



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES ET ENVIRONNEMENTS

Par Thomas SMITH, doctorant bénéficiaire d'une allocation de thèse de l'Andra

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : GEOCHIMIE ET ECOTOXICOLOGIE

**TRANSFERT VERTICAL DES GAZ RARES A L'ECHELLE
DES DIFFERENTES FORMATIONS DE LA ZONE DE
TRANSPOSITION DU SITE DE MEUSE/HAUTE-MARNE ET
A L'ECHELLE DES EAUX PORALES DE L'ARGILITE DU
CALLOVO-OXFORDIEN**

Directeur de recherche : Bernard Lavielle

Soutenue le : 8 Décembre 2010

Devant la commission d'examen formée de :

M. MOREIRA Manuel	Professeur	IPGP, Paris	Rapporteur
M. JEAN-BAPTISTE Philippe	Chercheur	LSCE, Saclay	Rapporteur
M. LAVIELLE Bernard	Directeur de recherche	CNAB, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse
M. CATHELINEAU Michel	Directeur de recherche	G2R, Vandoeuvre-les Nancy	Président
M. ATTEIA Olivier	Professeur	EGID, Université Bordeaux 1	Examineur
Mme VINSOT Agnès	Ingénieur	Andra, Bure	Examineur
M. WABER Niklaus	Enseignant-Chercheur	Université de Berne (Suisse)	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'Agence Nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) qui m'a fait confiance et m'a permis de mener à bien ce projet au cours de ces trois dernières années.

Je remercie plus particulièrement Agnès Vinsot, ingénieur au Laboratoire de recherche souterrain et Scott Altmann, directeur du Service des transferts, tous deux correspondants de ce travail de thèse à l'Andra. Merci pour votre accueil au Laboratoire de recherche souterrain et au siège social ainsi que pour votre disponibilité afin de répondre aux nombreuses questions que je me suis posé. Merci également à Daniel Coelho qui m'a initié à la modélisation des profils d'hélium, à Jean-Charles Robinet pour l'ensemble des données géophysiques et minéralogiques, à Anne Battani pour l'ensemble de ses conseils et à Sophie Gauthier pour s'être occupée pendant trois ans de l'organisation stratégique de l'ensemble des déplacements que j'ai été amené à faire.

Merci à Philippe Jean-Baptiste, Manuel Moreira, Agnès Vinsot, Nicklaus Waber, Michel Cathelineau et Olivier Atteia qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse. Je tiens à remercier plus particulièrement Philippe Jean-Baptiste et Manuel Moreira pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Pour chacun d'entre eux, j'exprime ma reconnaissance pour l'ensemble des remarques constructives qu'ils ont exprimé sur l'ensemble de mes travaux et sur la lecture du manuscrit.

Je tiens à remercier Bernard Lavielle, directeur de recherche et directeur de l'ex-laboratoire de chimie nucléaire analytique et bioenvironnementale (CNAB) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et au sein du groupe de spectrométrie de masse. Merci pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet, ce qui m'a permis de me familiariser avec une nouvelle technique très utilisée dans la géochimie : la spectrométrie de masse. Merci pour m'avoir encadré et pour avoir été présent au cours de ces trois années.

Je tiens également à remercier Bertrand Thomas et Eric Gilabert qui complètent le groupe spectrométrie de masse. Merci pour votre bonne humeur et pour toutes les discussions, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir au cours de ces trois ans. Un grand merci à Bertrand pour avoir contribué au prélèvement d'une bonne partie des quelques 120 échantillons de roches et d'eau qui ont eu lieu au cours de ma première année de thèse. Je garderai un excellent souvenir de l'ensemble des déplacements dans la région de Bure. Mention spéciale à la pizzeria « Le Don Camillo » et à la « Ferme du François ».

Merci également aux nombreuses personnes que j'ai pu côtoyer au cours des nombreuses semaines passées sur le terrain : Philippe, Fethi, Joachim et les membres des équipes GÉO-RS/Géoter.

Je remercie également le GNR FORPRO 2, et à travers lui son président Michel Cathelineau, qui a amplement soutenu ce travail.

Je remercie également l'ensemble du personnel du CNAB que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois ans : Sylviane, Vanessa, Sylvie, Marie-Hélène, Claire, Michaël, Laura, Richard, Asun, Guillaume, Stéphane, Tony et Sergueï.

Merci à Laura, qui est venue égayer le bureau très « orthodoxe » de Mme Simonoff. Merci pour ta gentillesse et ta bonne humeur. Merci pour l'ensemble des discussions que nous avons eu au cours de ces six derniers mois de thèse.

Merci à Marie-Hélène, ma voisine d'en face pour ma dernière année, pour sa sympathie et pour l'ensemble des conseils dont tu m'as fait bénéficié. Je n'oublierai pas non plus les nombreuses occasions où tu m'as mis à contribution pour changer les bouteilles de gaz en chimie chaude !

Un grand merci à tous ceux qui ont partagé mes repas du midi : Marie-Hélène, Claire, Vanessa, Sylvie, Lise, Laura et Benoît. Des discussions atypiques mais toujours très intéressantes, qui peuvent aller des tartes aux noms latins d'espèces marines du Bassin d'Arcachon en passant par les bananes triploïdes...sans oublier les Girondins de Bordeaux et mon art dans la manière de faire des créneaux !

Bien sûr, comment ne pas évoquer le soutien que m'ont apporté mes amis : Sylviane, Johnny, Virginie, Lise, ainsi que toute ma famille.

Résumé

L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) a pour mission d'évaluer la possibilité d'un stockage sûr et réversible des déchets de haute activité et à vie longue (HAVL) en milieu géologique profond. Depuis 1994, l'Andra étudie dans cette optique les propriétés d'une couche argileuse, le Callovo-Oxfordien (COx) située dans l'Est du Bassin Parisien, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne. A l'échelle du secteur d'étude, le COx constitue une couche homogène d'environ 130 mètres d'épaisseur, profonde de 500 mètres en moyenne, encadrée par deux formations calcaires, l'Oxfordien au sommet et le Dogger à la base. Le COx présente des perméabilités très faibles et des propriétés de confinement favorables à un stockage.

Les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr et Xe) sont chimiquement inertes, leur couche de valence étant saturée, aucune liaison covalente interatomique n'est généralement possible. De plus, ils possèdent de nombreux isotopes, d'origines différentes, ce qui fait d'eux d'excellents traceurs en hydrogéologie.

Afin de compléter et préciser les propriétés du COx dans une zone de 250 km² autour du Laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, appelée « zone de transposition » (ZT), l'Andra a entrepris une campagne de forages entre Novembre 2007 et Juin 2008. Dans le cadre de cette campagne, le COx a été carotté dans quatre forages et échantillonné. L'un des forages a également recoupé l'ensemble de la pile sédimentaire Mésozoïque, depuis l'Oxfordien calcaire jusqu'à la base du Trias (-1600 mètres).

Sur les quatre forages de la zone de transposition (A, B, C et D), des échantillons de roches ont été prélevés et conditionnés pour l'analyse en laboratoire des concentrations en gaz rares dissous dans les eaux porales. Les concentrations absolues en gaz rares ont été déterminées par spectrométrie de masse.

Les profils en He obtenus pour chaque plateforme de forage présentent des formes similaires. Les concentrations en He mesurées dans les eaux porales de la plateforme C sont en moyenne entre 2 et 3 fois plus faibles que pour les autres plateformes, et ainsi comparables aux valeurs mesurées dans le laboratoire souterrain, ce qui suggérerait une circulation des eaux dans le Dogger comparativement moins lente que dans les autres plateformes de forage.

Une modélisation 1-D des profils de concentration en He a permis de confirmer que la forme des profils est contrôlée par les concentrations en He imposées dans le Dogger.

Le profil de concentrations en He mesurées dans le forage profond suggère d'une part une influence très faible voire nulle d'un flux d'origine mantellique et d'autre part une isolation des formations triasiques et du Lias adjacent.

L'ensemble des résultats obtenus a ainsi permis d'avoir une meilleure connaissance des processus de transferts diffusifs dans la formation du COx et dans les aquifères encaissants.

Mots clefs : gaz rares, diffusion, modélisation

Abstract

The French Radioactive Waste Management National Agency (ANDRA) is studying the possibility of a high level and long lived radioactive waste repository in geological formation. Since 1994, Andra is studying the properties of the Callovo-Oxfordian (COx) argillaceous rock, located in the eastern part of the Paris Basin. In the designated zone, COx is a 130 meters thick clay rich sequence, found at a depth of about 500 meters and encompassed between two aquifers, the Oxfordian limestone above and the Dogger limestone below. Callovo-Oxfordian permeabilities are very low, which is suitable with radioactive waste disposal.

Noble gases (He, Ne, Ar, Kr and Xe) are considered as natural tracers, useful in hydrogeology, for several reasons. First, noble gases are nearly chemically inert, and then no reaction occurs between them and other species. Secondly, noble gases have several isotopes and many of them have different origins, so it is possible to distinguish sources terms. Noble gases concentrations in geological formations are controlled by physical properties such as temperature, pressure and salinity.

To have more information on the COx properties, Andra has selected four drilling sites in a 250 km² area around the Underground Research Laboratory. From November 2007 to June 2008, on each site, Callovo-Oxfordian clay and both overlaying (Oxfordian) and underlying (Dogger) limestones were investigated. A 1600 meters deep borehole, reaching the Trias base, allows investigating the whole length of the Mesozoic sedimentary pile.

On each drilling sites (named A, B, C and D), pore water noble gases concentrations were performed by mass spectrometry.

Each helium profiles show the same general trends. Helium concentrations measured in the borehole C COx pore waters are about 2 to 3 times lower than those observed for the other boreholes, and so comparable with previous measurements in the Underground Laboratory. These lower concentrations for borehole C could suggest differences in water average velocities in Dogger limestone, in comparison with the other ones.

Calculations using a 1-D model were done; the results corroborate analytical measurements and confirm that helium diffusion profiles in the COx are controlled by Dogger helium concentrations that were put in the model.

The vertical profile of dissolved helium concentration throughout the deep borehole suggest on the one hand that there is no deep crustal flux, and on the other hand that Trias is well isolated from the Lias and Dogger overlaying formations.

The whole results obtained in this study provide a better understanding about diffusive transfer processes occurring in the COx and in the surrounding limestone aquifers.

Key-words: noble gases, diffusion, modelling

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	1
Résumé	3
Abstract.....	4
INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE DE L’ETUDE.....	15
CHAPITRE 1 : PRESENTATION DU SITE D’ETUDE ET DES TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D’ANALYSES	22
PARTIE 1 : PRESENTATION DU SITE D’ETUDE	22
1. Le site de Bure : contexte et raisons du choix pour l’implantation du laboratoire souterrain	23
1.1. Le site du Gard	24
1.2. Le site de la Vienne	24
1.3. Le site de l’Est.....	24
1.4. La sélection du site de Bure et la construction du Laboratoire souterrain.....	26
2. Le Bassin Parisien	30
3. Principales caractéristiques du Callovo-Oxfordien et de ses encaissants.....	35
3.1. Le Callovo-Oxfordien	35
3.2. La minéralogie du COx	36
3.3. Porosité du COx	39
3.4. Les aquifères carbonatés	41
3.4.1. L’Oxfordien.....	41
3.4.2. Le Dogger.....	41
3.5. Les écoulements d’eau dans les formations aquifères au sein de la zone d’étude.....	44
PARTIE 2 : METHODES DE PRELEVEMENT ET D’ANALYSE.....	45
4. Conditionnement des échantillons et méthodes analytiques.....	46
4.1. Méthodes d’échantillonnages	46
4.1.1. Les sites de prélèvements	46
4.1.2. Les prélèvements de roches.....	47

4.1.2.1.	Echantillonnage au CNAB	47
4.1.2.2.	Echantillonnage au LSCE.....	49
4.1.3.	Les prélèvements d'eau	50
4.2.	Analyse des échantillons	50
4.2.1.	Le spectromètre de masse.....	50
4.2.2.	Extraction des gaz rares.....	51
4.2.3.	Purification des gaz rares extraits.....	55
4.2.4.	Séparation des gaz rares lourds par cryogénie.....	55
4.2.5.	Les standards	56
4.3.	Les résultats.....	58
4.4.	Contrôle des mesures.....	60
4.5.	Blancs expérimentaux	61
4.6.	Bilan des analyses	61
CHAPITRE 2 : RESULTATS EN GAZ RARES		64
PARTIE 1 : DISTRIBUTION DES GAZ RARES DANS LES EAUX PORALES ET PROFILS VERTICAUX EN HELIUM.....		64
1.	Résultats en gaz rares.....	65
1.1.	Distribution verticale des concentrations en He	65
1.2.	Correction des concentrations en gaz rares	72
1.2.1.	Les contaminations : plateformes A et B	72
1.2.2.	Calculs des flux de gaz à travers les vannes : notion de perméation.....	79
1.2.2.1.	Répartition des différents types de vannes le long des forages	82
1.2.2.2.	Flux de perméation de Ne.....	83
1.2.2.3.	Flux de perméation en Ar	84
1.2.2.4.	Estimation de la perte en He.....	89
1.2.2.5.	Résultats en gaz rares corrigés des contaminations et des phénomènes de perméation 90	
1.3.	Les profils de concentration en gaz rares	93
1.3.1.	Plateforme A (EST413).....	93

1.3.2.	Plateforme B (EST423)	94
1.3.3.	Plateforme C (EST433)	95
1.3.4.	Plateforme D (EST441)	98
1.4.	Discussion sur le profil d'He radiogénique dans le CO _x	100
2.	Le forage profond EST433	105
2.1.	Objectifs et moyens mis en œuvre.....	105
2.2.	Résultats	107
3.	Résumé et interprétations.....	110
PARTIE 2 : DISCUSSION CONCERNANT LES CONCENTRATIONS EN GAZ RARES LOURDS		115
1.	Distribution et abondance des gaz rares lourds dans les environnements sédimentaires ..	116
2.	Distribution verticale des gaz rares lourds dans les différentes formations investiguées...	119
2.1.	Profils de Ne, d'Ar, de Kr et de Xe en fonction de la profondeur.....	119
2.1.1.	Plateformes C et D	120
2.1.2.	Le forage profond.....	125
2.2.	Profils du rapport isotopique ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar.....	128
3.	Résumé et conclusion	133
PARTIE 3 : CONCENTRATIONS EN GAZ RARES DANS LES EAUX DE FORMATION DES CALCAIRES DE L'OXFORDIEN ET DU DOGGER.....		134
1.	Concentrations en gaz rares mesurées dans les échantillons d'eau	135
1.1.	Les méthodes de prélèvements des échantillons d'eau, contexte et conditionnement	135
2.	Résultats	136
2.1.	CNAB.....	136
2.2.	Comparaison inter-laboratoire CNAB/LSCE.....	142
2.3.	Concentrations en gaz rares lourds (Ar, Kr et Xe)	144
3.	Détermination des paléotempératures de recharge des eaux	148
3.1.	Le code Noble 90	148
3.2.	Exploitation des paléotempératures calculées dans l'Oxfordien	152
3.3.	Paléotempératures calculées dans le Dogger.....	156

4. Résumé et conclusions.....	159
CHAPITRE 3 : MODELISATION DES DONNEES.....	161
1. Détermination du coefficient de transfert de l'hélium des phases minérales vers l'eau porale	162
2. L'écriture du modèle.....	166
2.1. Coefficients de diffusion de l'hélium.....	167
2.1.1. Données bibliographiques	167
2.1.2. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de l'He	168
2.1.2.1. Utilisation des propriétés physiques de la roche : la tortuosité	168
2.1.2.2. Equation de Crank.....	176
2.2. Calcul de l'accumulation d'hélium radiogénique dans les eaux porales.....	181
2.3. Simulation des profils de diffusion d'hélium radiogénique	181
2.3.1. Accumulation d'He et diffusion : premier cas testé sur la plateforme C.....	181
2.3.2. Influence des horizons poreux : cas de la plateforme C.....	183
2.3.3. Modification des conditions aux limites et élargissement du domaine simulé	186
2.4. Modélisation des concentrations en He du forage profond	188
2.4.1. Description du modèle.....	188
2.4.2. Résultats	190
3. Bilan et discussion	192
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	197
BIBLIOGRAPHIE	201

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1 : localisation des 3 sites volontaires à l'implantation d'un laboratoire de recherche.....	23
Figure 2 : blocks diagrammes des trois sites retenus pour l'implantation d'un laboratoire de recherche souterrain (Lebon et Mouroux, 1999)	26
Figure 3 : architecture des galeries du laboratoire souterrain (Andra)	28
Figure 4 : Coupe du Bassin de Paris schématisée (document BRGM)	30
Figure 5 : carte géologique du Bassin de Paris au 1/1 000 000 ^{ème} (Austran et al, 1994).....	33
Figure 6 : coupe stratigraphique des séries sédimentaires d'âges Triasiques et Jurassiques du Bassin de Paris. Les quatre cycles de transgression/régression marine y figurent (De Wever, 2002)	34
Figure 7 : carte en isopaques du Callovo-Oxfordien (Andra, dossier 2005).....	35
Figure 8 : évolution verticales des abondances en minéraux argileux dans le COx (EST433, plateforme C, Andra).....	36
Figure 9 : composition minéralogique verticale et découpage séquentiel du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du Laboratoire souterrain (Andra, dossier 2005).....	38
Figure 10 : exemple de détermination de la répartition de taille des pores par injection de mercure (Sammartino et al, 2003).....	40
Figure 11 : log stratigraphique simplifié des formations du Jurassique sur le site du laboratoire souterrain (Andra, dossier 2005).....	43
Figure 12 : zone de transposition (ZT) et localisation des différents forages Andra (Andra, 2005).....	47
Figure 13 : cœur de l'échantillon dans sa cellule de conditionnement (« réservoir »).....	49
Figure 14 : tube en cuivre recuit pour le conditionnement des échantillons du LSCE (a) et (b) pompage du tube et fermeture par écrasement.....	49
Figure 15 : système de prélèvement des échantillons d'eau au CNAB et des tubes utilisés pour les échantillonnages de venues d'eaux productrices.....	50
Figure 16 : mise en place des réservoirs sur la ligne d'extraction des gaz rares	52
Figure 17 : schéma de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares au CNAB.....	53
Figure 18 : système d'extraction des gaz rares des eaux au CNAB.....	54
Figure 19 : réservoir contenant des gaz de composition calibrée.....	57
Figure 20 : dépouillement des résultats à l'aide de FileMaker Pro©	59
Figure 21 : les différents types de vannes utilisés sur les échantillons des forages.....	68
Figure 22 : taux de réextraction en Ne en fonction du type de vanne sur les réservoirs.	72
Figure 23 : détermination de la correction à apporter aux concentrations brutes en He (plateforme B).	75
Figure 24 : détermination de la correction à apporter aux concentrations brutes en He (EST413).....	77
Figure 25 : schéma de fonctionnement d'une vanne VAT©.....	80
Figure 26 : schématisation des transferts de gaz rares à l'interface entre la cellule de conditionnement et l'atmosphère	82
Figure 27 : variation des coefficients de perméation P pour l'He, le Ne, l'Ar et extrapolé au Kr. Les valeurs fournies par le constructeur pour l'O ₂ et le N ₂ figurent également sur le graphique.	87
Figure 28 : profil vertical de concentrations en ⁴ He sur la plateforme A (EST413)	93
Figure 29 : profil vertical de concentrations en ⁴ He sur la plateforme B (EST423)	94
Figure 30 : profil vertical de concentrations en ⁴ He sur la plateforme C (EST433)	95
Figure 31: (a) concentration en thorium dans le forage EST433	96
Figure 32: (b) concentration en uranium dans le forage EST433.....	96

Figure 33: teneurs en eau et somme des minéraux argileux mesurés dans le COx du forage EST433.	97
Figure 34 : abondance en minéraux argileux (EST433).....	98
Figure 35 : profil vertical de concentrations en ^4He sur la plateforme C (EST433)	99
Figure 36 : teneurs en eau mesurées par Géo-RS/Géoter, le CNAB et le LSCE dans les échantillons de la plateforme de forage D.....	100
Figure 37 : abondance (%) des minéraux argileux dans le forage de la plateforme D.....	100
Figure 38 : relation entre ^4He et concentrations en parents radiogéniques U et Th (plateforme C)....	102
Figure 39 : relation entre ^4He et concentrations en parents radiogéniques U et Th (plateforme D)....	104
Figure 40 : profil vertical des concentrations en ^4He radiogénique dans les eaux porales du forage profond	108
Figure 41 : profils de concentrations en (1) uranium et (2) thorium dans le forage de la plateforme C (diagraphies Andra).....	109
Figure 42 : relation entre ^4He et concentrations en parents radiogéniques U et Th	109
Figure 43 : profil vertical de concentrations en He mesurées dans 4 forages à proximité du laboratoire souterrain (Bigler et al, 2005).....	110
Figure 44 : gammes de variations des concentrations en He mesurées dans le COx par plateforme de forage.....	111
Figure 45 : variation des rapports $\delta^2\text{H}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux de formations prélevées dans l'Oxfordien (a) et dans le Dogger (b) (Rebeix et al, soumis).....	112
Figure 46 : interprétation des zones de recharge et localisation de la zone de fracturation diffuse (De la Vaissière et Scholz, Andra, 2008).	114
Figure 47 : concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux porales du COx du laboratoire souterrain comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C (Lavielle et al. 2007).....	118
Figure 48 : diagramme des rapports Xe/Ar et Kr/Ar dans les eaux porales des échantillons du laboratoire souterrain (Lavielle et al. 2007)	119
Figure 49 : variation des concentrations en Ar en fonction de la profondeur pour la plateforme de forage C et comparaison avec le profil d' ^4He	120
Figure 50 : variation des concentrations en Ar en fonction de la profondeur pour la plateforme de forage D et comparaison avec le profil d' ^4He	121
Figure 51 : variation des concentrations en Kr en fonction de la profondeur pour (a) la plateforme de forage C; (b) la plateforme D	122
Figure 52 : variation des concentrations en Xe en fonction de la profondeur pour (a) la plateforme de forage C; (b) la plateforme D	122
Figure 53 : variation des concentrations en Ne en fonction de la profondeur pour (a) la plateforme de forage C; (b) la plateforme D	123
Figure 54 : concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux porales du COx des plateformes (a) C ; et (b) D, comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C	123
Figure 55 : variation des concentrations en (a) Ne ; (b) Ar ; (c) Kr ; et (d) Xe en fonction de la profondeur pour le forage profond	125
Figure 56 : concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux porales des échantillons du forage profond comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C.....	126
Figure 57 : rapports Xe/Ar vs Kr/Ar dans les échantillons de (i) l'URL (Lavielle et al. 2007) ; (ii) les plateformes de forage C et D (ZT) ; (iii) le forage profond	127
Figure 58 : profils verticaux du rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dans les plateformes (a) C ; (b) D ; et dans (c) le forage profond.....	128
Figure 59 : profils ^4He vs $^{40}\text{Ar}^*$ dans les eaux porales des échantillons des plateformes C, D et du forage profond	132
Figure 60 : Système de prélèvement des échantillons d'eau	136

Figure 61 : concentrations en He en fonction de l'aquifère et de la plateforme de forage investigués	141
Figure 62 : variation des concentrations en He mesurées au LSCE en fonction de l'aquifère et de la plateforme de forage investigués.....	144
Figure 63 : variation du rapport Xe/Ar en fonction de Kr/Ar dans les eaux de formation de l'Oxfordien, du Dogger et du Trias, comparés à une composition d'air et à une composition d'une eau saturée en air, de 5°C à 30°C.....	145
Figure 64 : concentrations en gaz rares lourds corrigées (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux de formation (a) de l'Oxfordien et (b) du Dogger comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C	147
Figure 65 : écran de sélection des données du programme « NOBLE90 »	149
Figure 66: reconstructions paléoclimatiques (0-200ka)	155
Figure 67: reconstructions paléoclimatiques (200-400ka)	155
Figure 68: reconstructions paléoclimatiques (400-700ka)	155
Figure 69: reconstructions paléoclimatiques (0,7-1,8Ma).....	155
Figure 70 : diagrammes de mélange des eaux de l'Oxfordien et du Dogger	157
Figure 71 : ampoules en verre dans lesquelles les échantillons sont placés.....	163
Figure 72 : four permettant de dégazer les échantillons de roches au CNAB.....	164
Figure 73 : fraction d'He libéré au cours des paliers de températures	165
Figure 74 : définition de la tortuosité dans un milieu sédimentaire poreux (d'après Tsakiroglou et al. 2000).....	168
Figure 75 : répartition de la porosité dans un milieu argileux (Esteban, 2006).....	172
Figure 76 : courbe d'intrusion de mercure pour un échantillon du COx.....	173
Figure 77 : répartition de la taille des pores pour un échantillon du COx.....	173
Figure 78 : taux de dégazage de l'Ar, du Kr et du Xe en fonction du temps (exprimé en jours).....	179
Figure 79 : relation entre coefficient de diffusion de pore et masse atomique.....	180
Figure 80 : résultats de la simulation de diffusion d'He dans la plateforme C	183
Figure 81 : simulation des profils de diffusion d'He de la plateforme C en fonction du temps.....	185
Figure 82 : résultats de la simulation de diffusion d'He incluant l'effet des HP.....	186
Figure 83 : profils de concentrations en He modélisé pour (a) la plateforme A ; (b) la plateforme B ; (c) la plateforme C ; (d) la plateforme D. Les hypothèses prises en compte dans le modèle sont les mêmes que celles décrites dans le tableau 71.....	188
Figure 84 : concentrations en ^4He simulées à différentes périodes allant du Trias (- 240 Ma) à l'actuel (0 Ma) (Battani et al, soumis).....	190
Figure 85 : concentrations en ^4He simulées après 250 Ma. Le profil en pointillés correspond à une optimisation des paramètres (loi d'Archie et flux advectifs dans les Hp), le profil en continu est un profil référence (loi d'Archie « référence ») (Battani et al, soumis).	191
Figure 86 : évolution des concentrations en ^3He , ^4He et des âges ^{14}C dans les eaux de l'aquifère du Trias en fonction de la distance à la zone de recharge. MSE101 correspond à un échantillon du Dogger (Marty et al, 2003).....	193
Figure 87 : comparaison entre concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales (points vides) et concentrations en ^4He produit in-situ et accumulé dans les eaux porales depuis la mise en place de chaque formation géologique (Battani et al, soumis).....	195

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1 : abondance en gaz rares dans l'air	17
Tableau 2 : modes de production des gaz rares	18
Tableau 3 : principales formations sédimentaires au forage EST433 (les profondeurs correspondent à Montiers-sur-Saulx)	32
Tableau 4 : distribution de la taille des grains et abondances en minéraux argileux, carbonatés et en quartz dans les 5 sous-unités lithostratigraphiques du COx (d'après Gaucher et al, 2004 et Andra)....	40
Tableau 5 : venues d'eau à l'Oxfordien carbonaté et transmissivités des horizons producteurs (Andra, 2008).....	44
Tableau 6 : venues d'eau identifiées au Dogger et transmissivités des horizons producteurs (Andra, 2008).....	44
Tableau 7 : températures de désorption utilisées pour séparer cryogéniquement les gaz rares lourds..	56
Tableau 8 : pourcentages d'Ar, de Kr et de Xe récupérés par séparation cryogénique.....	56
Tableau 9 : rapports isotopiques des gaz rares dans les pipettes utilisées et rapports isotopiques des gaz rares dans l'air	58
Tableau 10 : somme des abondances isotopiques pour chaque gaz rare	60
Tableau 11 : blancs analytiques de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares du spectromètre de masse comparés aux abondances mesurées dans les eaux porales des échantillons du COx.	61
Tableau 12 : concentrations en gaz rares brutes mesurées dans les eaux porales des échantillons de la plateforme B (CNAB). <i>Les pointillés délimitent le COx des formations calcaires adjacentes</i>	65
Tableau 13 : concentrations en gaz rares mesurées dans les eaux porales des échantillons de la plateforme A (CNAB).....	66
Tableau 14 : concentrations en gaz rares mesurées sur les eaux porales des échantillons de la plateforme de forage C (CNAB)	66
Tableau 15 : concentrations en gaz rares mesurées sur les eaux porales des échantillons de la plateforme D (CNAB).....	67
Tableau 16 : concentrations (C*) à l'équilibre des gaz rares de l'air pour une eau avec une salinité S = 0‰ et une pression P=1atm (Benson et Krause, 1980 ; Weiss, 1971 ; Weiss et Kyser, 1978).....	67
Tableau 17 : taux de réextraction mesurés sur un échantillon contaminé du forage EST423.....	68
Tableau 18 : concentrations en gaz rares après réfrigération de l'échantillon EST28427 (EST413)....	69
Tableau 19 : taux de réextraction calculés pour les échantillons de la plateforme C, exprimés en % ..	70
Tableau 20 : taux de réextraction en gaz rares des échantillons du forage de la plateforme D.....	71
Tableau 21 : rapports dans l'air (He/X).....	73
Tableau 22 : calcul des corrections à apporter aux concentrations en He brutes mesurées dans le forage EST423, en fonction des autres gaz rares.....	73
Tableau 23 : calcul des corrections à apporter aux concentrations brutes en He mesurées dans le forage EST413, en fonction des autres gaz rares.....	74
Tableau 24 : détermination des concentrations en He corrigées d'après les données des autres gaz rares (plateforme B)	78
Tableau 25 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques (plateforme A).....	78
Tableau 26 : coefficients de perméation P des joints de types Viton® pour He, O ₂ et N ₂	80

Tableau 27 : détermination des nombres d'atomes n dans 1 cm ³ d'air et dans un échantillon d'argilite du COx	81
Tableau 28 : type de vannes utilisées sur les réservoirs pour le conditionnement des échantillons des plateformes de forage C et D.....	83
Tableau 29 : détermination du coefficient de perméation P en Ne pour chaque échantillon (plateformes C, D et forage profond)	85
Tableau 30 : détermination des coefficients de perméation P en Ar pour chaque échantillon.....	86
Tableau 31 : détermination des coefficients du flux de perméation Q théorique en Kr pour chaque échantillon	88
Tableau 32 : détermination du flux Q en He pouvant être perdu au cours du stockage pour chaque échantillon (plateforme C et D).....	89
Tableau 33 : détermination des flux Q en He pouvant être perdu au cours du stockage pour chaque échantillon (forage profond).....	90
Tableau 34 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques (plateforme B)	91
Tableau 35 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques (plateforme A)	91
Tableau 36 : détermination des concentrations en He, Ne, Ar, Kr et Xe corrigées de la perméation (plateforme D).....	92
Tableau 37 : détermination des concentrations en He, Ne, Ar, Kr et Xe corrigées de la perméation (plateforme C).	92
Tableau 38 : comparaison entre concentrations en He mesurées et abondances calculées d'après les concentrations en U et Th sur le forage de la plateforme C	102
Tableau 39 : comparaison entre concentrations en He mesurées par les deux laboratoires et abondances calculées d'après les concentrations en U et Th sur le forage de la plateforme D	103
Tableau 40 : lithologies et côtes des différentes formations investiguées dans le forage profond.....	105
Tableau 41 : liste des échantillons prélevés dans le forage profond	106
Tableau 42 : concentrations en gaz rares corrigées et teneurs en eau dans les échantillons du forage profond	107
Tableau 43 : Concentrations moyennes mesurées en paroi de galerie du Laboratoire Souterrain de Meuse / Haute Marne (Lavielle et al. 2007).....	118
Tableau 44 : récapitulatif des concentrations en Ar mesurées [Ar] _m , rapports isotopiques ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar (R _m), calcul des concentrations en Ar radiogénique [⁴⁰ Ar*] et du rapport ⁴ He/ ⁴⁰ Ar*	131
Tableau 45 : concentrations en gaz rares des eaux de formation de l'Oxfordien mesurées dans 5 forages de la zone de transposition (*concentrations corrigées d'un apport atmosphérique)	137
Tableau 46 : concentrations en gaz rares des eaux de formation du Dogger et de Trias mesurées dans 6 forages de la zone de transposition (*concentrations corrigées d'un apport atmosphérique)	138
Tableau 47: concentrations en Ne à l'équilibre avec l'air (10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ _{eau}) pour une eau douce à la pression P=1atm (Benson et Krause, 1980 ; Weiss, 1971 ; Weiss et Kyser, 1978)	139
Tableau 48 : taux de réextractions calculés pour les échantillons d'eau, exprimés en %	140
Tableau 49 : concentrations en gaz rares des eaux de formation de l'Oxfordien mesurées par le LSCE dans 5 forages de la zone de transposition	143
Tableau 50 : concentrations en gaz rares des eaux de formation du Dogger et de Trias mesurées par le LSCE dans 6 forages de la zone de transposition.....	143
Tableau 51 : détermination du pourcentage de perméation/réextraction de l'Ar, du Kr et du Xe, normalisé par rapport au Ne	146
Tableau 52 : concentrations en Ar, Kr et Xe corrigées dans les eaux de l'Oxfordien et du Dogger où des réextractions ont pu être effectuées. L'échantillon du Trias figure en rouge dans le tableau	147

Tableau 53: températures de paléo-recharges (NGT) des aquifères de l'Oxfordien	150
Tableau 54: températures de paléo-recharges (NGT) des aquifères du Dogger et du Buntsandstein .	151
Tableau 55: estimation des périodes potentielles de recharge des eaux de l'Oxfordien et de leur temps de résidence en fonction du traceur utilisé (Lavastre et al, 2010)	152
Tableau 56: (a) concentrations moyennes en U et Th ainsi que porosité moyenne de l'Oxfordien (d'après ANDRA)	154
Tableau 57 : (a) concentrations moyennes en U et Th ainsi que porosité moyenne du Dogger (d'après ANDRA)	158
Tableau 58 : concentrations en He, Ne et Ar dans les deux échantillons du COx de la plateforme C dégazés	164
Tableau 59 : concentrations moyennes en U et Th dans les formations de l'Oxfordien, du COx et du Dogger (Andra)	166
Tableau 60 : coefficients de diffusion de l'He (Bigler et al, 2005)	168
Tableau 61 : tortuosité et coefficient de diffusion de pore calculé pour l'Oxfordien, le COx et le Dogger pour deux scenarii	170
Tableau 62 : mesures de porosités (ϕ) sur des échantillons spécifiques des plateformes A, B, C et D.	174
Tableau 63 : répartition de l'espace poreux (exprimé en % de la porosité ϕ totale) dans les échantillons analysés	175
Tableau 64 : comparaison entre les résultats des porosités au mercure (EGID) et les porosités déterminées par gravimétrie (CNAB)	175
Tableau 65 : calcul des coefficients de diffusion de pore D_p de l'He pour les échantillons du COx ..	176
Tableau 66 : calculs des coefficients de diffusion de l'Ar, le Kr et le Xe en utilisant la solution analytique développée par Crank (1975).....	178
Tableau 67 : détermination de la porosité et de l'accumulation d'He radiogénique dans les eaux porales des différentes formations.....	181
Tableau 68 : paramètres pris en compte pour les simulations des profils de diffusion d'He	181
Tableau 69 : temps caractéristiques de diffusion t pour les formations de l'Oxfordien, du COx et du Dogger, basées sur des coefficients de diffusion de pore déterminés par Bigler et al (2005).....	182
Tableau 70 : venues d'eau productrices à l'Oxfordien et au Dogger (plateforme C, Andra, 2008)....	184
Tableau 71 : hypothèses prises en compte dans le modèle pour l'ensemble des plateformes.....	187
Tableau 72 : discrétisation de la pile sédimentaire du forage profond en 6 sous-unités (Battani et al, soumis)	189

INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE DE L'ETUDE

Cette étude entre dans le cadre des recherches liées au stockage des déchets radioactifs. En France, près de 80% (78,5% selon le CEA en 2005) de l'électricité est produite par des centrales nucléaires. En 2006, 58 réacteurs nucléaires étaient en activité dans 19 centrales nucléaires en exploitation. Bien que l'électronucléaire permette de contribuer à diminuer les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, la production d'énergie nucléaire n'est pas exempte de déchets. Les déchets radioactifs désignent l'ensemble des substances produites au cours des différentes étapes du cycle du combustible nucléaire et dont aucun usage n'est prévu. En France, environ 2 kg de déchets radioactifs sont produits par an et par habitant. Près de 70% de ces déchets proviennent directement de l'industrie nucléaire. Parmi les voies de recherche décrites dans la loi Bataille du 30 Décembre 1991, l'Agence Nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) a pour mission d'étudier la faisabilité d'un stockage des déchets radioactifs sûr et réversible en milieu géologique profond. Ces recherches ont nécessité la construction d'un laboratoire souterrain afin d'étudier les propriétés des formations géologiques susceptibles d'être des couches hôtes.

La classification des déchets radioactifs en France est basée sur deux paramètres :

- Le niveau de radioactivité, qui correspond à la quantité de rayonnement émis par les radionucléides contenus dans les déchets. On distingue ainsi 4 niveaux de radioactivité, la haute activité, la moyenne activité, la faible activité et la très faible activité.
- La période radioactive, ou demi-vie, qui correspond au temps nécessaire pour que l'activité initiale du radionucléide soit divisée par deux. On distingue ainsi les déchets dont les principaux radionucléides ont une période de demi-vie courte (inférieure à 31 ans) et ceux qui ont une période longue (supérieure à 31 ans). Dans le cas des radionucléides ayant une vie courte, on considère que la radioactivité est fortement atténuée au bout de 10 périodes, soit près de 300 ans.

L'agence est implantée dans 5 départements :

- Dans l'Aube avec le centre de stockage des déchets de faible et moyenne activité à vie courte et de très faible activité,
- dans la Manche, avec le centre de stockage de la Manche, où reposent des déchets de faible et moyenne activité, aujourd'hui en phase de surveillance,
- à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne, lieu de l'implantation du laboratoire de recherche souterrain, qui permet une étude de la faisabilité d'un stockage des déchets radioactifs de Haute et de Moyenne Activité et à Vie Longue (HA-VL et MA-VL) dans une formation géologique argileuse, le Callovo-Oxfordien, à 500 mètres de profondeur,
- le siège social de l'Agence, à Châtenay-Malabry dans les Hauts-de-Seine.

Bien que les déchets radioactifs de type MA-VL et HA-VL ne représentent respectivement que 3,6% et 0,2% du volume de déchets radioactifs produits en France (données Andra fin 2007), ils constituent près de la totalité du niveau de radioactivité.

Afin d'étudier la faisabilité d'un stockage des déchets MA-VL et HA-VL dans le Callovo-Oxfordien, des recherches ont été menées grâce à des collaborations nationales, notamment avec le CNRS, des universités, ou encore le BRGM. L'ensemble des acteurs de ces collaborations sont réunis au sein de groupements de recherche, parmi lesquels le GNR FORPRO (Groupement National de Recherche sur l'étude des FORMations géologiques Profondes).

FORPRO a pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes de transferts (eau, gaz et solutés) à travers les formations peu perméables. Il s'appuie sur des projets qui traitent des aspects suivants :

- Connaissance 3-D géologique, pétrographique, sédimentologique et minéralogique des formations,
- les propriétés de transfert et l'aptitude des fluides ou des solutés à migrer dans des formations peu perméables,
- la prédiction numérique des propriétés de transferts déduites du comportement mécanique et physique des roches avec des modifications des champs de pression, de température et de gradients chimiques.

La présente étude s'inscrit dans la problématique du transfert de gaz et de solutés dans les formations peu perméables. Plus particulièrement, ce travail s'intéresse aux processus de diffusion des gaz rares à travers les formations du Callovo-Oxfordien et de ses encaissants carbonatés dans une zone de 250 km² (zone de transposition) autour du laboratoire souterrain. L'objectif de ce travail de thèse est d'avoir une vision d'ensemble des transferts verticaux dans le Callovo-Oxfordien et dans les aquifères de l'Est du bassin de Paris.

Pour mener à bien ce travail, les gaz rares (hélium, néon, argon, krypton et xénon) ont été utilisés comme outils.

En effet, les gaz rares représentent des outils uniques qui, du fait de leurs faibles abondances dans l'atmosphère (Tableau 1) et de leur quasi inertie chimique, sont utilisés en géochimie comme traceurs de diffusion et de mouvements de fluides (Marine, 1979 ; Zaikowski et al, 1983 ; Andrews et al, 1985 ; Torgesen et Clarke, 1985 ; Marty et al, 1988 ; Martel et al, 1989, Stute et al, 1992 ; Marty et al, 1993 ; O'Nions et Ballentine, 1993 ; Pinti et al, 1995 ; Marty et al, 2003 ; Lavastre et al, 2005 ; Lavastre et al, 2010).

Les gaz rares présents dans les réservoirs sédimentaires peuvent avoir différentes origines :

- Atmosphérique,
- crustale,
- mantellique

Gaz rare	Abondance (ppm)
He	5,24
Ne	18,18
Ar	934
Kr	1,14
Xe	0,0871

Tableau 1 : abondance en gaz rares dans l'air

La majorité des gaz rares provient du dégazage de la Terre au cours de sa formation et de son évolution. Les gaz rares terrestres sont ainsi présents dans trois réservoirs : l'atmosphère, la lithosphère et le manteau. Les gaz rares présents dans l'atmosphère se dissolvent dans les eaux avec lesquelles ils sont en contact. L'eau s'infiltrant au niveau de la zone de recharge, elle garde en mémoire dans les environnements sédimentaires profonds la composition en gaz rares qu'elle a acquis au moment de son infiltration.

Certains isotopes de gaz rares sont créés par des réactions nucléaires naturelles. Il s'agit de réactions radiogéniques, nucléogéniques ou cosmogéniques.

Parmi les réactions radiogéniques, la production d' ^4He résulte de la désintégration α de l'Uranium et du Thorium contenus dans les minéraux des roches avec lesquels l'eau est en contact. De même, une fraction de ^{40}Ar dans les eaux porales provient de la désintégration β du potassium-40. Dans un milieu sédimentaire, l'abondance en isotopes radiogéniques permet d'accéder à l'âge auquel les eaux se sont infiltrées. Des excès de concentrations en gaz rares radiogéniques, par rapport à une production *in-situ*, peuvent s'expliquer par un apport externe, pouvant provenir des formations géologiques inférieures ou étant d'origine crustale (Ballentine et al, 1992 ; Hiyagon et Kennedy, 1992). La fission spontanée de l'uranium conduit à la production des différents isotopes du Xe (^{131}Xe - ^{136}Xe).

Les gaz rares nucléogéniques sont produits par des réactions de type (α, n) , (n, α) ou (α, p) , induites par des particules provenant de la radioactivité naturelle. Les réactions nucléogéniques conduisent à la formation d' ^3He , de ^{20}Ne , de ^{21}Ne , de ^{22}Ne , de ^{38}Ar et de ^{36}Ar (Tableau 2).

Enfin, les réactions cosmogéniques désignent l'ensemble de mécanismes induisant la production d'isotopes par :

- Des interactions de flux de rayonnements cosmiques à haute énergie avec les noyaux des atomes stables. Ces réactions, dites de spallation ont ainsi lieu dans la haute atmosphère (Libby, 1946),
- capture de muons,
- réactions photonucléaires.

