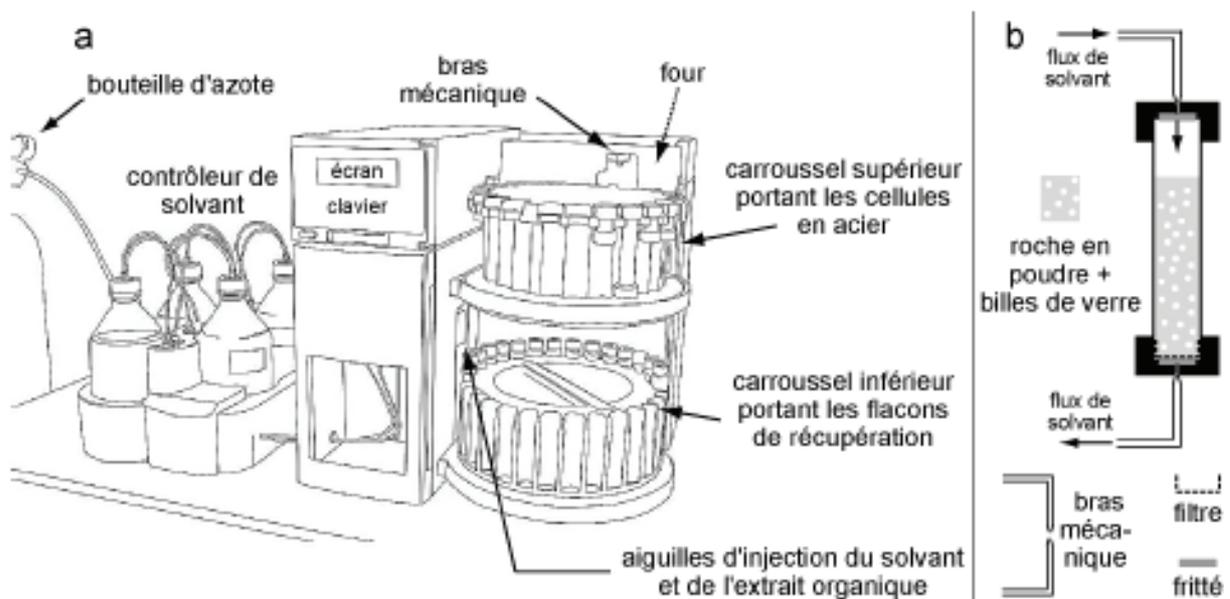


Figure a. Vue schématique de l'extracteur automatique ASE 200 et de ses différents éléments. (b) Vue en coupe schématique d'une cellule d'extraction remplie de roche réduite en poudre à extraire.

Principe de l'extraction par ASE 200

Le solvant utilisé pour solubiliser la matière organique est le dichlorométhane (Cl_2CH_2) chaud, sous pression et de qualité HPLC.

Les poudres sont introduites dans des cellules en acier prépesées et prélavées qui sont ensuite placées sur le carrousel supérieur de l'appareil.

L'extraction s'effectue en plusieurs étapes :

Étape 1. Chargement de la cellule dans le four (loading vial-loading cell).

Le bras mécanique prélève la cellule contenant la poudre à extraire et l'introduit dans le four de l'ASE 200. Les aiguilles se positionnent sur le flacon de récupération correspondant.

Les quatre vannes sont fermées.

Étape 2. Remplissage de la cellule avec le solvant (filling cell).

Les vannes d'amorçage et statique s'ouvrent. Un flux de solvant passe donc à travers la cellule et la poudre qu'elle contient puis est expulsé jusque dans le flacon de récupération.

Lorsque 1 ml de solvant a été injecté dans le flacon, la vanne statique se ferme.

Étape 3. Chauffage de la cellule (heating).

La cellule est chauffée et la pression de solvant augmente progressivement dans la cellule.

Étape 4. Extraction statique (static).

La pression et la température sont maintenues à l'intérieur de la cellule. La fraction extractible de la matière organique se dissout progressivement dans le solvant. Au cours de ces deux étapes, seule la vanne d'amorçage reste ouverte. La vanne statique ne s'ouvre que lorsque la pression devient trop forte en expulsant de petites quantités de n-solvant et d'extrait organique dans le flacon de récupération.

Étape 5. Rinçage avec du solvant frais (flushing).

La vanne statique s'ouvre à nouveau et un flux de solvant frais passe donc à travers la cellule en expulsant le solvant chargé d'extrait organique dans le flacon de récupération.

Étape 6. Purge du solvant (purging).

La vanne d'amorçage se ferme et la vanne de purge s'ouvre. Un flux d'azote expulse le solvant restant dans les tubulures et la cellule jusque dans le flacon de récupération.

Étape 7. Décompression du four (end relief).

La vanne statique reste ouverte, la vanne de purge se ferme et celle de décompression s'ouvre. Le four se décomprime ce qui permet la libération de la cellule qui est ensuite replacée dans le carrousel.

Il est possible d'effectuer au cours d'une même extraction plusieurs **cycles d'extraction**.

Chaque cycle d'extraction supplémentaire répète les étapes d'extraction statique et de rinçage

(Étapes 4 et 5) avant l'étape de purge (étape 6).

Protocole d'extraction

Les cellules sont d'abord montées une à une. Un filtre puis des billes de verre sont introduits au fond de chaque cellule puis celles-ci sont pesées. Chaque cellule d'extraction subit ensuite une extraction à vide afin d'éliminer d'éventuelles contaminations organiques.

Enfin, les cellules sont remplies avec les poudres à extraire puis sont à nouveau pesées afin de connaître précisément la quantité de poudre à extraire. Généralement, cinq cellules sont utilisées par échantillon compte tenu de leur faible teneur en extrait organique, ce qui représente entre 80 et 120 g. d'échantillon.

Les extractions sont ensuite réalisées à l'aide de l'ASE 200 et les extraits organiques sont récupérés dans les flacons prévus à cet effet. Les paramètres du lavage et de l'extraction sont indiqués dans le Tableau a.

Tableau a Valeurs des paramètres entrés dans les méthodes de lavage des cellules et d'extraction.

	Pression de solvant dans la cellule (bars)	température de chauffe (°C)	durée de l'extraction statique (étape 4) (min.)	volume de solvant frais utilisé (étape 5) (ml)	durée de la purge (étape 6) (sec.)	nombre de cycles effectués	solvant utilisé
lavage des cellules	100	150	1	16,5	50	1	DCM + méthanol
extraction	100	80	5	2 x 8,25	200	2	DCM

DCM : dichlorométhane

Élimination du soufre élémentaire

Des copeaux de cuivre activés à l'acide chlorhydrique sont ensuite introduits dans les flacons de récupération contenant les extraits organiques afin d'éliminer le soufre élémentaire. Le soufre élémentaire est également extrait avec la fraction soluble de la matière organique et sa présence peut nuire à la qualité des résultats analytiques. Le soufre élémentaire (S^0) réagit avec le cuivre métallique (Cu^0) suivant une réaction d'oxydo-réduction pour former le sulfure cuivre (CuS) (Figure b). Les copeaux de cuivre sont ensuite retirés des flacons.

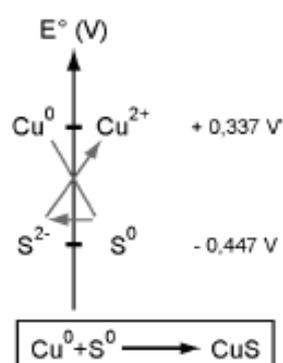


Figure b. Réaction d'oxydo-réduction mise en œuvre pour l'élimination du soufre élémentaire S^0 .

Évaporation du solvant et concentration de l'extrait organique

À cette étape du protocole analytique, les flacons de récupération contiennent un mélange d'extrait organique et de dichlorométhane. Cette étape a pour but d'éliminer le dichlorométhane afin de ne conserver que l'extrait organique en vue de son analyse moléculaire. Le dichlorométhane est éliminé par deux étapes successives d'évaporation.

Évaporation au TurboVap

La majeure partie du dichlorométhane est tout d'abord évaporé au turbo-évaporateur. L'appareil utilisé est le TurboVap construit par Zymark. Il se compose d'un bain-marie chauffé à 35°C dans lequel sont plongés les flacons contenant l'extrait organique et le dichlorométhane et d'un système de soufflerie d'azote (Figure c). Sous l'effet de la température et du flux d'azote, le dichlorométhane s'évapore progressivement et l'extrait organique se concentre dans le flacon. L'évaporation est arrêtée lorsqu'il ne reste plus que quelques millilitres de solvant et d'extrait organique à l'intérieur des flacons. Le solvant et l'extrait organique sont ensuite transvasés dans des piluliers de 7 ml préalablement pesés.

Évaporation fine sous flux d'azote

Les piluliers sont ensuite placés sous un flux d'azote de faible débit (Figure c). L'évaporation est arrêtée lorsqu'il ne reste plus que quelques traces de solvant dans les piluliers. Les extraits ne sont jamais complètement séchés à cette étape du protocole sous peine de modifier significativement la composition moléculaire de l'extrait par la perte de certains composés volatiles (Ahmed & George, 2004 ^a). Chaque pilulier est ensuite laissé une nuit sous une hotte pour terminer "en douceur" l'évaporation.

Les piluliers sont ensuite pesés et la masse d'extrait organique peut être calculé par différence entre la masse des piluliers vides et pleins.

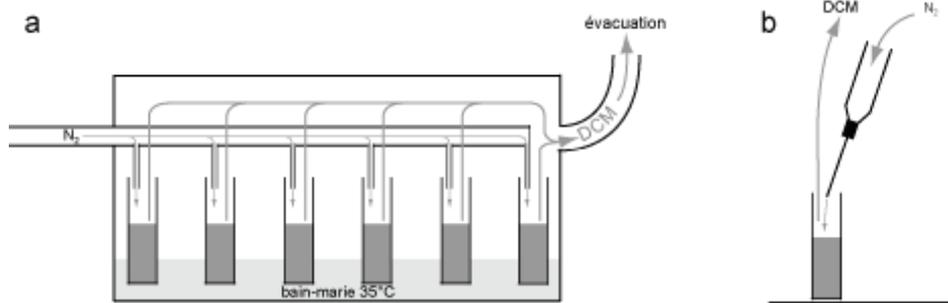


Figure c. (a) Principe de l'évaporation au TurboVap. (b) Principe de l'évaporation fine sous flux d'azote.

Calcul du rendement d'extraction

Le rendement de chaque échantillon, c'est à dire la masse d'extrait organique en milligramme contenu par gramme de roche, peut être calculé suivant la formule suivante :

Rendement = masse d'extrait organique / masse de roche extraite

Rendement en mg / g;

Masse d'extrait organique en mg;

Masse de roche en g.

Fractionnement par chromatographie liquide sur phase solide

L'extrait organique contient une très grande diversité de composés moléculaires. Afin d'améliorer la qualité des résultats analytiques et de faciliter la détermination des différents composés, l'extrait est fractionné en trois parties par chromatographie liquide sur phase solide. Trois fractions sont ainsi récupérées.