Origine	Isotope	Produit par
Radiogénique	^4He	$^{238}\text{U} - ^{235}\text{U} - ^{232}\text{Th}$
	^{40}Ar	^{40}K
	$^{131-136}\text{Xe}$	^{238}U
Nucléogénique	^3He	^6Li
	^{20}Ne	^{17}O
	^{21}Ne	$^{18}\text{O}, ^{24}\text{Mg}$
	^{22}Ne	$^{25}\text{Mg}, ^{19}\text{F}$
	^{36}Ar	^{36}Cl
	^{38}Ar	^{35}Cl
Cosmogénique	^3He	O, Mg, Si, Fe
	$^{20-22}\text{Ne}$	Mg, Al, Si, Fe
	$^{36}\text{Ar}, ^{38}\text{Ar}$	Fe, Ca, K
	$^{78}\text{Kr}, ^{80}\text{Kr}, ^{82}\text{Kr}, ^{83}\text{Kr}$	Rb, Sr, Zr
	$^{124-132}\text{Xe}$	Te, Ba, La, Ce, I

Tableau 2 : modes de production des gaz rares

Dans la croûte et le manteau, l'utilisation des gaz rares légers permet de reconstituer l'évolution du manteau océanique (Allègre, 1986 et 1987 ; Staudacher et al, 1989 ; Zhang et Zindler, 1989 ; Poreda et Farley, 1992).

Les abondances en ^3He dans le manteau et dans les basaltes des rides médio-océaniques (MORB) sont beaucoup plus élevées que dans l'atmosphère. Ainsi, les rapports $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans les MORB sont compris dans la gamme allant de $8,5 \pm 0,5 \text{ Ra}$ (Kurz et al, 1982, valeur fournie pour des basaltes d'Atlantique Nord) à $8,75 \pm 2,14 \text{ Ra}$, Ra désignant le rapport $^3\text{He}/^4\text{He}$ dans l'air.

La signature isotopique des gaz rares légers est également différente de celle de l'air, les rapports $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ et $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ sont respectivement 1,3 et 2,4 fois plus élevés dans les basaltes du MORB que dans l'atmosphère. En général, les rapports isotopiques $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ mesurés dans le manteau témoigne d'un mélange entre une composante solaire primordiale (avec $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ compris entre 12,5 et 13,8) et une composante de Ne nucléogénique plus ou moins importante produite dans le manteau (Benkert et al, 1993 ; Tieloff et al, 2000 ; Yatsevich et al, 1997 ; Honda et al, 2005).

De plus, il faut noter que l'He est beaucoup plus abondant dans le manteau que dans l'atmosphère, avec $[\text{He}]/[\text{Ne}] \text{ manteau} / [\text{He}]/[\text{Ne}] \text{ air} = 2,9 \times 10^5$ (Staudacher et al, 1989 ; Ozima et Podosek, 1983).

Les rapports isotopiques $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dans le MORB sont beaucoup plus élevés que la valeur atmosphérique (295,5), la valeur la plus élevée reportée dans la littérature est de 28000 (Staudacher et al, 1989). Cependant, le manteau supérieur présente des ratios $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ plus élevés, voisin de 40000 (Allègre et Moreira, 1996), en raison de la présence de matériel plus enrichi et de la nature plus dégazée du manteau en éléments volatils par rapport au MORB.

L'inertie chimique des gaz rares leur confère d'importantes applications dans le domaine de la géochimie et de l'hydrologie. Ainsi, de nombreuses études se sont attachées à mesurer les concentrations en gaz rares dans des environnements sédimentaires profonds dans le but de :

- Contraindre les processus de circulation des fluides dans les aquifères des eaux souterraines,
- déterminer les périodes de recharge des eaux d'un aquifère,
- caractériser l'évolution de la zone endommagée par le creusement d'un tunnel au cours du temps (EDZ),
- estimer le temps de transfert des gaz rares,
- estimer le coefficient de diffusion de l' ^4He dans les formations investiguées.

Dans le cadre de la campagne de reconnaissance de la zone de transposition par l'Andra, plusieurs forages ont été réalisés. Le Callovo-Oxfordien a été carotté dans quatre forages et échantillonné par plusieurs laboratoires dont le CNAB et le LSCE. L'un des forages a recoupé l'ensemble de la pile sédimentaire Mésozoïque, depuis l'Oxfordien calcaire jusqu'à la base du Trias (-1600 mètres). Les abondances en gaz rares dissous dans les eaux porales de ces différentes formations ont été analysées par spectrométrie de masse.

Les objectifs de ce travail de thèse sont donc :

- De quantifier les concentrations en gaz rares dissous dans les eaux porales des formations géologiques du site de Meuse/Haute-Marne, par spectrométrie de masse,
- d'établir des profils de diffusion dans ces formations,
- de proposer une modélisation et une interprétation de la distribution de ces traceurs à l'échelle du secteur d'étude,

Cette thèse est organisée en 3 grands chapitres :

- Le premier va s'attacher à résumer brièvement les raisons du choix du site de Bure en vue de l'implantation d'un laboratoire de recherche souterrain et à faire un bilan succinct de la structure et de l'histoire géologique du Bassin de Paris. Une rapide synthèse des données acquises sur la formation du Callovo-Oxfordien y sera également présentée. Enfin, les méthodes de prélèvements et d'analyses en laboratoire des échantillons prélevés viendront conclure cette première partie introductive.
- Le deuxième chapitre de ce manuscrit se concentrera sur la présentation et l'exploitation des résultats en gaz rares obtenus sur chacune des plateformes de forage, pour les échantillons de roches et d'eau. Une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus permettra de dégager un schéma général des mécanismes de transfert des gaz rares à travers les formations géologiques investiguées,
- Enfin, le troisième et dernier chapitre se focalisera sur la description d'un modèle 1-D permettant de simuler les transferts d'hélium à travers les formations géologiques investiguées. Les paramètres et hypothèses pris en compte dans ce modèle seront discutés et analysés. Le bon accord entre les simulations numériques et les valeurs analytiques viennent renforcer la confiance dans la qualité des mesures effectuées et

permettent de dresser une interprétation sur la variation des profils d'hélium à l'échelle de la zone de transposition.

- Ce travail sera conclu par un bilan général revenant sur l'ensemble des résultats acquis au cours de ce travail de thèse.

CHAPITRE 1 : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE ET DES TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES

PARTIE 1 : PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

1. Le site de Bure : contexte et raisons du choix pour l'implantation du laboratoire souterrain

La loi numéro 91-1381 du 30 Décembre 1991, dite loi Bataille, propose de « de concevoir, d'implanter et de réaliser les nouveaux centres de stockage compte tenu des perspectives à long terme de production et de gestion des déchets et d'effectuer toutes études nécessaires à cette fin, notamment la réalisation et l'exploitation de laboratoires souterrains destinés à l'étude des formations géologiques profondes. »

Faisant suite à la loi Bataille sur la gestion des déchets radioactifs, deux types de formations géologiques sont envisagées afin d'y stocker des déchets radioactifs. Il s'agit de formations argileuses et de formations granitiques.

En 1993, quatre départements se portent candidats à l'implantation d'un laboratoire de recherche : la Meuse, la Haute-Marne, la Vienne et le Gard. Des travaux de reconnaissance menés par l'Andra ont lieu au cours de l'année suivante. Ces travaux ont pour principal objectif de confirmer que les formations géologiques proposées sont adéquates pour l'installation d'un laboratoire de recherche. Les opérations menées consistent en des études géodynamiques et hydrologiques (Lebon et Mouroux, 1999). Cette même année, 3 sites sont ainsi définis. Il s'agit des sites de Bure (commune limitrophe des départements de Meuse et Haute-Marne), Bagnols-sur-Cèze (Gard) et La Chapelle-Bâton (Vienne). Les formations envisagées pour le stockage des déchets radioactifs sont argileuses (site de Bure et de Marcoule) et granitique (site de la Vienne) (Figure 1).

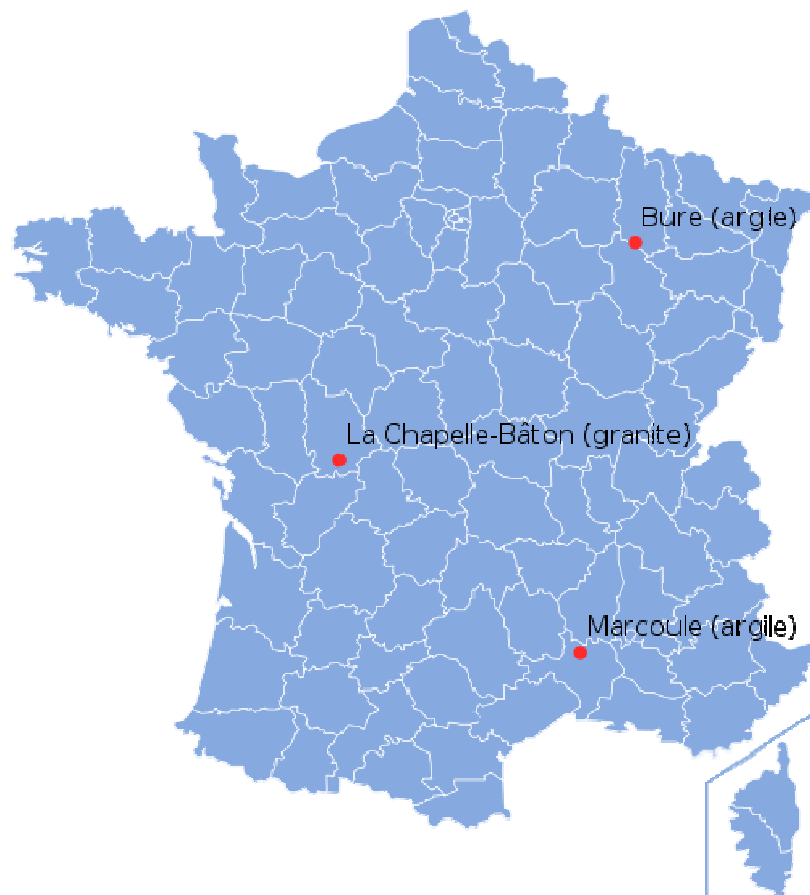


Figure 1 : localisation des 3 sites volontaires à l'implantation d'un laboratoire de recherche

1.1. Le site du Gard

Le site retenu concerne le canton de Bagnols-sur-Cèze, localisé dans une zone comprise entre les vallées de la Cèze au Sud-ouest et du Rhône à l'Est (Figure 2 A).

Les opérations de reconnaissance du site ont débuté en 1994 et ont consisté en l'établissement de cartes de surveillance géologique, sismique ainsi qu'à la réalisation d'un forage destructif au Belvédère de Marcoule. En 1995, deux nouveaux forages de 900 mètres de profondeur ainsi qu'une nouvelle campagne de sismique réflexion ont été réalisés. Les travaux d'observation se sont terminés en 1996 avec le creusement d'un troisième forage de 1500 mètres de profondeur, au Nord de la zone.

Ces opérations de forage ont permis d'établir à 200 – 400 mètres l'épaisseur de la formation géologique ciblée.

Les perméabilités mesurées pour cette formation argileuse varient entre 10^{-12} et 10^{-15} m/s (Lebon et Mouroux, 1999). Elle est encadrée par deux formations gréseuses, le Cénomaniens au sommet et l'Albien à la base.

A 10 km de la zone de surveillance, la faille de Nîmes est associée à des activités sismiques historiques assez intenses, qui ont toutefois cessé depuis 30 Ma. D'un point de vue géologique, cette région est stable.

La nature granulométrique de l'argile (taille de pores 10 – 20 nm) lui confère de bonnes capacités de rétention.

1.2. Le site de la Vienne

La formation cible consiste en un massif granitique. La réalisation de 11 forages à travers la zone d'étude a permis d'établir des cartes géologiques préliminaires de la région concernée. Une formation Hercynienne granodioritique est proposée pour de plus amples études. Cette formation, orientée NW/SE est bordée par des failles majeures, au Nord et au Sud. Son âge varie entre 310 Ma (au Sud) et 350 Ma (au Nord) (Figure 2 B). La couverture sédimentaire d'âge Jurassique consiste en un empilement de 150 à 180 mètres de deux formations calcaires (Toarcien inférieur et Dogger) séparées par une fine couche (20 mètres) d'argilite du Toarcien.

Des circulations d'eau à travers des fractures ont été identifiées entre 150 et 400 mètres de profondeur, la transmissivité est de l'ordre de 10^{-6} m²/s.

Les données sismiques de la région montrent une activité modérée à l'échelle géologique, mais stable actuellement.

1.3. Le site de l'Est

Le site étudié est localisé à l'est du bassin parisien, au Sud de Bar-le-Duc et entre la vallée de la Marne à l'Ouest et le fossé de Gondrecourt à l'Est (Figure 2 C).

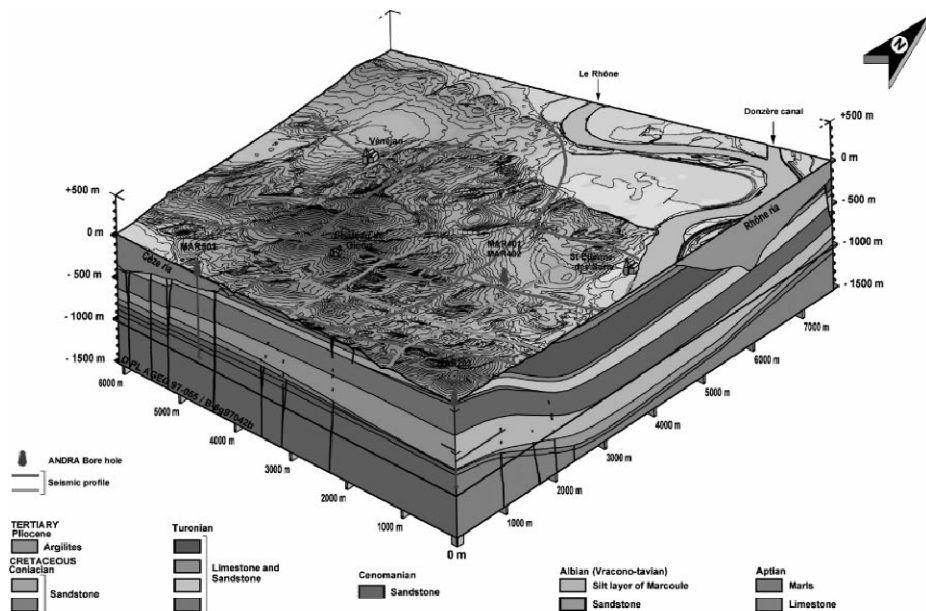
Des opérations de forage, de 530 mètres à 1100 mètres de profondeur ont permis de confirmer l'absence de failles.

La formation géologique investiguée, le Callovo-Oxfordien (COx) est une couche argileuse de 130 mètres d'épaisseur et de 150 Ma. Elle est profonde de 400 à 600 mètres dans la zone de reconnaissance. Elle est considérée comme imperméable (perméabilités de 10^{-12} à 10^{-14} m/s, Lebon et al, 1999). Le COx est encadré par deux formations calcaires, l'Oxfordien au sommet et le Dogger à la base.

La zone d'étude est éloignée de toute zone sismique identifiée, et ne montre pas de signe d'instabilité d'un point de vue géologique. Très peu de variations horizontales ont été observées sur une zone géographique très étendue, des variations verticales plus importantes sont visibles et résultent de variations eustatiques au cours des périodes géologiques.

D'un point de vue minéralogique, la formation du COx consiste en une abondance moyenne de minéraux argileux (40-45%), carbonatés (30%) et d'un assemblage de quartz et de feldspaths (25%). La porosité γ est généralement voisine de 18%. Dans le même temps, la petite taille des pores, dont la médiane est comprise entre 20 et 40 nm, lui confère d'excellentes qualités de rétention, et limite ainsi le transport des solutés et gaz par diffusion. La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argilite est comprise entre 15 et 50 meq/100g, ce qui amoindrit aussi les mécanismes de transport par diffusion, pour les espèces qui s'adsorbent.

La proposition de l'implantation d'un laboratoire de recherche souterrain sur la commune de Bure (Meuse) est défendue, le site permettant d'éviter les karsts représentés dans les calcaires du Barrois au Nord de la commune de Montiers-sur-Saulx (Lebon et Mouroux, 1999).



(A) Le site du Gard

l'implantation d'un centre de stockage, comme le souligne le rapport de la DSIN qui évoque les performances hydrogéologiques du site.

La sélection définitive du site de Bure est décidée par le gouvernement français le 9 Décembre 1998. Le site du Gard est écarté, il présente une formation géologique de même nature mais qui est cependant moins favorable que le site de Bure. A cette constatation s'ajoute également une forte opposition de la part des vignerons du Gard à l'implantation d'un Laboratoire de recherche.

C'est le 3 Août 1999 que paraît le décret autorisant l'Agence à installer sur le territoire de la commune de Bure un laboratoire de recherche souterrain ayant pour vocation d'étudier les formations géologiques profondes où pourraient être stockées les déchets radioactifs.

La construction du laboratoire débute en Janvier 2000 avec l'aménagement du site et des bâtiments en surface. Suite à un accident mortel sur le chantier, un arrêt de près d'un an du creusement des puits, entre mai 2002 et avril 2003, crée un retard dans le planning des expérimentations scientifiques.

Finalement, courant 2007, la première phase de construction du laboratoire souterrain est terminée et administrée par l'Andra.

Synthèse des opérations

- **août 2000** : Début du creusement du puits principal
- **novembre 2000** : Début du creusement du puits auxiliaire
- **mai 2002 - avril 2003** : Arrêt suite à un accident grave
- **mai 2004** : Arrivée du puits principal dans le Callovo-Oxfordien à -420 m
- **octobre 2004** : Arrivée du puits auxiliaire à -490 m
- **novembre 2004** : Mise en service de la galerie expérimentale à -445 m (puits principal)
- **mars 2005** : Reprise du creusement du puits principal
- **février 2005** : Creusement des galeries expérimentales à la base à partir du puits auxiliaire
- **janvier 2006** : Arrivée du puits principal à -490 m
- **avril 2006** : Jonction de l'ensemble des galeries
- **avril 2008** : Reprise du creusement

Le laboratoire s'organise autour de deux puits (Figure 3). Il permet de mener des expérimentations.

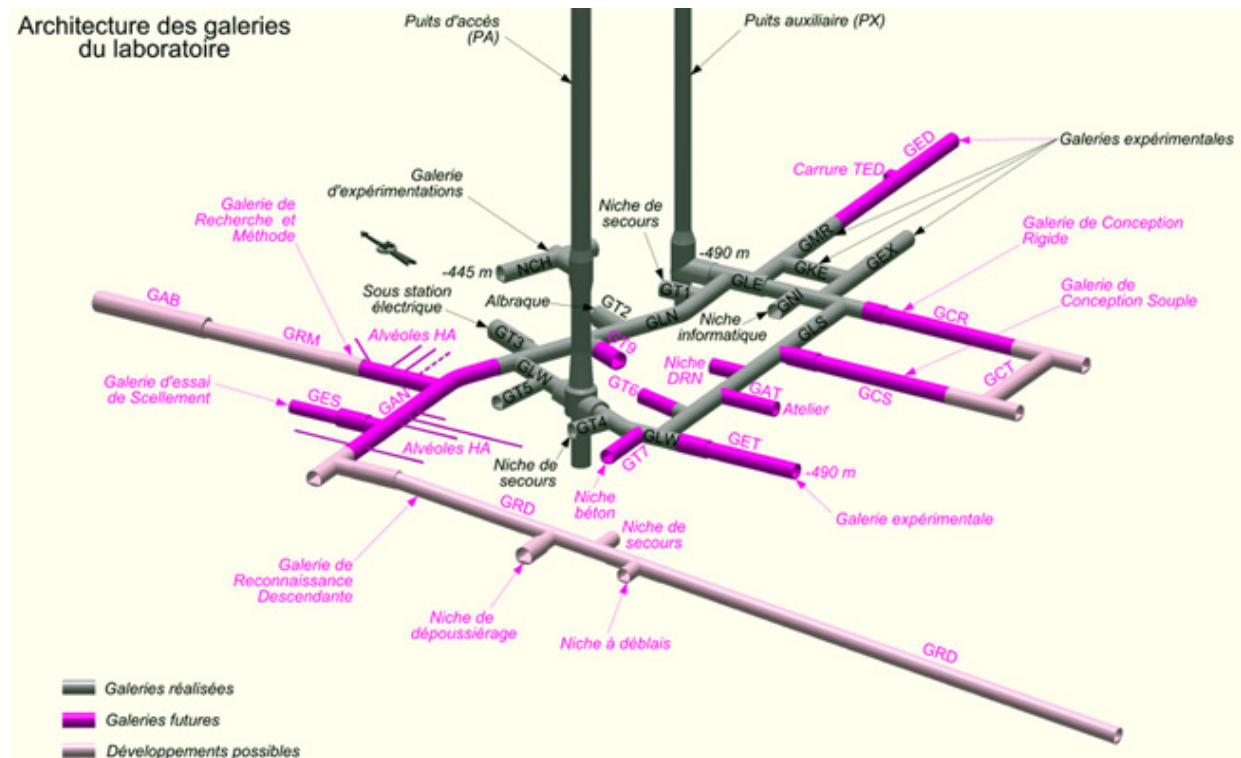


Figure 3 : architecture des galeries du laboratoire souterrain (Andra)

L'objectif de ces expérimentations est de compléter les données déjà acquises sur les caractéristiques de la roche argileuse et ses capacités à confiner des déchets radioactifs et d'étudier la réponse de la roche aux perturbations induites par le stockage. Depuis 2005, elles permettent aux scientifiques de recueillir des données de nature géomécanique, géochimique et thermique. Ces différentes mesures ont nécessité l'instrumentation de la roche, c'est-à-dire la réalisation de 220 forages directement à partir des galeries expérimentales et l'installation de près de 2500 capteurs.

Certaines expérimentations ont été élaborées en s'appuyant sur l'expérience acquise dans des laboratoires souterrains étrangers (en particulier ceux du Mont-Terri en Suisse et de Mol en Belgique). Ce travail en amont a permis à l'Andra d'être immédiatement opérationnelle sur le site de Meuse/Haute-Marne.

Ces expérimentations portent notamment sur :

- le comportement mécanique de la roche après creusement
- le comportement thermique de la roche suite à un échauffement,
- les propriétés de diffusion et de rétention des éléments,
- la caractérisation de l'eau contenue dans la roche.

Le programme expérimental en chiffres (de 2004 à 2009) :

- 44 forages profonds depuis la surface,
- 40 m de galeries à - 445 m,
- ~740 m de galeries à - 490 m (en juin 2009),
- 220 forages depuis les galeries souterraines,
- 2 150 capteurs,
- 7 km de carottes (échantillon de roche cylindrique prélevé par forage),
- 35 250 échantillons de fluides et de roches.

2. Le Bassin Parisien

La zone d'étude se situe à l'Est du Bassin Parisien. Il s'agit d'un des bassins sédimentaires les plus étudiés au monde. Le Bassin Parisien n'est qu'un sous bassin faisant partie intégrale du Bassin Anglo-Parisien Belge, un vaste bassin intracratonique méso-cénozoïque, d'un diamètre proche de 500 km. Sa configuration actuelle est le résultat de la déformation alpine au Miocène des socles Cadomien et Varisque (Esteban, 2006). Il est de forme ovoïde, de direction approximative N 140°. La couverture sédimentaire du Bassin Parisien, d'âge Secondaire et Tertiaire, est épaisse de 2500 à 3000 m et repose directement sur le socle Hercynien de la moitié Nord de la France. L'ensemble de ces terrains affleure en formant de larges auréoles concentriques disposées en « pile d'assiettes ». Cette configuration est le résultat de pendages radiaires de très faibles valeurs, généralement de 1°. Le Bassin Parisien résulte d'un cycle sédimentaire d'au moins 240 Ma (De Wever et al., 2002).

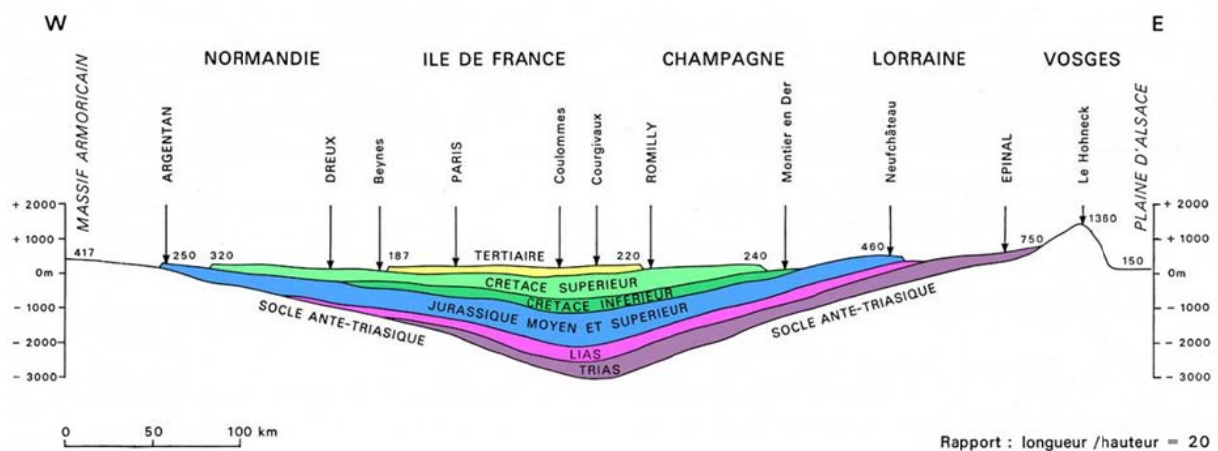


Figure 4 : Coupe du Bassin de Paris schématisée (document BRGM)

La description géologique s'appuie sur celle présentée par Floquet (cours de géologie, 2006-2007).

Son histoire débute à la fin de l'ère primaire, lorsqu'une distorsion fracture le socle hercynien en trois blocs distincts. C'est ensuite au cours de l'ère secondaire que le bassin de Paris s'est comblé, suite à une succession de cycles transgressifs et régressifs et à une sédimentation importante (Giannesini, 2006).

Les terrains sédimentaires les plus récents affleurent dans la partie centrale du bassin de Paris, les plus anciens sont localisés en périphérie (Figure 4). La carte géologique du Bassin de Paris à l'échelle du 1/1 000 000^{ème} (Figure 5) permet de s'apercevoir que les terrains d'âge Triasique sont très bien représentés à l'Est du Bassin alors qu'ils le sont très peu à l'Ouest et au Sud. Les terrains d'âge Jurassique débordent les terrains Triasiques à l'Est et sont discordants sur le socle, tandis que les terrains du Crétacé affleurent au centre du Bassin.

L'ensemble des formations d'âge Secondaire et Tertiaire ont enregistré de manière précise les événements géologiques et climatiques majeurs comme les cycles de transgression et de régression marine, les érosions ou encore les épisodes de continentalisation. Quatre cycles de transgression/régression marine ont été enregistrés dans les sédiments (Figure 6). Ces 4 cycles de premier ordre correspondent chronologiquement à l'ouverture de l'océan Téthysien, de l'océan Ligurien, de la mer du Nord et enfin de l'Atlantique Nord (Esteban, 2006).

- Le cycle Werfénien à Carnien

Il est constitué par des dépôts d'âge Triasique, de types continentaux à marins, formant les couches du Buntsandstein, du Muschelkalk et du Keuper.

Le Buntsandstein est caractérisé par une lithologie dominée par des conglomérats et des grès dits « Bigarrés », qui sont le témoin d'un dépôt dans des chenaux fluviaux en tresse.

Le Muschelkalk est quant à lui caractérisé par une sédimentation de type deltaïque, avec des « grès à *Voltzia* ».

Enfin le Keuper est une formation sédimentaire salifère, dominée par des marnes, des dolomies et des lentilles d'anhydrite, marquant une phase de transgression marine (environnement de type lagunaire).

- Le cycle Norien à Aalénien

Ce cycle débute par des faciès de types lagunaires, avec les marnes irisées du Keuper supérieur. La phase de transgression marine s'accroît encore comme en témoignent les grès et calcaires d'âge Rhétien ($\approx$ - 210 Ma), caractéristiques d'un environnement de dépôt marin franc. Les « Calcaires à *Gryphaea* » du Sinémurien et du Carixien, suivis par les « Marnes à *Amaltheus* » confirment cette tendance. Le maximum d'approfondissement marin est atteint au Toarcien inférieur et moyen, dominé par les « Schistes Carton », dont l'environnement de dépôt suggère une forte anoxie.

Une lacune stratigraphique est décelable à partir du Toarcien moyen, ce qui suggère une régression marine ainsi qu'une continentalisation.

- Le cycle Aalénien supérieur à Bathonien inférieur

L'Aalénien supérieur est caractérisé par une sédimentation de grès appelés « Grès Supraliasiques », témoignant d'un environnement de dépôt fluvial. La remontée rapide du niveau marin se confirme par les calcaires à Ammonites de l'Aalénien supérieur et du Bajocien inférieur, eux-mêmes surmontés par des « Calcaires à Entroques » et à coraux au Bajocien moyen. La transgression marine est alors généralisée sur l'ensemble du Bassin Parisien, le milieu est infra à circo-littoral. L'approfondissement maximal intervient au Bajocien supérieur, comme l'indique la sédimentation de marnes et calcaires argileux. La régression marine débute à partir du Bathonien inférieur et la sédimentation de calcaires oolithiques, elle se poursuit jusqu'à l'émersion au Bathonien moyen.

- Le cycle Bathonien moyen à Tithonien

La sédimentation de calcaires bioclastiques au Bathonien moyen marque le début d'une nouvelle phase de transgression marine. En effet, le passage du Bathonien au Callovien est marqué par le début de l'extension océanique de l'océan Atlantique et Ligurien (Rousset, 2002). L'approfondissement s'accroît au Callovo-Oxfordien, caractérisée par une sédimentation argileuse de type bassin externe, faisant suite à une sédimentation plus carbonatée au cours du Jurassique moyen (Rousset, 2002). Le maximum d'approfondissement est observé à l'Oxfordien avec un dépôt de niveaux condensés de calcaires compacts plus ou moins argileux.

Le tableau 3 ci-après regroupe l'ensemble des formations sédimentaires rencontrées dans notre étude.

Les dépôts du Callovo-Oxfordien témoignent d'une structure monoclinale, homogène en épaisseur (≈ 130 m), avec un faible pendage, compris entre 1° et $1,5^\circ$ (Esteban, 2006). Au niveau du site du laboratoire souterrain, situé sur la bordure orientale du Bassin Parisien, des failles normales post-sédimentaires ainsi que les fossés d'effondrement de Gondrecourt-le-Château et de Joinville, formés pendant la phase pyrénéenne (Andra, dossier 2005), suggèrent que le bassin de Paris a subi une extension orientée NE-SW pendant le Dogger et WNW-ESE au Malm (Esteban, 2006).

	Age des formations	Lithologie	Profondeur forée (m)
Jurassique	Oxfordien	Calcaire wackestone-packstone	516,5 – 528,8
	Callovo-Oxfordien	Argilites du COx	544 – 691
	Bathonien	Calcaire grainstone, oolithique	699 – 849
	Bajocien	Alternance de marnes sombres	849 – 931
	Toarcien	Marnes silteuses	932 – 1036,5
	Domérien	Argile calcaire silteuse	1036,5 – 1171
	Carixien	Argile calcaire à marne	1171 – 1190
	Sinemurien	Marne noire homogène à pyrite	1190 – 1262
Trias	Rhétien	Argile grise sombre à passées rouges	1262 – 1271
	Keuper	Argile rouge à passées d'anhydrite	1271 – 1696,5
		Halite translucide beige orangée	
		Argile gris noir avec nodules d'anhydrite	
	Muschelkalk	Dolomie beige à nodules d'anhydrite	1696,5 – 1875
		Argile rouge et verte silteuse	
	Buntsandstein	Grès moyen blanchâtre et verdâtre	1875 – 2001
		Argile brun rouge	
		Conglomérat à matrice gréseuse	

Tableau 3 : principales formations sédimentaires au forage EST433 (les profondeurs correspondent à Montiers-sur-Saulx)

Le bassin de Paris regroupe globalement quinze formations sédimentaires parmi lesquelles huit sont des couches perméables et sept imperméables (Giannesini, 2006).

Parmi les formations listées dans le tableau 1, trois niveaux aquifères sont rencontrés et ont donné lieu à des échantillonnages d'eau:

- L'aquifère de l'Oxfordien supérieur, discontinu
- Les calcaires du Dogger
- Les grès du Buntsandstein

Ces trois aquifères ont été largement étudiés dans le Bassin Parisien, principalement pour l'exploitation pétrolière et géothermique.

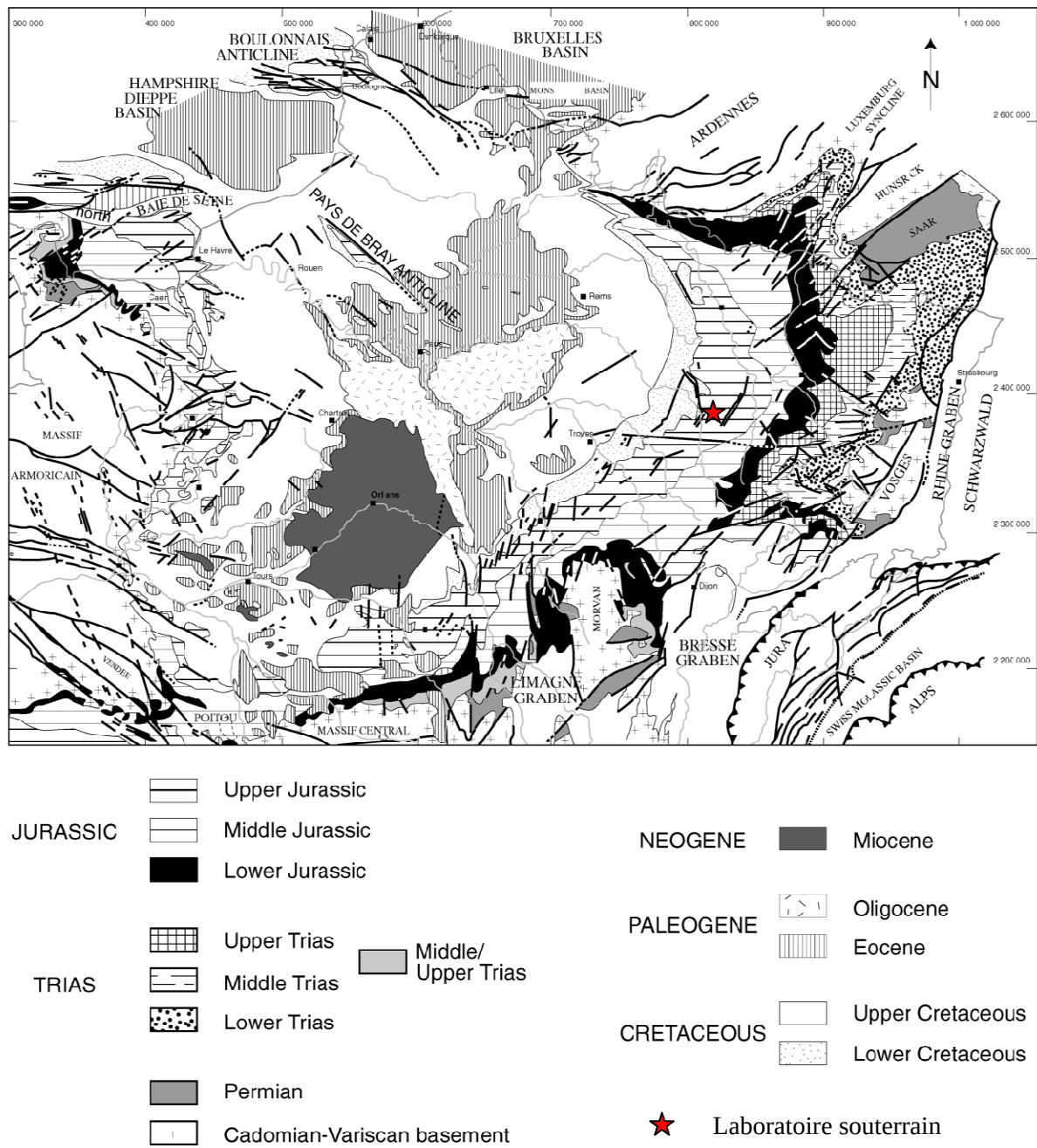


Figure 5 : carte géologique du Bassin de Paris au 1/1 000 000^{ème} (Austran et al, 1994)

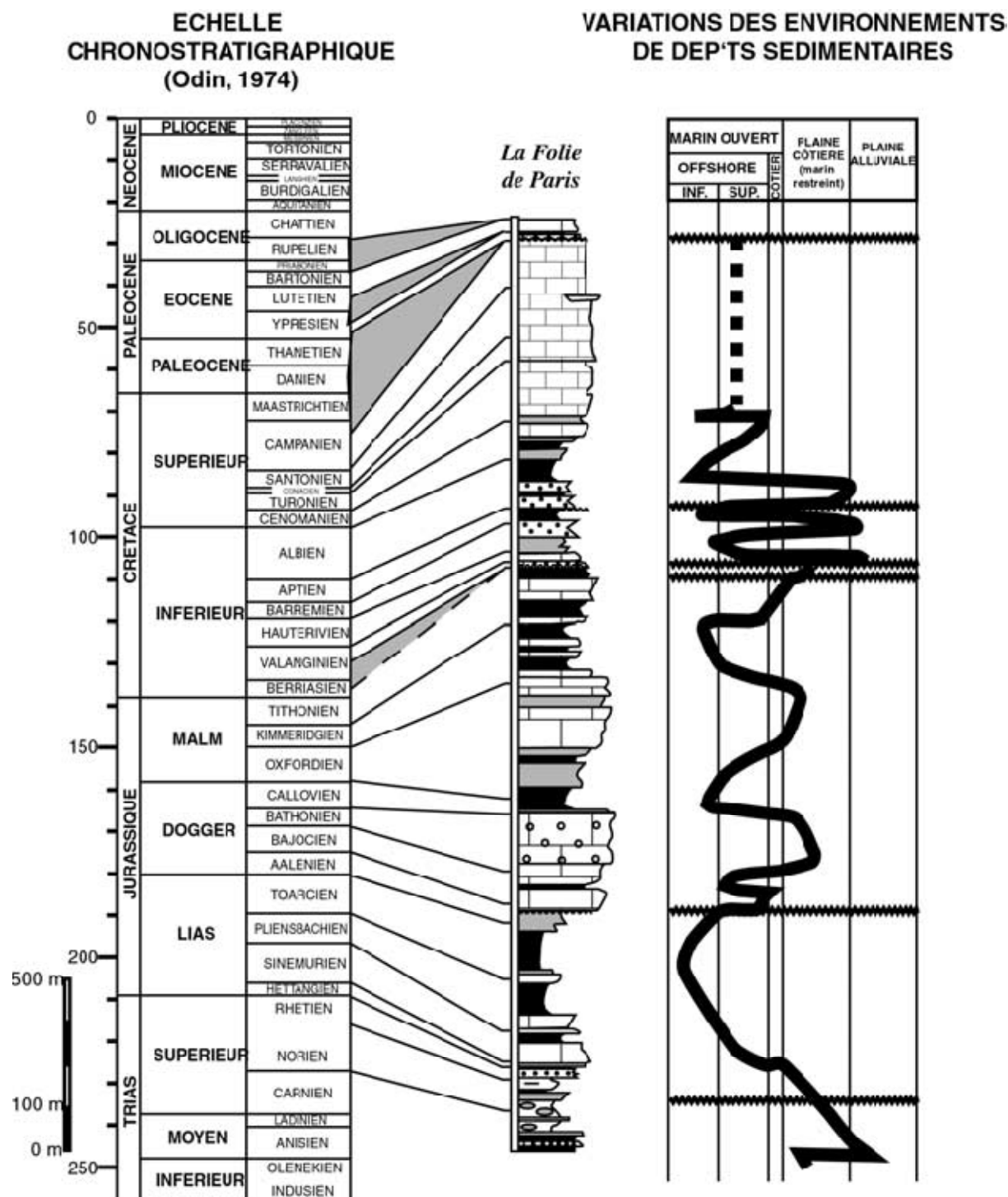


Figure 6 : coupe stratigraphique des séries sédimentaires d'âges Triasiques et Jurassiques du Bassin de Paris. Les quatre cycles de transgression/régression marine y figurent (De Wever, 2002)

3. Principales caractéristiques du Callovo-Oxfordien et de ses encaissants

3.1. Le Callovo-Oxfordien

Le Callovo-Oxfordien (COx) est une formation à dominante argileuse, marquant la phase de transgression marine du cycle Bathonien moyen à Tithonien, avec un approfondissement maximal intervenu au cours de l'Oxfordien (Floquet, cours de géologie, 2006-2007).

Son épaisseur est comprise entre 130 m et 160 m (Figure 7), elle est située entre 500 et 630 m de profondeur sur la zone de transposition (Andra, 2009). Cette couche, très peu perméable peut contenir jusqu'à 60 % de minéraux argileux (Andra, 2005, 2009). Sur la zone de transposition et au-delà, elle montre peu de variations latérales de lithologie et ses propriétés restent homogènes.

Les perméabilités de la formation du COx sont comprises entre 5×10^{-14} m/s et 5×10^{-13} m/s (Andra, Référentiel 2009). Une évolution des perméabilités en fonction de la lithologie du COx est peu marquée mais existe ; ainsi, l'horizon du COx le plus argileux est également celui dont les perméabilités sont les plus élevées.

Cette formation est encadrée par deux ensembles carbonatés massifs (Dogger et Oxfordien calcaires), non affleurants sur la zone de transposition. Ces deux ensembles sont faiblement aquifères. Les couches à l'affleurement sur la zone de transposition sont le Kimméridgien marneux dans les vallées et les Calcaires du Barrois sur les plateaux, avec parfois, un reliquat peu épais de Crétacé (Hautérvien) sur les zones de plateaux (Landrein et al, soumis).