1. La fraction aliphatique qui contient les composés les moins polaires. Elle contient les hydrocarbures sans noyau aromatique.
2. La fraction aromatique qui contient les composés de polarité intermédiaire. Elle contient les hydrocarbures aromatiques et quelques composés soufrés et oxygénés.
3. la fraction polaire qui contient les composés fonctionnalisés (acides, alcools, etc.) de forte polarité.

Quelques exemples de composés de ces trois fractions sont donnés en Figure d.

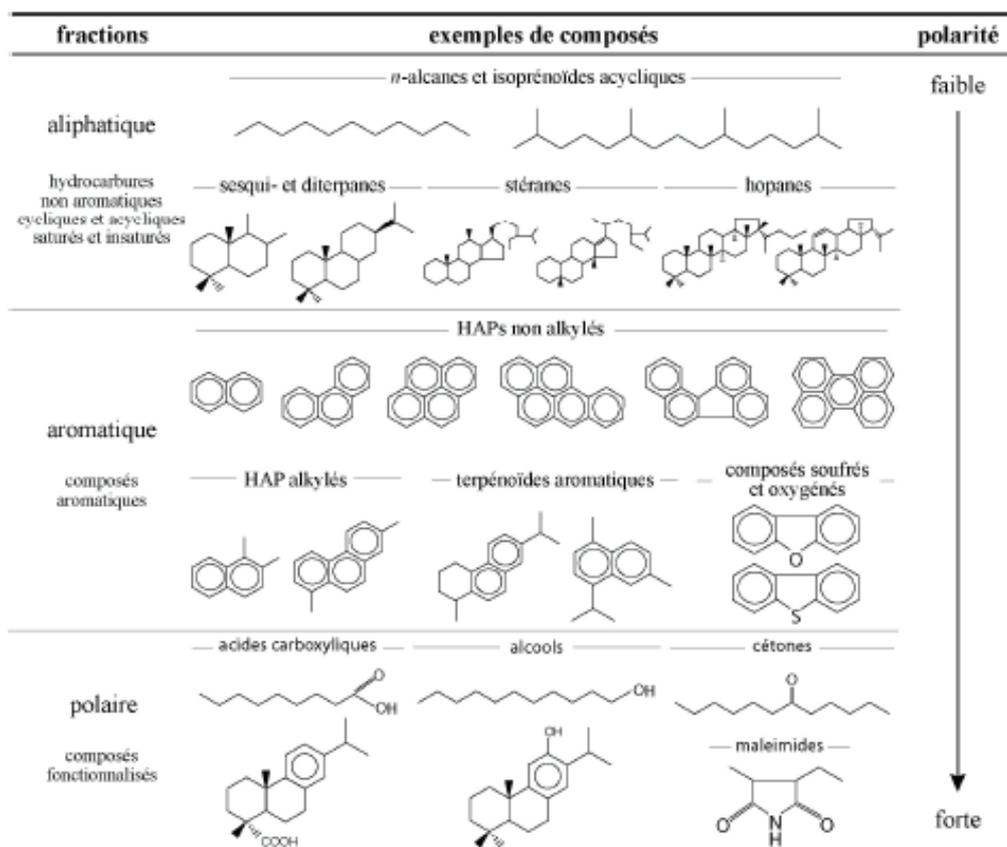


Figure d. Exemples de composés constituant les fractions aliphatiques, aromatiques et polaires.

Principe de la chromatographie liquide sur phase solide

La chromatographie liquide sur phase solide est une technique de séparation des composés organiques qui ont des propriétés chimiques différentes. La technique chromatographique utilisée ici permet de séparer des composés ayant des polarités distinctes. L'extrait organique brut contenant les composés à séparer est dissous dans un solvant de faible polarité. Cette solution, appelée phase liquide ou mobile, est injectée au sommet de la colonne chromatographique verticale et remplie d'une phase perméable appelée phase solide ou stationnaire. Cette phase stationnaire est une fine poudre à forte surface spécifique sur laquelle sont greffés des sites actifs dont la fonction est d'adsorber les composés organiques (Figure e). Les forces d'adsorption entre une molécule organique et la phase stationnaire sont d'autant plus fortes que la polarité de la molécule est grande. D'autre part, la phase mobile migre

vers la sortie de la colonne sous l'effet de la gravité et entraîne avec elle les composés organiques qui y sont dissous.

La chromatographie liquide joue sur l'affinité entre les composés organiques d'une part et les phases mobiles et stationnaires d'autre part. Plus une molécule est polaire et plus la phase mobile doit avoir une forte polarité pour la désorber et l'entraîner avec elle en sortie de colonne. Ainsi, des éluions successives par des solvants de polarité croissante permettent de récupérer autant de fractions contenant des composés de polarité également croissante.