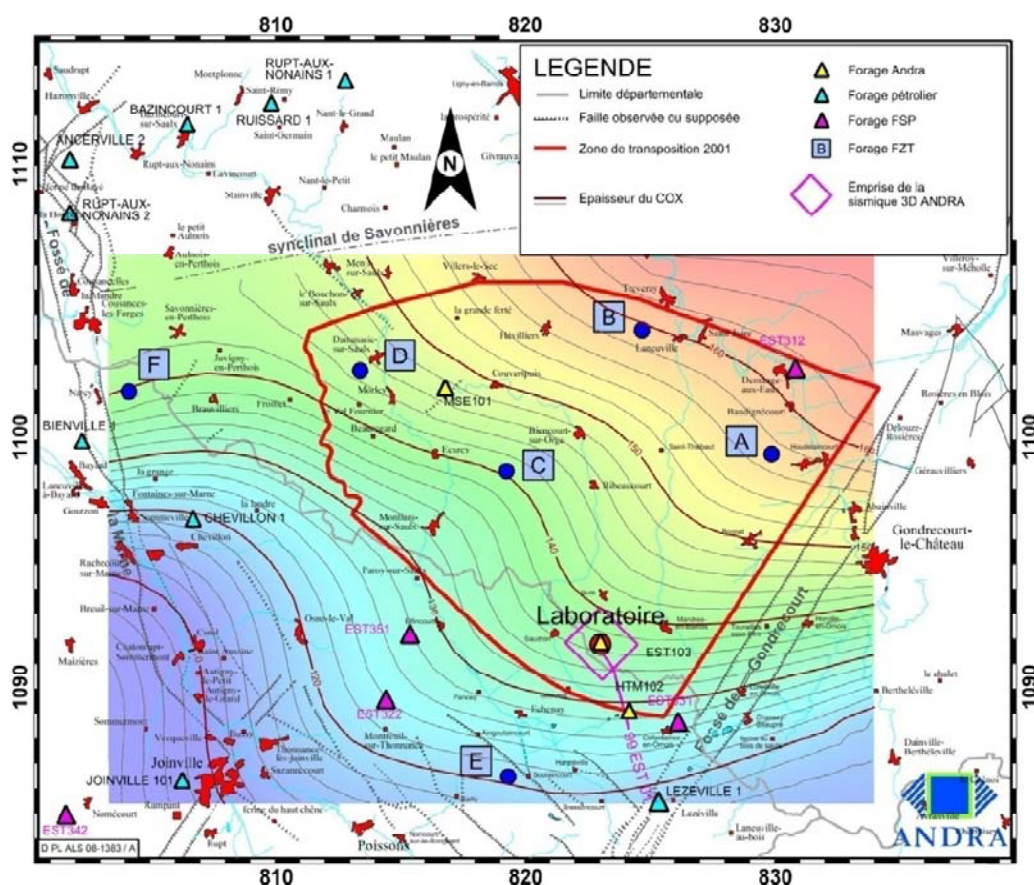


Figure 7 : carte en isopaques du Callovo-Oxfordien (Andra, dossier 2005)

3.2. La minéralogie du COx

Des mesures diagraphiques et minéralogiques ont été réalisées sur l'ensemble des plateformes de la zone d'étude afin de déterminer la position des différentes unités lithologiques du COx. Les données ainsi acquises permettent de définir trois séquences sédimentaires, chacune d'entre elle étant caractérisée par sa propre évolution lithologique verticale.

Les bases et les sommets de chaque séquence sont marqués par la présence de carbonates, alternant avec des niveaux plus ou moins argileux, définissant ainsi les limites de séquences (LS). Les abondances en minéraux argileux sont maximales aux maxima d'inondation (ou surface d'inondation maximale SI), traduisant un approfondissement plus important. La limite entre les séquences inférieure et médiane (notée LS1) est soulignée par un épisode condensé, de moins de 10 m d'épaisseur, caractérisé par plusieurs niveaux plus carbonatés. Cet ensemble lithologique particulier est noté RIO (Repère Inférieur Oolithique).

Dans le COx, les abondances en minéraux argileux atteignent 50 à 60% sur le site du laboratoire souterrain (Gaucher et al, 2004), dans la zone d'inondation maximale. Celle-ci correspond ainsi à la zone d'abondance maximale de minéraux argileux (Maximum Clay Zone, MCZ, Figure 8).

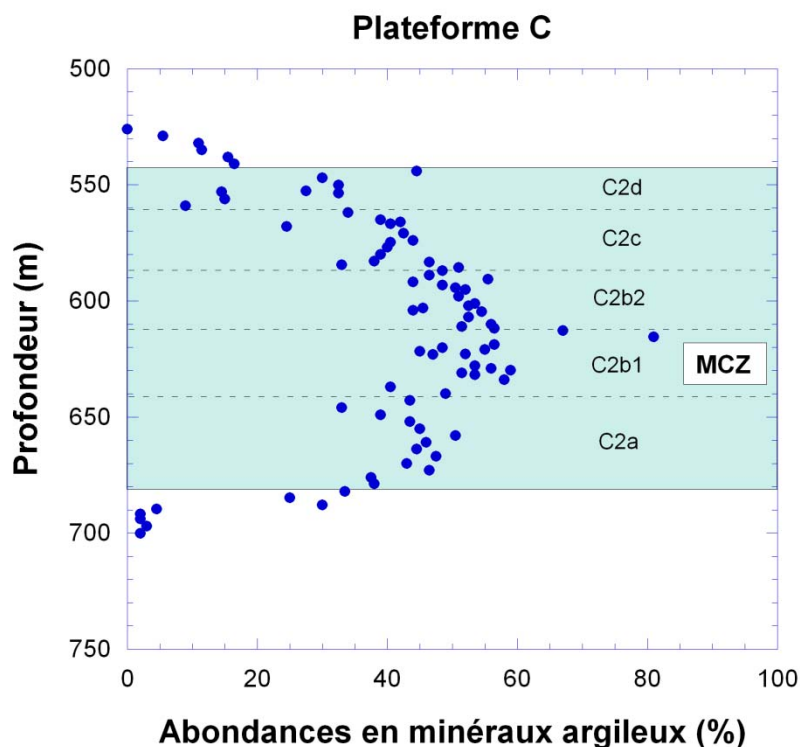


Figure 8 : évolution verticales des abondances en minéraux argileux dans le COx (EST433, plateforme C, Andra, 2008)

Selon le découpage en lithofaciès qui a été constitué (dossier Andra 2005), le Callovo-Oxfordien est référencé en tant qu'unité C2. Au sein même du COx, 5 unités lithostratigraphiques ont été identifiées et nommées C2a, C2b1, C2b2, C2c et C2d, de la base au sommet de la formation. Les deux unités inférieures (C2c et C2d) sont constituées par une alternance de siltites carbonatées et de marnes plus ou moins silteuses (Andra, Référentiel

2009). Les bases de ces deux unités sont marquées par la présence de deux épisodes plus carbonatés (RIO).

L'unité C2b correspond quant à elle au maximum d'argilosité, elle-même associée avec le haut niveau marin de la deuxième séquence, ou surface d'inondation maximale (SI2, Figure 9) (Andra, Référentiel 2009).

L'unité C2a est une argile silteuse, elle se termine par la présence d'une fine passée carbonatée.

La Figure 9 présente l'évolution verticale des abondances (exprimées en % du total des minéraux) des principaux minéraux du COx, sur le site du laboratoire. Pour les minéraux argileux, on observe une augmentation progressive des abondances en micas et en interstratifiés illite/smectite (I/S R=0) depuis le sommet de la formation (C2d) jusqu'à la zone d'inondation maximale (SI2, Figure 9). Une abrupte transition mène ensuite à la disparition des interstratifiés I/S R=0 et à la prédominance des interstratifiés I/S R=1 au niveau de la MCZ. Les abondances en micas et en interstratifiés illite/smectite (I/S R=1) diminuent ensuite de la MCZ jusqu'à la base de la formation du COx.

Les abondances en chlorite sont elles aussi maximales au niveau de la MCZ et diminuent progressivement depuis la MCZ vers le sommet et la base de la formation argileuse.

La kaolinite (associée aux interstratifiés illite/smectite R=1) apparaît significativement dans l'unité C2b. Son abondance est extrêmement faible dans les trois premières unités.

En terme d'abondance dans le COx, les minéraux argileux les plus représentés sont, respectivement (1) les interstratifiés I/S R=0 et R=1 ; (2) les micas (illite, muscovite et biotite) ; (3) la kaolinite ; et (4) la chlorite (Rousset, 2002 ; Gaucher et al. 2004).

Les carbonates sont essentiellement représentés sous la forme de calcite (CaCO_3), mais on trouve également quelques traces de dolomie (calcite magnésienne, Ca , Mg , CO_3) ou encore d'ankérite ferrique (Mg , Ca , Fe , CO_3). Les abondances en minéraux carbonatés diminuent très sensiblement au niveau de l'interface Oxfordien/COx et Dogger/COx. Les minéraux carbonatés représentent en moyenne 20% du total des minéraux dans le COx (mais peuvent varier de 10 à 35%).

La silice est essentiellement présente sous forme de quartz détritique. Les abondances en quartz montrent des valeurs plus faibles au niveau de la zone d'inondation maximale.

(Profondeurs à l'aplomb du puits d'accès du laboratoire - Données géol. EST103/104 et 210 proj. - Minéralogie d'après EST207)

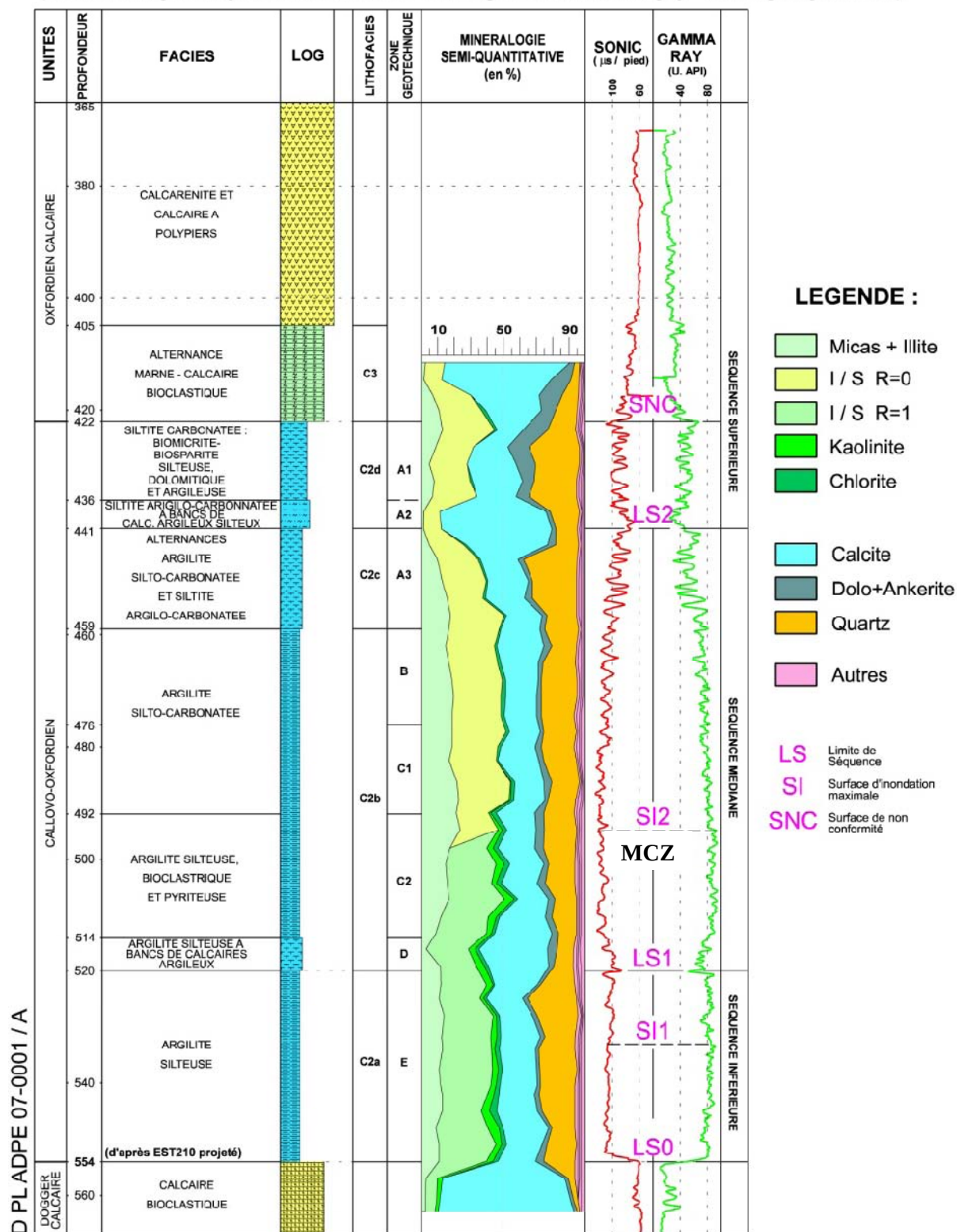


Figure 9 : composition minéralogique verticale et découpage séquentiel du Callovo-Oxfordien à l'aplomb du Laboratoire souterrain (Andra, dossier 2005)

3.3.Porosité du COx

Plusieurs études, menées dans le COx, ont conduit à l'obtention de mesures de porosités. Dans l'une d'entre elles, les porosités du COx varient dans une gamme comprise entre 9% et 17,6% (Gaucher et al, 2004). Ceci fournit donc une valeur de porosité moyenne de $(13,71 \pm 2,25)\%$. En comparaison, la teneur en eau varie quant à elle entre 1,49% et 9,88% (Gaucher et al, 2004), fournissant une valeur moyenne de $(7,60 \pm 2,01)\%$, soit une erreur relative de 26%. Deux types de porosités ont été mises en évidence par Sammartino et al (2003):

- La porosité correspondant à la matrice argileuse, localisée au niveau des particules et des agrégats argileux. La taille des pores associés à cette porosité est dans la gamme du micromètre et du nanomètre. Ces réseaux poreux sont généralement très bien connectés.
- La porosité externe à la matrice argileuse correspondant aux espaces intergrains est associée aux minéraux détritiques et aux bioclastes. Leur taille est comprise dans la gamme micrométrique pour les pores entre les tectosilicates et supérieure au micromètre pour les espaces entre les carbonates. La connexion de ce type de réseau poreux dépend majoritairement de l'abondance en minéraux carbonatés.

En résumé, la porosité dans une argile se distingue en trois domaines de taille des pores (Sammartino et al, 2003 ; Giannesini, 2006):

- La macroporosité (taille des pores > 50 nm) associée aux minéraux détritiques et aux espaces intergrains et représente 10% à 20% de la porosité totale
- La mésoporosité (taille des pores comprise entre 2 nm et 50 nm) est associée à la porosité intra et inter-agrégats, elle représente 75% à 90% de la porosité totale
- La microporosité (taille des pores < 2 nm) est quant à elle liée à l'espace interfoliaire des minéraux argileux ainsi qu'à la porosité de limite de grains ; elle correspond à 2% à 5% de la porosité totale.

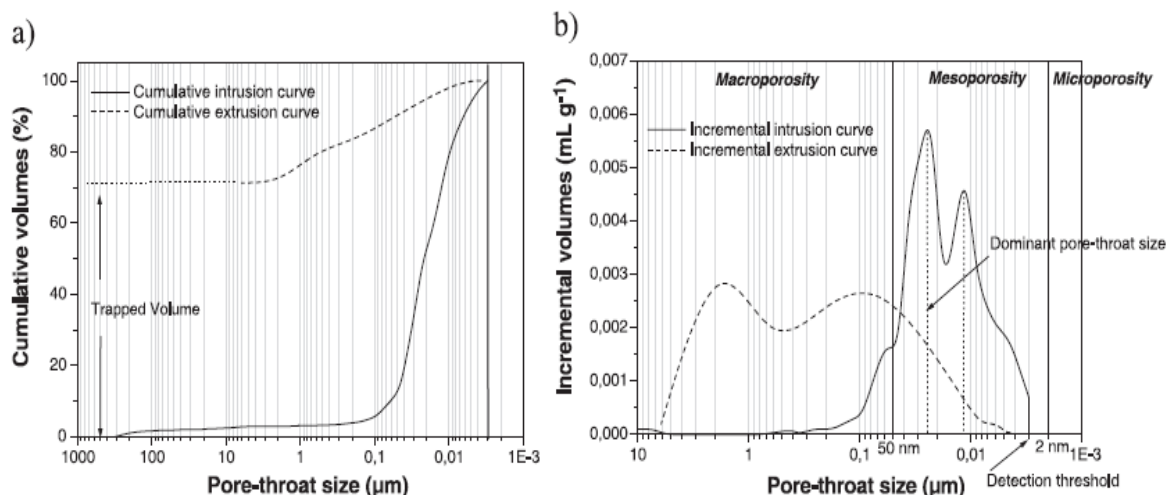


Figure 10 : exemple de détermination de la répartition de taille des pores par injection de mercure (Sammartino et al, 2003)

Synthèse : tableau récapitulatif des données

Unités	Argile	Carbonates (%)	Quartz	Autres*	Distribution de la taille des grains	Argiles	Silts (%)	Sables
C2d	23,1	39	34	3,9		55,9	41,8	2,3
C2c	32,1	40	26	1,9		44,0	54,5	1,5
C2b2	43	27,9	26	3,1		42,3	55,1	2,6
C2b1	45	25	22	8		45,3	53,3	1,4
C2a	44,5	25,1	26,8	3,6				

Tableau 4 : distribution de la taille des grains et abondances en minéraux argileux, carbonatés et en quartz dans les 5 sous-unités lithostratigraphiques du COx (d'après Gaucher et al, 2004 et Andra, 2008)

*plagioclases, pyrite, sidérite et minéraux ferreux, minéraux riches en titane, minéraux phosphatés.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures de porosité ont été effectuées par différentes techniques :

- Mesures de teneur en eau massique, réalisées sur le site, au moment de la sortie de la carotte, un échantillon de 5 cm de longueur est broyé, la poudre (représentant 160 à 300 g) est mise à l'étuve et portée à la température de 105°C, la différence entre la masse humide et la masse sèche fournit une valeur de teneur en eau. Les échantillons sont ensuite portés à 150°C de manière à s'assurer que la totalité de l'eau a bien été évaporée
- Mesures de teneurs en eau massique, faites en laboratoire, sur l'échantillon ayant servi à la détermination des concentrations en gaz rares. Une fois dégazé, l'échantillon est mis à étuver à 150°C jusqu'à ce que plus aucune perte de masse ne soit constatée. La technique est donc sensiblement la même que celle décrite auparavant, la seule

différence provient du fait que l'échantillon n'est pas dans ce cas broyé, le broyage pouvant éventuellement occasionner une perte d'eau.

- Des mesures réalisées par porosimétrie mercure au laboratoire EGID (Université Bordeaux 3). La technique consiste à injecter dans un échantillon de roche un volume de mercure déterminé en appliquant une gamme de pression. La chute de pression ensuite appliquée provoque l'extraction du mercure. La différence entre le volume de mercure entrant et le volume de mercure sortant témoigne d'un piégeage du mercure dans les pores de la roche (Figure 10).

3.4. Les aquifères carbonatés

3.4.1. L'Oxfordien

La formation de l'Oxfordien, recouvrant le COx, est épaisse d'environ 290 mètres dans le secteur du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne et réside en la superposition de différentes plateformes carbonatées (Andra, Référentiel 2009). L'Oxfordien présente des variations dans les faciès sédimentaires déposés, depuis les faciès sableux lagunaires jusqu'aux faciès riches en minéraux argileux dans les environnements les plus distaux (Bigler et al, 2005). Due à une diagénèse importante, l'Oxfordien est affecté par une recristallisation intense au niveau du secteur d'étude. Ce phénomène de recristallisation explique les perméabilités faibles qui y sont mesurées (10^{-9} m/s, Andra, Dossier 2005).

Au niveau de la zone d'étude, l'Oxfordien est une formation purement calcaire, avec des teneurs en carbonates supérieures à 85% et présentant des variations importantes dans la distribution de la porosité. La porosité est en moyenne de $(8,4 \pm 4,1)\%$.

Ces valeurs de faibles porosités associées à leur distribution hétérogène témoignent d'une possible cimentation par des carbonates de la porosité initiale de la roche induite par une infiltration d'eau météorique (Buschaert et al, 2004 ; Bigler et al, 2005).

Au niveau du laboratoire souterrain, les transmissivités mesurées dans la formation de l'Oxfordien varient entre 10^{-5} et 10^{-7} m^2s^{-1} (Bigler et al, 2005, Andra, 2008). Des zones plus poreuses et plus productrices, nommées horizons poreux (HP) ont été déduites de mesures géophysiques (sismique 3D, Tableau 5). Ces HP correspondent pour la plupart à certains faciès bien spécifiques où une diagénèse secondaire a induit une augmentation de la porosité par rapport au reste de la formation. Elles sont caractérisées par des valeurs de transmissivités de 1 à 3 ordres de grandeurs plus élevés (10^{-3} et 10^{-4} m^2s^{-1} ; Andra, 2004). Au sein du secteur d'étude, certains horizons montrent des porosités pouvant atteindre jusqu'à 20% (Andra, Dossier 2005). C'est au sein de ces zones que les circulations d'eau ont préférentiellement lieu, avec des productivités mesurées de quelques litres par minute (Andra, Dossier 2005). Des modélisations hydrogéologiques ont permis de quantifier les écoulements d'eau, de l'ordre du kilomètre par million d'année (Andra, Dossier 2005).

Les compositions isotopiques en éléments stables et radiogéniques permettent d'estimer que les eaux de l'Oxfordien se sont infiltrées au cours de périodes plus froides que celles rencontrées actuellement et qu'elles ont un temps de résidence moyen compris entre 10 000 et 100 000 ans (Andra, 2004).

3.4.2. Le Dogger

Le Dogger, tout comme l'Oxfordien, est une formation dont l'épaisseur varie entre 210 mètres et 280 mètres sur le secteur de Meuse/Haute-Marne (Andra, Référentiel 2009). Il représente l'encaissant inférieur du COx.

Les calcaires du Dogger sont eux aussi très carbonatés (teneur en carbonates > 85%) et ils regroupent les formations d'âge Bathonien et Bajocien qui se sont déposées dans un environnement de plateforme carbonatée, sous des conditions climatiques tropicales. Une zone plus marneuse, constituant les « marnes de Longwy » sépare le Bathonien du Bajocien. La « dalle nacrée », constituant le toit de la formation, sépare le Dogger du COx (Figure 11). Il s'agit d'un épisode de sédimentation condensée datant du Callovien inférieur (Andra, Référentiel 2009).

De façon analogue à l'Oxfordien, la grande variabilité de faciès sédimentaires, allant de débris coquilliers à des bancs calcaires massifs, induit une variabilité importante de la porosité du Dogger. Au niveau du laboratoire souterrain, la porosité moyenne du Dogger est de $(5,3 \pm 2,1)\%$.

Les processus diagénétiques auxquels le Dogger a été soumis après son dépôt contrôlent des étapes de dissolution et de recristallisation de carbonates (Andra, Dossier 2005).

Un événement diagénétique majeur, daté de -65 à -50 Ma, réside en la mise à l'affleurement des formations après le Crétacé et permettant l'infiltration d'eau météorique, facilitée par l'activité de failles au cours de l'Oligocène. Ces infiltrations ont pu permettre un mélange de fluides de différents aquifères. Ainsi, au niveau du secteur d'étude, la signature isotopique du remplissage des fractures, montrant une possibilité de contribution de fluides du Trias (Andra, Dossier 2005). Cependant, ces infiltrations ne peuvent se concevoir qu'au cours de phases tectoniques extensives, antérieures au Miocène (-23 Ma).

Les transmissivités du Dogger sont en moyenne d'un ordre de grandeur inférieure à celles de l'Oxfordien, elles varient en effet de 10^{-7} et $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Les résultats des mesures de transmissivités réalisées au sein de l'ensemble Bathonien-Bajocien témoignent de la très faible productivité du Bajocien au regard du Bathonien (Andra, Référentiel 2009). A cela s'ajoute le nombre moins important d'horizons poreux, également moins transmissifs ($10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, Tableau 6). Leur productivité est faible, équivalente à un litre par minute. Les circulations d'eau y sont préférentielles, les vitesses de circulation correspondantes sont très lentes, de l'ordre d'une centaine de mètre par million d'année (Andra, Dossier 2005).

Les eaux de formation du Dogger sont moins minéralisées (Bigler et al, 2005), ce qui est interprété comme le résultat d'un mélange entre des eaux météorique Holocène et des eaux d'une formation plus âgée (Eocène). Les abondances en isotopes radiogéniques et stables permettent d'estimer entre 100 000 ans et 1 000 000 d'années le temps de résidence moyen de ces eaux, ce qui est un ordre de grandeur plus élevé que pour les eaux de l'Oxfordien (Bigler et al, 2005).

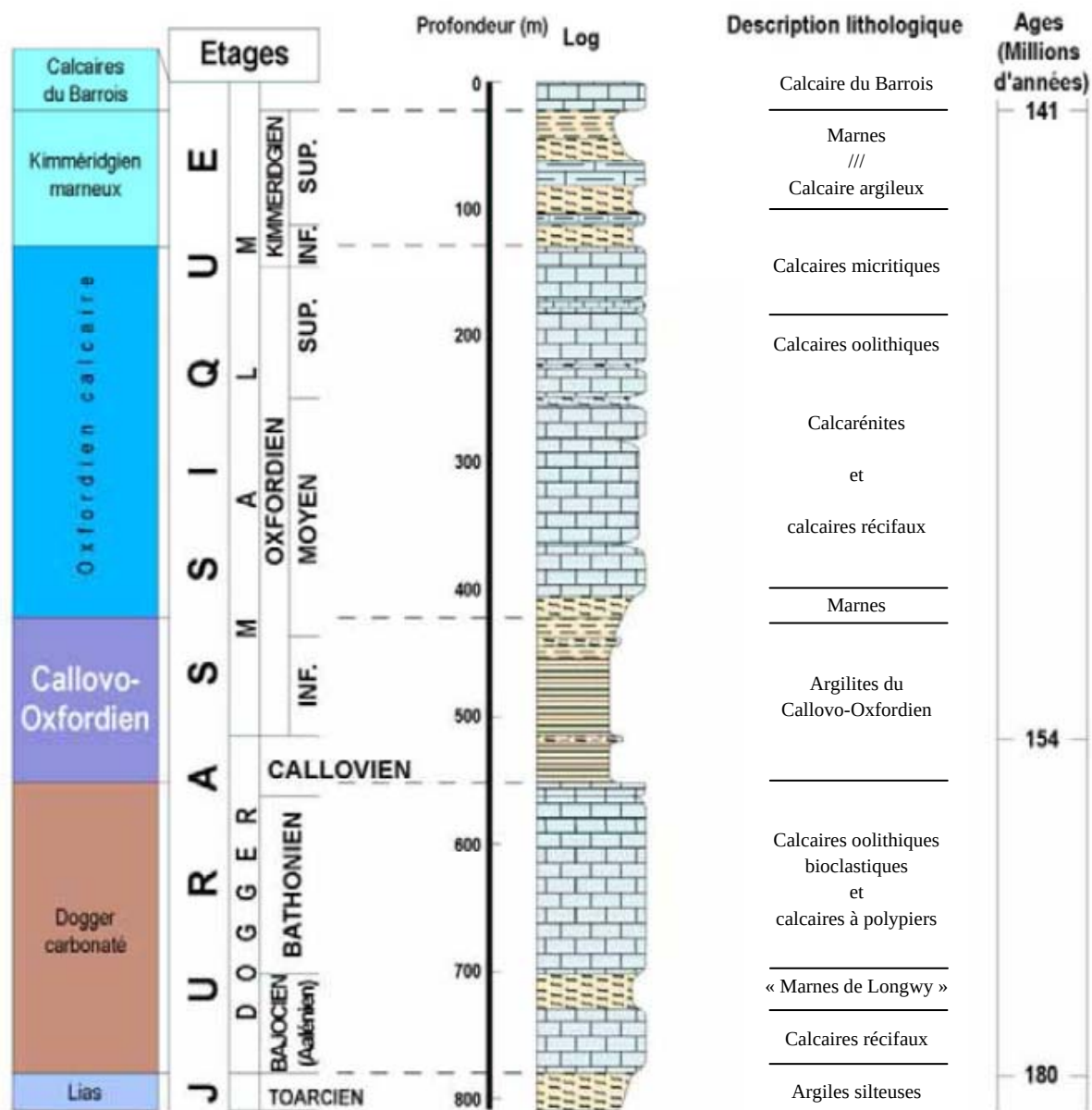


Figure 11 : log stratigraphique simplifié des formations du Jurassique sur le site du laboratoire souterrain (d'après Andra, dossier 2005)

Forage	Zones productrices (nombre)	Transmissivités globales (m²/s)
EST411	14	6×10^{-7} à 3×10^{-6}
EST421	3	1×10^{-5} à 3×10^{-5}
EST431	5	$0,5 \times 10^{-5}$ à 1×10^{-5}

Tableau 5 : venues d'eau à l'Oxfordien carbonaté et transmissivités des horizons producteurs (d'après Andra, 2008)

Forage	Zones productrices (nombre)	Transmissivités globales (m²/s)
EST412	12	4×10^{-8} à 9×10^{-8}
EST422	3	1×10^{-5} à 9×10^{-5}
EST432	2	$0,4 \times 10^{-5}$ à 1×10^{-4}

Tableau 6 : venues d'eau identifiées au Dogger et transmissivités des horizons producteurs (d'après Andra, 2008)

3.5. Les écoulements d'eau dans les formations aquifères au sein de la zone d'étude

Au sein des aquifères, les infiltrations d'eau ont préférentiellement lieu à partir des affleurements de surface où des altérations permettent d'augmenter les perméabilités (Andra, Dossier 2005). Les circulations d'eau en profondeur sont étroitement contrôlées par la lithologie. Ainsi, le pendage des couches associé à la présence de formations imperméables conditionnent la circulation des eaux. A l'échelle régionale, les écoulements des eaux sont globalement orientés sud, sud-est à nord, nord-ouest.

La chimie des eaux des deux aquifères varie, les eaux du Dogger étant notamment plus salées que les eaux de formation de l'Oxfordien. Cette différence s'explique par des transferts verticaux d'eaux triasiques salées vers le Dogger (Andra, Dossier 2005). Ainsi, le rôle de barrière du COx vis-à-vis des transferts de fluides ou de solutés est démontré.

Les travaux de 2003 et de 2007 (campagnes FSP et FZT) ont permis de localiser les venues d'eau. Elles sont associées sur l'ensemble du secteur aux horizons poreux des formations aquifères et au Sud de la ZT, les venues d'eau sont majoritairement associées aux fractures présentes au niveau de la zone de fracturation diffuse (ZFD, Andra, 2009).

PARTIE 2 : METHODES DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE

4. Conditionnement des échantillons et méthodes analytiques

La détermination des concentrations en gaz rares dans les eaux porales d'échantillons solides nécessite un traitement spécifique des échantillons de roches prélevés afin :

- De minimiser les pertes de gaz au cours du prélèvement et du conditionnement,
- d'éviter toute contamination par des gaz rares présents dans l'air.

Ce chapitre se concentre sur les différentes étapes nécessaires à la détermination des concentrations absolues en gaz rares dans les échantillons de roches, depuis les techniques de prélèvement et de conditionnement des échantillons jusqu'à l'analyse en laboratoire par spectrométrie de masse. Les gaz rares analysés par spectrométrie de masse sont l'hélium, le néon, l'argon, le krypton et le xénon. En ce qui concerne l'He, seules les abondances en ^4He sont quantifiées, le spectromètre de masse utilisé dans cette étude, autrefois dédié à des expérimentations en physique nucléaire, présente une trop forte mémoire en ^3He pour permettre une analyse correcte.

4.1. Méthodes d'échantillonnages

4.1.1. Les sites de prélèvements

Quatre sites de forages appelés plateformes de forage ont été définis dans un secteur de 250 km² (zone de transposition) autour du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne. Il s'agit des plateformes A, B, C et D. Deux d'entre elles sont situées au Nord de la zone de transposition (plateformes B et D), la plateforme A est localisée à l'Est et la plateforme C est au centre. Sur l'ensemble de ces plateformes, le Callovo-Oxfordien et les deux aquifères encaissants ont été étudiés.

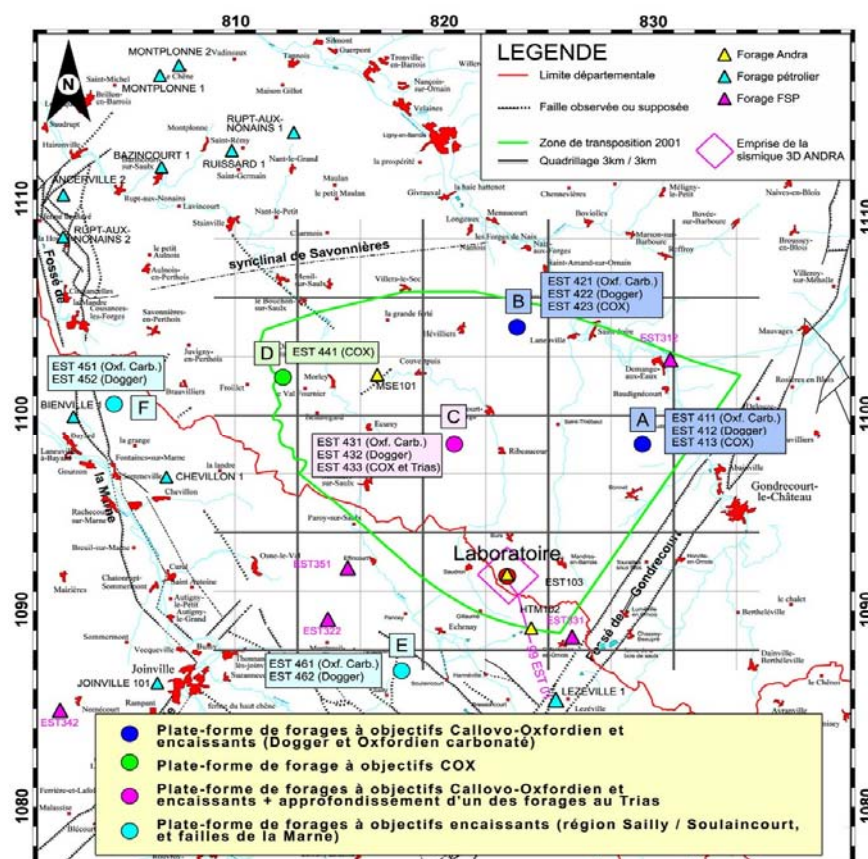


Figure 12 : zone de transposition (ZT) et localisation des différents forages Andra (Andra, 2008)

Des venues d'eau de l'Oxfordien et du Dogger ont pu être échantillonnées sur les plateformes A, B et C. Deux autres plateformes de forages, nommées E et F et situées à l'extérieur de la zone de transposition, sont quant à elles uniquement destinées à des échantillonnages d'eau provenant des deux aquifères.

La plateforme C est également celle qui a été choisie pour investiguer les formations géologiques plus profondes, en accueillant un forage de près de 2000 mètres, traversant toute la pile sédimentaire Mésozoïque, jusqu'au toit du Permien.

Les opérations de forage ont été complétées par une campagne de sismique 2-D et des études associées (Andra, 2008). Ces opérations permettent de donner des indications sur d'éventuelles variations des propriétés pétrophysiques des roches et des formations. Dans le cadre de cette étude, elles permettent d'apprécier les variabilités éventuelles du COx, mais aussi de contraindre la représentation des niveaux producteurs des encaissants carbonatés.

Des travaux de cartographie géologique de terrain ont été entrepris dans le but d'améliorer l'image structurale obtenue suite aux différentes campagnes menées par l'Andra depuis 1994 (Andra, 2007d). Les zones investiguées dans ce but englobent les zones fracturées déjà identifiées, à savoir le fossé de Gondrecourt, une zone de fracturation diffuse (ZFD) au sud de la zone de transposition et les failles de la Marne.

4.1.2. Les prélèvements de roches

4.1.2.1. Echantillonnage au CNAB

Des échantillons de roches ont été prélevés sur l'ensemble des quatre plateformes de la zone de transposition. Le carottage du COx a été effectué en utilisant un carottier de 8''1/2, avec une boue à l'huile.

Dès que le carottier remonte à la surface, une carotte d'approximativement 9 mètres de long en est extraite. Le conditionnement des échantillons doit débiter le plus tôt possible après l'exposition de la carotte à l'air de manière à :

- Minimiser le dégazage des échantillons
- éviter tout contact prolongé avec l'atmosphère pour s'affranchir des contaminations. Ceci nécessite la présence de l'opérateur sur place, dès que la carotte est en surface.

Un échantillon d'une longueur de 15 cm est destiné à l'analyse des gaz rares. Dès que l'échantillon est disponible, celui-ci est redécoupé en utilisant une scie à sec de manière à dégager l'ensemble des parties externes susceptibles d'avoir été altérées au cours du carottage. La procédure de découpe est la plus rapide possible de manière à minimiser les pertes de gaz liées à l'échauffement de l'échantillon par frottement. Seul le cœur de l'échantillon est ainsi préservé. Au cours des différents forages, nous avons choisi de découper l'échantillon de manière à obtenir au final un cube de 5 cm d'arrête, ce qui correspond à un morceau de roche dont la masse avoisine les 350 g. Immédiatement après sa découpe, cet échantillon est pesé puis est placé dans une cellule étanche en inox, de volume 500 cm³, nommée réservoir dans la suite de ce mémoire (Figure 13). Les réservoirs amenés sur le terrain ont été préalablement étuvés sous vide au laboratoire pour éviter toute pollution provoquée par des gaz rares adsorbables sur les parois des réservoirs.

Une fois l'échantillon introduit dans le réservoir, il est refermé puis est pompé pendant 30 secondes, jusqu'à obtenir le vide primaire. Le réservoir est ensuite rempli d'azote ultrapur pendant approximativement 1 minute, puis est à nouveau évacué pendant 30 secondes. A l'issue de cette dernière opération, il est fermé par l'intermédiaire d'une vanne ultravide. Les opérations de conditionnement de l'échantillon ne dépassent pas 30 minutes. Les réservoirs sont ensuite ramenés au laboratoire et demeurent fermés pendant une durée de 2 à 6 mois, temps nécessaire pour que les gaz rares contenus dans l'eau porale des roches diffusent hors de l'échantillon, par diffusion moléculaire. Ce temps de dégazage varie en fonction des échantillons ; il est directement fonction de la géométrie des blocs de roches conditionnés, de leur masse et de leur teneur en eau. Des expériences d'extractions successives avec des pas de temps réguliers ont permis d'évaluer que l'extraction quasi-complète de l'hélium intervenait au minimum 2 mois après le conditionnement.

Au total, sur les 4 plateformes de forage, 82 échantillons de roches ont été prélevés entre Novembre 2007 et Juin 2008. Les échantillonnages se sont majoritairement déroulés durant la période hivernale. Les températures étaient très basses, souvent proches de 0°C, et une grande partie des échantillonnages est intervenue durant la nuit.

Une fois le temps de dégazage des échantillons estimé suffisant, les réservoirs sont raccordés à une ligne ultravide. L'analyse des gaz qu'ils contiennent est réalisée par spectrométrie de masse.

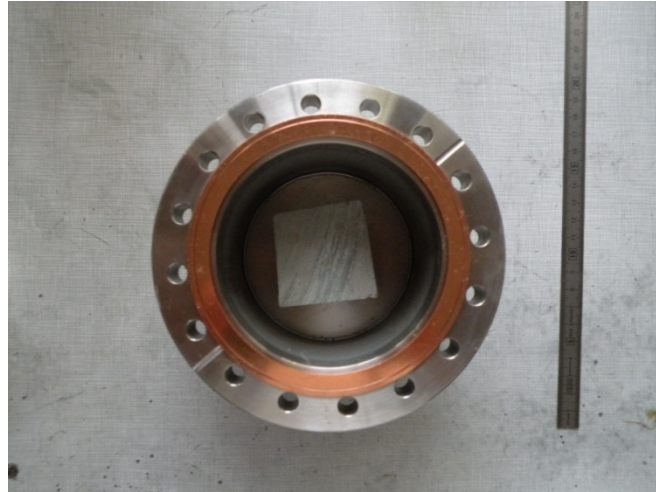


Figure 13 : cœur de l'échantillon dans sa cellule de conditionnement (« réservoir »)

4.1.2.2. Echantillonnage au LSCE

Une équipe du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) a également participé aux opérations de prélèvement des échantillons de roches. Les échantillons prélevés par les deux laboratoires ne sont pas les mêmes, ils sont espacés chacun de quelques mètres.

Le protocole de prélèvement et de conditionnement des échantillons au LSCE est, dans le principe similaire à celui du CNAB. Le point de divergence provient de la géométrie des échantillons de roche prélevés. En effet, au LSCE, les échantillons sont des parallélépipèdes de section 13×13 mm et de hauteur 120 mm, découpés au cœur de la carotte. Immédiatement après la découpe, l'échantillon est placé dans un tube borgne en cuivre recuit de diamètre 20 mm. Le tube est ensuite relié à une pompe primaire puis évacué pendant 1 minute, avant sa fermeture par écrasement, par l'intermédiaire de deux pinces métalliques (Figure 14).

Sur l'ensemble des plateformes de forages de la ZT, 91 échantillons de roches ont été prélevés par le LSCE.



(a)



(b)

Figure 14 : tube en cuivre recuit pour le conditionnement des échantillons du LSCE (a) et (b) pompe du tube et fermeture par écrasement

4.1.3. Les prélèvements d'eau

Les prélèvements d'eau ont été réalisés sur 11 forages différents, parmi lesquels 5 forages à objectifs Oxfordien (EST411, EST421, EST431, EST451 et EST461), 5 forages à objectifs Dogger (EST422, EST422, EST432, EST452 et EST462) et 1 forage ciblant un aquifère du Trias dans le forage profond (EST433).

Les prélèvements d'eau ont été réalisés soit à la fin d'un pompage de longue durée, permettant un prélèvement représentatif global de l'ensemble des venues d'eau, soit à l'aide du système de pompage DIAPO en ciblant préférentiellement un niveau producteur de l'Oxfordien ou du Dogger. L'ensemble des échantillons d'eau a été conditionné dans des tubes en cuivre ou en inox d'un volume d'environ 40cm³ (cf. Figure 15).

Les eaux souterraines sont prélevées en forage, l'arrivée d'eau étant reliée à une des deux vannes ouverte du tube de conditionnement, le tube est rincé et purgé, puis les deux vannes sont fermées. L'étanchéité au niveau des vannes des tubes de conditionnement est réalisée grâce à du téflon.

Des prélèvements similaires ont été effectués par le LSCE. Les tubes utilisés sont en cuivre et l'étanchéité est réalisée par un serrage exercé sur chacune des extrémités du tube.