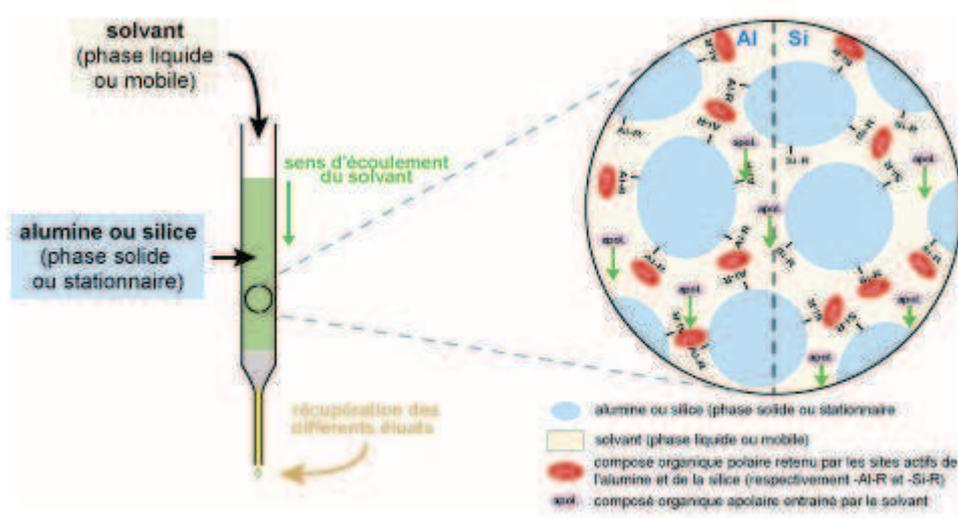


Figure e. Principe de la chromatographie liquide sur phase solide.

Protocole de fractionnement ou constitution

L'extraction a été réalisée avec du dichlorométhane dont la polarité est trop forte pour séparer la fraction aliphatique de la fraction aromatique et les solvants moins polaires ont un pouvoir de solvation plus faible. Pour ces raisons, il est nécessaire d'effectuer un fractionnement sur deux colonnes chromatographiques successives.

Au préalable, pour chaque échantillon, trois piluliers de 4 ml destiné à récupérer chacune des trois fractions sont pesés à vide.

Le fractionnement sur la première colonne consiste à séparer les composés les moins polaires (hydrocarbures et quelques composés fonctionnalisés) des composés plus polaires. La phase stationnaire choisie pour cette séparation est l'alumine

activée. Son pouvoir d'adsorption est suffisant pour permettre cette séparation mais reste relativement modérée pour éviter l'adsorption irréversible des composés les plus polaires. L'extrait est dissous dans 300 µl de dichlorométhane et cette solution est ensuite injectée au sommet de la colonne. Ensuite, 1000 µl puis 6 fois 500 µl de dichlorométhane sont successivement injectés. Cette élution permet de récupérer les composés les moins polaires de l'extrait organique. Puis, un mélange équiproportionnel en volume de dichlorométhane et de méthanol (CH₃OH) est enfin injecté pour récupérer les composés les plus polaires. Les éluants sont ensuite séchés sous un flux d'azote. Le fractionnement sur la seconde colonne consiste à séparer les fractions aliphatiques, aromatiques et la fraction polaire du premier éluant. La phase stationnaire choisie pour cette séparation est la silice activée. Son pouvoir d'adsorption est plus fort que celui de l'alumine activée et est donc plus adaptée à séparer des composés de polarités relativement proches comme celles des hydrocarbures saturés et aromatiques.

L'éluant contenant les composés les moins polaires est dilué dans 300 µl de *n*-pentane (C₅H₁₂) et injecté en tête de colonne. Ensuite, 1000 µl puis 5 fois 500 µl de *n*-pentane sont successivement injectés afin de récupérer la fraction aliphatique. Puis 5 fois 500 µl d'un mélange de *n*-pentane et de dichlorométhane (65/35, v/v) sont injectés dans la colonne pour éluer la fraction aromatique. Enfin, un mélange équiproportionnel en volume de dichlorométhane et de méthanol est injecté pour éluer la fraction polaire. Le fractionnement sur deux colonnes décrit ci-dessus est appelé "constitution" (Figure f). Les piluliers sont ensuite pesés à plein après séchage des éluants. Les proportions relatives de chacune des fractions peuvent ainsi être calculées pour chaque échantillon par différence entre la masse des piluliers vides et pleins.

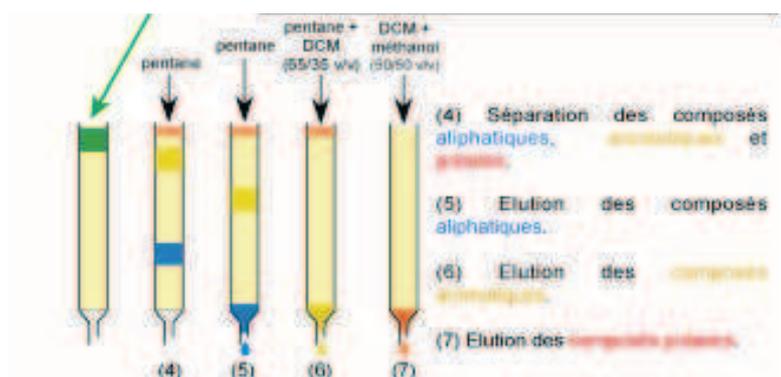


Figure f. Principe de la constitution.

Analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse (CPG-SM ou GC-MS)

Description de l'appareillage d'analyse

Chacune des trois fractions est ensuite analysée par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de masse (CPG-SM ou GC-MS). Les analyses ont été effectuées sur un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 Série II GC couplé à un spectromètre de masse HP 5971 MS construits par Hewlett Packard.

Cet appareil est composé d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse.

– Le chromatographe en phase gazeuse (CPG ou GC) permet la séparation des différents composés constituant chaque fraction injectée.