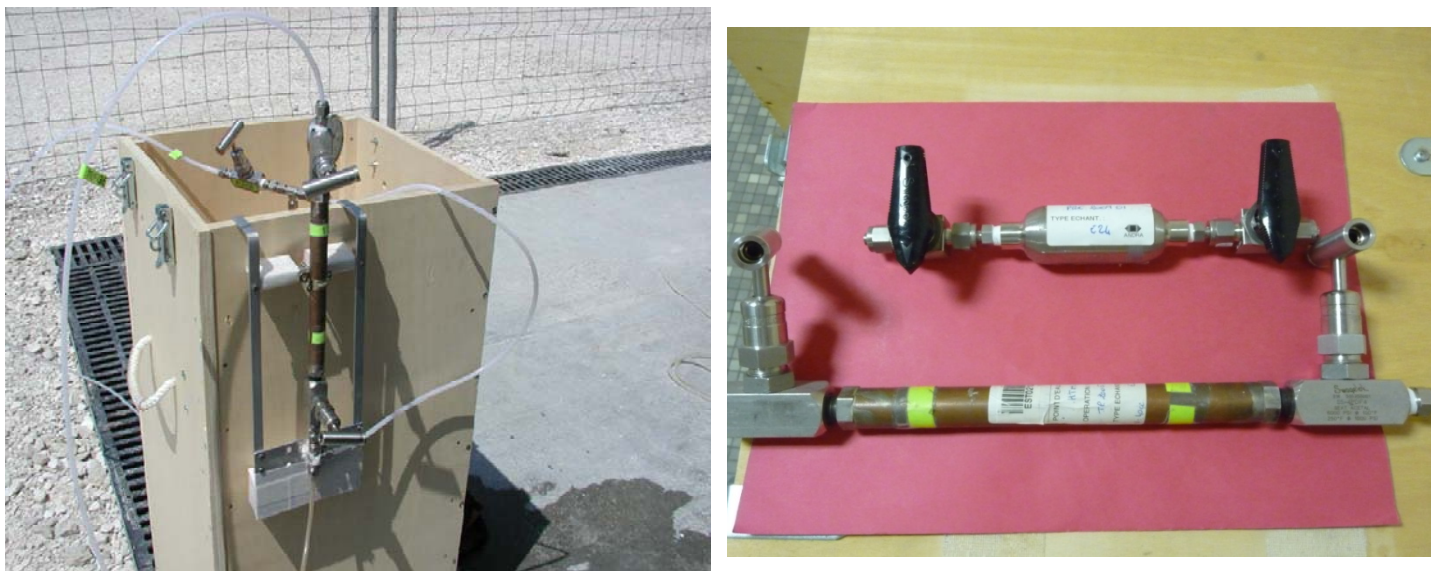


Figure 15 : système de prélèvement des échantillons d'eau au CNAB et des tubes utilisés pour les échantillonnages de venues d'eaux productrices

Au total, 55 échantillons d'eau ont été prélevés par les deux laboratoires, dont 33 par le CNAB. Parmi ces 33 échantillons, 19 proviennent de l'Oxfordien, 13 du Dogger et le dernier à été réalisé dans l'aquifère du Buntsandstein.

4.2. Analyse des échantillons

4.2.1. Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des gaz rares est du type VG Micromass 1200®, avec un secteur magnétique de 60° et un rayon 12 cm.

Le spectromètre de masse VG1200® à secteur magnétique pour des analyses de gaz en mode statique est composé de :

- Une source d'ion permettant une ionisation de l'échantillon sous forme gazeuse. Un filament en tungstène est chauffé dans le but d'émettre des électrons. Les électrons ainsi émis sont focalisés via des plaques de focalisation et soumis à une tension résultant de la différence de potentiel entre le filament et la chambre d'ionisation. Lorsque l'échantillon sous forme gazeuse est introduit dans le spectromètre de masse, les ions formés à la suite du bombardement de l'échantillon et des électrons sont extraits de la source.
- un analyseur à secteur magnétique permettant une sélection en masse des ions ainsi formés. Soumis à un champ magnétique, les ions auront une trajectoire courbe dont la déviation permet de connaître la masse.
- un détecteur, sous la forme d'un multiplicateur d'électrons. Le signal est amplifié par la formation d'électrons secondaires.

4.2.2. Extraction des gaz rares

- Pour les échantillons de roches

Une fois le temps de dégazage des échantillons de roches estimé suffisant (entre 2 et 6 mois dans le cadre de notre étude), les cellules de conditionnement sont connectées à la ligne d'extraction du spectromètre de masse (Figure 16). Le schéma de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares est présenté sur la figure 17. Chaque volume est constitué de tubes en inox séparés des volumes adjacents par des vannes ultravides. L'appellation des différents volumes tient compte de la position du volume en question dans la ligne d'extraction et de purification. Ainsi, 4 grandes zones sont définies :

- A : partie de la ligne d'introduction des gaz dans le spectromètre de masse
- L : ligne d'extraction et de purification des gaz rares
- P : partie de la ligne comportant les gaz standards ou pipettes
- D : partie de la ligne commune avec le spectromètre de masse n°2.



Figure 16 : mise en place des réservoirs sur la ligne d'extraction des gaz rares

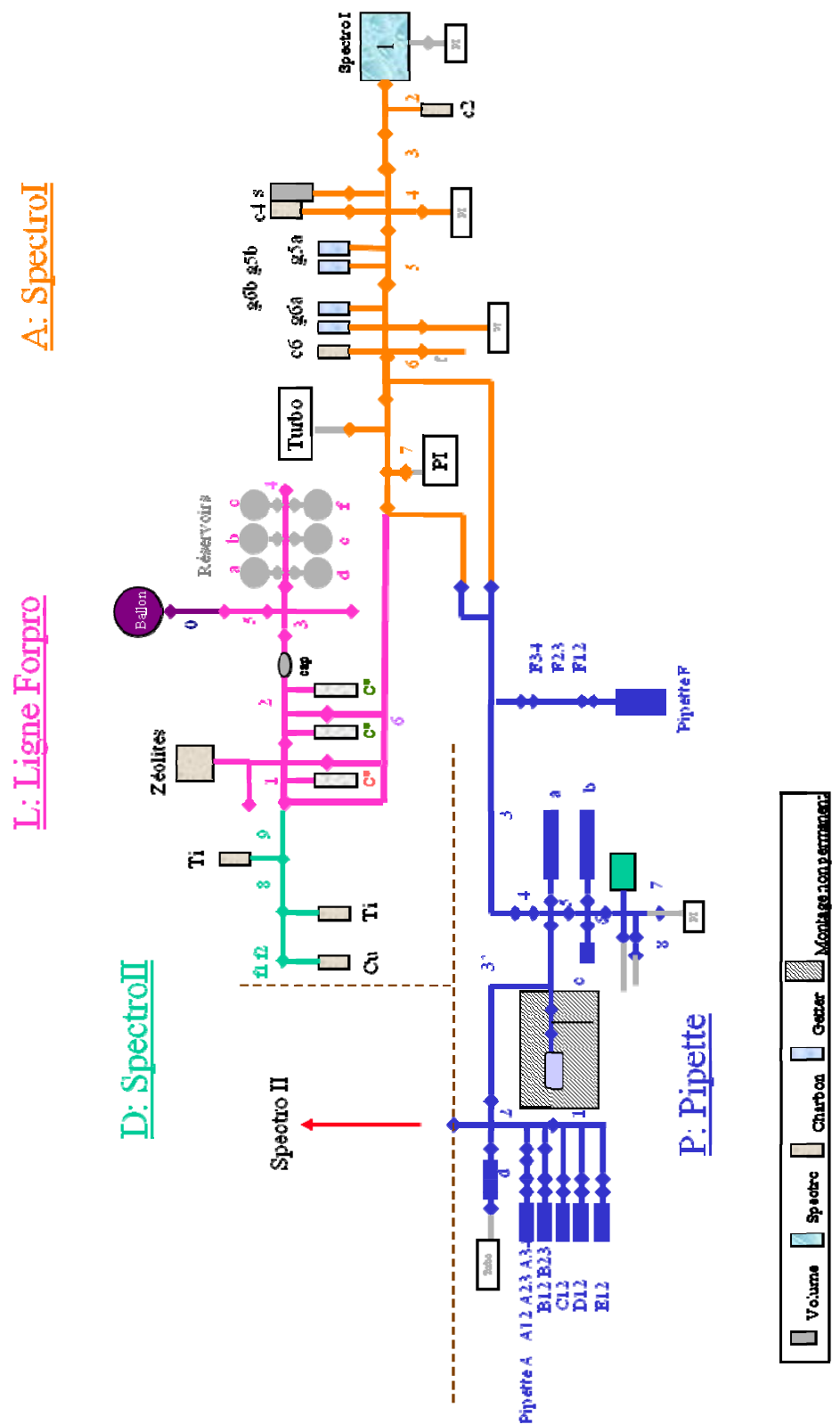


Figure 17 : schéma de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares au CNAB

Chaque vanne a un nom défini par sa position dans la ligne et par les deux volumes du spectromètre de masse qu'elle isole. Son nom commencera toujours par « V » (pour « vanne ») suivi par une lettre désignant la zone du spectromètre de masse dans laquelle elle se trouve et enfin par deux chiffres correspondant aux deux volumes qu'elle sépare.

Au cours de la procédure d'extraction, la vanne du réservoir est ouverte, des jauges de pression de type Varian® permettant de contrôler les variations de pression au moment de l'ouverture de la vanne du réservoir sur un petit volume. Une fois la pression stabilisée (environ une dizaine de Torr), un capillaire (cap) conduisant vers un volume contenant un charbon porté à la température de l'azote liquide (-196°C) est ouvert (vanne VL23, Figure 17). Les gaz rares ainsi détendus sont entraînés par un flux de vapeur d'eau constant. Dans le même temps, les gaz légers (He, Ne) sont séparés de la fraction de gaz condensables (Ar, Kr, Xe, vapeur eau, hydrocarbures,...). L'extraction des gaz rares d'un échantillon de roche dure 20 minutes. Une fois ce temps écoulé, le capillaire est refermé et la phase légère est isolée de la fraction des condensables par la fermeture de la vanne VL26.

- Pour les échantillons d'eau

Les tubes sont connectés à un ballon en verre d'un volume de 500 cm^3 , lui-même relié à la ligne d'extraction du spectromètre de masse par l'intermédiaire d'un tuyau flexible. Le schéma général du montage est présenté sur la figure 18.



Figure 18 : système d'extraction des gaz rares des eaux au CNAB

Le système tube-ballon est lui-même fixé sur un système d'agitation piloté par un moteur alimenté par un variac. Avant toute analyse, le ballon est dégazé à l'aide d'un cordon chauffant et pompé pendant au moins 48h. Au cours de l'analyse, la vanne du tube est ouverte, les 40 cm^3 d'eau se déversent dans le ballon, puis le système d'agitation est mis en route pendant 1 heure, afin de faciliter le dégazage des gaz rares contenus dans l'eau. Le transfert des gaz rares est effectué pendant 20 minutes. Le système tube-ballon est agité pendant 20 minutes à l'issue desquelles le capillaire est ouvert pendant 10 minutes. Au bout de ces 10 minutes de transfert, il est refermé, le ballon restant en agitation pendant 20 minutes de plus. Ce temps écoulé, une deuxième et dernière phase de transfert des gaz rares est

effectuée pendant 10 minutes. Ces 10 minutes achevées, le capillaire est refermé et le système d'agitation est arrêté. Tout comme pour les échantillons de roches, les gaz rares sont entraînés par la vapeur d'eau passant à travers le capillaire. Les condensables sont ensuite récupérés sur un charbon actif porté à la température de l'azote liquide, la phase légère étant détendue dans les volumes L2 et L6.

4.2.3. Purification des gaz rares extraits

Les gaz rares extraits des eaux porales des échantillons de roche sont tout d'abord séparés en fonction de leur masse au moment du transfert. Tandis que la phase légère (He, Ne) est détendue dans les volumes A7 et L6 (Figure 17), les condensables (gaz rares lourds, vapeur d'eau, dioxyde de carbone, hydrocarbures...) sont piégés sur un doigt en molybdène contenant des charbons actifs refroidis à la température de l'azote liquide. Les deux fractions sont isolées par la vanne VL26. Alors que la phase légère est détendue dans les volumes A5, A6, A7 et L6 par ouverture de la vanne VA76, le charbon sur lequel sont piégés les condensables est dégazé à 110°C pendant 15 minutes. Afin d'éliminer la vapeur d'eau résiduelle de la fraction des condensables, les gaz passent à travers une colonne de zéolites, des minéraux microporeux de la famille des aluminosilicates dont la taille des pores est de 5 Å de diamètre. Ils jouent le rôle de tamis moléculaire et de séparateur de gaz, seules les molécules dont la taille atomique est inférieure à 5 Å peuvent passer à travers la structure zéolitique. Les molécules d'eau, de diamètre 109,47 Å, sont donc piégées grâce aux zéolites. Après exposition sur la colonne de zéolites, la fraction des gaz condensables restante est envoyée sur une série de pièges successifs permettant l'élimination des espèces réactives résiduelles. Ces pièges consistent en des cylindres en aciers contenant de la poudre de titane ou de cuivre (Cu et Ti sur la figure 17). Ces pièges, nommés getters sont initialement portés à la température de 750°C puis sont progressivement refroidis à 250°C, par paliers de 100°C, toutes les 10 minutes. A température élevée, les getters s'oxydent et permettent l'élimination de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Aux plus faibles températures, ils réagissent avec les molécules de dihydrogène et d'eau restantes. Les getters sont régénérés à l'issue de chaque analyse en les dégazant à 750°C.

Pendant l'étape de purification des gaz lourds, la phase légère, détendue dans la ligne d'introduction, est mélangée avec une fraction d'un standard en He et Ne, appelé pipette A, de composition isotopique parfaitement calibrée.

La phase lourde reste en purification pendant environ deux heures sur les getters Cu et Ti. Après cette étape, la vanne VD9L6 est ouverte, permettant une détente des gaz rares lourds purifiés dans les volumes A6, A7, L6, D8 et D9. La phase de transfert des gaz lourds dans la ligne d'introduction du spectromètre de masse dure en moyenne 30 minutes, cette étape peut être contrôlée par la baisse significative de la pression dans les volumes D9 (jauge Varian®) et A6 (jauge Pirani®). Une fois la pression dans ces volumes redescendue à quelques 10^{-1} Torr, le volume A6 est isolé et le gaz est à nouveau purifié sur deux séries de deux getters, situés dans les volumes A5 et A6 (g5 et g6, Figure 17).

4.2.4. Séparation des gaz rares lourds par cryogénie

Une fois la purification des gaz rares lourds terminée, ces derniers doivent être séparés afin d'être analysés séparément dans le but de minimiser les interférences en masse et d'améliorer le rendement du spectromètre de masse. Ils sont au préalable mélangés avec un standard de composition isotopique calibrée en Ar, Kr et Xe (section 2.5.).

Cette séparation est effectuée par cryogénie et est basée sur les températures de dégazage/piégeage des gaz Ar, du Kr et du Xe. Le système utilise un régulateur de température, associé à un thermocouple K, permettant d'imposer des températures consignes données. Ce thermocouple est placé dans un cylindre en inox, lui-même placé dans une enceinte isolée, baignant dans une solution de 2-Chlorobutane ($C_2H_5CHClCH_3$), dérivé halogène du butane. Il permet une régulation efficace de la température de consigne.

Les températures de dégazage appliquées pour la séparation cryogénique des gaz rares lourds sont indiquées dans le Tableau 7.

Gaz rare	Ar	Kr	Xe
Températures (°C)	-113°C	-75°C	Chauffage à 110°C

Tableau 7 : températures de désorption utilisées pour séparer cryogéniquement les gaz rares lourds

Le programme de dépouillement permet de contrôler les rendements de séparation pour chacun des gaz rares lourds. Les valeurs moyennes obtenues sur les échantillons sont présentées dans le Tableau 8.

Phase	Abondances (%)		
	Ar	Kr	Xe
Phase Ar	98,6	11,1	4,0
Phase Kr	1,2	86,3	6,1
Phase Xe	0,2	2,6	89,9

Tableau 8 : pourcentages d'Ar, de Kr et de Xe récupérés par séparation cryogénique

En considérant que 100% des gaz rares lourds sont extraits au cours de l'analyse, il est possible d'estimer quels sont les rendements de séparation pour chaque gaz rare.

L'Ar est très bien séparé du Kr et du Xe, comme en témoigne le tableau 8. Cependant, seulement entre 85 et 90% en moyenne du Kr et du Xe sont récupérés respectivement dans les phases Kr et Xe. Près de 10% du Kr est dégazé dans la phase Ar et 6% du Xe l'est dans la phase Kr. Des modifications des températures de dégazage/piégeage des gaz rares lourds n'ont cependant pas permis d'améliorer ces chiffres, qui constituent cependant un très bon compromis.

4.2.5. Les standards

Deux mélanges de gaz standards sont utilisés pour calibrer les analyses des abondances absolues en gaz rares.

Le premier est un mélange d'He et de Ne pour les analyses d'He et de Ne (pipette A), le deuxième est un mélange d'Ar, de Kr et de Xe (pipette F) pour les analyses de gaz lourds. Les rapports isotopiques dans les pipettes sont indiqués dans le Tableau 9. Les prélèvements de gaz standards se font au niveau de deux doubles vannes (figure 19). La détermination des concentrations absolues en gaz rares est ainsi réalisée par la technique de dilution isotopique.

Une fraction du ballon prélevée (pipette) est mélangée avec un volume de gaz de l'échantillon, dont la composition isotopique est celle de l'air. Les rapports isotopiques mesurés à l'issue du mélange pipette et échantillon permettent de connaître les concentrations absolues en gaz rares dans l'échantillon.

Les concentrations en gaz rares des deux pipettes diminuent avec le nombre de prélèvements effectués.

Le nombre d'atomes de l'isotope X dans la pipette au $n^{\text{ième}}$ prélèvement (N_{pip}) correspond à :

$$N_{\text{pip}} = N_{\text{pip}}^{\text{initial}} \times n_{\text{pip}}^{\circ} \times \left(\frac{V_{\text{ballon}}}{V_{\text{ballon}} + V_{\text{pip}}} \right)^{(n^{\circ}\text{pip}-1)}$$

Où

- $N_{\text{pip}}^{\text{initial}}$ correspond au nombre d'atomes initialement présent dans le ballon de standard,
- n_{pip}° est le numéro de la pipette (nombre de prélèvements effectués),
- V_{ballon} est le volume du standard
- V_{pip} est le volume de la pipette.



Figure 19 : réservoir contenant des gaz de composition calibrée

Pipette	Gaz rare	Rapport	Rapport pipette	Rapport air
Pipette A	He	3/4	1,97219	$1,384 \times 10^{-6}$
	Ne	20/22	0,4111	9,805
		21/22	0,184	0,029
Pipette F	Ar	38/36	0,00006	0,1875
		40/36	0,1	295,5
	Kr	78/82	0,00421	0,03
		80/82	0,04385	0,196
		83/82	0,19398	0,9965
		84/82	0,07711	4,948
		86/82	0,00022	1,51
	Xe	124/131	0,00007	0,004482
		126/131	0,00003	0,00418
		128/131	0,00002	0,0904
		129/131	0,00055	1,246
		130/131	0,00102	0,1918
		132/131	0,00194	1,267
		134/131	0,00021	0,4915
		136/131	0,00101	0,4174

Tableau 9 : rapports isotopiques des gaz rares dans les pipettes utilisées et rapports isotopiques des gaz rares dans l'air

4.3.Les résultats

L'ensemble des concentrations en gaz rares est exprimé en centimètres cubes de gaz ramené à la masse en eau présente dans l'échantillon. Une mesure, aussi précise que possible de la teneur en eau des échantillons est donc indispensable. Pour cela, la teneur en eau de chaque échantillon a été déterminée par déshydratation juste après l'analyse des gaz rares. La procédure consiste à chauffer à 150°C l'échantillon, pendant une semaine, jusqu'à ne plus observer d'évolution significative de sa masse. Des mesures quotidiennes ont été effectuées afin de suivre l'évolution de la déshydratation de l'échantillon. Elles ont permis de confirmer que 2 à 3 jours d'étuvage étaient nécessaires pour évacuer l'eau porale des roches.

Un étuvage à une température de 150°C a été préféré à 105°C, afin de s'assurer que la désaturation est totale (Gaucher et al, 2004).

Le nombre d'atomes de l'isotope X dans l'échantillon $N_{\text{éch}}$ est calculé de la manière suivante :

$$N_{\text{éch}} = \frac{\left(N_{\text{pip}} \times \left(\frac{R_{\text{dil}} - R_{\text{pip}}}{R_{\text{air}} - R_{\text{dil}}} \right) \right)}{F_{\text{éch}}}$$

Où

- R est le rapport isotopique de l'isotope X normalisé à l'isotope de référence dans la dilution isotopique (R_{dil}), dans le ballon (R_{pip}) et dans l'air (R_{air})
- $F_{\text{éch}}$ désigne la fraction de l'échantillon mélange au prélèvement de pipette

- N_{pip} correspond au nombre d'atomes de l'isotope X dans la pipette au $n^{ième}$ prélèvement

La sensibilité Sens, exprimée ici en ampères/atomes (A/at.) correspond au rapport entre l'intensité du courant mesuré pour un isotope de référence X et le nombre d'atomes de cet isotope dans le prélèvement de pipette :

$$\text{Sens} = (N_{\text{éch}} / F_{\text{éch}}) / (1 + R) / N_{\text{pip}} / 1000$$

Où

- $N_{\text{éch}}$ désigne le nombre d'atomes de l'isotope X dans l'échantillon
- $R = \frac{(R_{\text{dil}} - R_{\text{pip}})}{(R_{\text{air}} - R_{\text{dil}})}$
- $F_{\text{éch}}$ désigne la fraction de l'échantillon mélange au prélèvement de pipette
- N_{pip} correspond au nombre d'atomes de l'isotope X dans la pipette au $n^{ième}$ prélèvement

The screenshot displays the 'Dilution sample-A1' form in FileMaker Pro. The form is organized into several sections, each with specific data entry fields and calculated values.

- Section 1: Blancs** - Includes fields for 'Blanc 10⁻⁷ cm³' and 'Blanc' with a table for 'He4' and 'Blanc' values.
- Section 2: extraction** - Contains 'Spectre' and 'rapports mesurés' fields, along with a table for 'rapports mesurés corrigés MD'.
- Section 3: Dilution** - Features 'échantillon', 'Pipette N°', and 'NomFracDil' fields, along with a table for 'Spectre' and 'He4' values.
- Section 4: Réextraction** - Includes 'Spectre' and 'NomFracReex' fields, along with a table for 'He4' and 'Taux' values.
- Section 5: Calculs** - Contains 'Npip', 'He4', 'Volume', and 'Nsample' fields, along with a table for 'He4' and 'Neible' values.

Figure 20 : dépouillement des résultats à l'aide de FileMaker Pro©

Les concentrations en gaz rares C sont calculées à partir du nombre d'atomes calculés dans l'échantillon par rapport à la masse de l'échantillon :

$$C = (N_{\text{éch}} / M_{\text{éch}}) \times (V_0 / N_A) \times Ab$$

Où

- $N_{éch}$ désigne le nombre d'atomes de l'isotope X dans l'échantillon
- $M_{éch}$ représente la masse d'eau porale de l'échantillon de roche
- V_0 est le volume molaire (22,414 L)
- N_A représente la constante d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- Ab désigne la somme des rapports isotopiques des différents isotopes d'un atome par rapport à l'isotope pris pour référence.

Gaz rare	Isotope de référence	Somme (Ab)
He	^4He	1
Ne	^{22}Ne	10,83
Ar	^{36}Ar	297,09
Kr	^{82}Kr	8,68
Xe	^{131}Xe	4,71

Tableau 10 : somme des abondances isotopiques pour chaque gaz rare

Les précisions sur les résultats sont déterminées comme suit :

$$dC = \sqrt{C^2 \times \left[\left(\frac{dN_{éch}}{N_{éch}} \right)^2 + \left(\frac{dM_{éch}}{M_{éch}} \right)^2 \right]}$$

Où

- $N_{éch}$ désigne le nombre d'atomes de l'isotope X dans l'échantillon
- $M_{éch}$ représente la masse d'eau porale de l'échantillon de roche
- $dN_{éch}$ représente l'erreur sur le calcul du nombre d'atomes de l'isotope X
- $dM_{éch}$ représente l'erreur sur la détermination de la masse en eau de l'échantillon.

4.4. Contrôle des mesures

Afin de s'assurer de la qualité des mesures des concentrations en gaz rares dans les échantillons, des calibrations sont intercalées entre plusieurs séries d'analyses. Ceci permet de mettre en évidence des problèmes liés aux réglages du spectromètre de masse ou aux quantités absolues de gaz dans les standards.

Ainsi, des prélèvements de pipettes sont réalisés régulièrement afin de contrôler les rapports isotopiques des standards. Ces contrôles ont permis de mettre en évidence une contamination atmosphérique dans le standard gaz lourd en toute fin d'année 2007 qui nous a obligé à en préparer un nouveau.

Des calibrations des standards avec des prélèvements d'air ont également été entreprises. Une pipette est alors mélangée avec un volume d'air quantifié afin de vérifier que les abondances en gaz rares mesurées sont bien conformes avec une composition atmosphérique.

Des calibrations de volumes du spectromètre de masse ont été réalisées à chaque fois qu'un ajout de volume (ajout d'un tube, ajout de charbon actif pour le piégeage des condensables...) a été effectué. Ces calibrations de volume consistent en une succession de détentes de gaz

dans les volumes à calibrer. Alors, les déterminations des volumes sont basées sur la loi des gaz parfaits :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

L'air est introduit dans un volume V_1 déjà bien calibré, la pression P_1 d'air ainsi introduite est notée, et par détente dans le volume V_2 à calibrer, la nouvelle pression d'air P_2 est mesurée. Cette technique permet ainsi de calibrer le volume V_2 . Plusieurs mesures sont nécessaires afin de minimiser l'écart-type des valeurs ainsi obtenues par le calcul.

4.5. Blancs expérimentaux

Des blancs expérimentaux ont été réalisés de façon régulière afin de s'assurer qu'aucun piégeage ou dégazage de gaz n'affectent les mesures le long de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares.

Ces procédures consistent à suivre le même protocole analytique que celui mis en œuvre pour une analyse d'un échantillon. L'analyse quantitative est ainsi réalisée par dilution isotopique. Les résultats obtenus (Tableau 11) ont permis de conclure que les blancs analytiques sont toujours restés négligeables au regard des concentrations en gaz rares mesurées dans les échantillons. Les valeurs des blancs analytiques demeurent en effet inférieures à 0,5% pour l'ensemble des gaz rares. Aucune correction particulière n'a donc été effectuée en ce sens.

	Gaz rare	He	Ne	Ar (10⁻⁷ cm³ STP)	Kr	Xe
Blancs expérimentaux	Blc # 1	0,768	0,607	112,43	0,008	0,0005
	Blc # 2	0,005	0,113	121,21	0,026	0,004
	Blc # 3	0,022	0,037	N/NA	N/NA	N/NA
	Blc # 4	0,906	0,671	N/NA	N/NA	N/NA
	Blc # 5	0,06	0,030	N/NA	N/NA	N/NA
Moyenne		0,35	0,29	117	0,02	0,002
Analyses (COx)	Min	10000	40	60000	20	2
	Max	45000	60	150000	30	3
Pourcentages (%)	Min	0,0008	0,486	0,078	0,057	0,075
	Max	0,0035	0,729	0,195	0,085	0,113

Tableau 11 : blancs analytiques (« Blc ») de la ligne d'extraction et de purification des gaz rares du spectromètre de masse comparés aux abondances mesurées dans les eaux porales des échantillons du COx.

4.6. Bilan des analyses

Au total, 82 échantillons de roches et 34 échantillons d'eau de formation ont été prélevés et analysés. Une analyse complète d'un échantillon, de roche ou d'eau, incluant une réextraction afin de s'assurer du bon dégazage de l'échantillon, dure en moyenne 2,5 jours. Il en résulte que deux échantillons en moyenne peuvent être analysés en 1 semaine. En conséquence, il a

fallu près de 60 semaines pour analyser la totalité des échantillons prélevés, ce qui représente 1 an et 2 mois d'analyse à temps complet.

Les échantillonnages se sont déroulés sur des périodes allant d'une semaine à une semaine et demie, espacés de 1 à 2 mois, de Novembre 2007 à Juin 2008. En ce qui concerne le forage profond, les opérations de forages ont duré environ 3 semaines. La récupération et le conditionnement des échantillons nécessitent la présence d'un opérateur sur place, qui doit intervenir le plus rapidement possible dès qu'une carotte est remontée à la surface. Les opérations de forages étant continues sur ces périodes, les interventions peuvent se dérouler de jour comme de nuit.

En résumé, entre les échantillonnages ainsi que le conditionnement des échantillons d'une part et leur analyse complète d'autre part, une année et demie en temps complet de ce travail de thèse a été consacrée aux prélèvements et aux analyses des échantillons.

CHAPITRE 2 : RESULTATS EN GAZ RARES

PARTIE 1 : DISTRIBUTION DES GAZ RARES DANS LES EAUX PORALES ET PROFILS VERTICAUX EN HELIUM

1. Résultats en gaz rares

1.1. Distribution verticale des concentrations en He

Les concentrations brutes mesurées en gaz rares sont présentées dans les tableaux 12 à 15 ci-après.

Elles sont exprimées en $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g d'eau porale}$. Les teneurs en eau présentées dans ces tableaux sont déterminées par étuvage à 150°C de l'échantillon, après analyse.

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	Côte	Eau 150°C
(10 ⁻⁷ cm ³ STP/g d'eau)						(m)	%
EST 27772	933 ± 16	1919	1041637	115	4,68	531,15-531,3	1,85
EST 27797	1417 ± 25	635	276762	43,5	1,33	538,3-538,45	2,83
EST 27849	1276 ± 23	1244	212341	41,7	0,72	546-546,15	3,28
EST 27904	1446 ± 27	462	253673	79,4	0,46	553,15-553,3	6,11
EST 27964	1285 ± 26	561	128866	45,1	0,62	556,7-556,85	7,26
EST 28033	809 ± 14	423	26795	5,82	0,44	573,7-573,85	8,62
EST 28100	984 ± 16	69	Phase lourde non analysée			585,8-585,8	5,94
EST 28174	Echantillon non analysé					591,35-591,50	3,72
EST 28223	1292 ± 62	1,59	3898	1,10	0,22	616,1-616,25	5,79
EST 28239	1223 ± 23	1,83	4382	1,43	0,29	627,9-628,05	6,85
EST 27519	1015 ± 22	1,21	3688	1,28	0,31	643,2-643,35	6,85
EST 28256	1358 ± 24	1,69	3106	0,82	0,15	657,35-657,5	2,91
EST 28276	786 ± 14	1,00	2107	0,62	0,14	670,5-670,65	6,85

Tableau 12 : concentrations en gaz rares brutes mesurées dans les eaux porales des échantillons de la plateforme B (CNAB). *Les pointillés délimitent le COx des formations calcaires adjacentes*

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	Côte	Eau 150°C
	(10 ⁻⁷ cm ³ STP/g d'eau)					(m)	(%)
EST 28305	319 ± 6	137	92403	9,45	0,25	390,5-390,65	1,56
EST 28325	3995 ± 70	11959	10899056	1314	76,99	396-396,15	1,2
EST 28349	2313 ± 41	33	62427	8,36	1,56	405-405,15	1,71
EST 28393	3531 ± 62	2170	1933644	217	5,54	421,25-421,4	1,09
EST 28393(d)	Echantillon non analysé						1,11
EST 28427	1050 ± 19	365	166499	19,63	0,49	437,5-437,65	7,75
EST 28454	1002 ± 18	1497	3968731	254	6,05	453,85-454	8,09
EST 28493	620 ± 11	84	52700	6,44	0,28	469,95-470	8,57
EST 28538	704 ± 12	83	43939	5,54	0,21	487,4-487,55	8,06
EST 28538(d)	1022 ± 18	1246	621187	60,87	1,78		7,95
EST 28587	885 ± 16	382	465564	55,22	6,87	502,45-502,6	6,86
EST 28624	1712 ± 31	2353	216980	16,18	0,33	518,65-518,8	5,6
EST 28642	992 ± 17	639	303979	39,02	2,10	535,25-535,4	6,85
EST 28675	835 ± 15	147	57264	8,44	0,77	551,25-551,4	4,59
EST 28675(d)	1354 ± 24	2043	555515	105	4,69		6,21
EST 28692	2520 ± 44	4978	8678970	999	97,20	561,85-562	2,61
EST 28712	3216 ± 57	8279	20498131	2191	193,95	569-569,15	2,23

Tableau 13 : concentrations en gaz rares mesurées dans les eaux porales des échantillons de la plateforme A (CNAB)

*Les pointillés délimitent le COx des formations calcaires adjacentes**(d) : échantillon dupliqué au cours du forage*

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	Côte	Eau 150°C
	(10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ eau)					(m)	(%)
EST 30505	195 ± 3	7,13 ± 0,16	4462 ± 74	1,43 ± 0,02	0,277 ± 0,004	526,55-526,7	1,72
EST 30531	436 ± 8	4,49 ± 0,08	4898 ± 66	1,41 ± 0,02	0,459 ± 0,006	536,95-537,1	2,25
EST 30556	545 ± 9	5,90 ± 0,11	4373 ± 59	2,89 ± 0,04	0,369 ± 0,005	549,15-549,23	2,98
EST 30606	88 ± 2	1,86 ± 0,06	577 ± 11	0,26 ± 0,01	0,024 ± 0,001	564-564,15	4,67
EST 30633	461 ± 8	4,01 ± 0,10	2538 ± 44	0,71 ± 0,01	0,161 ± 0,002	578,1-578,25	6,54
EST 30683	387 ± 7	28,57 ± 1,06	45467 ± 1867	108,54 ± 1,78	1,254 ± 0,019	593,6-593,75	7,56
EST 30706	322 ± 6	2,81 ± 0,05	1882 ± 26	0,97 ± 0,01	0,151 ± 0,002	605,65-605,8	7,69
EST 29315	331 ± 6	1,48 ± 0,03	3338 ± 48	1,06 ± 0,01	0,281 ± 0,003	626,45-626,6	7,23
EST 29356	311 ± 5	2,07 ± 0,04	2011 ± 28	0,59 ± 0,01	0,117 ± 0,001	639,75-639,9	6,71
EST 29388	463 ± 8	1,88 ± 0,03	3853 ± 51	1,28 ± 0,02	0,267 ± 0,003	654,1-654,25	6,16
EST 29411	584 ± 10	2,32 ± 0,05	3543 ± 56	1,14 ± 0,01	0,262 ± 0,003	669,0-669,15	5,69
EST 29460	159 ± 3	0,91 ± 0,02	1195 ± 16	0,56 ± 0,01	0,051 ± 0,001	684,05-684,2	5,1
EST 29460(d)	134 ± 2	1,33 ± 0,02	1572 ± 19	0,72 ± 0,01	0,067 ± 0,001		5,1
EST 29487	99 ± 2	6,21 ± 0,12	935 ± 19	0,23 ± 0,01	0,026 ± 0,001	690,35-690,5	4,73
EST 29487(d)	254 ± 4	2,70 ± 0,08	1659 ± 22	0,63 ± 0,01	0,118 ± 0,002		4,73
EST 30777	455 ± 8	6,16 ± 0,11	3571 ± 50	0,70 ± 0,01	0,076 ± 0,001	700,13-700,28	3,93

Tableau 14 : concentrations en gaz rares mesurées sur les eaux porales des échantillons de la plateforme de forage C (CNAB)

*Les pointillés délimitent le COx des formations calcaires adjacentes**(d) : échantillon dupliqué au cours du forage*

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	Côte	Eau 150°C
			(10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ eau)			(m)	(%)
EST 28761	811 ± 14	2,40 ± 0,04	5817 ± 86	1,78 ± 0,02	0,683 ± 0,008	531,20	1,97
EST 28766	1159 ± 20	2,93 ± 0,05	3859 ± 53	1,16 ± 0,01	0,253 ± 0,003	538,40	1,96
EST 28785	1061 ± 18	32,68 ± 0,52	5945 ± 82	1,19 ± 0,02	0,197 ± 0,002	546,10	0,88
EST 28803	900 ± 16	13,19 ± 0,21	2585 ± 42	0,68 ± 0,01	0,163 ± 0,002	553,20	2,77
EST 28805	1945 ± 34	15,79 ± 0,15	4709 ± 71	1,18 ± 0,02	0,265 ± 0,003	556,80	3,03
EST 28849	969 ± 17	2,79 ± 0,04	4244 ± 73	1,13 ± 0,01	0,213 ± 0,003	573,80	5,06
EST 28869	973 ± 17	1,79 ± 0,04	4494 ± 70	1,20 ± 0,02	0,234 ± 0,003	585,80	5,04
EST 28890	719 ± 13	1,09 ± 0,02	2184 ± 32	0,65 ± 0,01	0,135 ± 0,002	605,60	6,01
EST 28900	993 ± 17	1,54 ± 0,03	1930 ± 29	0,54 ± 0,01	0,121 ± 0,001	616,20	7,90
EST 28912	1071 ± 19	6,21 ± 0,10	2488 ± 38	0,65 ± 0,01	0,142 ± 0,002	628,00	5,86
EST 28922	1099 ± 19	5,44 ± 0,10	2638 ± 42	0,68 ± 0,01	0,118 ± 0,001	643,30	6,08
EST 28928	1073 ± 19	2,52 ± 0,05	2087 ± 30	0,58 ± 0,01	0,109 ± 0,001	657,40	6,30
EST 28941	1327 ± 23	2,37 ± 0,04	3313 ± 456	1,18 ± 0,02	0,279 ± 0,004	670,60	5,86
EST 28960	1424 ± 25	2,34 ± 0,04	3922 ± 62	1,29 ± 0,02	0,303 ± 0,004	688,30	4,97
EST 28976	591 ± 11	10,42 ± 0,15	2128 ± 29	0,375 ± 0,005	0,043 ± 0,001	700,40	4,51
EST 28994	3150 ± 55	36,65 ± 0,57	10993 ± 154	2,62 ± 0,04	0,499 ± 0,007	710,90	0,47

Tableau 15 : concentrations en gaz rares mesurées sur les eaux porales des échantillons de la plateforme D (CNAB)

Les pointillés délimitent le COx des formations calcaires adjacentes

Les échantillons prélevés dans la partie supérieure du forage EST423 (plateforme B) présentent des concentrations en Ne, Ar, Kr et Xe anormalement élevées par rapport aux concentrations classiques mesurées dans les eaux porales des argiles mais aussi par rapport aux concentrations dans une eau saturée en air (cf. Tableau 16).

Elément	C* 5°C	C* 10°C	C*20°C	C*30°C
	(10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ eau)			
He	0,4760	0,4645	0,4477	0,4357
Ne	2,123	2,017	1,851	1,724
Ar	4359	3681	3119	2599
Kr	1,057	0,9103	0,6967	0,5523
Xe	0,1581	0,1318	0,09517	0,07178

Tableau 16 : concentrations (C*) à l'équilibre des gaz rares de l'air pour une eau avec une salinité S = 0‰ et une pression P=1atm (Benson et Krause, 1980 ; Weiss, 1971 ; Weiss et Kyser, 1978)

Ces fortes concentrations en gaz rares lourds sont la signature d'une contamination des échantillons par une entrée d'air dans la cellule de conditionnement. Les concentrations en He sont elles aussi affectées par ces contaminations. Afin de corriger les abondances en He, il faut déterminer quelle est la part de gaz en excès dans le réservoir.

Il faut également noter que deux échantillons n'ont pas pu être analysés (EST28100 et EST28174), étant donné les quantités de gaz trop importantes introduites dans la ligne d'extraction. Par la suite, certains charbons actifs de la ligne d'extraction ont été renforcés

afin de permettre un gradient de pression suffisant pour assurer le transfert des gaz. Des réextractions ont été effectuées sur plusieurs échantillons contaminés afin de s'assurer que le premier transfert via le capillaire était suffisant. Les taux de réextraction ainsi obtenus confirment cette hypothèse.

Nom échantillon	Taux de réextraction He (%)	Taux de réextraction Ne (%)
EST27797	0,87	0,42

Tableau 17 : taux de réextraction mesurés sur un échantillon contaminé du forage EST423

Les résultats obtenus sont donc bien représentatifs des quantités réelles de gaz contenus dans les réservoirs. La deuxième partie du forage de la plateforme B ne montre pas de telles contaminations. En effet, les concentrations en gaz lourds sont tout à fait conformes à celles mesurées dans une eau en équilibre avec l'atmosphère, infiltrée au moment de la sédimentation (Tableau 16). De plus, les données de Ne et des gaz lourds témoignent d'une diminution de l'importance de ces entrées d'air à une profondeur ou à un moment donné, et ce jusqu'à leur disparition totale dans l'échantillon EST28223.

La même remarque peut être faite cette fois-ci sur l'ensemble des échantillons du forage de la plateforme A. En effet, sur ce forage, l'ensemble des échantillons montre une contamination, plus ou moins importante, en gaz rares lourds. Aucune tendance n'est visible en fonction de la profondeur. De plus, deux échantillons dupliqués (EST28538 et EST28675) témoignent de contaminations très différentes, variant d'un facteur 10 pour la plupart des gaz rares. Cette variabilité est d'autant plus troublante que les échantillons en question proviennent du même morceau de carotte. De ce fait, l'ensemble des données en Ne et des gaz rares plus lourds est inexploitable tel quel. Pour expliquer ces contaminations atmosphériques, plusieurs hypothèses ont été envisagées. La qualité des vannes utilisées sur les réservoirs a d'abord été mise en cause. En effet, au niveau des cellules de conditionnements, 3 types de vannes sont utilisées. Un doute a été émis concernant l'étanchéité de vannes VAT® et Kurt Lesker® (KL), ayant un joint viton, mises en place sur certains réservoirs ayant servi à échantillonner la première partie du forage EST423. Or des tests de fuites à l'hélium ont été effectués sur les cellules en question et aucun problème d'étanchéité n'a été détecté. De plus, les vannes incriminées ont depuis à nouveau servi sans qu'aucune contamination ne soit observée (cf. figure 21).



Vanne KL joint viton©



Vanne VAT® joint viton©



Vanne « métal »

Figure 21 : les différents types de vannes utilisés sur les échantillons des forages

Les conditions météorologiques particulièrement défavorables au cours de ce forage ont ensuite été invoquées pour essayer d'expliquer de telles contaminations. En effet, sous l'effet du gel, une fine pellicule de glace aurait pu se former sur l'échantillon au cours du pompage, empêchant ainsi la totalité de l'air d'être évacué. Les conditions météorologiques ont alors été simulées au laboratoire. Un réservoir contenant un échantillon contaminé (EST28427, plateforme A) a été placé au réfrigérateur aux températures de 5°C et de 1°C, remis à l'air, pompé et enfin analysé, de manière à reproduire le plus fidèlement possible les conditions rencontrées sur le terrain. Aucun excès de gaz n'a été mis en évidence, comme le montrent les résultats obtenus, regroupés dans le tableau 18. Des différences sont tout de même observées entre 1°C et 5°C. Les concentrations mesurées pour chaque gaz rare à 1°C sont entre 3 et 5 fois supérieures à celles mesurées à 5°C.

Température (°C)	He	Ne	Ar (10 ⁻⁷ cm ³ /g)	Kr	Xe
5	0,593	0,973	893	0,159	0,026
1	1,721	4,548	3469	0,538	0,070

Tableau 18 : concentrations en gaz rares après réfrigération de l'échantillon EST28427 (EST413)

De plus, le protocole de conditionnement et d'analyse est resté inchangé, celui-ci ne peut donc pas expliquer les contaminations observées, ni le fait que seule la première moitié des échantillons du forage EST423 soit touchée.

A l'heure actuelle, les causes de telles contaminations restent inconnues. Une contamination de l'échantillon lui-même au cours de l'opération de forage permettrait éventuellement d'expliquer ces entrées d'air. Également, un pompage défectueux du réservoir lors du conditionnement pourrait être la cause de telles contaminations, bien que la pression mesurée en permanence dans la ligne de pompage n'ait rien indiqué d'anormal.

Les résultats des analyses des échantillons prélevés sur les plateformes C et D sont présentés dans les tableaux 14 et 15. Il faut noter qu'un des échantillons du COx de la plateforme C (EST30683) présente des concentrations en gaz rares (à l'exception de l'He) beaucoup plus élevées. Cet échantillon a en effet entre 10 et 20 fois plus de Ne et d'Ar, environ 100 fois plus de Kr et enfin 10 fois plus de Xe que dans une eau douce saturée en air. Une mauvaise étanchéité du réservoir peut être raisonnablement envisagée. Cependant, l'ensemble des autres échantillons ne présente pas d'excès de gaz comparables à ceux mis en évidence sur les plateformes de forage A et B.

Afin de s'assurer que les taux de première extraction sont bons, une deuxième extraction des gaz (appelé réextraction) a été réalisée pour la plupart des échantillons quelques mois après la première.

Les taux de réextraction (Tableau 19) expriment le rapport entre d'une part la quantité de gaz récupérée au cours de la deuxième analyse et d'autre part les concentrations mesurées au cours de la première extraction. Les deux analyses successives sont supposées permettre l'extraction complète de 100% du gaz contenu dans les eaux porales de l'échantillon. Les taux de réextraction sont exprimés en %.

Les résultats obtenus montrent que certains échantillons ont été affectés par une entrée d'air probablement au niveau des vannes des cellules, cette entrée d'air étant plus ou moins importante en fonction du type de vanne équipant les cellules de conditionnement. Les

résultats des réextractions de gaz pour le forage EST433 (plateforme C) sont regroupés dans le tableau 19.

Echantillon	Vannes	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Taux de réextraction (%)						
EST30505	VAT	3,78	32,24	2,49	1,86	1,96
EST30606	VAT	3,17	47,37	6,10	3,90	8,14
EST30633	VAT	0,89	25,69	1,71	5,07	11,43
EST29315	Métal	0,11	0,52	0,13	0,90	1,75
EST29388	VAT	0,52	0,51	0,39	1,35	5,77
EST29411	VAT	0,85	5,40	1,15	1,31	5,95
EST29487	VAT	15,66	76,83	21,17	8,93	4,47
EST30777	Métal	1,93	78,90	47,45	93,65	28,86
Moyenne		3,36	33,43	10,07	14,62	8,54

Tableau 19 : taux de réextraction calculés pour les échantillons de la plateforme C, exprimés en %

Les résultats présentés dans le tableau 19 montrent des taux de réextraction pour l'He qui sont généralement bons, puisqu'inférieurs à 4% dans la majorité des cas (sauf pour l'échantillon EST29487, avec 15% de taux de réextraction). En comparaison, les taux de réextraction en Ne sont quant à eux très élevés, généralement compris entre 25 et 80%, à l'exception de trois échantillons (EST29315, EST29388 et EST29411) pour lesquels les taux de réextraction sont inférieurs à 6%.

Compte-tenu des taux de réextractions mesurés en Ne, la majorité du Ne réextrait proviendrait d'un flux de gaz entrant dans le réservoir au cours du processus de stockage de l'échantillon. De ce fait, les concentrations en Ne mesurées au cours de la première extraction doivent elles aussi être entachées d'un excès de gaz, en supposant que la perméation, propre à chaque vanne, n'a pas beaucoup varié au cours du temps. De même, les données en gaz lourds Ar et Kr sont affectées par ce flux de gaz. Par opposition, dans le cas d'un problème d'étanchéité au niveau d'une vanne, une perte d'He peut se produire.

La perméation de gaz est d'autant plus importante que la masse et la taille atomique du gaz en question est faible.

De même, pour la plateforme D, bien qu'aucun des échantillons ne montre de fortes contaminations atmosphériques, des corrections des concentrations en gaz lourds peuvent tout de même être appliquées. Tout comme la plateforme C, des réextractions de gaz ont été effectuées sur la grande majorité des échantillons afin de s'assurer que l'ensemble des gaz rares avaient bien été extraits au cours de la première analyse (Tableau 20).

Les taux de réextractions calculés pour l'He sont compris entre 0,50% et 5,55%, avec une moyenne de 1,80%. Les taux les plus élevés sont observés dans des échantillons de l'Oxfordien et du Dogger, confirmant l'existence de coefficients de diffusion plus faibles dans les calcaires par rapport aux argilites (cf. Chapitre 3). En effet, la porosité dans les formations calcaires de l'Oxfordien et du Dogger est entre 2 et 3 fois plus faible que dans le COx.

De nombreux échantillons présentent des taux de réextraction en Ne très élevés, variant entre 26,50% et 61,32% (Figure 22). Des phénomènes de perméation au niveau des vannes des réservoirs peuvent expliquer de tels chiffres. Les taux de réextraction sont en effet quasi nuls pour des vannes « tout métal », compris entre 26,50% et 41,45% pour les vannes VAT et en moyenne de 48% pour les vannes KL. Ces constatations sont confirmées par le fait que les

taux de réextraction des échantillons en question (figurés par un astérisque * dans le tableau 20) décroissent au fur et à mesure que la masse atomique augmente. Les taux de réextraction en Xe de ces échantillons témoignent cependant d'une augmentation par rapport au Kr, signifiant que ces données sont un mélange entre des gaz rares provenant de l'échantillon et des gaz rares issus d'une perméation au niveau des vannes. Les autres échantillons, possédant des taux de réextraction en Ne très faibles, voient leur taux de réextraction augmenter avec la taille atomique ce qui confirme qu'il s'agit uniquement de gaz rares provenant de l'échantillon.

Echantillon	Taux de réextraction (%)				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
EST28761	0,50	0,63	1,60	6,26	10,04
EST28766	0,64	0,36	0,46	0,87	5,36
EST28785*	5,55	47,10	8,93	3,34	5,72
EST28803*	3,60	61,32	10,83	3,64	5,99
EST28805*	2,10	51,12	7,08	3,52	4,53
EST28849*	1,31	26,50	5,70	7,23	20,75
EST28869	0,95	0,81	0,61	4,27	17,14
EST28890	0,84	0,48	0,73	4,12	22,78
EST28900	0,64	0,19	0,43	1,55	6,59
EST28912*	1,23	37,41	3,35	1,77	3,26
EST28922*	1,08	32,69	2,41	1,78	5,05
EST28960	0,55	0,31	0,53	0,69	8,51
EST28976*	4,14	58,58	10,38	6,65	3,25
EST28994	2,11	41,45	4,92	2,23	2,15
Moyenne	1,80	25,64	4,14	3,42	8,65

Tableau 20 : taux de réextraction en gaz rares des échantillons du forage de la plateforme D.

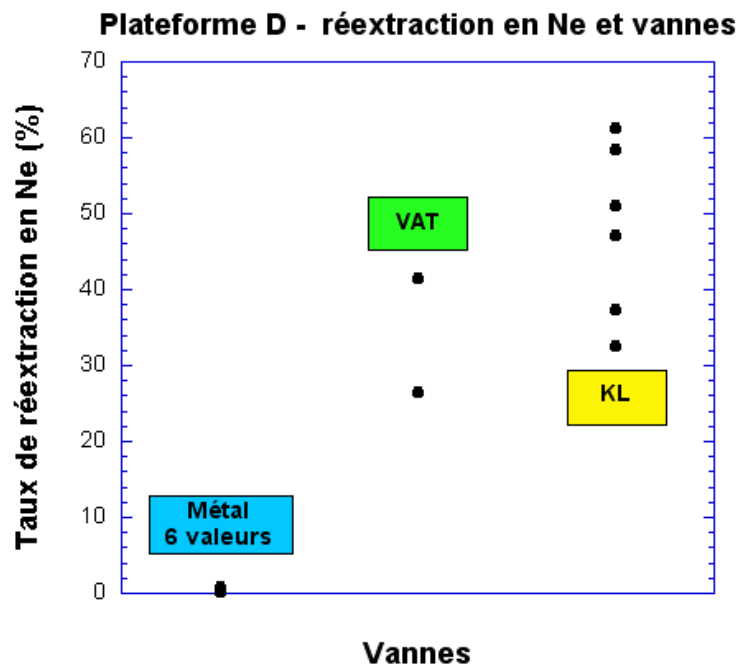


Figure 22 : taux de réextraction en Ne en fonction du type de vanne sur les réservoirs.

Pour les quatre forages, des corrections peuvent être apportées aux concentrations en gaz rares mesurées en tenant compte de ces observations.

Dans le cas des plateformes de forage A et B, pour les échantillons fortement contaminés, les concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) sont inexploitable. Il est cependant possible d'en tenir compte afin de proposer des corrections aux concentrations en He brutes.

Dans le cas des plateformes C et D, des corrections peuvent être entreprises de manière à quantifier, en utilisant plusieurs techniques, les flux de gaz qui ont pu traverser les vannes incriminées au cours du stockage des échantillons.

1.2. Correction des concentrations en gaz rares

1.2.1. Les contaminations : plateformes A et B

Des corrections peuvent être apportées aux concentrations d'hélium brutes, et ce à partir des données de néon, d'argon, de krypton et de xénon. En effet, en supposant que la contamination des échantillons soit due soit à une entrée d'air dans la cellule de conditionnement, soit à un mécanisme de piégeage non expliqué et en considérant que la totalité (compte tenu des concentrations classiques en gaz lourds dans les échantillons non contaminés) des gaz rares lourds récupérés proviennent de cette contamination, il est possible connaissant les rapports dans l'air He/Ne, He/Ar, He/Kr et He/Xe de déterminer quelle quantité d'hélium a été introduite en excès dans le réservoir, et ce en fonction de la masse de chaque élément.

Ce type de correction est classiquement utilisé pour s'affranchir des entrées d'air constatées dans une cellule de conditionnement. Généralement, seules les données de Ne sont utilisées. Dans le cas des échantillons contaminés, afin de prendre en compte un éventuel fractionnement, en plus des données de Ne, les données des autres gaz lourds sont utilisées,

selon le même principe que celui décrit par l'équation 1, où X représente le gaz rare considéré et R les rapports entre l'He et le gaz rare considéré dans l'air.

$$\begin{aligned}
 [\text{He}]_{\text{corrigé}} &= [\text{He}]_{\text{mesuré}} - [\text{He}]_{\text{excès}} \\
 [\text{He}]_{\text{corrigé}} &= [\text{He}]_{\text{mesuré}} - \{(\text{He/X})_{\text{air}} \times [\text{X}]_{\text{excès}}\} \\
 [\text{He}]_{\text{corrigé}} &= [\text{He}]_{\text{mesuré}} - R \times [\text{X}]_{\text{excès}}
 \end{aligned}$$

Équation 1 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques.

Gaz rare	(He/Ne) _{air}	(He/Ar) _{air}	(He/Kr) _{air}	(He/Xe) _{air}
Rapports R	0,288	5,61.10 ⁻⁴	4,596	60,23

Tableau 21 : rapports dans l'air (He/X).

Le tableau 21 résume l'ensemble des corrections à apporter aux concentrations brutes en He pour les échantillons contaminés des deux forages EST423 et EST413. Ces corrections d'He sont calculées sur un échantillon donné pour chaque élément X à partir du rapport d'abondance R dans l'air. Des valeurs différentes indiquent un fractionnement en masse.

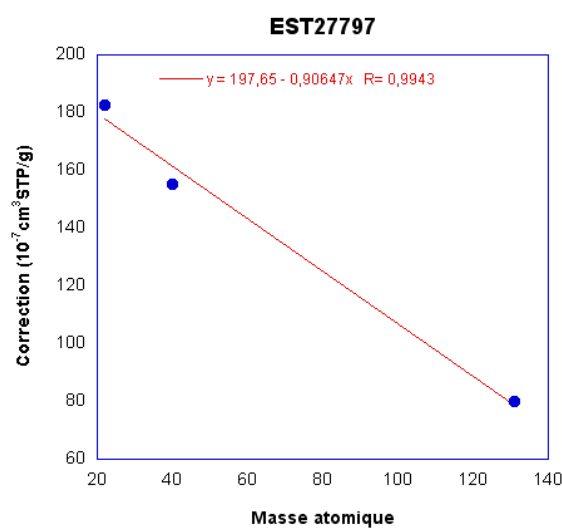
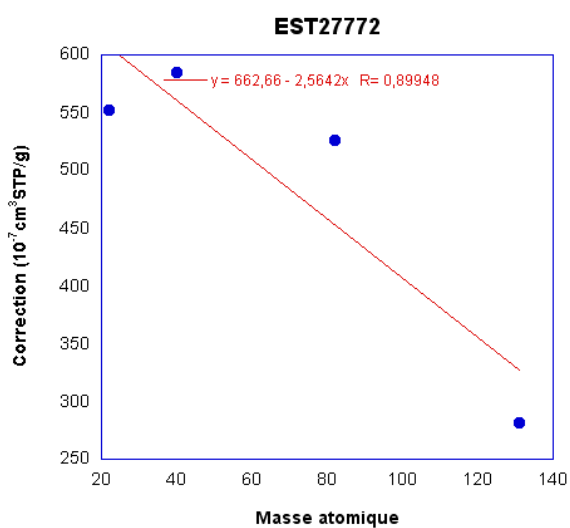
L'ensemble des données est présenté dans les deux tableaux ci-dessous. Les corrections des concentrations en He diffèrent en fonction du gaz rare utilisé pour le calcul de cette correction. Aucune réelle tendance n'est visible, pour la plupart des échantillons considérés, la correction à apporter diminue en fonction de la masse du gaz rare considéré indiquant un fractionnement isotopique. Il est alors possible de tracer une courbe à partir de ces points et ainsi de déterminer par extrapolation quelle est la correction à apporter à l'hélium, à la masse 4, en tenant compte du fractionnement observé. Sur les graphiques figurant ci-après sont représentées les corrections calculées (cf. Tableaux 22 et 23) en fonction de la masse de l'élément considéré pour le calcul de cette correction.

Nom échantillon	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
		(10 ⁻⁷ cm ³ /g)		
EST 27772	553	584	526	282
EST 27797	183	155	200	80
EST 27849	358	119	191	44
EST 27904	133	142	365	28
EST 27964	162	72	207	37
EST 28033	122	15	27	26
EST 28100	20	Gaz lourds non analysés		

Tableau 22 : calcul des corrections à apporter aux concentrations en He brutes mesurées dans le forage EST423, en fonction des autres gaz rares.

Nom échantillon	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
	(10 ⁻⁷ cm ³ /g)			
EST 28305	45,22	51,78	43,44	15,06
EST 28325	3941,57	6114,67	6039,79	4637,70
EST 28349	10,80	35,02	38,43	93,96
EST 28393	713,95	170,48	997,44	333,67
EST 28393(d)	Echantillon non analysé			
EST 28427	120,10	93,40	91,93	29,51
EST 28454	493,92	2226,57	1167,51	364,39
EST 28493	27,65	29,57	29,60	16,86
EST 28538	27,36	24,65	25,42	12,65
EST 28538(d)	410,11	348,50	280,39	107,21
EST 28587	125,86	261,19	253,73	413,78
EST 28624	775,58	121,73	74,37	19,88
EST 28642	210,53	170,54	179,26	126,48
EST 28675	48,67	32,13	38,79	46,38
EST 28675(d)	672,77	311,66	482,63	282,48
EST 28692	1652,83	4869,14	4587,30	5842,30
EST 28712	2748,67	11493,29	10070,91	11684,60

Tableau 23 : calcul des corrections à apporter aux concentrations brutes en He mesurées dans le forage EST413, en fonction des autres gaz rares.



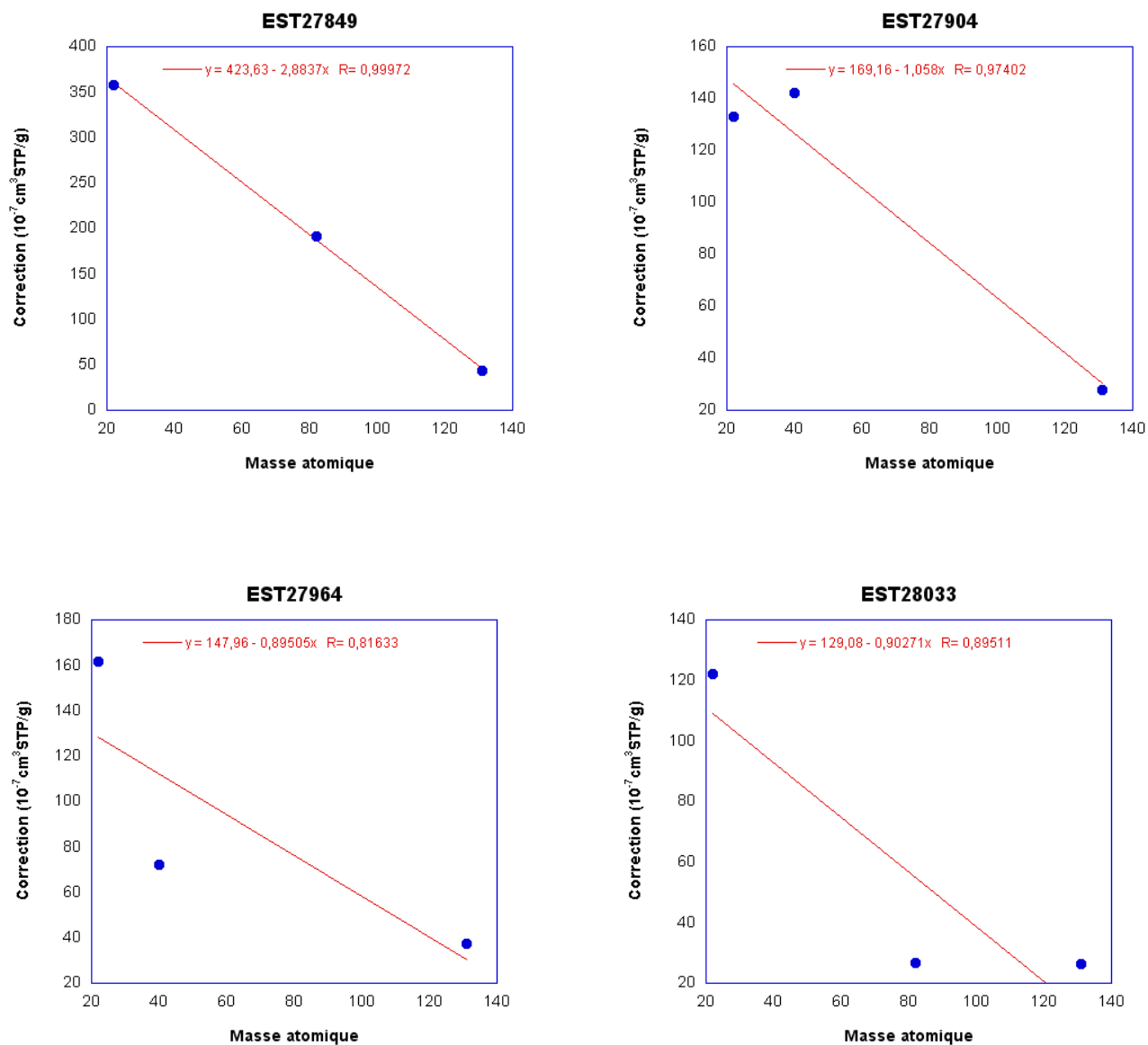
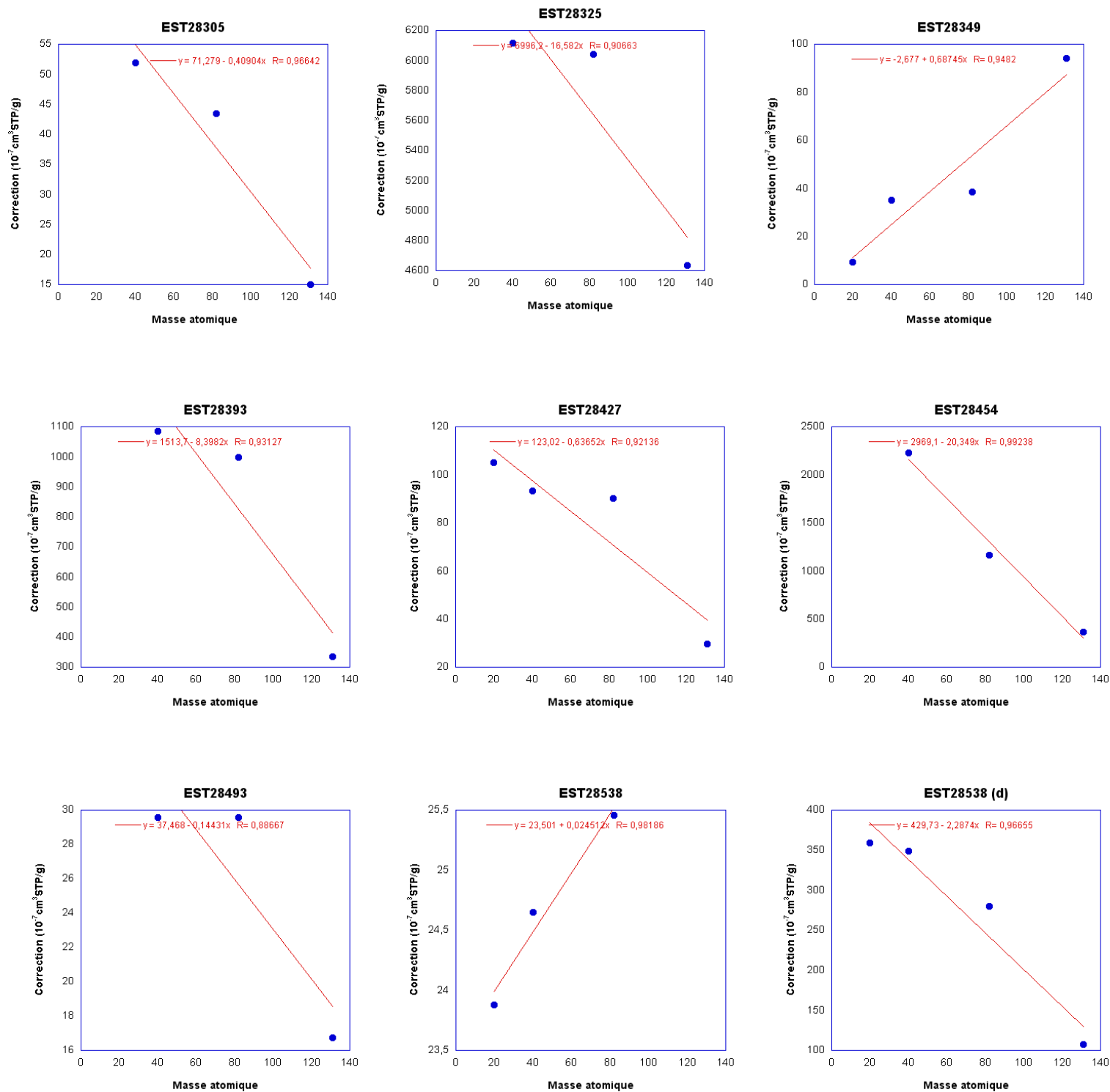


Figure 23 : détermination de la correction à apporter aux concentrations brutes en He (plateforme B).

Chapitre 2 : Résultats en gaz rares



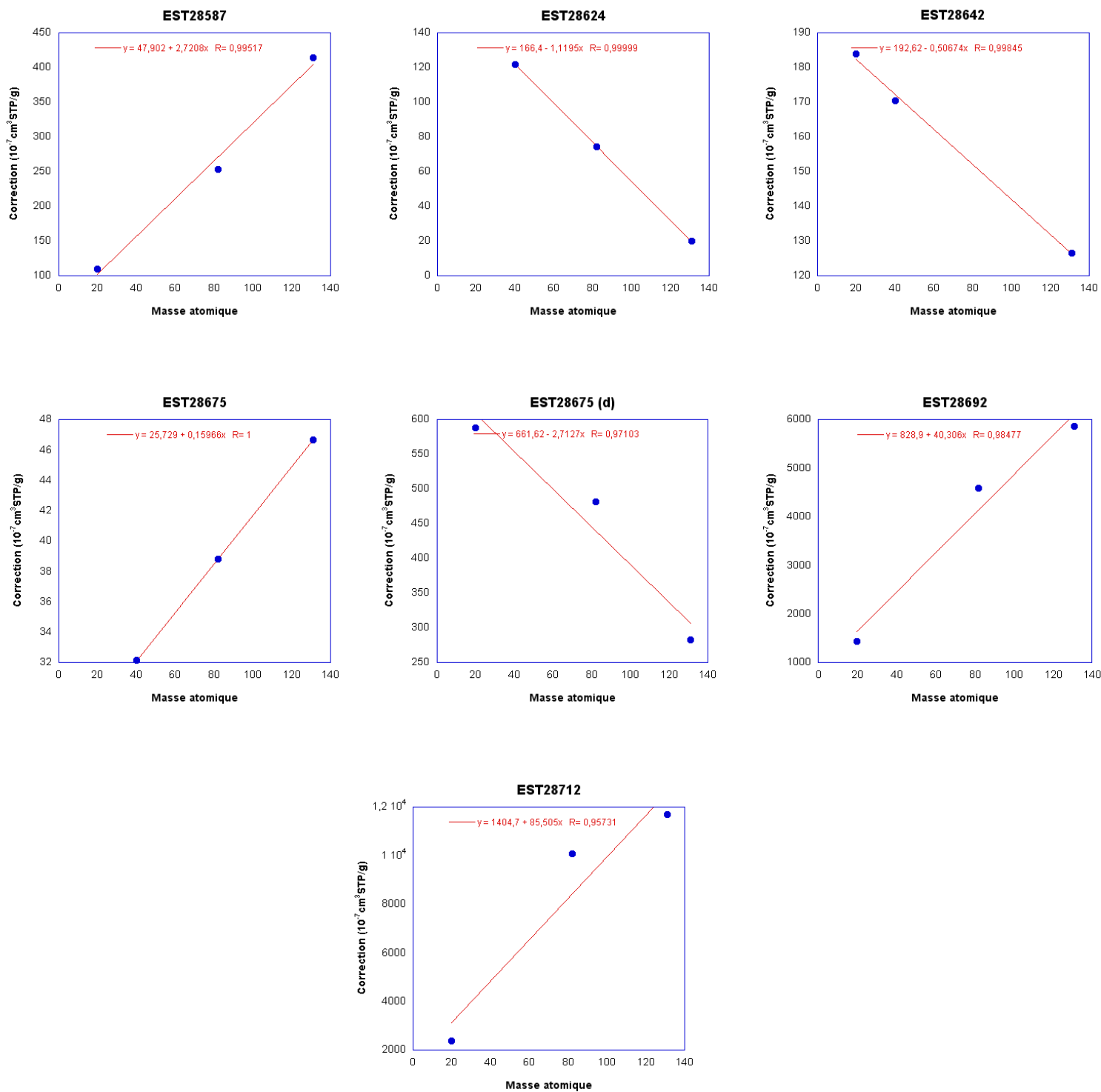


Figure 24 : détermination de la correction à apporter aux concentrations brutes en He (EST413)

La tendance déjà mise en évidence sur les échantillons du forage B est aussi visible sur les échantillons contaminés du forage A. En effet, sur les 15 échantillons considérés, 10 sont caractérisés par une diminution des corrections à apporter aux données brutes en He en

fonction de la masse atomique. Les 5 autres échantillons montrent un fractionnement inverse, une augmentation des corrections en fonction de la masse atomique. Ceci signifierait qu'il y aurait une tendance à un meilleur « piégeage » des gaz lourds dans ces échantillons.

Les corrections, exprimées en $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, à apporter aux concentrations en He brutes sont déduites de ces graphiques et regroupées dans les tableaux 24 et 25 ci-après.

Nom échantillon	Correction ($10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$)	[He] corrigé	Correction (%)	Gaz pour corriger	Gaz rejetés
EST 27772	$652,40 \pm 65,24$	$280,12 \pm 67$	70	Tous	Aucun
EST 27797	$194,02 \pm 1,94$	$1222,97 \pm 25$	14	Ne, Ar et Xe	Ar
EST 27849	$412,10 \pm 4,12$	$864,19 \pm 24$	32	Ne, Kr et Xe	Kr
EST 27904	$164,93 \pm 4,95$	$1280,89 \pm 28$	11	Ne, Ar et Xe	Kr
EST 27964	$144,38 \pm 27,43$	$1140,17 \pm 37$	11	Ne, Ar et Xe	Kr
EST 28033	$125,47 \pm 13,80$	$683,30 \pm 20$	16	Ne, Kr et Xe	Ar
EST 28100	$19,91 \pm 2,09$	$963,90 \pm 16$	2	Ne	Ar, Kr et Xe

Tableau 24 : détermination des concentrations en He corrigées d'après les données des autres gaz rares (plateforme B)

Nom échantillon	Correction ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$)	[He] corrigé	Correction (%)	Gaz pour corriger	Gaz rejetés
EST28305	$69,64 \pm 6,96$	249 ± 9	22	Ar, Kr et Xe	Ne
EST28325	$3444,08 \pm 344,41$	551 ± 350	86	Ne	Ar, Kr et Xe
EST28349	$0,07 \pm 0,002$	2313 ± 41	<0,003	Tous	Aucun
EST28393	$1480,11 \pm 85,67$	2051 ± 106	42	Ar, Kr et Xe	Ne
EST28427	$120,47 \pm 9,23$	930 ± 21	11	Tous	Aucun
EST28454	$431,09 \pm 28,88$	571 ± 24	57	Ne	Ar, Kr et Xe
EST28493	$36,89 \pm 6,79$	583 ± 13	6	Ar, Kr et Xe	Ne
EST28538	$23,60 \pm 3,56$	681 ± 13	3	Ne, Ar et Kr	Xe
EST28538 (d)	$420,58 \pm 4,59$	602 ± 19	41	Tous	Aucun
EST28587	$58,79 \pm 0,49$	826 ± 16	7	Ne, Kr et Xe	Ar
EST28624	$161,92 \pm 1,62$	1550 ± 31	9	Ar, Kr et Xe	Ne
EST28642	$190,59 \pm 2,29$	801 ± 17	19	Ne, Ar et Xe	Kr
EST28675	$26,37 \pm 0,25$	809 ± 15	3	Ar, Kr et Xe	Ne
EST28675 (d)	$650,77 \pm 7,44$	703 ± 25	48	Ne, Kr et Xe	Ar
EST28692	$990,12 \pm 22,83$	1529 ± 50	39	Ne, Kr et Xe	Ar
EST28712	$1746,72 \pm 51,86$	1469 ± 77	54	Ne, Kr et Xe	Ar

Tableau 25 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques (plateforme A)

Les corrections calculées sur la plateforme A représentent entre 3% et 86% des concentrations en He brutes. Les corrections appliquées sont, dans la majorité des cas, beaucoup plus élevées que celles calculées pour les échantillons de la plateforme B (Tableau 24). Les contaminations sont donc d'autant plus importantes. Dans deux cas (EST28325 et EST28454), seules les

concentrations en Ne ont été utilisées pour corriger les concentrations en He de la contamination atmosphérique. La prise en compte des autres gaz lourds conduisait à l'obtention de concentrations en He corrigées négatives.

1.2.2. Calculs des flux de gaz à travers les vannes : notion de perméation

Les résultats des réextractions de gaz ont permis de mettre en évidence des compositions en Ne, Ar et Kr en accord avec une entrée d'air dans le réservoir.

Le terme de « perméation » fait référence à la perméabilité d'un gaz vis-à-vis d'une cellule de conditionnement dans notre cas. En d'autres termes, il s'agit de la capacité du gaz à pénétrer dans la cellule par des mécanismes de diffusion passifs. Le gaz adsorbé au niveau de la partie extérieure de la paroi de la cellule de conditionnement pénètre dans le matériel puis diffuse à travers le matériel en question avant de se désorber au niveau de la paroi interne du matériel. Ces flux de gaz peuvent être négligés, dans le domaine du vide, pour des matériaux en inox (stainless steel) mais doivent être pris en compte dans le cas de joints en élastomères ou en plastomères (constructeur).

Dans le cadre du conditionnement des échantillons de roche, trois types de vannes ultravides ont été utilisées :

- Vannes avec contact métal/métal entre le plateau de la vanne et son assise
- Vannes VAT© avec contact « FKM » (Viton®)/métal
- Vannes Kurt J. Lesker© (KL) avec contact fluorocarbène/métal

Le terme « FKM » fait référence à un fluoroélastomère, désigné sous le terme de Viton®. Les joints qui constituent les vannes VAT et KL sont des joints en Viton® (Figure 25). Ils sont caractérisés par de faibles taux de désorption. Les températures maximales de fonctionnement optimum de tels types de joints sont comprises entre 150°C et 200°C pour des vannes, respectivement en position fermée et ouverte. Les joints Viton® se décomposent pour des gammes de températures supérieures à 200°C, réduisant ainsi leur étanchéité.

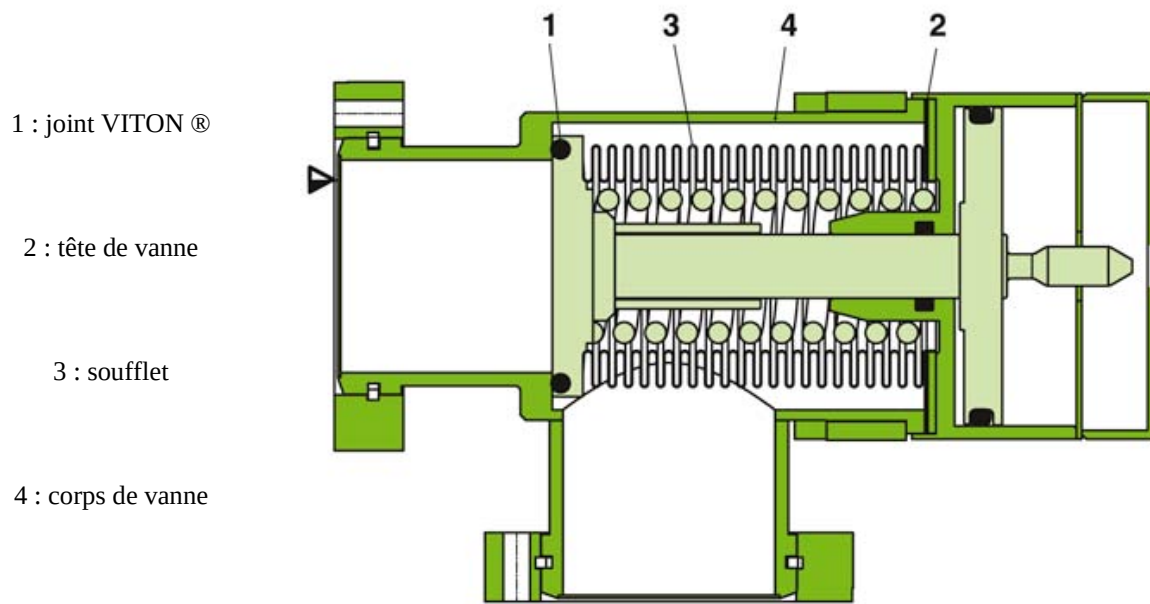


Figure 25 : schéma de fonctionnement d'une vanne VAT©

Pour les joints Viton®, les données des constructeurs fournissent des valeurs de perméation pour trois gaz (Tableau 26).

Gaz	P (cm ² /s)
He	10×10 ⁻⁸
O ₂	1×10 ⁻⁸
N ₂	0,6×10 ⁻⁸

Tableau 26 : coefficients de perméation P des joints de types Viton® pour He, O₂ et N₂.

Connaissant P , il est possible de déterminer empiriquement le flux Q provoqué par la perméation de gaz à travers un matériel de surface A (cm²), la longueur de diffusion l (cm) et la différence de pression Δp (mbar) étant connues :

$$Q = \frac{P \times A}{l} \times \Delta p$$

Équation 2 : détermination du flux de gaz à travers une membrane poreuse

Afin de comprendre comment la perméation peut ou non affecter les concentrations en gaz rares contenus dans les eaux porales des roches, les nombres d'atomes de chaque gaz dans 1 cm³ d'air et dans une cellule de conditionnement ont été calculés et comparés.

Les nombres d'atomes n sont calculés comme suit :

$$n = \frac{P \times V \times Na}{P_0 \times V_0}$$

, avec Na désignant le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$) et V_0 le volume molaire (22,414L). La loi des gaz parfaits et l'application d'un même volume molaire pour tous les gaz ont été considérées.

Dans un volume $V = 1 \text{ cm}^3$ d'air à la pression $P = P$ atmosphérique (1013 mbars), le nombre d'atomes d'air est de $2,68 \times 10^{19}$. Connaissant les abondances volumiques en gaz rares dans l'air, il est possible de d'estimer le nombre d'atomes que représente chacun d'entre eux dans 1 cm^3 d'air (n_{air}) et de le comparer aux nombre d'atomes de gaz rares contenus dans 1 cm^3 du réservoir ($n_{\text{éch}}$) (Tableau 27).

Ce nombre d'atome fait référence à des échantillons non contaminés.

Gaz rare	Abondance volumique	n_{air}	$n_{\text{éch}}$	Rapport $n_{\text{air}} / n_{\text{éch}}$
He	$5,24 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{14}$	$5,58 \times 10^{14}$	0,25
Ne	$1,82 \times 10^{-5}$	$4,88 \times 10^{14}$	$5,75 \times 10^{12}$	85
Ar	$9,34 \times 10^{-3}$	$2,51 \times 10^{17}$	$6,28 \times 10^{15}$	40
Kr	$1,14 \times 10^{-6}$	$3,06 \times 10^{13}$	$1,81 \times 10^{12}$	17
Xe	$8,70 \times 10^{-8}$	$2,34 \times 10^{12}$	$5,87 \times 10^{11}$	4

Tableau 27 : détermination des nombres d'atomes n dans 1 cm^3 d'air et dans un échantillon d'argilite du COx

Le calcul des rapports d'abondance entre le nombre d'atomes contenus dans 1 cm^3 d'air et le nombre d'atomes dans 1 cm^3 du réservoir non contaminé montre qu'un volume de 1 cm^3 d'air est plus riche en Ne, Ar, Kr et Xe par rapport à un échantillon (jusqu'à près de 85 fois plus d'atomes de Ne dans 1 cm^3 d'air que dans le réservoir). Seul l'He montre une tendance inverse : il y a 4 fois moins d'atomes d'He dans 1 cm^3 d'air que dans le réservoir. Le Xe sera, compte tenu de sa masse atomique élevée très peu affecté par le phénomène de perméation. Ces résultats permettent de déterminer, compte tenu des rapports d'abondances des nombres d'atomes, que le Ne, l'Ar et le Kr auront une tendance à pénétrer à travers les joints Viton® des vannes VAT et KL. L'He aura, au contraire tendance à diffuser hors de la cellule de conditionnement, étant en sous-abondance dans l'atmosphère au contact de la vanne.

De plus, ces résultats permettent de prévoir des flux de perméation plus importants dans le cas de l'Ne. Dans l'ordre décroissant, le Ne devrait diffuser plus facilement que l'Ar puis le Kr et le Xe (Figure 26).

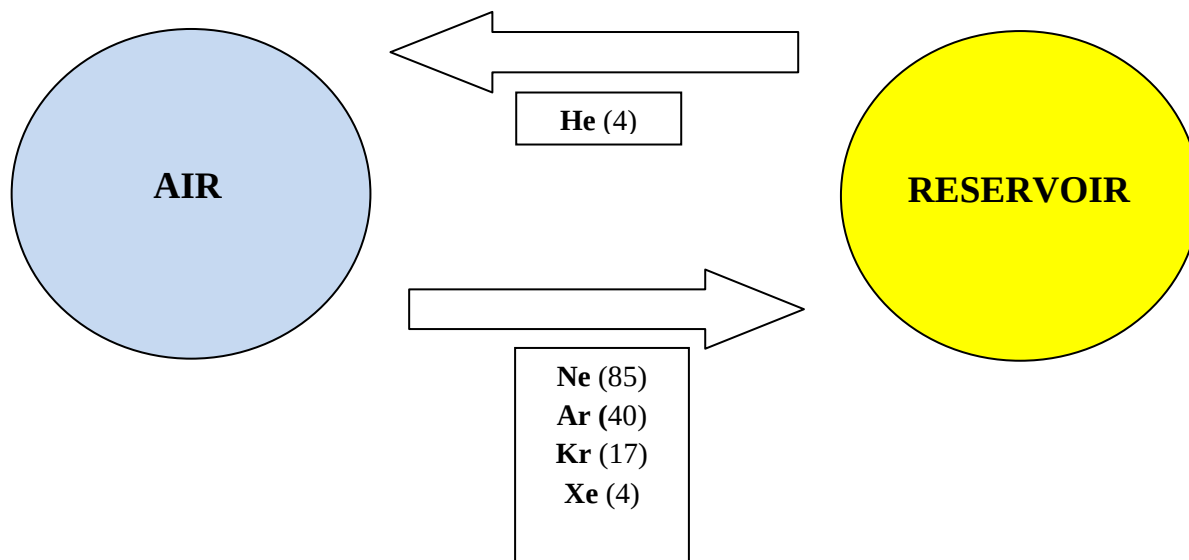


Figure 26 : schématisation des transferts de gaz rares à l'interface entre la cellule de conditionnement et l'atmosphère (*les valeurs figurant entre parenthèses représentent les rapports d'abondance entre l'air et l'intérieur du réservoir*)

Afin de déterminer l'impact de la perméation au niveau des joints Viton© des vannes de types VAT® et KL, nous avons calculé la proportion d'He qui serait perdu au cours du temps entre le stockage de l'échantillon et sa première analyse puis entre la première et la deuxième extraction de gaz.

La perméation étant très marquée pour le Ne sur les vannes VAT® et KL, il est possible de faire l'hypothèse que la totalité du Ne qui est réextrait provient uniquement d'une perméation de gaz. Cette hypothèse se vérifie car les taux de réextraction en Ne pour des échantillons conditionnés dans des réservoirs munis de vannes métal sont très faibles. Nous avons dans un premier temps vérifié par le calcul que les concentrations en Ne mesurées dans les réextractions de gaz sont en accord avec les flux de perméation moyen déterminé pour le Ne.

1.2.2.1. Répartition des différents types de vannes le long des forages

Nous avons voulu savoir si les valeurs les plus basses des abondances en hélium mesurées sur tous les profils verticaux pouvaient être dues à des pertes par les vannes. Le tableau 28 ci-après regroupe l'ensemble des vannes présentes sur les réservoirs ayant servi au conditionnement des échantillons prélevés sur les plateformes C et D.