Il est constitué d'une colonne chromatographique DB-5 J&W Scientific d'une longueur de 60 m et d'un diamètre de 0,25 mm. Un flux d'hélium traverse continuellement la colonne avec un débit de 1ml/min. La phase stationnaire greffée sur la paroi interne de la colonne a une épaisseur de 0,1 µm. La colonne est placée dans un four dont la température est contrôlée par l'opérateur grâce à un programme de température. L'éluion des composés organiques de la colonne chromatographique est contrôlée par l'augmentation de la température du four. A l'aide d'une seringue, la solution contenant les composés à séparer est introduite

dans l'injecteur du chromatographe où elle est vaporisée avant d'entrer dans la colonne capillaire.

Avec cette technique chromatographique, les composés présents dans le mélange sont notamment séparés selon :

- + leur poids moléculaire. Le temps de rétention dans la colonne capillaire augmente avec le poids moléculaire ;

- + leur configuration moléculaire. Certains isomères peuvent en effet avoir des temps de rétention significativement différents. Les composés linéaires ramifiés ont des temps de rétention moins longs que les composés linéaires non ramifiés de même poids moléculaire ;

- + la nature et le nombre de fonctions organiques. Le temps de rétention dans la colonne capillaire augmente avec le nombre de fonctions organiques.

- Le spectromètre de masse (SM ou MS) permet l'identification de chaque composé. Il est constitué d'une chambre d'ionisation où règne un vide poussé ($<10^{-5}$ torr) dans laquelle les composés sortant successivement de la colonne capillaire sont bombardés par un faisceau d'électrons ayant une énergie de 70 eV. Les électrons sont produits par l'excitation d'un filament de rhénium (Re). Sous l'effet du bombardement, les molécules organiques sont fragmentées. Les fragments chargés positivement par la perte d'un ou de plusieurs électrons sont repoussés par le *repeler* puis sont séparés selon leur rapport masse/charge (m/z) par un champ électromagnétique généré par un quadrupôle. Les ions moléculaires ayant des fragments dont ce rapport est généralement compris entre 50 et 550 sont comptés par un détecteur. Les fragments de chaque valeur m/z sont successivement comptés au cours d'un scan. Plusieurs milliers de scans successifs sont effectués au cours d'une même analyse. Ces deux appareils sont montés en série et connectés via une ligne de transfert chauffée à 280°C. Le principe de fonctionnement de couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse est rappelé dans **la** Figure g.

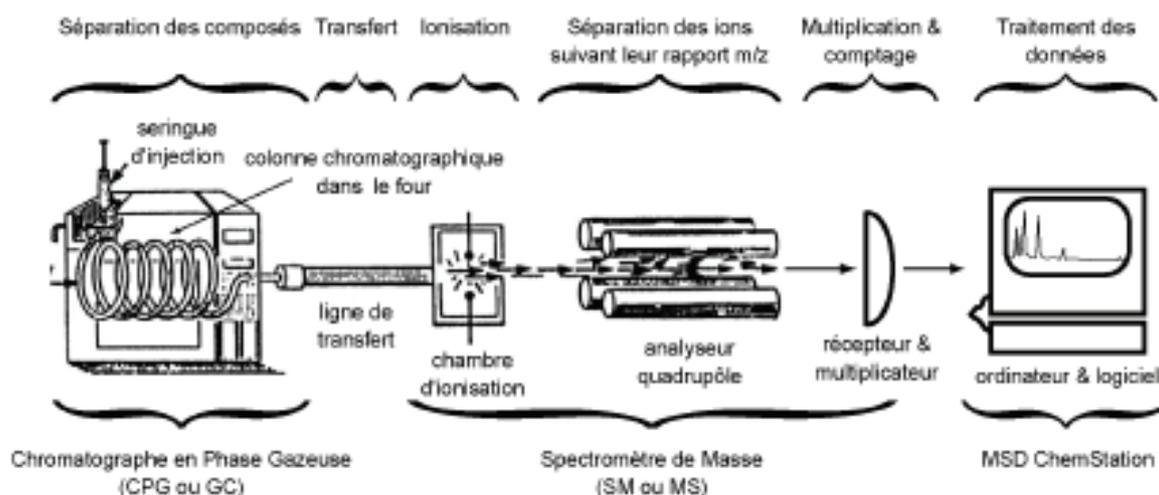


Figure g. Appareillage et principe de l'analyse moléculaire par couplage Chromatographie en Phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (modifié d'après Peters & Moldowan, 1993).

Protocole d'analyse par CPG-SM

Les trois fractions sont diluées dans de l'hexane à une concentration de 4 mg/ml pour la fraction aliphatique et 8 mg/ml pour les fractions aromatiques et polaires. 1 ml de solution à analyser est injecté dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse. L'injection est soit automatique soit manuelle. Le programme de température du four prévoit une augmentation de température de 70 à 130°C à une vitesse de 15°C/min. puis de 130°C à 315°C à une vitesse de 3°C/min.

Les analyses ont été effectuées en mode Fullscan et SIM (Single Ion Monitoring).

En mode Fullscan, tous les ions dont le rapport m/z est compris entre 50 et 550 sont enregistrés et comptés. L'enregistrement de tous ces ions est indispensable pour une bonne identification des composés organiques. Une centaine de scans sont effectués par minute au cours d'une analyse en mode Fullscan.

En mode SIM, seuls quelques ions sont enregistrés et comptés. Les valeurs m/z des ions enregistrés sont déterminées par l'utilisateur et programmées dans la méthode d'analyse spectrométrique. Ces valeurs sont choisies en fonctions des composés que l'utilisateur souhaite étudier. Le mode SIM permet d'augmenter :

- la résolution des résultats analytiques grâce à une durée du scan beaucoup plus courte ;
- la sensibilité du détecteur. La limite de détection d'un composé étant de l'ordre de 10^{-11} à

10^{-13} g. en méthode SIM alors qu'elle est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-11} g. en méthode Fullscan.

Acquisition et traitement des résultats analytiques

Les données sont traitées à l'aide du logiciel MSD ChemStation conçu par Agilent. Le résultat d'une analyse se présente sous la forme d'un chromatogramme. Un chromatogramme représente l'intensité, c'est-à-dire la quantité de fragments enregistrés, en fonction du temps de rétention dans la colonne chromatographique. Chaque pic du chromatogramme correspond à l'élution d'un composé organique.

Un chromatogramme peut représenter soit :

- l'intensité de l'intégralité des fragments enregistrés (m/z 50-550) ;
- l'intensité de seulement un ou plusieurs fragments de valeur m/z connues.

Si l'intensité de tous les fragments enregistrés est représentée, il est appelé TIC ou Total Ion Current ou Total Ion Chromatogram (Figure h). Le TIC permet donc de visualiser tous les composés chromatographiés de la fraction analysée.

Si l'intensité de seulement quelques fragments enregistrés est représentée, il est appelé fragmentogramme (Figure h). Le fragmentogramme permet de ne visualiser que certains composés ou familles de composés.

Chaque pic est associé à un spectre de masse qui représente l'intensité de chaque ion généré par la fragmentation du composé correspondant en fonction du rapport m/z (Figure h). Puisque chaque composé organique possède un mode de fragmentation qui lui est propre, chaque spectre de masse est spécifique d'un composé particulier et permet son identification. L'identification se fait soit par comparaison avec des spectres de masse de la base de données Wiley275 ou avec ceux publiés dans la littérature, soit par interprétation spectrométrique (Figure h).

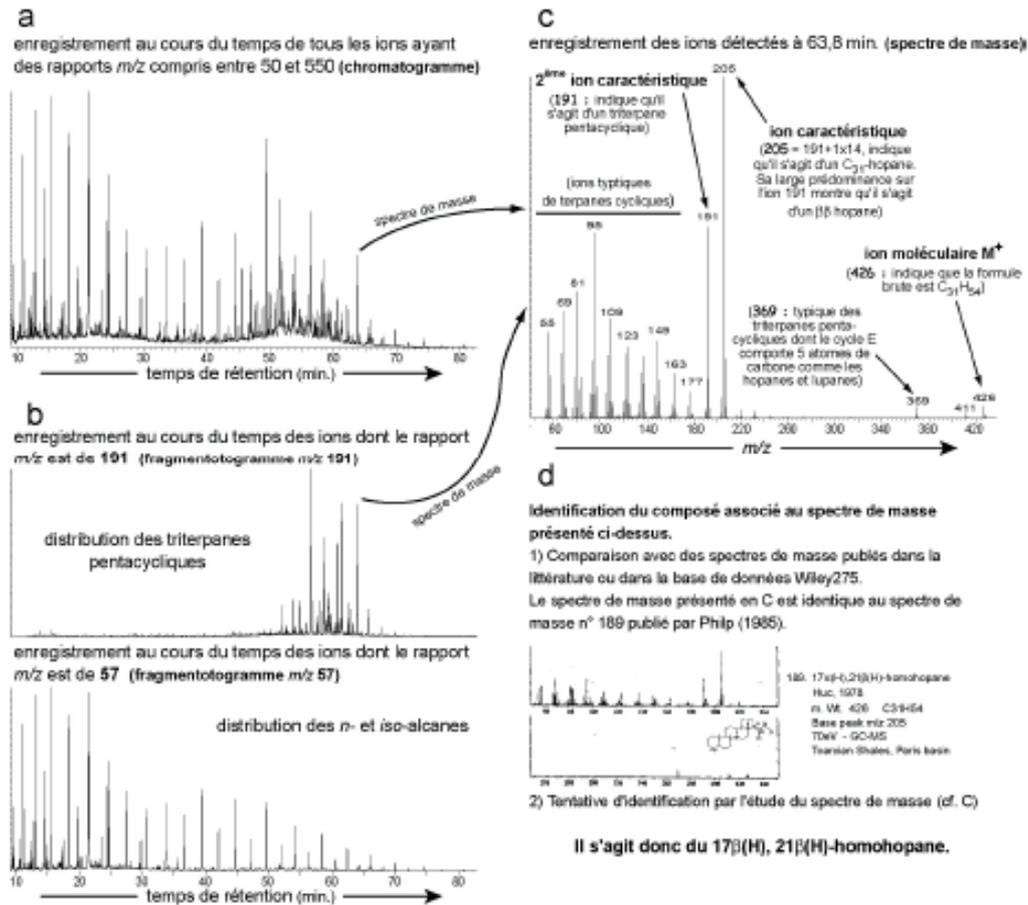


Figure h. (a) Exemple de chromatogramme d'une fraction aliphatique représentant l'intensité de tous les ions enregistrés. (b) Fragmentogrammes m/z 191 et 57 d'une même fraction aliphatique. (c) Spectre de masse du composé éluant à 63,77 minutes. (d) Méthodes d'identification du composé associé au spectre de masse présenté en (c).

L'étude détaillée des spectres de masse permet bien souvent d'identifier les composés avec plus ou moins de certitude et de précision.

Dans un spectre de masse, le fragment le plus abondant est appelé **ion caractéristique** et permet généralement l'identification de la famille à laquelle appartient le composé associé au spectre de masse. Le tableau b donne quelques exemples de correspondance entre quelques ions caractéristiques et familles moléculaires.