Nom	Plateforme	[He] (10^{-7} cm ³ STP/g)	Vannes
EST 30505	C	195 ± 3	VAT
EST 30531		436 ± 8	VAT
EST 30556		545 ± 9	VAT
EST 30606		88 ± 2	VAT
EST 30633		461 ± 8	VAT
EST 30683		387 ± 7	VAT
EST 30706		322 ± 6	VAT
EST 29315		331 ± 6	Métal
EST 29356		311 ± 5	VAT
EST 29388		463 ± 8	VAT
EST 29411		584 ± 10	VAT
EST 29460		159 ± 3	KL
EST 29460(d)		134 ± 2	VAT
EST 29487		99 ± 2	VAT
EST 29487(d)		254 ± 4	VAT
EST 30777		455 ± 8	Métal
EST 28761	D	811 ± 14	Métal
EST 28766		1159 ± 20	Métal
EST 28785		1061 ± 18	KL
EST 28803		900 ± 16	KL
EST 28805		1945 ± 34	KL
EST 28849		969 ± 17	VAT
EST 28869		973 ± 17	Métal
EST 28890		719 ± 13	Métal
EST 28900		993 ± 17	Métal
EST 28912		1071 ± 19	KL
EST 28922		1099 ± 19	KL
EST 28928		1073 ± 19	KL
EST 28941		1327 ± 23	Métal
EST 28960		1424 ± 25	Métal
EST 28976		591 ± 11	KL
EST 28994		3150 ± 55	VAT

Tableau 28 : type de vannes utilisées sur les réservoirs pour le conditionnement des échantillons des plateformes de forage C et D

Les concentrations les plus faibles mesurées au centre du CO_x correspondent à des échantillons conditionnés dans des réservoirs munis de vannes métal. Or, les vannes métal sont celles qui équipent les cellules dont les taux de réextraction en Ne sont les plus faibles, voire quasi-nuls. Les valeurs basses de concentrations mesurées au centre du CO_x ne sont donc pas dues à un processus de perméation.

1.2.2.2. Flux de perméation de Ne

L'équation 2 exprime le flux de gaz à travers la membrane poreuse en fonction de la surface A de la membrane, de son épaisseur l de la perméation P et de la différence de pression Δp entre l'enceinte et l'extérieur.

La surface A a été déterminée en utilisant les dimensions d'un joint Viton® fournies par le constructeur et en supposant que la longueur du joint est proche de 2,5 cm. Son épaisseur est de 0,2 cm. Ceci conduit à une surface de 2,88 cm² pour les vannes VAT®. En ce qui concerne les vannes KL, l'épaisseur du joint reste la même, cependant, la surface A augmente de 30% ($A \approx 3,68$ cm²). La différence de pression ΔP correspond à la pression partielle du Ne dans l'air, elle est de 15×10^{-3} mbar.

En considérant que les échantillons contenus dans des réservoirs munis de vannes de types VAT® ou KL sont affectés par un flux de perméation et que la totalité du Ne qui est réextrait correspond à ce flux Q , il est possible, connaissant la masse en eau de chaque échantillon et le temps écoulé entre leur conditionnement et leur analyse, de déterminer un coefficient de perméation P en Ne qui lui est associé. (Tableau 29).

Dans le tableau 29 l'ensemble des échantillons est listé des plateformes de forage C et D dont les réservoirs étaient munis de vannes VAT® et KL. Certains d'entre eux n'ont pas donné lieu à des réextractions de gaz. Les flux de perméation Q correspondent aux concentrations en Ne mesurées dans les réextractions. Les coefficients de perméation P calculés à partir de ces flux varient entre $4,53 \times 10^{-11}$ cm²/s et $1,10 \times 10^{-7}$ cm²/s. Les coefficients de perméation moyens calculés pour le Ne et pour les deux types de vannes sont de $(4,35 \pm 0,93) \times 10^{-8}$ cm²/s. Les échantillons possédant les coefficients les plus faibles correspondent à des échantillons dont les taux de réextraction en Ne étaient les plus faibles (Q les plus faibles, tableau 29). Les taux de réextraction qui sont alors mesurés sont compatibles avec ceux déjà mis en évidence pour des vannes « métal ».

1.2.2.3. Flux de perméation en Ar

De la même manière que pour le Ne, il est possible de calculer le coefficient de perméation P pour l'Ar dans les plateformes de forage C et D, en estimant que la totalité de l'Ar qui est mesuré dans les réextractions des échantillons contenus dans des réservoirs munis de vannes VAT® et KL provient d'un flux de perméation (Tableau 30). La différence de pression ΔP correspond à la pression partielle de l'Ar dans l'air, elle est de 8,91 mbar.

Nom	PF	Vanne	Masse eau (g)	Temps (mois)	Q (10^{-7} cm ³ /g)	coefficient P (cm ² /s)
EST 28785	D	KL	41,07	7,93	15,4	$3,38 \times 10^{-7}$
EST 28803	D	KL	44,08	13,77	8,09	$1,10 \times 10^{-7}$
EST 28805	D	KL	36,00	13,17	8,07	$9,36 \times 10^{-8}$
EST 28849	D	VAT	36,96	2,90	0,74	$5,05 \times 10^{-8}$
EST 28912	D	KL	37,78	7,87	2,33	$4,73 \times 10^{-8}$
EST 28922	D	KL	41,85	7,67	1,78	$4,11 \times 10^{-8}$
EST 28928	D	KL	39,52	5,37	Pas de réex	Pas de réex
EST 28976	D	KL	38,36	15,47	6,11	$6,42 \times 10^{-8}$
EST 28994	D	VAT	41,10	7,07	15,2	$4,73 \times 10^{-7}$
EST 30505	C	VAT	26,65	2,50	2,30	$1,31 \times 10^{-7}$
EST 30531	C	VAT	21,78	3,30	Pas de réex	Pas de réex
EST 30556	C	VAT	20,62	3,27	Pas de réex	Pas de réex
EST 30606	C	VAT	24,59	2,33	0,88	$4,98 \times 10^{-8}$
EST 30633	C	VAT	24,83	3,70	1,03	$3,70 \times 10^{-8}$
EST 30683	C	VAT	25,79	4,47	Pas de réex	Pas de réex
EST 30706	C	VAT	21,24	3,30	Pas de réex	Pas de réex
EST 29356	C	VAT	22,84	3,27	Pas de réex	Pas de réex
EST 29388	C	VAT	16,78	1,20	0,0095	$7,18 \times 10^{-10}$
EST 29411	C	VAT	29,25	13,00	0,13	$1,51 \times 10^{-9}$
EST 29460	C	KL	25,35	0,20	Pas de réex	Pas de réex
EST 29460(d)	C	VAT	13,02	0,17	Pas de réex	Pas de réex
EST 29487	C	VAT	34,22	13,37	4,77	$6,55 \times 10^{-8}$
EST 29487(d)	C	VAT	29,18	6,37	0,90	$2,22 \times 10^{-8}$
EST29172	Profond	VAT	8,27	11,20	12,1	$4,77 \times 10^{-8}$
EST29191	Profond	VAT	2,27	19,63	80,1	$4,96 \times 10^{-8}$
EST29223	Profond	VAT	12,47	11,03	6,65	$4,03 \times 10^{-8}$
EST29248	Profond	KL	17,78	10,23	4,49	$3,31 \times 10^{-8}$
EST31041	Profond	KL	5,97	10,13	15,4	$3,84 \times 10^{-8}$
EST31076	Profond	VAT	14,94	11,03	7,33	$5,32 \times 10^{-8}$
EST31134	Profond	VAT	7,12	10,27	11,7	$4,35 \times 10^{-8}$
EST31159	Profond	VAT	3,48	8,87	19,1	$4,01 \times 10^{-8}$
EST31188	Profond	VAT	14,90	8,87	4,18	$3,77 \times 10^{-8}$
EST31230	Profond	VAT	3,05	20,53	50,6	$4,03 \times 10^{-8}$
EST31220	Profond	VAT	13,14	8,77	5,16	$4,15 \times 10^{-8}$
EST31520	Profond	VAT	1,11	8,23	49,1	$3,55 \times 10^{-8}$
EST31540	Profond	VAT	11,66	8,23	5,01	$3,80 \times 10^{-8}$
EST31389	Profond	VAT	4,66	8,27	0,015	$4,53 \times 10^{-11}$
EST31567	Profond	VAT	10,86	8,17	5,95	$4,24 \times 10^{-8}$
EST31470	Profond	VAT	11,13	8,03	5,46	$4,05 \times 10^{-8}$
EST31494	Profond	KL	12,65	7,97	6,48	$4,36 \times 10^{-8}$
Moyenne/Ecart- type						
VAT et KL						$(4,35 \pm 0,93) \times 10^{-8}$

Tableau 29 : détermination du coefficient de perméation P en Ne pour chaque échantillon (plateformes C, D et forage profond)

Nom	PF	Vanne	Masse eau (g)	Temps (mois)	Q (10^{-7} cm ³ /g)	P (cm ² /s)
EST 28785	D	KL	41,07	7,93	531	$1,96 \times 10^{-8}$
EST 28803	D	KL	44,08	13,77	279	$6,40 \times 10^{-9}$
EST 28805	D	KL	36,00	13,17	333	$6,50 \times 10^{-9}$
EST 28849	D	VAT	36,96	2,90	242s	$2,78 \times 10^{-8}$
EST 28912	D	KL	37,78	7,87	83	$2,86 \times 10^{-9}$
EST 28922	D	KL	41,85	7,67	63	$2,47 \times 10^{-9}$
EST 28928	D	KL	39,52	5,37	Pas de réex	Pas de réex
EST 28976	D	KL	38,36	15,47	220	$3,91 \times 10^{-9}$
EST 28994	D	VAT	41,10	7,07	541	$2,84 \times 10^{-8}$
EST 30505	C	VAT	26,65	2,50	111	$1,07 \times 10^{-8}$
EST 30531	C	VAT	21,78	3,30	Pas de réex	Pas de réex
EST 30556	C	VAT	20,62	3,27	Pas de réex	Pas de réex
EST 30606	C	VAT	24,59	2,33	35	$3,34 \times 10^{-9}$
EST 30633	C	VAT	24,83	3,70	43	$2,63 \times 10^{-9}$
EST 30683	C	VAT	25,79	4,47	Pas de réex	Pas de réex
EST 30706	C	VAT	21,24	3,30	Pas de réex	Pas de réex
EST 29356	C	VAT	22,84	3,27	Pas de réex	Pas de réex
EST 29388	C	VAT	16,78	1,20	15	$1,91 \times 10^{-9}$
EST 29411	C	VAT	29,25	13,00	41	$8,28 \times 10^{-10}$
EST 29460	C	KL	25,35	0,20	Pas de réex	Pas de réex
EST 29460(d)	C	VAT	13,02	0,17	Pas de réex	Pas de réex
EST 29487	C	VAT	34,22	13,37	198	$4,57 \times 10^{-9}$
EST 29487(d)	C	VAT	29,18	6,37	Pas de réex	Pas de réex
EST29172	Profond	VAT	8,27	11,20	679	$4,52 \times 10^{-9}$
EST29191	Profond	VAT	2,27	19,63	7766	$8,10 \times 10^{-9}$
EST29223	Profond	VAT	12,47	11,03	392	$3,99 \times 10^{-9}$
EST29248	Profond	KL	17,78	10,23	271	$3,36 \times 10^{-9}$
EST31041	Profond	KL	5,97	10,13	702	$2,95 \times 10^{-9}$
EST31076	Profond	VAT	14,94	11,03	317	$3,88 \times 10^{-9}$
EST31134	Profond	VAT	7,12	10,27	931	$5,83 \times 10^{-9}$
EST31159	Profond	VAT	3,48	8,87	1474	$5,22 \times 10^{-9}$
EST31188	Profond	VAT	14,90	8,87	283	$4,29 \times 10^{-9}$
EST31230	Profond	VAT	3,05	20,53	4331	$5,81 \times 10^{-9}$
EST31220	Profond	VAT	13,14	8,77	246	$3,33 \times 10^{-9}$
EST31520	Profond	VAT	1,11	8,23	2705	$3,29 \times 10^{-9}$
EST31540	Profond	VAT	11,66	8,23	219	$2,80 \times 10^{-9}$
EST31389	Profond	VAT	4,66	8,27	Pas de réex	Pas de réex
EST31567	Profond	VAT	10,86	8,17	283	$3,40 \times 10^{-9}$
EST31470	Profond	VAT	11,13	8,03	325	$4,07 \times 10^{-9}$
EST31494	Profond	KL	12,65	7,97	323	$3,66 \times 10^{-9}$
Moyenne/Ecart- type VAT et KL						$(5,05 \pm 1,31) \times 10^{-9}$

Tableau 30 : détermination des coefficients de perméation P en Ar pour chaque échantillon

Les coefficients de perméation P calculés à partir de ces flux varient entre $8,28 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $2,84 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Les coefficients de perméation moyens calculés pour l'Ar pour les deux types de vannes sont de $(5,05 \pm 1,31) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le coefficient de perméation moyen pour l'Ar est ainsi près de 9 fois plus faible que la valeur calculée pour le Ne.

Connaissant ainsi les valeurs des coefficients de perméation pour l'He (constructeur), le Ne et l'Ar, il est possible d'estimer les valeurs des coefficients de perméation P pour le Kr et le Xe, en supposant que leur variation est proportionnelle à une loi de type $\frac{1}{\sqrt{\text{Masse}}}$ (Trieloff, Figure 27).

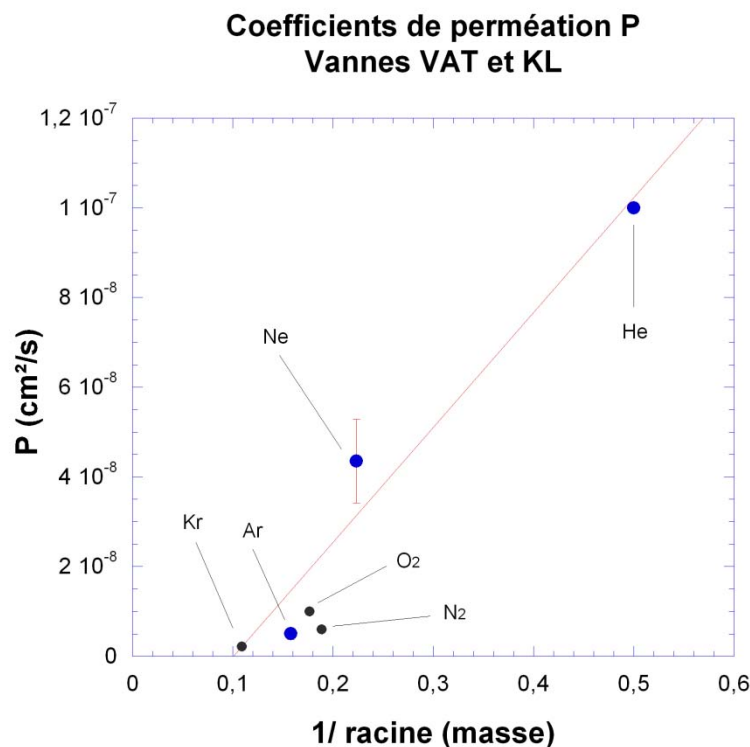


Figure 27 : variation des coefficients de perméation P pour l'He, le Ne, l'Ar et extrapolé au Kr. Les valeurs fournies par le constructeur pour l'O₂ et le N₂ figurent également sur le graphique.

La régression linéaire ainsi obtenue en Figure 27 permet une estimation du coefficient de perméation du Kr, en supposant que la totalité du Kr réextrait au cours de la deuxième analyse provienne d'un flux de perméation. Cette valeur est de $(2,19 \pm 0,44) \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

En utilisant cette valeur maximale, nous avons, de la même manière que pour le Ne et l'Ar, estimé le flux de perméation Q en Kr pour l'ensemble des échantillons des plateformes de forage C et D. les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau 31 figurant ci-après.

Nom	PF	Vanne	Masse eau (g)	Temps (mois)	Réextraction Kr ($10^{-9} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Q calculé théorique ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)
EST 28785	D	KL	41,07	7,93	4,10	2,30
EST 28803	D	KL	44,08	13,77	2,57	3,72
EST 28805	D	KL	36,00	13,17	4,30	4,36
EST 28849	D	VAT	36,96	2,90	8,81	0,74
EST 28912	D	KL	37,78	7,87	1,18	2,48
EST 28922	D	KL	41,85	7,67	1,24	2,18
EST 28928	D	KL	39,52	5,37	Pas de réex	Pas de réex
EST 28976	D	KL	38,36	15,47	2,67	4,80
EST 28994	D	VAT	41,10	7,07	5,97	1,62
EST 30505	C	VAT	26,65	2,50	0,68	0,88
EST 30531	C	VAT	21,78	3,30	Pas de réex	Pas de réex
EST 30556	C	VAT	20,62	3,27	Pas de réex	Pas de réex
EST 30606	C	VAT	24,59	2,33	0,71	0,89
EST 30633	C	VAT	24,83	3,70	3,60	1,40
EST 30683	C	VAT	25,79	4,47	Pas de réex	Pas de réex
EST 30706	C	VAT	21,24	3,30	Pas de réex	Pas de réex
EST 29356	C	VAT	22,84	3,27	Pas de réex	Pas de réex
EST 29388	C	VAT	16,78	1,20	1,57	0,67
EST 29411	C	VAT	29,25	13,00	1,26	4,19
EST 29460	C	KL	25,35	0,20	Pas de réex	Pas de réex
EST 29460(d)	C	VAT	13,02	0,17	Pas de réex	Pas de réex
EST 29487	C	VAT	34,22	13,37	1,55	3,68
EST 29487(d)	C	VAT	29,18	6,37	Pas de réex	Pas de réex
EST29172	Profond	VAT	8,27	11,20	4,46	12,8
EST29191	Profond	VAT	2,27	19,63	6,08	81,5
EST29223	Profond	VAT	12,47	11,03	3,70	8,34
EST29248	Profond	KL	17,78	10,23	75,7	6,86
EST31041	Profond	KL	5,97	10,13	3,56	20,2
EST31076	Profond	VAT	14,94	11,03	9,02	6,96
EST31134	Profond	VAT	7,12	10,27	2,49	13,6
EST31159	Profond	VAT	3,48	8,87	2,37	24,0
EST31188	Profond	VAT	14,90	8,87	18,9	5,61
EST31230	Profond	VAT	3,05	20,53	6,73	63,4
EST31220	Profond	VAT	13,14	8,77	18,8	6,29
EST31520	Profond	VAT	1,11	8,23	0,91	69,8
EST31540	Profond	VAT	11,66	8,23	1,50	6,66
EST31389	Profond	VAT	4,66	8,27	Pas de réex	Pas de réex
EST31567	Profond	VAT	10,86	8,17	3,77	7,09
EST31470	Profond	VAT	11,13	8,03	1,85	6,80
EST31494	Profond	KL	12,65	7,97	1,12	7,50
Moyenne calculé/mesuré VAT et KL						0,094

Tableau 31 : détermination des coefficients du flux de perméation Q théorique en Kr pour chaque échantillon

Le rapport entre la valeur du flux de perméation Q calculée pour le Kr à partir de la valeur de $P = 2,19 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ et les concentrations en Kr mesurées dans la réextraction sont en moyenne de 0,1. En d'autres termes, on estime que seulement 10% en moyenne du Kr

réextrait proviendrait de la perméation et que, par conséquent, les 90% restants doivent être pris en compte comme de la réextraction de Kr provenant de l'échantillon.

L'ensemble des données ainsi présenté est très cohérent, les coefficients de perméation P déterminées pour le Ne et pour l'Ar sont compatibles avec la valeur de $P = 10 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour l'He donnée par les constructeurs de vanne. L'hypothèse de considérer que la quasi totalité du Ne et de l'Ar réextrait provient uniquement de la perméation à travers le réservoir est ainsi valide. En utilisant cette valeur, il devient ainsi possible d'estimer le flux d'He Q qui aurait pu être perdu au cours du stockage de l'échantillon.

1.2.2.4. Estimation de la perte en He

De la même manière que celle décrite précédemment, il est possible de déterminer quelle quantité d'He a pu être perdue à cause de la perméation. Les Tableaux 32 et 33 ci-dessous regroupent l'ensemble des données permettant de calculer la perte d'He par perméation sur l'ensemble des échantillons stockés dans des réservoirs munis de vannes VAT® et KL dans les plateformes de forage C, D et dans le forage profond.

Nom	PF	Vanne	Masse eau (g)	Temps (mois)	Q ($10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Perte estimée (%)
EST 28785	D	KL	41,07	7,93	48,3	4,35
EST 28803	D	KL	44,08	13,77	78,1	7,98
EST 28805	D	KL	36,00	13,17	91,5	4,49
EST 28849	D	VAT	36,96	2,90	15,5	1,58
EST 28912	D	KL	37,78	7,87	52,1	4,64
EST 28922	D	KL	41,85	7,67	45,8	4,00
EST 28928	D	KL	39,52	5,37	33,9	3,07
EST 28976	D	KL	38,36	15,47	101	14,57
EST 28994	D	VAT	41,10	7,07	34,0	1,07
EST 30505	C	VAT	26,65	2,50	18,6	8,69
EST 30531	C	VAT	21,78	3,30	30,0	6,43
EST 30556	C	VAT	20,62	3,27	31,3	5,44
EST 30606	C	VAT	24,59	2,33	18,8	17,58
EST 30633	C	VAT	24,83	3,70	29,5	6,01
EST 30683	C	VAT	25,79	4,47	34,3	8,13
EST 30706	C	VAT	21,24	3,30	30,7	8,72
EST 29356	C	VAT	22,84	3,27	28,3	8,34
EST 29388	C	VAT	16,78	1,20	14,1	2,96
EST 29411	C	VAT	29,25	13,00	87,9	13,09
EST 29460	C	KL	25,35	0,20	1,97	1,23
EST 29460(d)	C	VAT	13,02	0,17	2,53	1,86
EST 29487	C	VAT	34,22	13,37	77,3	43,84
EST 29487(d)	C	VAT	29,18	6,37	43,2	14,52
Moyenne						6,76

Tableau 32 : détermination du flux Q en He pouvant être perdu au cours du stockage pour chaque échantillon (plateforme C et D)

Nom	Vanne	Masse eau (g)	Temps (mois)	Q ($10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$)	Perte (%)
EST29172	VAT	8,27	11,20	1,46	13,44
EST29191	VAT	2,27	19,63	0,23	1,79
EST29223	VAT	12,47	11,03	2,24	6,75
EST29248	KL	17,78	10,23	4,35	4,16
EST31041	KL	5,97	10,13	1,47	4,06
EST31076	VAT	14,94	11,03	2,68	5,77
EST31134	VAT	7,12	10,27	1,37	2,76
EST31159	VAT	3,48	8,87	0,78	1,07
EST31188	VAT	14,90	8,87	3,32	11,02
EST31230	VAT	3,05	20,53	0,29	0,21
EST31220	VAT	13,14	8,77	2,97	4,06
EST31520	VAT	1,11	8,23	0,27	2,48
EST31540	VAT	11,66	8,23	2,80	0,49
EST31389	VAT	4,66	8,27	1,12	0,16
EST31567	VAT	10,86	8,17	2,63	0,47
EST31470	VAT	11,13	8,03	2,74	2,11
EST31494	KL	12,65	7,97	3,97	2,82
Moyenne					3,74

Tableau 33 : détermination des flux Q en He pouvant être perdu au cours du stockage pour chaque échantillon (forage profond)

Les pertes estimées en He sur des échantillons conditionnés dans des réservoirs équipés de vannes VAT© et KL varient entre 1,07% et 17,58% et la moyenne est de l'ordre de 5,5%. La valeur la plus élevée est observée sur un échantillon prélevé dans le Dogger au niveau de la plateforme C (EST29487) dont les concentrations en He mesurées étaient très faibles ($99 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$) en comparaison du duplicata, pour lequel les concentrations sont 2,5 fois plus importantes.

Les quantités d'He perdues ne peuvent en aucun cas être un facteur permettant d'expliquer les baisses des concentrations en He observées au centre du COx. Cette source d'erreur éventuelle est non négligeable, nous avons donc décidé d'en tenir compte avec une incertitude relative de 25%. Ainsi, pour chaque échantillon, une correction de $(5,5 \pm 1,4)\%$ est appliquée sur les concentrations en He brutes.

1.2.2.5. Résultats en gaz rares corrigés des contaminations et des phénomènes de perméation

L'ensemble de ces résultats permet de déterminer des concentrations en gaz rares (en He seulement pour les plateformes A et B) corrigées des sources de contaminations (plateformes A et B) et des problèmes de perméation à travers les joints Viton® (plateformes C et D). Les résultats définitifs sont présentés dans les tableaux figurant ci-après.

Nom échantillon	[He] corrigé ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}_{\text{eau}}$)	Côte (m)
EST 27772	280,12 ± 67	531,15-531,3
EST 27797	1222,97 ± 25	538,3-538,45
EST 27849	864,19 ± 24	546-546,15
EST 27904	1280,89 ± 28	553,15-553,3
EST 27964	1140,17 ± 37	556,7-556,85
EST 28033	683,30 ± 20	573,7-573,85
EST 28100	963,90 ± 16	585,8-585,8
EST 28174	Non analysé	591,35-591,50
EST 28223	1292 ± 62	616,1-616,25
EST 28239	1223 ± 23	627,9-628,05
EST 27519	1015 ± 22	643,2-643,35
EST 28256	1358 ± 24	657,35-657,5
EST 28276	786 ± 14	670,5-670,65

Tableau 34 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques (plateforme B)

Nom échantillon	[He] corrigé ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}_{\text{eau}}$)	Côte (m)
EST 28305	249 ± 9	390,5-390,65
EST 28325	551 ± 350	396-396,15
EST 28349	2313 ± 41	405-405,15
EST 28393	2051 ± 106	421,25-421,4
EST 28393(d)	Non analysé	
EST 28427	930 ± 21	437,5-437,65
EST 28454	571 ± 24	453,85-454
EST 28493	583 ± 13	469,95-470
EST 28538	681 ± 13	487,4-487,55
EST 28538(d)	602 ± 19	
EST 28587	826 ± 16	502,45-502,6
EST 28624	1550 ± 31	518,65-518,8
EST 28642	801 ± 17	535,25-535,4
EST 28675	809 ± 15	551,25-551,4
EST 28675(d)	703 ± 25	
EST 28692	1529 ± 50	561,85-562
EST 28712	1469 ± 77	569-569,15

Tableau 35 : détermination des concentrations en He corrigées des contaminations atmosphériques (plateforme A)

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	Côte	Eau 150°C
			(10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ eau)			(m)	(%)
EST 28761	811 ± 14	2,38 ± 0,04	5817 ± 86	1,78 ± 0,02	0,683 ± 0,008	531,20	1,97
EST 28766	1159 ± 20	2,92 ± 0,05	3859 ± 53	1,16 ± 0,01	0,253 ± 0,003	538,40	1,96
EST 28785	1120 ± 19	17,29 ± 0,32	5414 ± 72	1,19 ± 0,02	0,197 ± 0,002	546,10	0,88
EST 28803	950 ± 17	5,10 ± 0,10	2305 ± 32	0,68 ± 0,01	0,163 ± 0,002	553,20	2,77
EST 28805	2052 ± 36	7,72 ± 0,15	4376 ± 63	1,18 ± 0,02	0,265 ± 0,003	556,80	3,03
EST 28849	1022 ± 18	2,05 ± 0,04	4002 ± 67	1,13 ± 0,01	0,213 ± 0,003	573,80	5,06
EST 28869	973 ± 17	1,78 ± 0,04	4494 ± 70	1,20 ± 0,02	0,234 ± 0,003	585,80	5,04
EST 28890	719 ± 13	1,08 ± 0,02	2184 ± 32	0,65 ± 0,01	0,135 ± 0,002	605,60	6,01
EST 28900	993 ± 17	1,54 ± 0,03	1930 ± 29	0,54 ± 0,01	0,121 ± 0,001	616,20	7,90
EST 28912	1129 ± 20	3,89 ± 0,08	2405 ± 35	0,65 ± 0,01	0,142 ± 0,002	628,00	5,86
EST 28922	1160 ± 20	3,66 ± 0,07	2575 ± 38	0,68 ± 0,01	0,118 ± 0,001	643,30	6,08
EST 28928	1132 ± 20	2,52 ± 0,05	2087 ± 30	0,58 ± 0,01	0,109 ± 0,001	657,40	6,30
EST 28941	1327 ± 23	2,37 ± 0,04	3313 ± 456	1,18 ± 0,02	0,279 ± 0,004	670,60	5,86
EST 28960	1424 ± 25	2,33 ± 0,04	3922 ± 62	1,29 ± 0,02	0,303 ± 0,004	688,30	4,97
EST 28976	624 ± 11	4,32 ± 0,08	1907 ± 27	0,375 ± 0,005	0,043 ± 0,001	700,40	4,51
EST 28994	3324 ± 58	21,46 ± 0,40	10452 ± 140	2,62 ± 0,04	0,499 ± 0,007	710,90	0,47

Tableau 36 : détermination des concentrations en He, Ne, Ar, Kr et Xe corrigées de la perméation (plateforme D)

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	Côte	Eau 150°C
			(10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ eau)			(m)	(%)
EST 30505	206 ± 3	4,83 ± 0,09	4351 ± 68	1,43 ± 0,02	0,277 ± 0,004	526,55-526,7	1,72
EST 30531	460 ± 8	4,49 ± 0,08	4898 ± 66	1,41 ± 0,02	0,459 ± 0,006	536,95-537,1	2,25
EST 30556	575 ± 10	5,90 ± 0,11	4373 ± 59	2,89 ± 0,04	0,369 ± 0,005	549,15-549,23	2,98
EST 30606	93 ± 2	0,98 ± 0,02	542 ± 7	0,26 ± 0,01	0,024 ± 0,001	564-564,15	4,67
EST 30633	486 ± 8	2,98 ± 0,06	2495 ± 38	0,71 ± 0,01	0,161 ± 0,002	578,1-578,25	6,54
EST 30683*	408 ± 7	28,57 ± 1,06	45467 ± 1867	108,54 ± 1,78	1,254 ± 0,019	593,6-593,75	7,56
EST 30706	339 ± 6	2,81 ± 0,05	1882 ± 26	0,97 ± 0,01	0,151 ± 0,002	605,65-605,8	7,69
EST 29315	331 ± 6	1,48 ± 0,03	3338 ± 48	1,06 ± 0,01	0,281 ± 0,003	626,45-626,6	7,23
EST 29356	328 ± 5	2,07 ± 0,04	2011 ± 28	0,59 ± 0,01	0,117 ± 0,001	639,75-639,9	6,71
EST 29388	489 ± 8	1,88 ± 0,03	3838 ± 54	1,28 ± 0,02	0,267 ± 0,003	654,1-654,25	6,16
EST 29411	616 ± 10	2,19 ± 0,04	3502 ± 52	1,14 ± 0,01	0,262 ± 0,003	669,0-669,15	5,69
EST 29460	167 ± 3	0,91 ± 0,02	1195 ± 16	0,56 ± 0,01	0,051 ± 0,001	684,05-684,2	5,1
EST 29460(d)	141 ± 2	1,33 ± 0,02	1572 ± 19	0,72 ± 0,01	0,067 ± 0,001		5,1
EST 29487	104 ± 2	1,44 ± 0,03	737 ± 10	0,23 ± 0,01	0,026 ± 0,001	690,35-690,5	4,73
EST 29487(d)	268 ± 4	1,80 ± 0,03	1659 ± 22	0,63 ± 0,01	0,118 ± 0,002		4,73
EST 30777	455 ± 8	6,16 ± 0,11	3571 ± 50	0,70 ± 0,01	0,076 ± 0,001	700,13-700,28	3,93

Tableau 37 : détermination des concentrations en He, Ne, Ar, Kr et Xe corrigées de la perméation (plateforme C).

* : entrée d'air probable dans le réservoir pendant le stockage

1.3. Les profils de concentration en gaz rares

1.3.1. Plateforme A (EST413)

Pour comparaison, la figure 28 regroupe les points obtenus par les deux laboratoires impliqués dans les mesures d'He, les résultats du CNAB sont représentés en noir, ceux du LSCE sont figurés en rouge. Les limites stratigraphiques du COx apparaissent sous forme de pointillés et le COx lui-même est représenté en bleu. A chaque mesure est affectée une teneur en eau qui correspond ici à la teneur en eau mesurée sur l'échantillon lui-même après analyse. Les profils de concentration en He montrent la même tendance pour les deux laboratoires, le CNAB et le LSCE, à savoir une diminution des abondances du toit de l'unité C2d à la base de l'unité C2c, jusqu'à un minimum observé à l'interface entre les deux sous unités C2b1 et C2b2. Ce minimum correspond au maximum de porosité observé dans le COx (cf. teneurs en eau mesurées par le CNAB, tableau 11).

Les concentrations en He augmentent progressivement dans la partie inférieure du COx. Des valeurs plus basses sont mesurées dans la zone interface entre le COx et le Dogger. Cette tendance mise en évidence pour les deux laboratoires pourrait être due à une sous-estimation de la teneur en eau dans les carbonates du Dogger.

Par ailleurs, des variations de près d'un facteur 5 apparaissent sur deux échantillons prélevés à quelques mètres l'un de l'autre dans plusieurs unités.

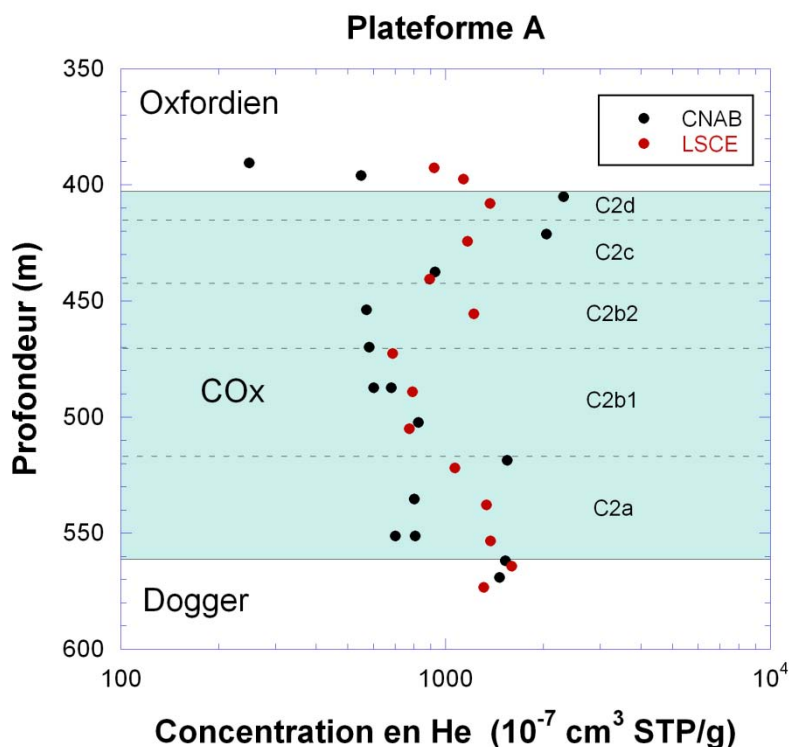


Figure 28 : profil vertical de concentrations en ^4He sur la plateforme A (EST413)

1.3.2. Plateforme B (EST423)

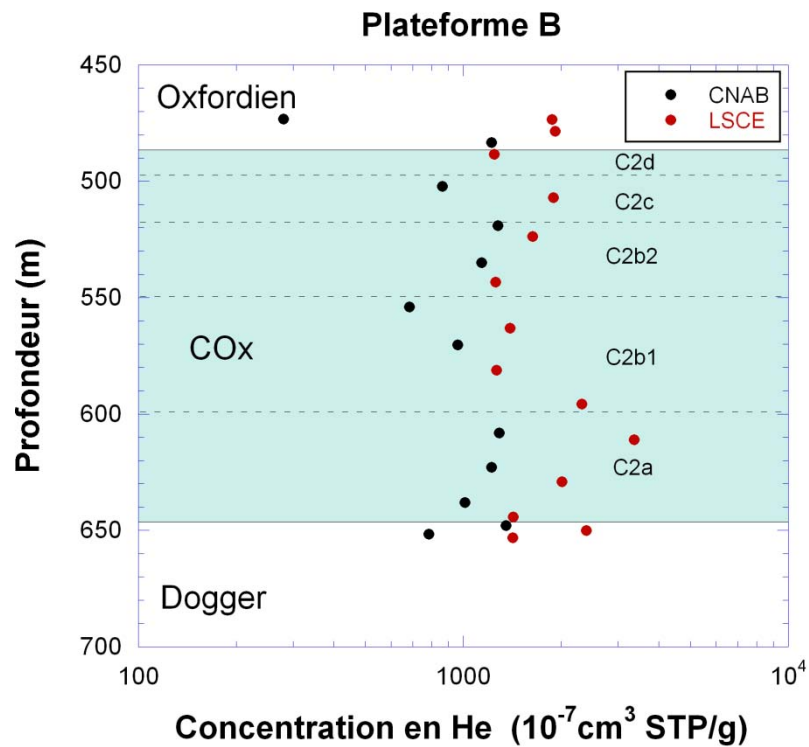


Figure 29 : profil vertical de concentrations en ^4He sur la plateforme B (EST423)

L'ensemble des points de mesure témoigne d'une plus grande dispersion, aussi bien pour le CNAB que pour le LSCE. De plus, les concentrations en He mesurées dans les eaux porales des échantillons prélevés par le LSCE sont quasi systématiquement plus élevées que celles mesurées sur les échantillons prélevés par le CNAB.

Une baisse des concentrations en He intervient dans les trois unités supérieures du COx, jusqu'au minimum mesuré à l'interface entre C2b2 et C2b1. Les concentrations en He augmentent à nouveau entre -570 m et -610 m de profondeur avant de diminuer de nouveau dans C2a et dans le Dogger.

1.3.3. Plateforme C (EST433)

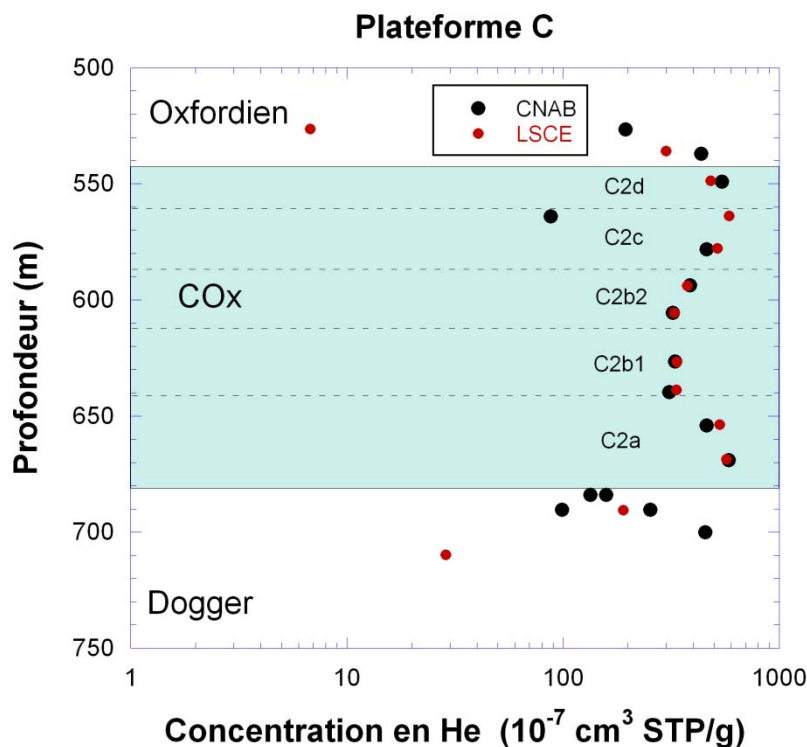


Figure 30 : profil vertical de concentrations en ^4He sur la plateforme C (EST433)

Le graphique ci-dessus regroupe l'ensemble des résultats des concentrations en He mesurées sur les échantillons prélevés sur la plateforme C.

La même tendance est observée par les deux laboratoires, à savoir une diminution des concentrations en He mesurées au centre de la formation du COx (minimum au niveau lithostratigraphique C2b2). De plus, les valeurs mesurées par les deux laboratoires sont très proches dans le COx. Les concentrations en He mesurées dans le COx de la plateforme C sont également les plus faibles en comparaison de celles déterminées dans le COx des autres plateformes de la zone de transposition. En effet, le maximum des concentrations en He sur la plateforme C est de l'ordre de $650 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ d'eau porale (moyenne sur les deux laboratoires), ce qui est 2 voire 3 fois plus faible que sur les autres plateformes.

Des divergences apparaissent cependant au niveau des deux encaissants calcaires où les mesures réalisées par le LSCE sont très nettement inférieures à celles du CNAB (différences de plus d'un ordre de grandeur).

Deux échantillons ont été prélevés dans l'Oxfordien de la plateforme C. Le premier échantillon du LSCE (-526,4 m, deux duplicata) a des concentrations en He qui sont relativement faibles en comparaison de celles mesurées dans l'échantillon voisin par le CNAB (-526,6 m). Il ne s'agit vraisemblablement pas d'un artefact lié à un problème sur la mesure de teneur en eau des échantillons. En effet, une teneur en eau plus faible a été déterminée sur l'échantillon du CNAB (1,72%) alors que le LSCE mesure une teneur en eau de 3,48%. Il semble donc que cette différence s'explique par des concentrations en He plus faibles mesurées par le LSCE et ainsi par une possibilité de perte de gaz plus importante sur ces échantillons.

Une augmentation des concentrations en He avec la profondeur est clairement visible dans l'Oxfordien et se poursuit dans la première unité lithostratigraphique du COx (C2d).

A l'interface entre C2d et C2c, une divergence apparaît entre l'échantillon du CNAB et celui du LSCE. La concentration en He dans l'échantillon du CNAB est 4 fois plus faible que dans l'échantillon du LSCE. Les deux échantillons sont espacés de 20 cm et les deux laboratoires trouvent des teneurs en eau comparables (4,67% pour le CNAB, 4,52% pour le LSCE). La teneur en eau ne peut donc pas expliquer de telles variations. Nous n'avons pas d'élément permettant d'expliquer cette différence.

Les concentrations en He mesurées sur les échantillons de l'unité C2c commencent à diminuer avec la profondeur. La même tendance est visible pour les deux laboratoires. Les concentrations les plus faibles en He dans le COx sont mesurées sur des échantillons prélevés dans les deux unités C2b2 et C2b1. Elles sont de l'ordre de $300 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ d'eau porale. Ces faibles concentrations ne peuvent pas s'expliquer par une variation des concentrations en uranium et en thorium dans les roches (Figures 31 et 32).