Le fragment le plus lourd et qui est toujours pair (sauf pour les composés contenant un nombre impair d'atomes d'azote comme les maléimides) est l'**ion moléculaire**. Sa valeur m/z est égale au poids moléculaire du composé.

Tableau b. Exemples de valeurs m/z d'ions caractéristiques et leurs familles moléculaires associées.

ion caractéristique (m/z)	Familles de composés moléculaires	ion caractéristique (m/z)	Familles de composés moléculaires
fraction aliphatique		fraction aromatique	
57	<i>n</i> - et <i>iso</i> - alcanes	91	alkylbenzènes
81	cyclo-alcanes	211-253	stéroïdes monocycliques
109	certaines norditerpènes	231-245	stéroïdes tricycliques
123	certaines sesqui & diterpènes	191	benzofuranes
161	certaines sesquiterpènes	fraction polaire	
191	triterpènes pentacycliques	58	cétones
217	stérènes	74	<i>n</i> - acides carboxyliques
257	diastérènes	94	alkylphénols

^a Ahmed M. & George S.C, 2004, Changes in the molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. Organic Geochemistry, 35, 137-155

Annexe 3 : La spectroscopie Raman

Les atouts

- La spectroscopie Raman permet l'analyse qualitative moléculaire in situ d'objets en surface ou proche-surface d'échantillon. La pénétration du laser est limitée par l'adsorption des photons.
- Elle tient compte de la cristallographie de l'échantillon donc elle permet la différenciation des minéraux polymorphes.
- Elle est non destructive et non intrusive.
- Elle nécessite une préparation réduite des échantillons

Principe

Son principe consiste à émettre une lumière monochromatique de longueur d'onde spécifique (laser) sur l'échantillon. L'excitation produite induit l'émission d'une radiation qui est collectée et analysée. La radiation émise par l'échantillon comporte deux types de signaux : la diffusion Rayleigh, majoritaire, qui est une diffusion élastique sans changement d'énergie donc de longueur d'onde et la diffusion Raman qui est le produit de l'interaction de quelques rares photons avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents ce qui produit les radiations Stokes ou anti Stokes. C'est la variation d'énergie observée sur ces photons qui nous permet de déterminer les niveaux d'énergie de rotation et de vibration de la molécule en cours d'analyse (figure i).

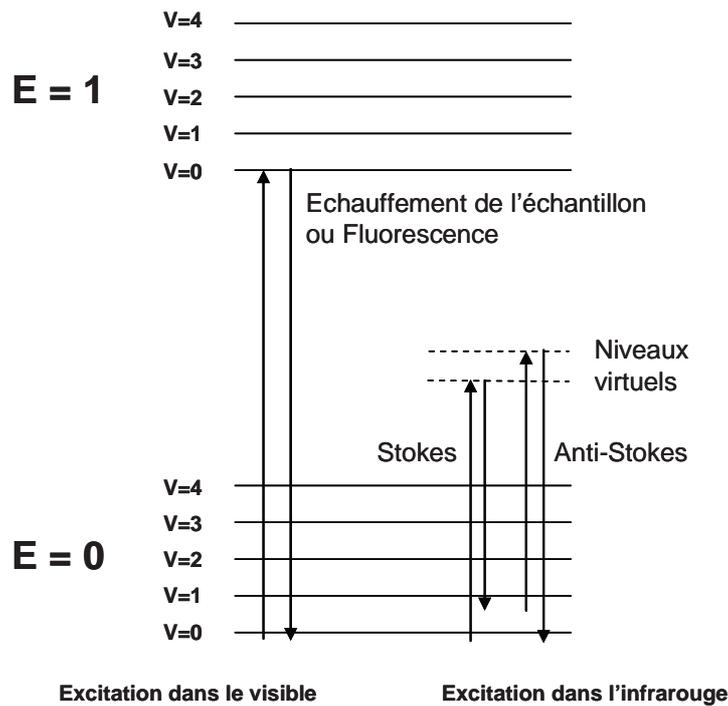


Figure i. Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

La variation d'énergie due aux Stokes et anti-Stokes est très faible. Elle ne correspond pas à un saut entre deux niveaux d'énergie. Elle doit faire intervenir des niveaux d'énergies virtuels intermédiaires dont l'existence n'est possible que si l'on considère que le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire au saut, est très court.

Un photon qui cède une partie de son énergie a une fréquence plus faible. On parle de raies Stokes.

Un photon qui a gagné de l'énergie grâce au don d'une molécule dans un état excitée (très rares) aura une fréquence plus forte. On parle de raies anti-Stokes. Leur amplitude est faible car la présence d'états excités est très faible (loi de répartition de Boltzmann).

L'appareil

Le spectromètre Raman utilisé (figure j) lors de nos analyses est un microspectromètre Raman type Labram (Horyba – Jobien Yvon) équipé d'un filtre Edge, d'un réseau de 1800 traits, d'un détecteur CCD refroidi à l'azote. Le laser argon ionisé émet une lumière monochromatique à 514 nm (laser vert). Le microscope permettant au positionnement de l'échantillon et la focalisation du laser est de marque Olympus avec un objectif de grossissement X80.