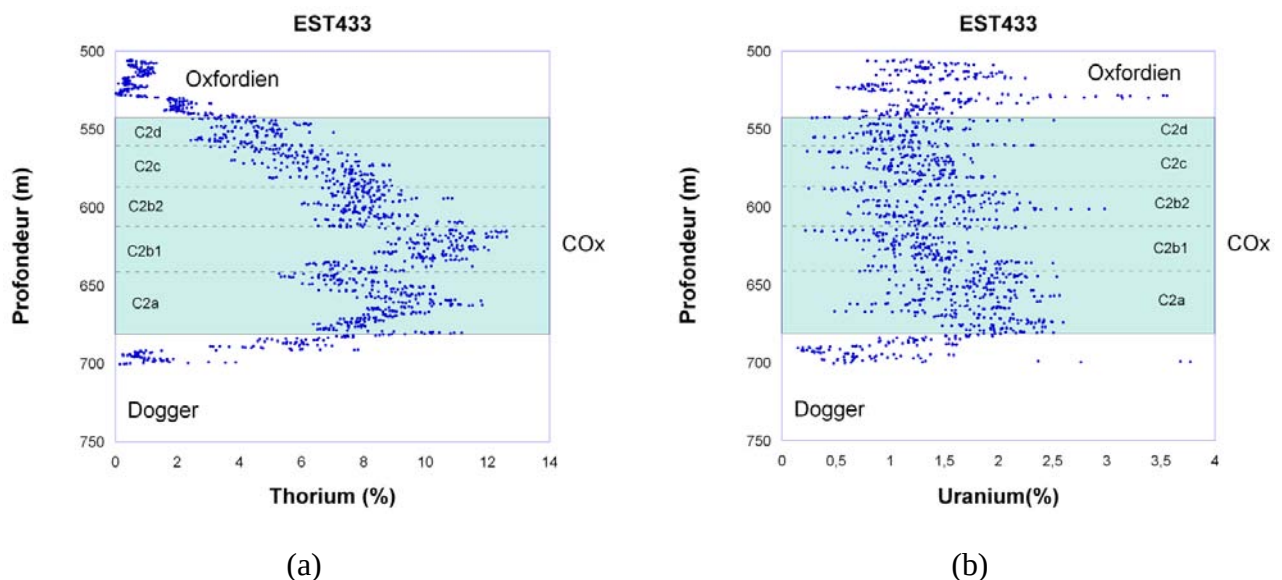


Figure 31: (a) concentration en thorium dans le forage EST433

Figure 32: (b) concentration en uranium dans le forage EST433

Sur les graphiques ci-dessus sont représentées l'évolution des concentrations en thorium et en uranium (exprimées en %) dans le COx du forage de la plateforme C (EST433). Ces mesures, réalisées par Schlumberger pour l'Andra, ont été obtenues par des mesures diagraphiques de gamma ray spectral.

Une très nette tendance à l'augmentation des concentrations en thorium depuis la base de l'Oxfordien jusqu'à l'unité C2b1 est clairement visible, les concentrations moyennes en Th diminuent ensuite progressivement depuis l'unité C2b1 jusqu'au toit du Dogger.

Les concentrations en uranium sont quant à elles relativement constantes et homogènes le long du COx. Les diminutions des concentrations en He observées dans le COx ne peuvent donc pas s'expliquer par des diminutions des teneurs en U et Th dans les minéraux des roches. Une variation du terme source est donc à exclure.

Une dispersion importante des données de teneur en eau est clairement visible (Figure 33). Sur des échantillons distants de 3 mètres en moyenne, les teneurs en eaux mesurées par déshydratation à 150°C peuvent varier de plus de 30%. Cependant, une tendance générale peut être décrite. Une augmentation des teneurs en eau et de l'abondance des minéraux argileux est visible dans la partie supérieure de la couche argileuse, jusqu'à l'unité C2b1. C'est dans cette unité qu'est définie la zone maximale d'argilosité ou Maximum Clay Zone (MCZ). L'abondance des minéraux argileux ainsi que la teneur en eau des échantillons diminuent nettement entre C2b1 et le toit du Dogger calcaire.

Le minimum des concentrations en He dans le COx du forage EST433 correspond au MCZ et au maximum de teneur en eau.

Il n'est donc pas exclu qu'un lien existe entre la minéralogie et les variations des concentrations en He qui sont observées dans l'argile (Figures 33 et 34).

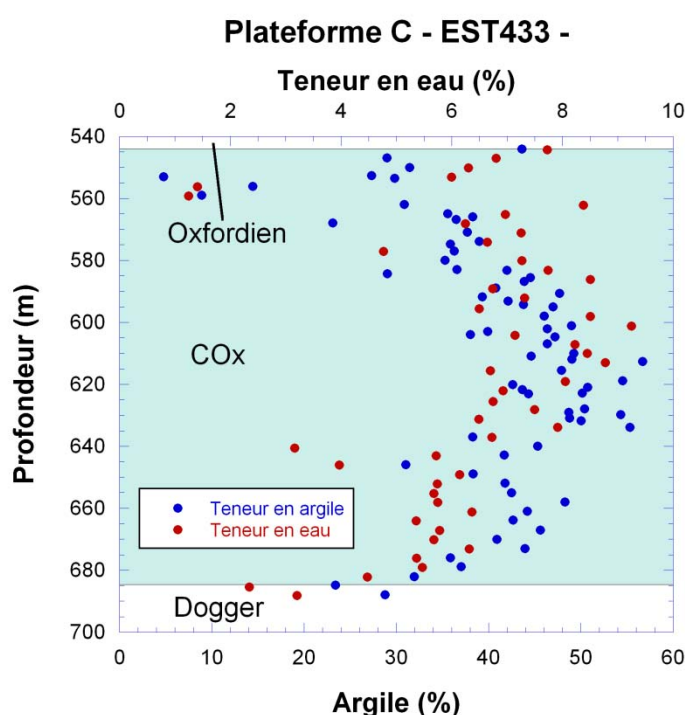


Figure 33: teneurs en eau et somme des minéraux argileux mesurés dans le COx du forage EST433

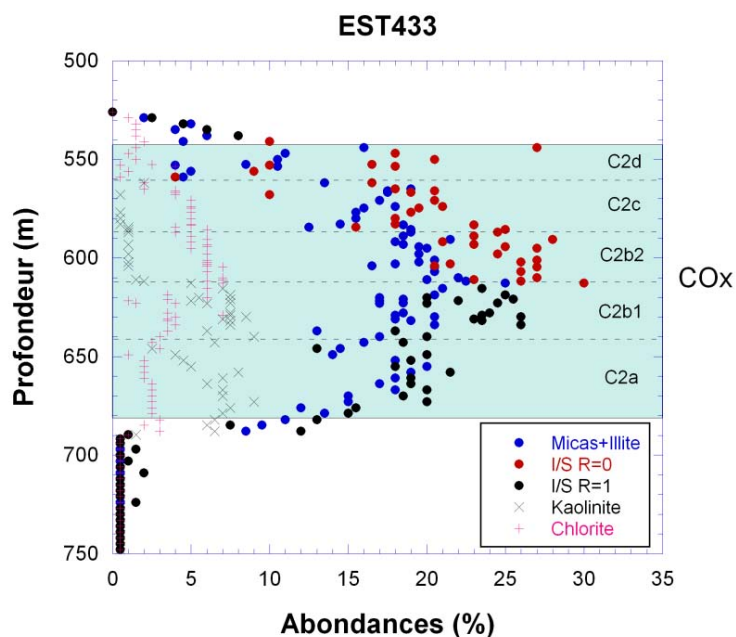


Figure 34 : abondance en minéraux argileux (EST433)

Au sein du COx, les variations verticales progressives des phases minéralogiques sont organisées en trois différentes séquences sédimentaires qui sont le témoin de variations du niveau eustatiques au moment du dépôt du COx. Ces variations du niveau marin se traduisent par une alternance de plusieurs cycles transgressifs et régressifs, chacun de ces événements pouvant représenter entre 2 et 3 Ma.

Au sein de chacune de ces séquences, les zones dites d'inondation maximale sont le reflet de profondeurs d'eau les plus importantes. Ainsi, au centre de la couche du COx, le maximum d'inondation de la deuxième séquence montre des teneurs en argiles pouvant atteindre 60% (Figure 34). Ce niveau marque également la transition entre des minéraux argileux interstratifiés illite smectite de type I/S R=1 à la base à des interstratifiés illite-smectite de type I/S R=0 vers le sommet (transition entre les deux unités C2b1 à la base et C2b2 au sommet). Ce changement brutal, se produisant sur un intervalle de quelques mètres seulement, trouve son origine dans une variation de la source d'apport des sédiments en condition de haut niveau marin (Andra, Dossier 2005).

1.3.4. Plateforme D (EST441)

Le profil de concentration en He (Figure 35) témoigne de variations moindres en fonction de la profondeur pour le CNAB par rapport au LSCE. Les variations essentielles observées pour les échantillons du LSCE sont généralement regroupées au niveau des interfaces COx-encaissants calcaires. Cependant, les deux laboratoires mettent en évidence une légère baisse des concentrations en He au niveau de l'interface entre les deux unités C2b2 et C2b1. Cette baisse est moins marquée que celle mise en évidence au niveau de la plateforme C notamment.

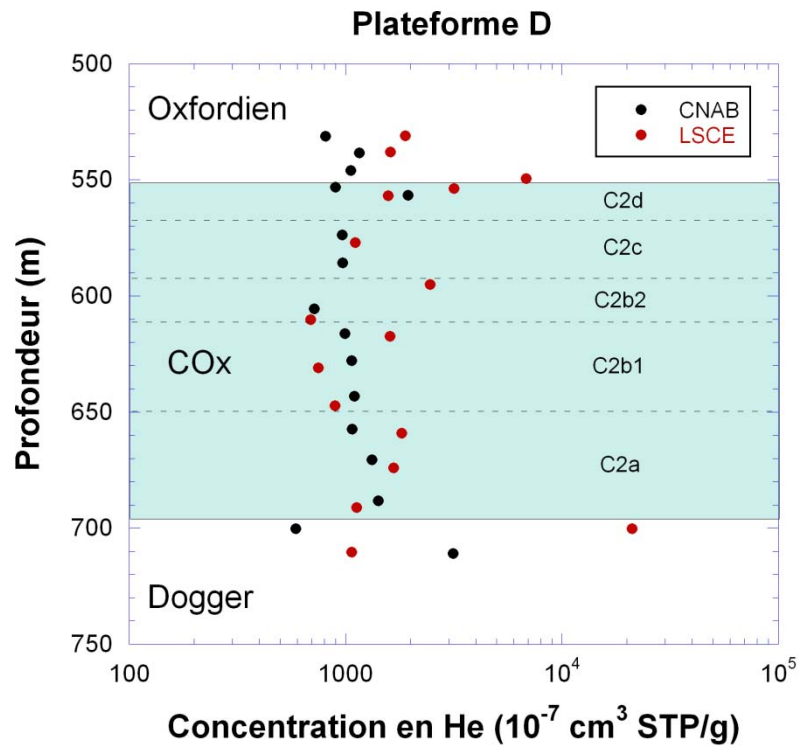


Figure 35 : profil vertical de concentrations en ^4He sur la plateforme C (EST433)

Comme pour les forages des plateformes A, B et C, les valeurs plus faibles en He sont à mettre en relation avec :

- le maximum de porosité du COx (Figure 36),
- et le maximum d'abondance en minéraux argileux (Maximum Clay Zone, MCZ, Figure 37)

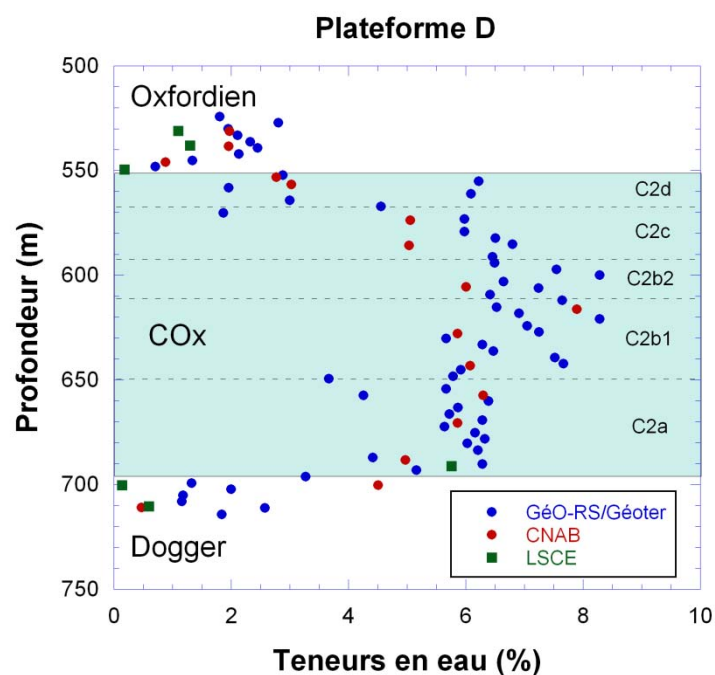


Figure 36 : teneurs en eau mesurées par GéO-RS/Géoter, le CNAB et le LSCE dans les échantillons de la plateforme de forage D

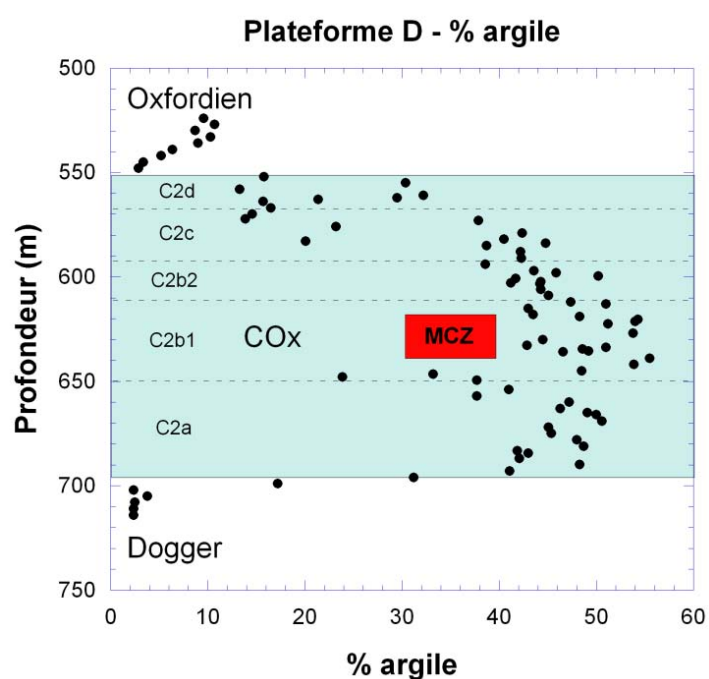


Figure 37 : abondance (%) des minéraux argileux dans le forage de la plateforme D

1.4. Discussion sur le profil d'He radiogénique dans le COx

Les abondances en ^4He (Tableau 37) mesurées dans l'ensemble des échantillons carottés de la plateforme C sont très nettement inférieures aux concentrations totales produites en 160 millions d'années par décroissance radioactive des deux parents, l'U et le Th, et ce aussi bien dans le cas des calcaires que des argilites du COx (Tableau 37 et Figure 38). Cette constatation va dans le même sens que les observations déjà faites par Tolstikhin et al. (1996) et par Dewonck (2000). Dans cette dernière étude, les concentrations en ^4He mesurés dans des échantillons du COx et des encaissants carbonatés étaient jusqu'à 90% plus faibles que les concentrations calculées à partir des abondances de U et Th. Les concentrations en ^4He accumulées dans les eaux porales sont calculées à partir des abondances en uranium et thorium dans les minéraux (Equation 3) :

$$A(^4\text{He}) = \Lambda(^4\text{He}) \times d_{\text{roche}} \times ([\text{U}] \times P_{\text{U}} + [\text{Th}] \times P_{\text{Th}}) \times \frac{1-n}{n} \quad \text{Équation 3}$$

Où :

- $\Lambda(^4\text{He})$ représente le coefficient de transfert de l'He des phases minérales de la roche considérée vers les eaux porales adjacentes (dans le cas du Callovo-Oxfordien, ce coefficient est généralement pris égal à 1). Il exprime une concentration obtenue pour un temps donné, ici, l'âge de la formation.
- d_{roche} représente la densité moyenne de la roche totale (en moyenne de $2,65\text{g.cm}^3$ pour les minéraux argileux)
- $[\text{U}]$ et $[\text{Th}]$ sont respectivement les concentrations moyennes en uranium et en thorium exprimées en ppm
- P_{U} et P_{Th} correspondent respectivement aux taux de production en uranium et en thorium exprimées en $\mu\text{g/g/an}$; on considère ici, d'après les données de la littérature que $P_{\text{U}} = 1,19 \times 10^{-13} \mu\text{g/g U/an}$ et $P_{\text{Th}} = 2,88 \times 10^{-14} \mu\text{g/g Th/an}$
- n fait référence à la porosité moyenne de la roche considérée.

Les résultats sont présentés dans le tableau 38 et comparés aux concentrations mesurées dans les eaux porales.

Nom	[⁴ He] mesuré (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	[⁴ He] calculé (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	Mesuré/calculé (%)
EST30505	195	4614	4,2
EST30531	436	5330	8,2
EST30556	545	11518	4,7
EST30606	88	6023	1,5
EST30633	461	5470	8,4
EST30683	387	6648	5,8
EST30706	322	5000	6,4
EST29315	331	7815	4,2
EST29356	311	10142	3,1
EST29388	463	9822	4,7
EST29411	584	9092	6,4
EST29460	159	13672	1,2
EST29460 (d)	134	13672	1,0
EST29487	99	9698	1,0
EST29487 (d)	254	9698	2,6
EST30777	455	1232	36,9

Tableau 38 : comparaison entre concentrations en He mesurées et abondances calculées d'après les concentrations en U et Th sur le forage de la plateforme C

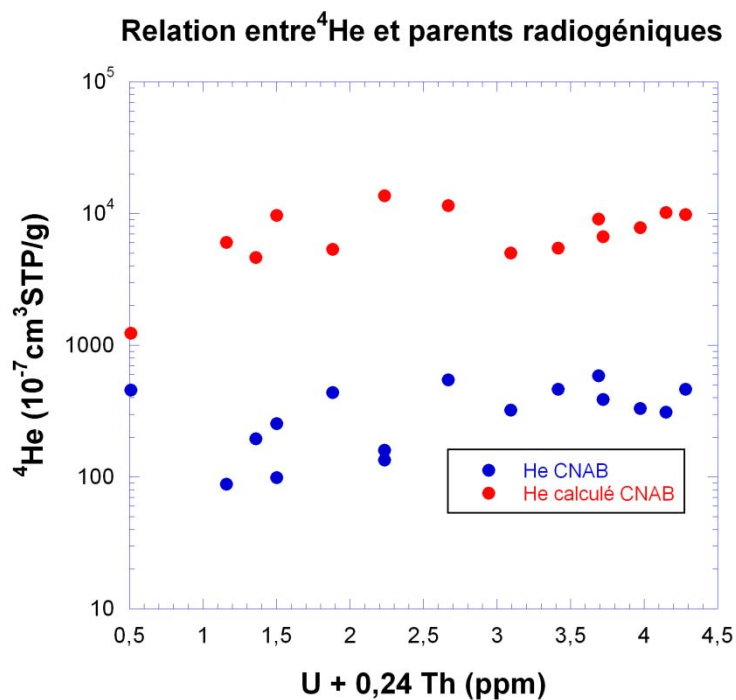


Figure 38 : relation entre ⁴He et concentrations en parents radiogéniques U et Th (plateforme C)

En tenant compte des abondances relatives de l'uranium et du thorium dans les minéraux des roches, l'équation 1 est équivalente à :

$$A(^4\text{He}) = \Lambda(^4\text{He}) \times d_{\text{roche}} \times ([\text{U}] + 0,24 [\text{Th}]) \times \frac{1-n}{n}$$

Le coefficient de 0,24 témoigne ainsi de la plus faible production d' ^4He radiogénique par décroissance des isotopes du Th.

Le cas de la plateforme C est un exemple extrême, les concentrations en He mesurées dans les échantillons du COx sont en effet, en moyenne, 3 fois inférieures aux valeurs mesurées dans les eaux porales des échantillons de roche des 3 autres forages. Cependant, nous disposons d'un jeu complet et régulier de diagraphies établies le long des formations de la pile sédimentaire Mésozoïque, depuis l'Oxfordien calcaire jusqu'à la base du Trias.

Nous constatons que les concentrations en ^4He mesurées sont, tout type de roche confondu, entre 1 et 2 ordres de grandeur plus faibles que les valeurs calculées en utilisant les abondances en U et Th. Une fraction très importante d' ^4He a été perdue pour l'ensemble des échantillons.

Les abondances en ^4He mesurées dans l'ensemble des échantillons carottés de la plateforme D ne représentent en moyenne que 15% des concentrations produites par décroissance radioactive des deux parents en 160 millions d'années, l'U et le Th, et ce aussi bien dans le cas des calcaires que des argilites du COx (Tableau 39 et Figure 39).

La perte de telles quantités d' ^4He produit *in-situ* est imputée à la diffusion.

Nom	[^4He] mesuré ($10^{-7}\text{cm}^3\text{STP/g}$)	[^4He] calculé	Mesuré/calculé (%)
EST28761	811	9745	8,3
EST28766	1159	7046	16,4
EST28785	1061	10275	10,3
EST28803	900	8376	10,7
EST28805	1945	5734	33,9
EST28849	969	5687	17,0
EST28869	973	6962	14,0
EST28890	719	5624	12,8
EST28900	993	6730	14,8
EST28912	1071	7815	13,7
EST28922	1099	9057	12,1
EST28928	1073	8808	12,2
EST28941	1327	8479	15,7
EST28960	1424	11902	12,0
EST28976	591	1270	46,5
EST28994	3150	727	433,3

Tableau 39 : comparaison entre concentrations en He mesurées par les deux laboratoires et abondances calculées d'après les concentrations en U et Th sur le forage de la plateforme D

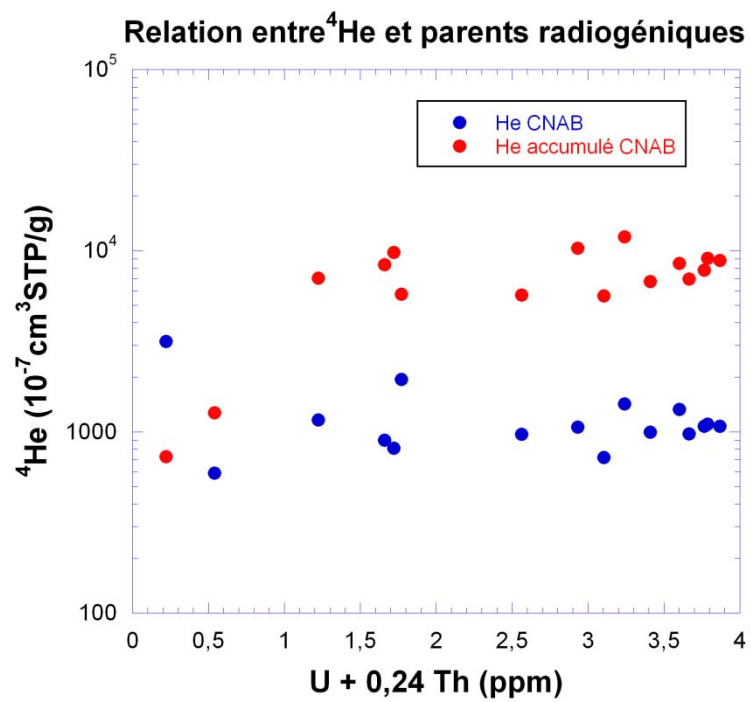


Figure 39 : relation entre ^4He et concentrations en parents radiogéniques U et Th (plateforme D)

2. Le forage profond EST433

2.1. Objectifs et moyens mis en œuvre

Le forage profond (2000 m environ de profondeur) a eu lieu sur la même plateforme C que le carottage du COx survenu 1 mois plus tôt. Les objectifs de ce forage sont essentiellement de compléter les connaissances géologiques du secteur et de préciser la variabilité des formations géologiques traversées mais aussi d'évaluer le potentiel géothermique du Trias (Andra, 2008). Il s'agit d'évaluer la possibilité de l'existence d'une ressource énergétique exploitable avec un doublet de forage permettant de pomper de l'eau chaude.

Le forage EST433 a été réalisé en partie en destructif et en partie en carottage. Dans le cadre de l'étude des gaz rares, un échantillon a été prélevé dans chaque formation géologique investiguée, permettant de réaliser un profil complet depuis l'Oxfordien calcaire, en passant par le COx, jusqu'aux grès conglomératiques du Buntsandstein à 2000 m de profondeur. Le tableau ci-après regroupe et résume les formations géologiques traversées, leurs descriptions géologiques et leurs limites stratigraphiques. Le nombre d'échantillons prélevés au sein de chaque formation y est également mentionné.

Age des formations	Description	Profondeur forée (m)	Echantillons (analyses He par le CNAB)
Oxfordien	Calcaire wackestone-packstone	516,5 – 528,8	2
Callovo-Oxfordien	Argilites du COx	544 – 691	9
Bathonien	Calcaire grainstone, oolithique	699 – 849	6
Bajocien	Alternance de marnes sombres	849 – 931	2
Toarcien	Marnes silteuses	932 – 1036,5	2
Domérien	Argile calcaire silteuse	1036,5 – 1171	2
Carixien	Argile calcaire à marne	1171 – 1190	1
Sinemurien	Marne noire homogène à pyrite	1190 – 1262	2
Rhétien	Argile grise sombre à passées rouges	1262 – 1271	1
Keuper	Argile rouge à passées d'anhydrite	1271 – 1696,5	4
	Halite translucide beige orangée		
Mushelkalk	Argile gris noir avec nodules d'anhydrite	1696,5 – 1875	2
	Dolomie beige à nodules d'anhydrite		
	Argile rouge et verte silteuse		
Buntsandstein	Grès moyen blanchâtre et verdâtre	1875 – 2001	3
	Argile brun rouge		
	Conglomérat à matrice gréseuse		

Tableau 40 : lithologies et côtes des différentes formations investiguées dans le forage profond

Le tableau 41 ci-dessous regroupe quant à lui la liste des échantillons qui ont été prélevés par le CNAB à l'occasion du forage profond.

Nom échantillon	Côte (m)	FORAGE PROFOND EST433		Périodes
		Masse (g)	Etages	
EST 30902	796,25-797,10	399	BATHONIEN INFÉRIEUR	JURASSIQUE
EST 29172	859,25-859,4	347,5	BAJOCIEN SUPÉRIEUR	
EST 29191	890,0-890,15	234	BAJOCIEN INFÉRIEUR / MOYEN	
EST 29223	970,65-970,8	279,5	TOARCIEN SUPÉRIEUR / MOYEN	
EST 29248	1031,32-1031,47	285	TOARCIEN INFÉRIEUR	
EST 31041	1044,0-1044,15	297	DOMERIEN SUPÉRIEUR	
EST 31076	1132,33-1132,48	367	DOMERIEN INFÉRIEUR / MOYEN	
EST 31104	1186,1-1186,25	226	CARIXIEN	
EST 31134	1251,35-1251,5	259	SINEMURIEN INFÉRIEUR	
EST 31159	1260,65-1260,8	272	SINEMURIEN INFÉRIEUR	
EST 31188	1269,6-1269,75	327,5	RHETIEN INFÉRIEUR	TRIAS
EST 31230	1342,35-1342,5	360,5	KEUPER SUPÉRIEUR	
EST 31220	1348,35-1348,5	233	KEUPER SUPÉRIEUR	
EST 31520	1432,45-1432,6	317,5	KEUPER INFÉRIEUR	
EST 31540	1625,9-1626,05	378,5	KEUPER INFÉRIEUR	
EST 31389	1729,15-1729,3	317	MUSHELKALK SUPÉRIEUR	
EST 31567	1828,35-1828,5	285	MUSHELKALK MOYEN / INFÉRIEUR	
EST 31606	1885,0-1885,15	352	BUNDSANSTEIN	
EST 31470	1957,05-1957,2	259,5	BUNTSANDSTEIN	
EST 31494	1999,53-1999,61	547,5	BUNTSANDSTEIN	

Tableau 41 : liste des échantillons prélevés dans le forage profond

Les échantillons prélevés dans le forage profond ont des dimensions identiques aux échantillons prélevés dans le COx des autres plateformes, 125 cm³. Toutefois, étant donné la nature très variée des faciès traversés, il est arrivé que certaines roches soient plus dures ou plus cassantes, obligeant à réduire ou augmenter le volume de roche conditionné. L'échantillon EST31494 (conglomérat de la base du Trias) notamment, était impossible à découper. L'ensemble du bloc a donc été conditionné dans le réservoir, ce qui explique la masse élevée de cet échantillon (cf. Tableau 41).



Echantillon EST31494 du Buntsandstein (-1999 m)

2.2. Résultats

Les 20 échantillons ont été analysés entre 6 et 13 mois après leur conditionnement. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 42 ci-après. Les concentrations en He, Ne et Ar ont été corrigées en utilisant les mêmes méthodes de corrections que celles appliquées pour les plateformes C et D. Le profil de concentration verticale en hélium est présenté dans la figure 40.

Nom échantillon	[He]	[Ne]	[Ar] ($10^{-7}\text{cm}^3\text{STP/g}$)	[Kr]	[Xe]	Côte (m)	Eau 150°C (%)
EST 30902	811 ± 14	2,42 ± 0,11	2274 ± 41	0,905 ± 0,017	0,0940 ± 0,0017	796,25-797,10	1,38
EST 29172	993 ± 21	9,67 ± 0,19	2668 ± 30	1,566 ± 0,047	0,0450 ± 0,0010	859,25-859,4	2,38
EST 29191	1322 ± 26	3,41 ± 0,06	4807 ± 13	1,322 ± 0,010	0,0687 ± 0,0024	890,0-890,15	0,97
EST 29223	3259 ± 68	6,12 ± 0,12	3112 ± 42	1,100 ± 0,015	0,2030 ± 0,0038	970,65-970,8	4,46
EST 29248	10573 ± 224	9,94 ± 0,23	11968 ± 292	8,983 ± 0,178	0,7792 ± 0,0102	1031,32-1031,47	6,24
EST 31041	3674 ± 76	15,61 ± 0,31	3621 ± 14	0,665 ± 0,003	0,0937 ± 0,0004	1044,0-1044,15	2,01
EST 31076	4610 ± 96	6,22 ± 0,13	2469 ± 18	0,836 ± 0,005	0,1547 ± 0,0012	1132,33-1132,48	4,07
EST 31104	4206 ± 70	1,41 ± 0,03	2239 ± 11	0,550 ± 0,002	0,1561 ± 0,0005	1186,1-1186,25	3,88
EST 31134	5101 ± 106	16,27 ± 0,34	2874 ± 8	0,457 ± 0,001	0,0808 ± 0,0003	1251,35-1251,5	2,75
EST 31159	7557 ± 158	36,32 ± 0,71	6387 ± 9	1,311 ± 0,002	0,2549 ± 0,0005	1260,65-1260,8	1,28
EST 31188	2833 ± 59	5,56 ± 0,11	1079 ± 4	0,859 ± 0,002	0,0456 ± 0,0002	1269,6-1269,75	4,55
EST 31230	14655 ± 321	3,80 ± 0,07	4649 ± 4	0,865 ± 0,001	0,1172 ± 0,0001	1342,35-1342,5	1,31
EST 31220	7398 ± 163	9,05 ± 0,18	1460 ± 6	0,470 ± 0,001	0,0711 ± 0,0002	1348,35-1348,5	5,64
EST 31520	1107 ± 22	84,71 ± 1,63	7447 ± 21	1,031 ± 0,001	0,0732 ± 0,0001	1432,45-1432,6	0,35
EST 31540	59445 ± 1461	16,19 ± 0,43	3092 ± 18	0,533 ± 0,001	0,0408 ± 0,0001	1625,9-1626,05	3,08
EST 31389	73921 ± 1590	1,51 ± 0,04	3704 ± 16	0,439 ± 0,001	0,0700 ± 0,0001	1729,15-1729,3	1,47
EST 31567	58311 ± 1292	8,31 ± 0,19	1830 ± 5	0,441 ± 0,001	0,0418 ± 0,0001	1828,35-1828,5	3,81
EST 31606	4158 ± 61	0,23 ± 0,01	177 ± 0,71	0,039 ± 0,001	0,0046 ± 0,0001	1885,0-1885,15	6,81
EST 31470	13396 ± 263	9,42 ± 0,21	1200 ± 2	0,152 ± 0,001	0,0121 ± 0,0001	1957,05-1957,2	4,29
EST 31494	14451 ± 275	9,47 ± 0,20	1756 ± 2	0,334 ± 0,001	0,0353 ± 0,0001	1999,53-1999,61	2,31

Tableau 42 : concentrations en gaz rares corrigées et teneurs en eau dans les échantillons du forage profond

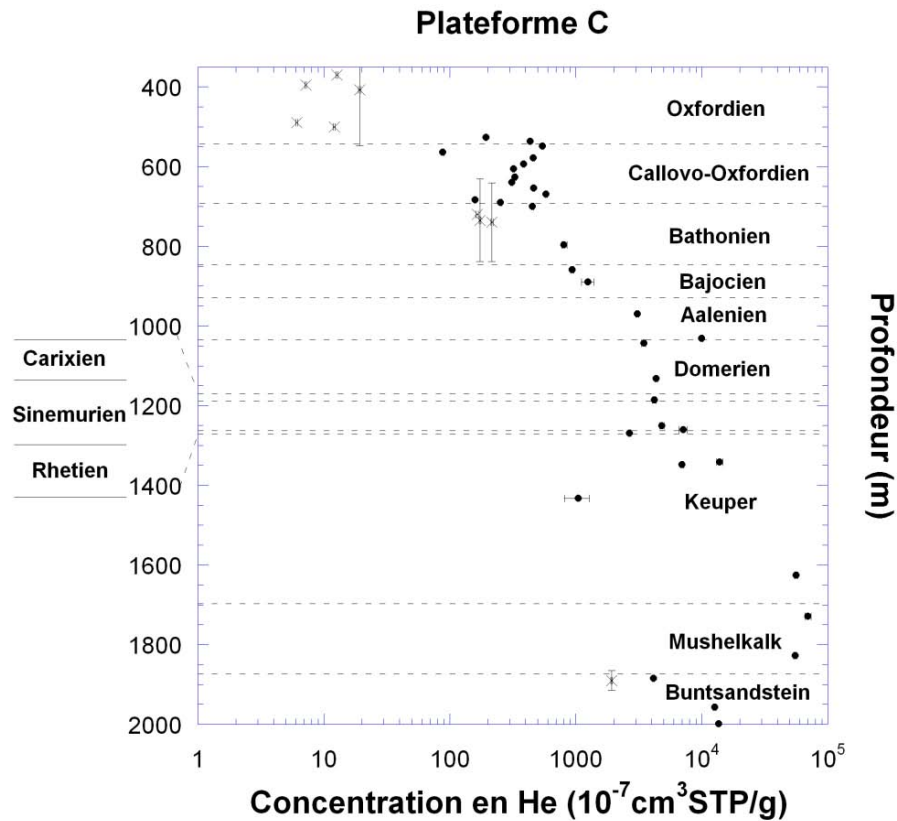


Figure 40 : profil vertical des concentrations en ^4He radiogénique dans les eaux porales du forage profond

Les concentrations en He radiogénique augmentent avec la profondeur, elles varient de $811 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$ à - 800 mètres (Bathonien et Bajocien calcaires) pour atteindre un maximum de $700 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$ à - 1730 mètres (Muschelkalk). Sur l'ensemble du profil vertical de la plateforme C, les concentrations en He varient de près de 4 ordres de grandeurs, depuis le sommet de l'Oxfordien (concentrations dans les eaux de formation) jusqu'au Muschelkalk. Les concentrations en He les plus faibles ont été mesurées dans les eaux porales de la formation évaporitique du Keuper (- 1432 mètres), elles correspondent également aux valeurs de teneur en eau les plus faibles (teneur en eau de 0,35%).

Les concentrations en He radiogéniques mesurées dans les échantillons du Trias sont bien corrélées aux abondances en U et Th mesurées dans les échantillons de roche par diagraphies (Figure 41). Ainsi, les concentrations en He les plus faibles mesurées dans la formation évaporitique du Keuper sont associées aux abondances en U et Th les plus faibles, tandis que les concentrations les plus élevées mesurées dans la formation du Mushelkalk sont associées aux valeurs les plus élevées en U et Th.

Exception faite de 4 échantillons, les concentrations en ^4He radiogénique mesurées sont inférieures aux concentrations estimées à partir de la décroissance radioactive (Figure 42).

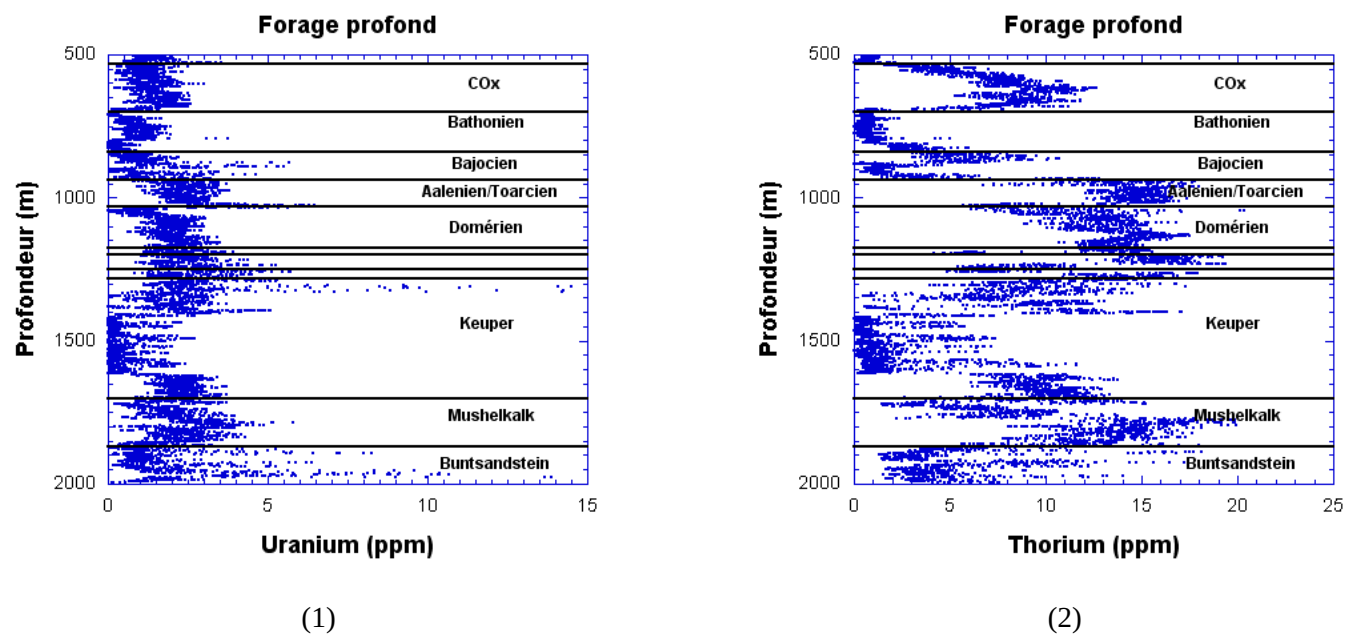


Figure 41 : profils de concentrations en (1) uranium et (2) thorium dans le forage de la plateforme C (diagraphies Andra)

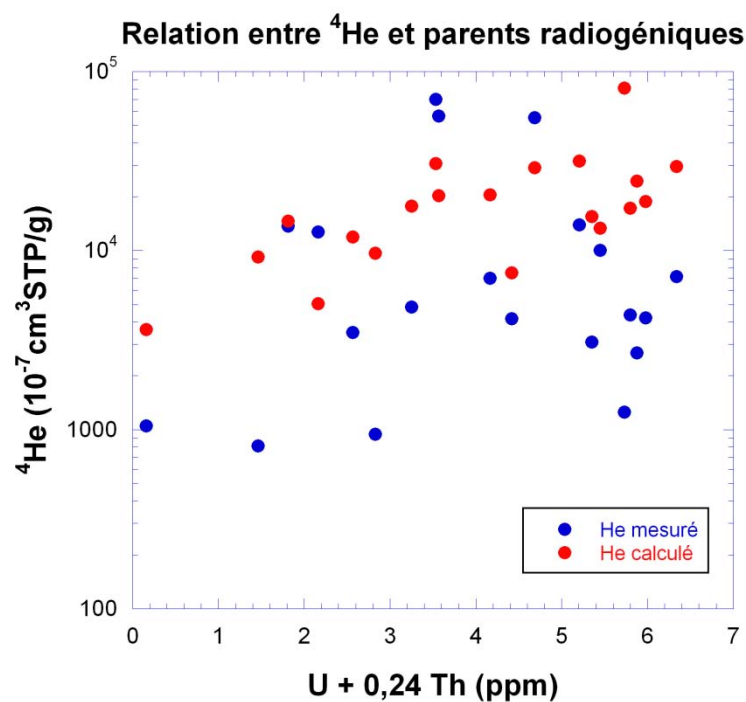


Figure 42 : relation entre ^4He et concentrations en parents radiogéniques U et Th

3. Résumé et interprétations

L'ensemble des résultats en He dans les eaux porales du COx et dans les eaux du Dogger permettent de faire la distinction entre deux groupes de plateformes :

- Les plateformes de forages A, B et D, situées au Nord et à l'Est de la zone de transposition. Les concentrations en He mesurées dans le COx y sont les plus élevées dans la zone de transposition et sont comprises entre 600 et $2500 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$
- La plateforme de forage C, géographiquement plus proche du laboratoire souterrain, dont les concentrations en He dans le COx sont en moyenne entre 2 et 3 fois plus faibles (80 à $600 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$) par rapport aux plateformes A, B et D (Figure 44)

Les concentrations en He mesurées dans les eaux porales du COx de la plateforme C sont compatibles avec celles déjà mesurées dans les eaux porales de forages situés au niveau du laboratoire souterrain (Bigler et al, 2005 Figure 43 ; Mazurek et al, 2008).

Cette variation latérale des concentrations en He mesurées dans les eaux porales du COx est en harmonie avec celle mise en évidence par d'autres traceurs.

Les travaux de Rebeix et al (soumis) ont permis d'établir des profils de variation du $\delta^2\text{H}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ sur un ensemble d'échantillons prélevés dans les eaux de l'Oxfordien et du Dogger. Les résultats sont présentés sur les figures 45 a et 45 b.