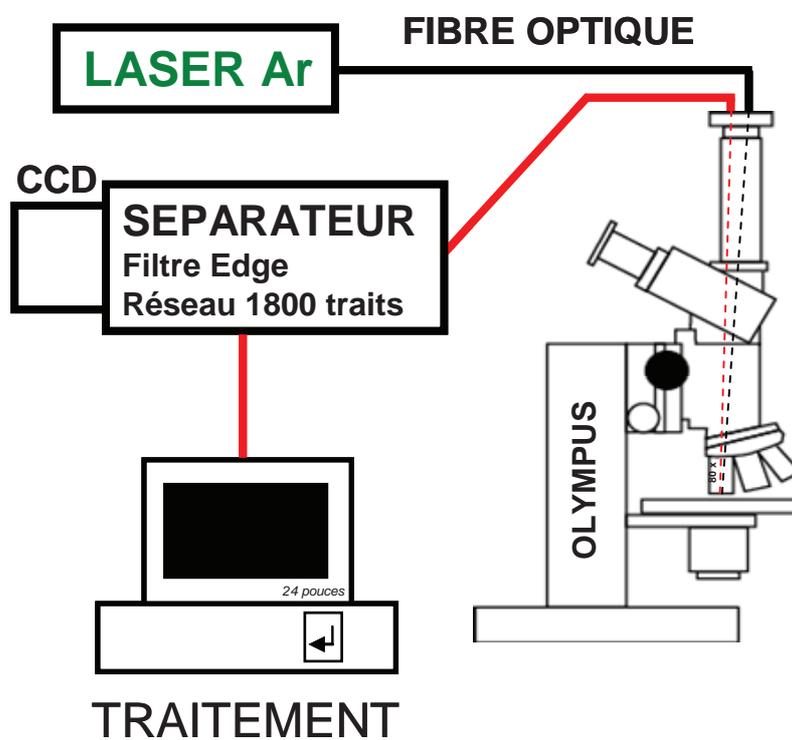


Figure j. Schéma du spectromètre Raman utilisé pour nos analyses et nos cartographies.

La perturbation chimico-minéralogique (Hydratation, état d'oxydation et eau interstitielle) de la zone perturbée excavée et ses relations avec la perturbation texturale et mécanique : application aux argilites des galeries de Bure

RÉSUMÉ

La déshydratation, l'oxydation et la fracturation sont les trois principaux processus couplés subis par l'argilite callovo-oxfordienne recoupée par les galeries du Laboratoire Souterrain de Meuse/Haute-Marne de l'Andra lors de l'excavation de galeries. Une série de forages à différents temps après l'ouverture de la galerie a permis d'étudier l'évolution des perturbations en fonction du temps, jusqu'à 18 mois. Les profils de teneur en eau et les analyses isotopiques montrent une déshydratation en surface des parois d'environ 50%. Le front de déshydratation est rapidement sub-stationnaire car il résulte d'un équilibre entre la recharge par l'eau de la formation et l'évaporation imposée par la pression partielle de l'eau dans l'air de la galerie. La zone perturbée affecte principalement les premiers 70 cm, et ne se fait plus sentir à partir de 1 m 50. L'oxydation des pyrites provoque la formation de fluides sulfatés acides qui dissolvent les minéraux environnants, libèrent dans la solution des ions Ca^{2+} , K^+ et Na^+ puis lors de la déshydratation de l'argilite, l'évaporation de l'eau porale induit la précipitation de minéraux sulfatés principalement. La dégradation de la matière organique dans les conditions des galeries montre une dégradation limitée, due soit à une oxydation très discrète, soit à une dégradation lente non détectable aux temps courts. Une série d'expérience de mise en équilibre d'eau avec une roche plus ou moins oxydée a permis d'évaluer l'impact de la présence des phases minérales néoformées sur les caractéristiques chimiques des eaux de réhydratation. Cette approche expérimentale a été confrontée aux résultats de modélisation géochimique. Les résultats obtenus permettent de mieux préciser les caractéristiques géométriques, minéralogiques et physico-chimiques de cette zone perturbée qui est susceptible d'évoluer par la suite en condition de réhydratation et d'élévation de température lors du stockage.

Mots clés : *géochimie, pyrite - oxydation, sulfates, marne (minéralogie) – déshydratation, roches – fracturation.*

Mineralogical and chemical disturbance (hydration, redox state, pore water) of the excavated and disturbed zone and their relation with the mechanic and textural disturbance: Application to argillites from the underground laboratory of Meuse – Haute-Marne (ANDRA)

ABSTRACT

Dehydration, oxidation, and fracturing are the three main and coupled processes underwent by Callovian-Oxfordian argillite cut by the galleries of the Laboratoire Souterrain of Meuse / Haute-Marne of Andra during the excavation. Several boreholes drilled at different times after the opening of the gallery were used to study the evolution of disturbances with time up to 18 months. Profiles of water content and isotopic analysis show dehydration at the surface of the walls of about 50%. The area of dehydration is rapidly sub-stationary because it results from a balance between the suction by the pore water and the evaporation imposed by the partial pressure of water in the air of the gallery. The disturbed area mainly affects the first 70 cm, and not exceeds 1 m 50. The oxidation of pyrite causes the formation of acid sulphate fluids which dissolve the surrounding minerals in the solution, release Ca^{2+} , K^+ and Na^+ in the pore water then during the dehydration of argillite, the evaporation of the pore water leads to the precipitation of sulphate minerals mainly. The degradation of organic matter in the galleries shows a limited deterioration due to a very moderate oxidation or the slow degradation is not detectable at short times. Several experiments of equilibration between more or less oxidized samples and water were used to evaluate the impact of the presence of new-formed mineral phases (sulphates) on the chemical composition of the rehydration water. This experimental approach has been compared to results of geochemical modelling. The results obtained allow us to define geometrical, mineralogical and physico-chemical properties of the disturbed zone which could evolve thereafter during rehydration and temperature rise in storage condition.

Key words : *geochemistry, pyrite - oxidation, sulphates, marn (mineralogy) – dehydration, rocks – fracturation.*