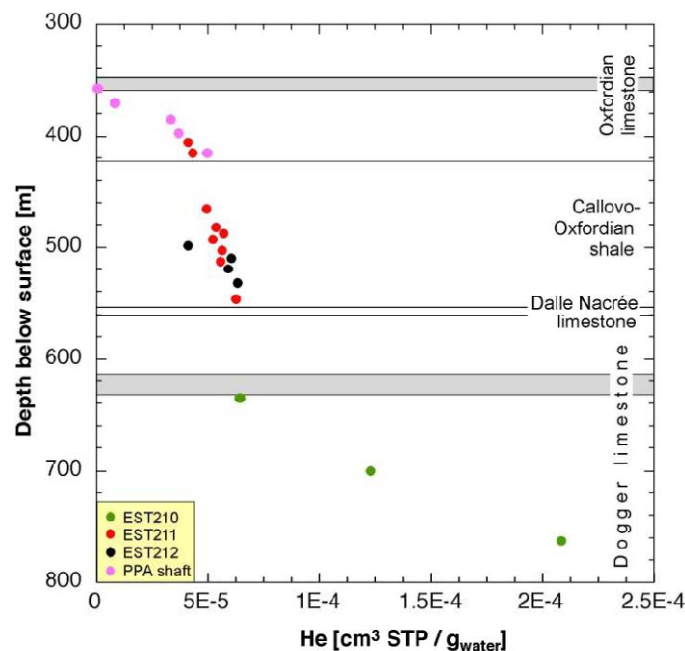


Figure 43 : profil vertical de concentrations en He mesurées dans 4 forages à proximité du laboratoire souterrain (Bigler et al, 2005)

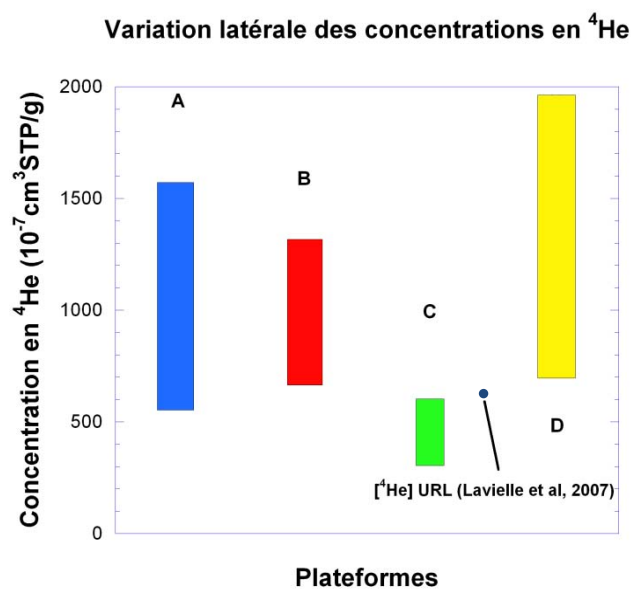
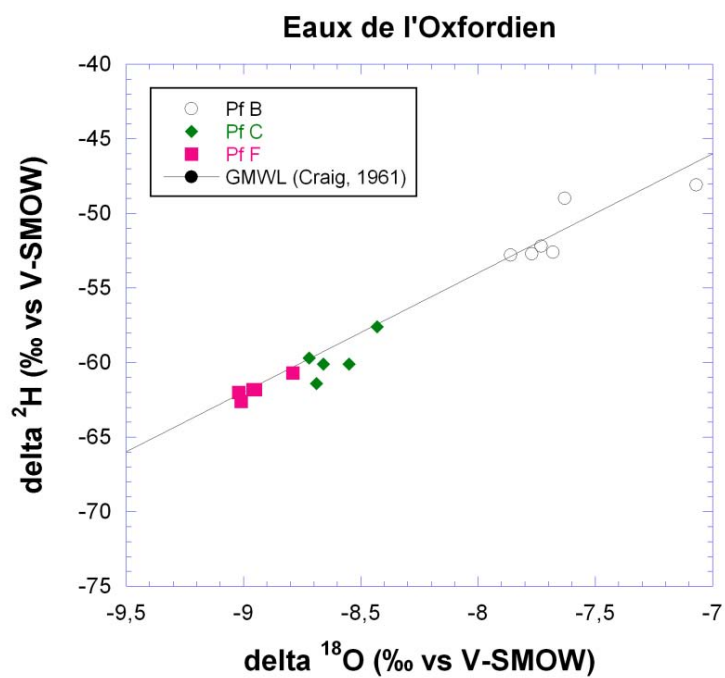
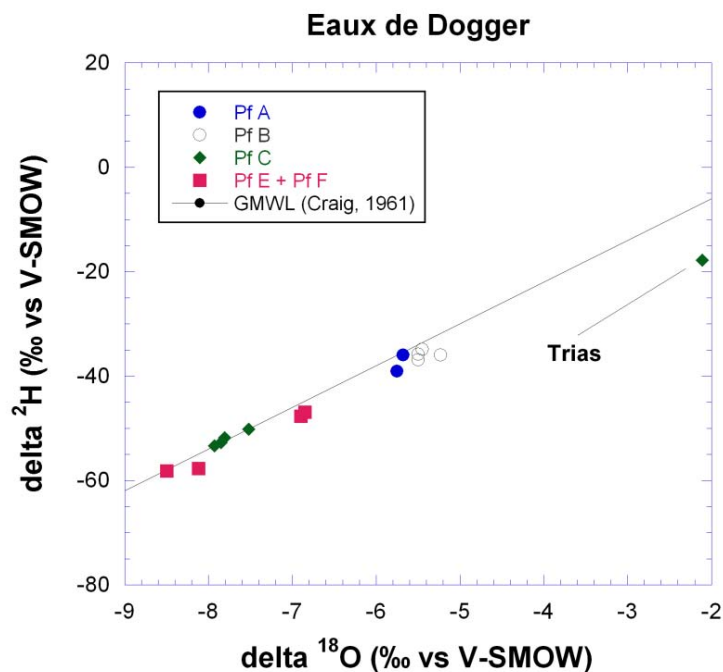


Figure 44 : gammes de variations des concentrations en He mesurées dans le COx par plateforme de forage



(a)



(b)

Figure 45 : variation des rapports $\delta^2\text{H}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux de formations prélevées dans l'Oxfordien (a) et dans le Dogger (b) (Rebeix et al, soumis)

Les eaux de formation des calcaires de l'Oxfordien (le $\delta^{18}\text{O}$ varie de -9,5 à -7,1 ‰, le $\delta^2\text{H}$ varie de -63 à -48 ‰) et du Dogger ($\delta^{18}\text{O}$ de -8,5 à -5,8 ‰, $\delta^2\text{H}$ de -58 à -33 ‰) de la zone de transposition s'alignent globalement sur la droite météorique mondiale (GMWL, Craig, 1961) attestant de leur origine météorique. Elles présentent des gammes de teneurs en ^{18}O et ^2H relativement étendues, dans lesquelles s'inscrivent les résultats précédemment obtenus dans la zone d'étude (échantillons de la série FZT de l'Andra) (Gianesinni, 2007).

Dans l'ensemble, pour les eaux de l'Oxfordien et du Dogger, deux régions se distinguent clairement.

Au Nord-est, des eaux dont la signature géochimique suggère des eaux relativement anciennes (Plateformes A et B) (Rebeix et al, Fourre et al, soumis). Les teneurs en ^{18}O et ^2H y sont les plus élevées de leur formation.

Au Sud-ouest la signature géochimique des eaux de formation de l'Oxfordien suggère des temps de résidence des eaux comparativement moins importants (Plateformes C et F). Les teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ y sont les plus faibles de leur groupe dans l'Oxfordien.

En conclusion, la signature de nombreux traceurs isotopiques est en harmonie avec la variation latérale observée des concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales du COx et dans l'aquifère du Dogger.

Le rôle hydrologique de la zone de fracturation diffuse (ZFD), localisée au Sud-ouest de la zone de transposition, (Figure 47) est une des hypothèses envisagées pour expliquer les variations latérales observées. Ainsi, la ZFD permet une recharge des eaux plus importante au Sud de la zone de transposition (Linard et al, soumis). Les conductivités électriques mesurées dans les eaux du Dogger au niveau de la zone de fracturation diffuse sont en accord avec un apport d'eau douce plus rapide que dans la ZT.

De même, les valeurs élevées des transmissivités (3×10^{-5} à $1,3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, Linard et al, soumis) mesurées dans les fractures ouvertes (EST462, plateforme E) suggèrent que la ZFD joue un rôle prépondérant dans les circulations d'eau. A contrario, en dehors des zones fracturées, les faibles transmissivités mesurées dans les horizons producteurs seraient associées à des circulations d'eau plus lentes.

Dans l'Oxfordien comme dans le Dogger, les circulations d'eau sont préférentiellement orientées sud, sud-est à nord, nord-ouest, comme en témoignent les courbes piézométriques (Figure 46).

Ainsi, la plateforme C, la plus à l'Ouest de la zone de transposition et la plus proche de la zone de fracturation diffuse, est affectée par des apports d'eaux plus récentes que dans la ZT et qui participent ainsi à la dilution du signal.

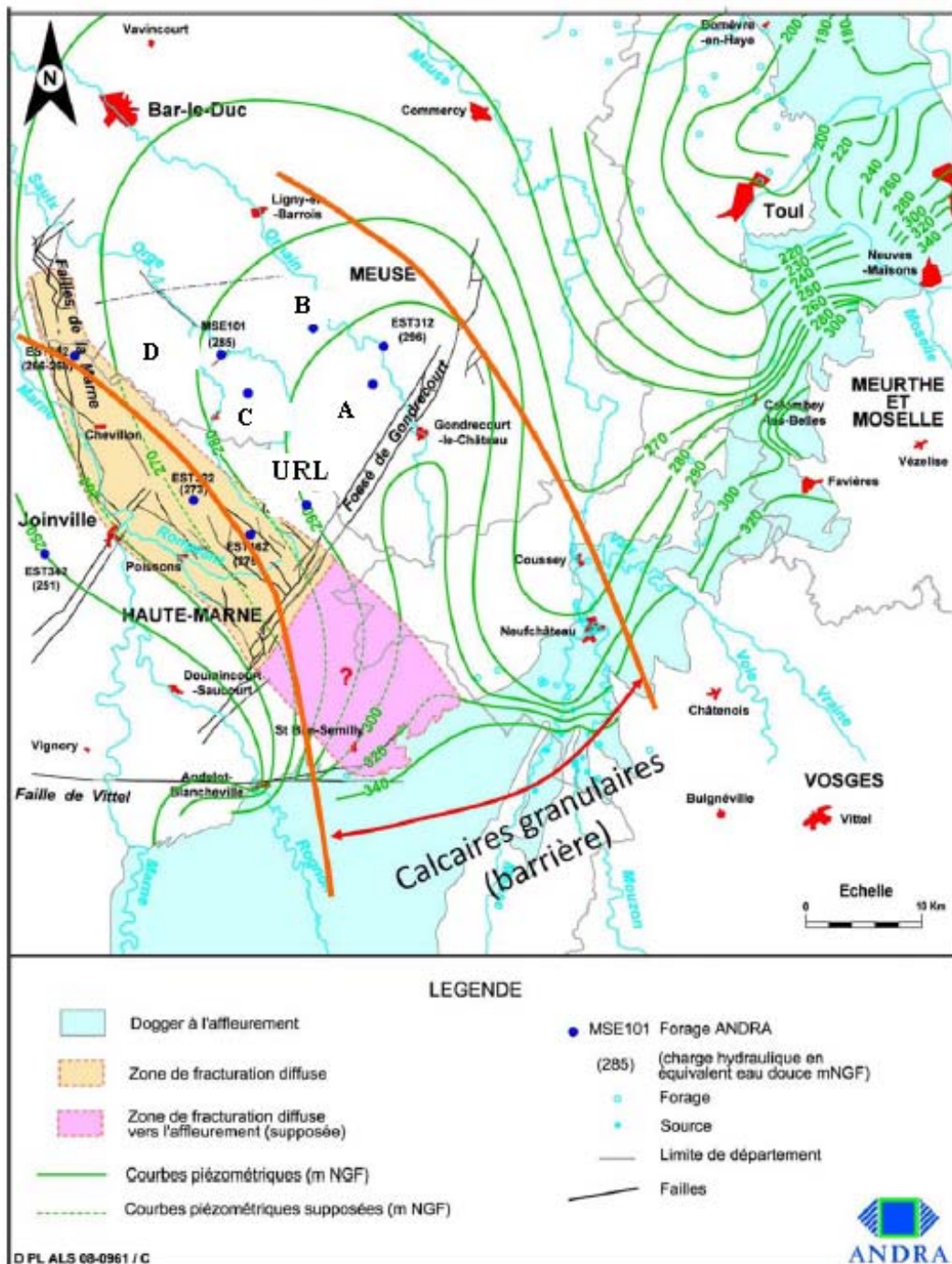


Figure 46 : interprétation des zones de recharge et localisation de la zone de fracturation diffuse (De la Vaissière et Scholz, Andra, 2008). Les plateformes de forage A, B, C et D ainsi que le laboratoire souterrain figurent sur cette carte.

PARTIE 2 : DISCUSSION CONCERNANT LES CONCENTRATIONS EN GAZ RARES LOURDS

Peu de travaux ont été conduits sur l'exploitation et l'interprétation des concentrations en gaz rares lourds dans les milieux sédimentaires profonds (cf. partie 1. ci-après).

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'analyser l'ensemble des résultats qui ont été obtenus sur les plateformes de forage C et D. Les résultats obtenus sur les plateformes de forage A et B sont malheureusement inexploitable, car affectés par de très importantes contaminations atmosphériques. Il est notamment intéressant de savoir si la distribution verticale des gaz lourds en fonction de la profondeur montre les mêmes singularités que les profils de concentrations en ^4He radiogénique.

Cette section s'intéresse donc à l'interprétation des concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) mesurées dans les eaux porales des échantillons de roches des plateformes C et D.

1. Distribution et abondance des gaz rares lourds dans les environnements sédimentaires

Une fraction de ^{40}Ar dissous dans les eaux porales des sédiments profonds provient de la désintégration β du potassium-40 ($t_{1/2} = 1,25\text{Ga}$) présent dans les minéraux des roches. L' ^{40}Ar est communément utilisé dans des buts de datation (Ozima et Podosek, 1983).

Le concept d'âge apparent de particules sédimentaires basé sur la mesure des abondances en ^{40}Ar et ^{40}K (Faure, 1986). Il est ainsi envisageable de calculer des temps de résidence en système fermé à partir des abondances en ^{40}Ar radiogénique (Dewonck, 2000).

L'âge apparent t_{app} d'une particule dont la concentration initiale en ^{40}Ar est nulle et dont les concentrations en potassium-40 ^{40}K sont mesurées est :

$$t_{app} = \frac{1}{\lambda_a} \times \frac{^{40}\text{Ar}}{^{40}\text{K}}$$

Où λ_a désigne le taux de décroissance du ^{40}K en ^{40}Ar , par an ($\lambda_a = 0,581 \times 10^{-10}/\text{an}$, Steiger and Jäger, 1977).

Les mécanismes responsables de la distribution des profils de concentration et d'abondance en gaz rares dans les roches sédimentaires demeurent à l'heure actuelle assez peu expliqués. Torgersen et al. (2004) ont montré que les processus de fractionnement des gaz rares au cours des mécanismes de diffusion peuvent expliquer les concentrations absolues mesurées dans les sédiments.

Les concentrations en ^4He radiogénique et le rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ont été mesurés dans les eaux porales d'échantillons provenant de formations salifères situées à Morsleben, en Allemagne. Cette formation est envisagée comme couche hôte potentielle pour un stockage des déchets radioactifs en milieu sédimentaire profond depuis 1978 (Osenbrück et al. 1998). Les abondances mesurées en ^4He ont permis d'estimer le temps caractéristique d'accumulation de l'He dans cet environnement. Les rapports isotopiques $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ont été utilisés pour confirmer les observations déjà faites avec l'He. De très faibles vitesses de circulation des eaux profondes peuvent ainsi être mises en évidence par des rapports isotopiques proches de ceux de l'atmosphère (Tolstikhin et al. 1996 ; Osenbrück et al. 1998). En effet, des rapports isotopiques $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ proches de ceux de l'atmosphère témoignent d'une plus faible contribution d' ^{40}Ar radiogénique. L' ^{40}Ar radiogénique étant préférentiellement libéré par l'existence de processus diagénétiques (tels que l'interaction eau-roche), une faible contribution en ^{40}Ar peut être le témoin de faibles vitesses de

circulation des eaux. Des augmentations des valeurs du rapport isotopique sont à mettre en relation avec une addition d' ^{40}Ar radiogénique. A priori, cet ^{40}Ar radiogénique serait produit par la désintégration du potassium-40 contenu dans les minéraux des roches (illite, microcline, muscovite...). Cependant, Dalrymple et Lanphere, 1969, Lippolt et Weigel, 1988 et Tolstikhin et al. (1996) ont montré que ces minéraux avaient la capacité de retenir une grande partie de l' ^{40}Ar qui est produit *in-situ*. L'origine de tels enrichissements en ^{40}Ar est mis en évidence par les valeurs du rapport isotopique $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, $^{40}\text{Ar}^*$ désignant ici la concentration en ^{40}Ar radiogénique, déterminée comme suit :

$$[^{40}\text{Ar}]_{\text{rad}} = \frac{R_m - R_A}{R_m} \times [^{40}\text{Ar}]_m$$

Où R_m et R_A désignent respectivement le rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mesuré dans l'échantillon et le rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dans l'air (295,5) ; $[^{40}\text{Ar}]_m$ désigne la concentration absolue en ^{40}Ar mesurée dans les eaux porales.

Les valeurs du rapport $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ sont ainsi le témoin d'une diffusion préférentielle de l' ^4He par rapport à l' ^{40}Ar . L' $^{40}\text{Ar}^*$ radiogénique est préférentiellement retenu dans les minéraux en comparaison de l' ^4He qui diffuse plus rapidement, ce qui permet un fractionnement du rapport de production radiogénique. La mise en évidence de rapports $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ enrichis ou appauvris permet ainsi de déterminer l'origine de l' ^{40}Ar mesuré dans les eaux porales. Dans l'étude menée par Osenbrück et al. (1998), les rapports $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ les plus élevés correspondent à des valeurs de $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ plus faibles, ce qui signifie que l' ^{40}Ar mesuré n'est pas produit *in-situ*. Dans ce cas précis, il proviendrait du transfert dans les eaux porales d' ^{40}Ar issu du lessivage de minéraux comme la sylvine ou la carnallite, rencontrées dans des formations riches en sels de potassium. L' ^{40}Ar ainsi libéré est transporté par diffusion moléculaire. Les valeurs classiques du rapport isotopique $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ sont comprises entre 4 et 5 pour une production d'origine crustale, celles généralement observées dans les réservoirs terrestres sont dans la gamme 5 à 25 (Prasolov, 1990).

Des valeurs élevées en ^4He radiogénique dans des eaux impliquent un âge apparent élevé, alors qu'une faible contribution en $^{40}\text{Ar}^*$ nous informe que la recharge des eaux est intervenue dans un environnement relativement froid (Tolstikhin, 1996).

Les concentrations absolues en Ar ainsi que les rapports isotopiques $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ont été mesurés par Lavielle et al. (2007) dans les eaux porales d'échantillons du Callovo-Oxfordien prélevés dans 7 forages réalisés en paroi d'une galerie du laboratoire de recherche souterrain au cours des 18 mois qui ont suivi l'excavation. L'objectif d'une telle étude est de caractériser l'évolution temporelle de la zone endommagée par le creusement des galeries (EDZ). Un premier forage (FOR1100) a été effectué quelques jours après l'excavation de la galerie 4d. Un deuxième (FOR1101) a été réalisé 45 jours plus tard et les autres respectivement 73 jours (FOR1103), 6 mois (FOR1106), 9 mois (FOR1109), 12 mois (FOR1112) et 18 mois plus tard (FOR1118).

Au cours de cette étude, une mesure précise de la concentration des gaz rares au niveau du laboratoire souterrain de Meuse Haute/ Marne a pu être réalisée (tableau 43 ci-dessous). Le rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ varie entre 297 et 317, suggérant une petite contribution d' ^{40}Ar radiogénique.

He	Ne	Ar	Kr	Xe
(10 ⁻⁷ cm ³ STP/g d'eau porale)				
591 ± 32	1,43 ± 0,011	4175 ± 278	1,208 ± 0,083	3,41 ± 0,033

Tableau 43 : Concentrations moyennes mesurées en paroi de galerie du Laboratoire Souterrain de Meuse / Haute Marne (Lavielle et al. 2007)

Enfin, Osenbrück et al. (1998) utilise le rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ afin de confirmer les temps de résidence des eaux porales dans la formation salifère de Morsleben. En effet, le ^{136}Xe est principalement produit par la fission d' ^{238}U . Bien que le taux de production de ^{136}Xe soit très faible (0,02% tous les 1 million d'années, Ozima et Podosek, 1983), connaissant les concentrations en U dans la roche, il est possible de connaître le temps de résidence apparent des eaux porales.

A l'exception de l'He et de l'Ar, les compositions isotopiques des gaz rares mesurées au cours de ce travail sont compatibles avec les rapports isotopiques atmosphériques. En particulier, une contribution due à la fission spontanée du Xe n'a pas été observée.

La figure 47 présente les variations des concentrations en Ne, Ar, Kr et Xe mesurées dans les eaux porales du COx du laboratoire souterrain par rapport à celles mesurées dans une eau douce saturée en air, à 5°C et 20°C. Alors que les concentrations en Ne témoignent d'une sous abondance dans les eaux porales du COx par rapport à une eau saturée, les autres gaz rares lourds sont sans exception surabondants. On note un enrichissement d'autant plus important que la masse atomique est élevée. Le Xe est entre 2 et 3,5 fois plus abondant dans les eaux porales des échantillons que dans une eau saturée en air. Les mécanismes liés à cet enrichissement et à ce fractionnement n'avaient pas pu être expliqués. Une des hypothèses possible consisterait à évoquer l'existence d'un transfert diffusif ascendant.

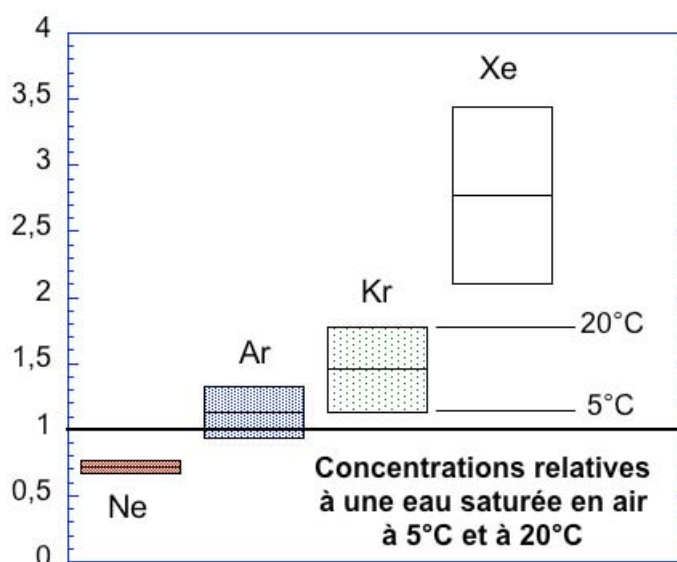


Figure 47 : concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux porales du COx du laboratoire souterrain comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C (Lavielle et al. 2007)

Le diagramme Xe/Ar en fonction de Kr/Ar présenté en figure 48 permet de s'affranchir des teneurs en eau des échantillons sur lesquels l'incertitude élevée peut induire un biais plus ou moins important. Ce diagramme permet de mettre en évidence une droite de mélange entre deux composantes bien distinctes. La première, avec des rapports Xe/Ar et Kr/Ar les plus faibles constitue le pôle « air ». La deuxième composante, caractérisée par les rapports Xe/Ar et Kr/Ar les plus élevés serait à mettre en relation avec un pôle « argilite ». L'ensemble des points expérimentaux montre des rapports Xe/Ar et Kr/Ar élevés à l'exception d'un seul point, dont les rapports sont proches de ceux de l'air. Ceci peut s'expliquer par une contamination de l'échantillon.

En revanche, la composition des gaz lourds dans les COx est totalement dissociée de celle d'une eau saturée en air.

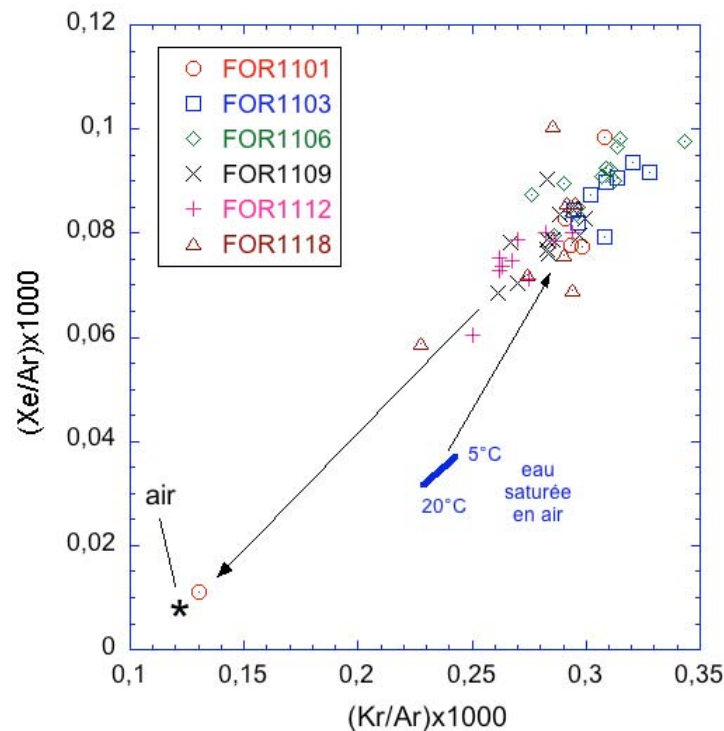


Figure 48 : diagramme des rapports Xe/Ar et Kr/Ar dans les eaux porales des échantillons du laboratoire souterrain (Lavielle et al. 2007)

2. Distribution verticale des gaz rares lourds dans les différentes formations investiguées

Ce paragraphe s'intéresse aux profils verticaux de gaz rares lourds dans les formations géologiques carottées (Oxfordien, COx et Dogger ainsi que le forage profond). Du fait de la contamination des échantillons des plateformes de forage A et B, seuls les résultats obtenus sur les plateformes C et D sont ici considérés.

2.1. Profils de Ne, d'Ar, de Kr et de Xe en fonction de la profondeur

2.1.1. Plateformes C et D

L'ensemble des résultats des concentrations en gaz rares lourds mesurées dans les plateformes de forage C et D sont regroupées dans les tableaux 14 et 15.

Les figures 49 et 50 représentent l'évolution verticale des concentrations en Ar en fonction de la profondeur respectivement pour les plateformes de forage C et D.

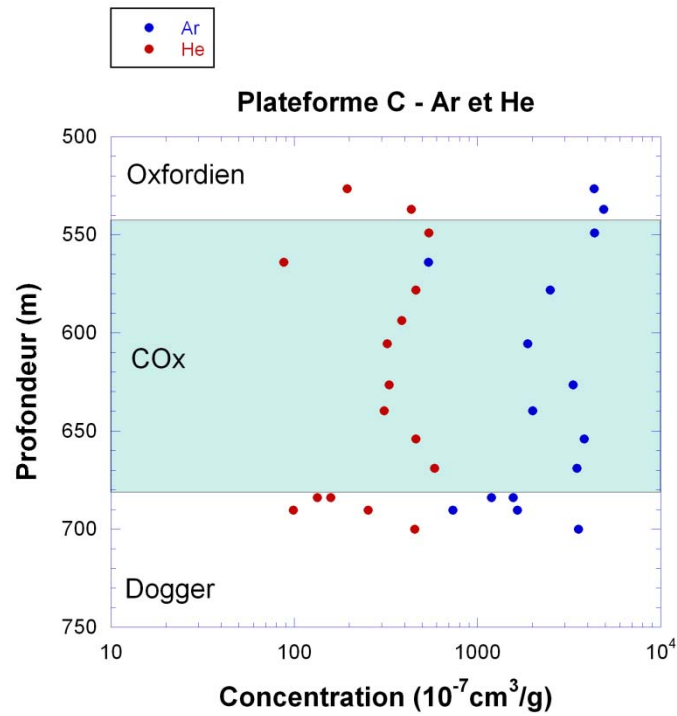


Figure 49 : variation des concentrations en Ar en fonction de la profondeur pour la plateforme de forage C et comparaison avec le profil d' ^4He

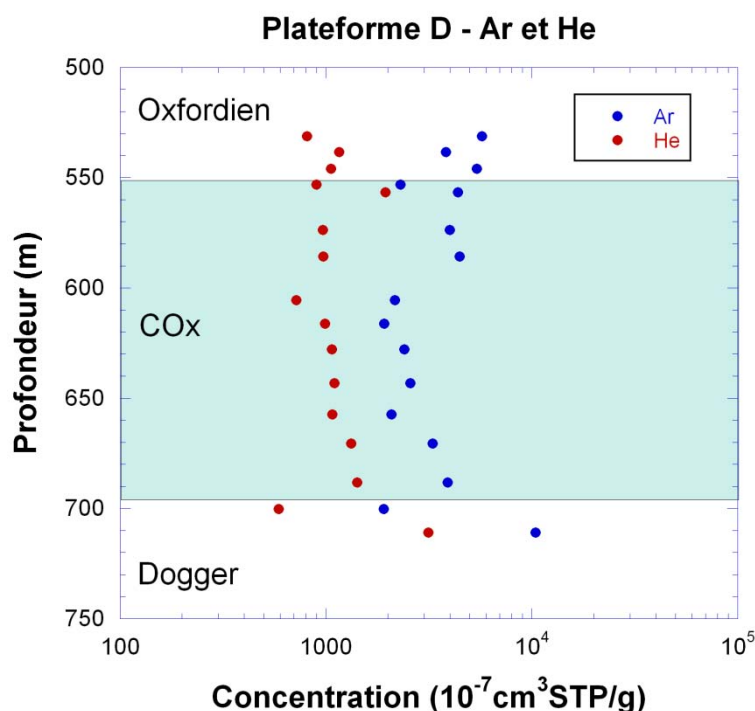


Figure 50 : variation des concentrations en Ar en fonction de la profondeur pour la plateforme de forage D et comparaison avec le profil d'⁴He

A titre de comparaison, sont également reportés les profils d'He pour les 2 plateformes. On observe une très grande similitude entre les deux gaz, He et Ar bien que d'origines très différentes.

Les profils de concentrations en Kr et Xe montrent une tendance similaire, à savoir une diminution des concentrations en gaz rares au centre du COx, avec toutefois une dispersion des points expérimentaux plus importante comparée à l'Ar et à l'He. Cette dispersion semble également augmenter avec la masse atomique du gaz rare (Figures 51 et 52).

En ce qui concerne les concentrations en Ne, les profils obtenus (Figures 53 a et 53 b) sont plus bruités (plateforme D) et témoignent également de contaminations des échantillons par de l'air (cf. Figure 54).

Globalement, il semble donc que l'ensemble des profils de gaz rares témoigne de la même évolution. Les distributions verticales en gaz rares ne sont donc pas liées à des problèmes de diffusion, les modes de production de l'He et de l'Ar étant différents. L'ensemble des gaz rares lourds, à l'exception faite du Ne qui est beaucoup plus sensible aux contaminations atmosphériques et aux problèmes de perméation à travers les joints des vannes, semblent confirmer cette hypothèse. Cette dispersion est moins visible sur les profils de concentrations en Ar, Kr et Xe.

Les processus de diffusion étant sensibles à la masse atomique des atomes (et ainsi à leur coefficients de diffusion), il est très surprenant de voir une telle similitude pour des atomes de masse aussi différente. D'autant plus que l'He radiogénique et l'Ar, par exemple, ont deux origines bien différentes. Une des hypothèses envisagées, au vu des résultats, est que les concentrations mesurées sont corrélées à un paramètre physique global de la roche, comme la porosité ou la teneur en eau, induisant une variation, peut-être artificielle, de la concentration en gaz rares au centre du COx. En effet, toutes les concentrations sont normalisées par gramme d'eau porale. En mesurant la teneur en eau dans nos échantillons en comparant la

masse, nous faisons la supposition que la totalité de la porosité de la roche est accessible aux gaz rares pour la diffusion. Des variations de porosité accessible aux gaz rares au centre du COx pourraient expliquer les tendances observées. Dans le cas étudié, nous surestimerions la porosité accessible aux gaz rares, ce qui en retour occasionnerait une diminution des concentrations.

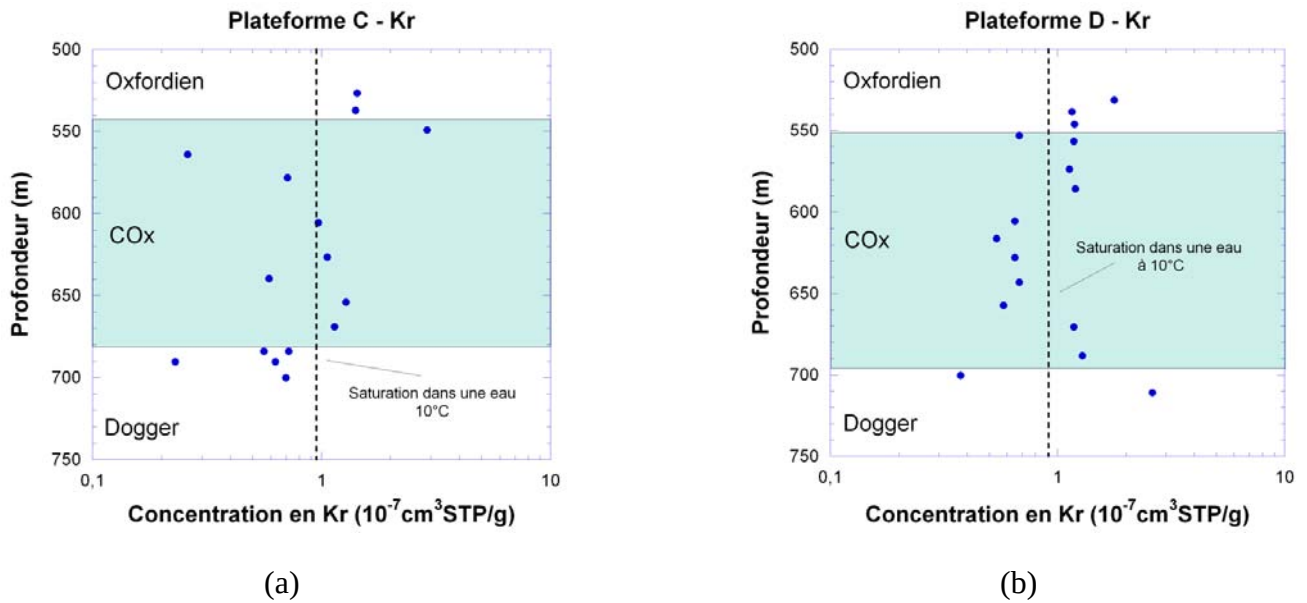


Figure 51 : variation des concentrations en Kr en fonction de la profondeur pour (a) la plateforme de forage C; (b) la plateforme D

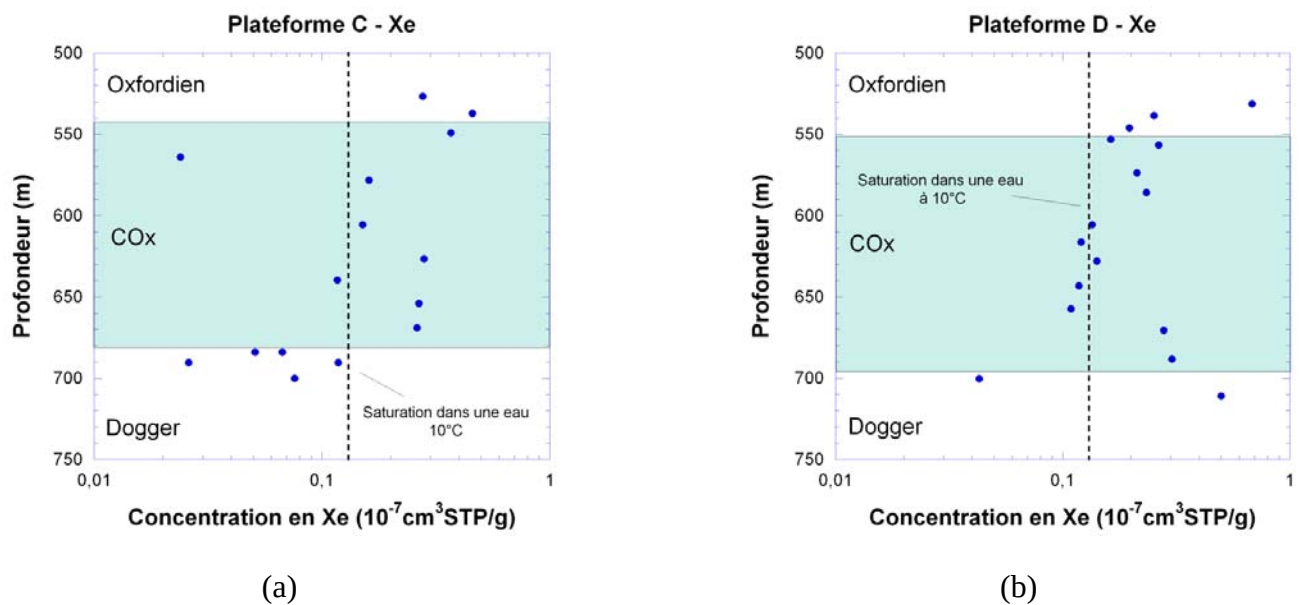


Figure 52 : variation des concentrations en Xe en fonction de la profondeur pour (a) la plateforme de forage C; (b) la plateforme D

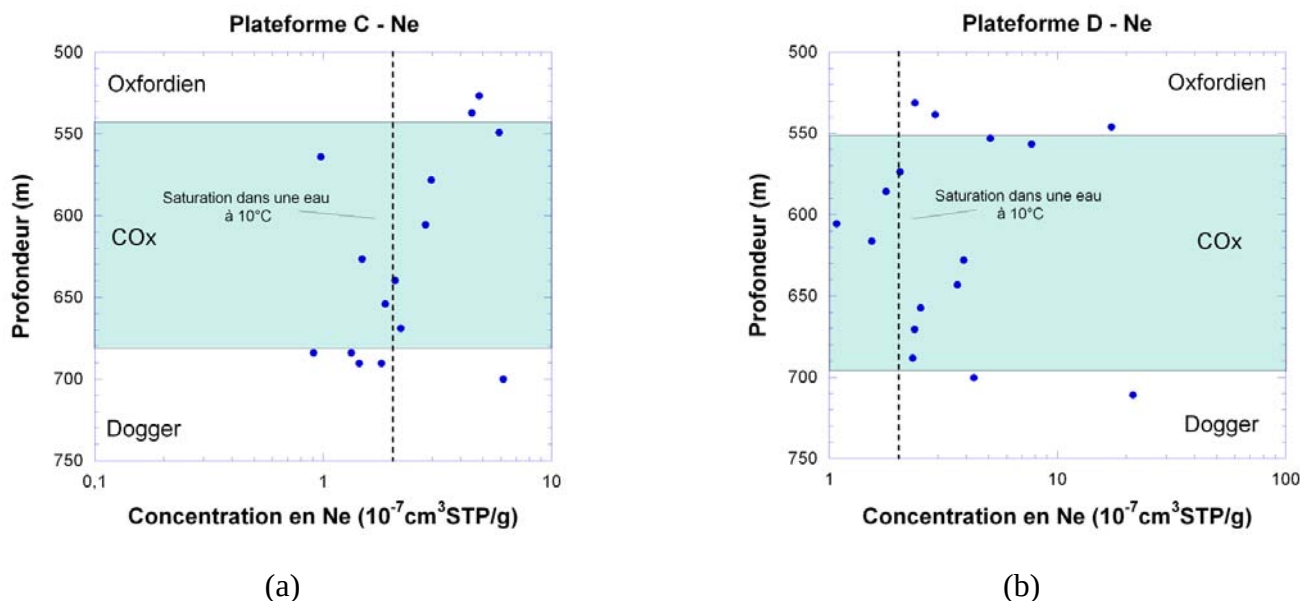


Figure 53 : variation des concentrations en Ne en fonction de la profondeur pour (a) la plateforme de forage C; (b) la plateforme D

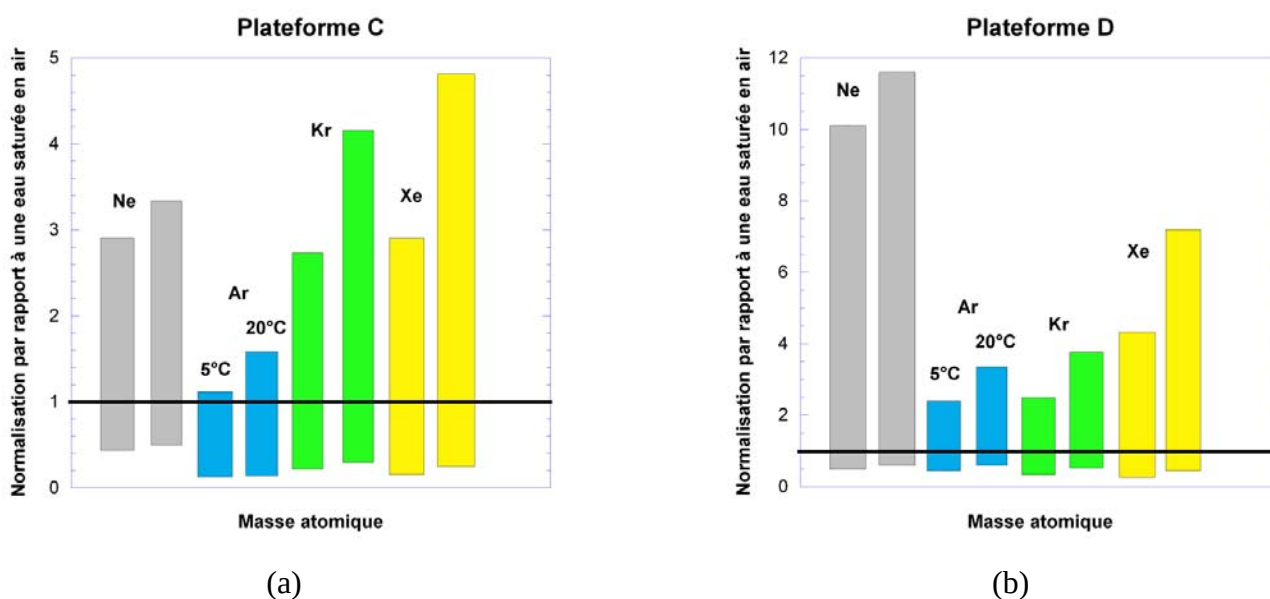


Figure 54 : concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux porales du COx des plateformes (a) C ; et (b) D, comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C

La figure 54 ci-dessus représente les variations des concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les plateformes de forages C et D, normalisée par rapport aux valeurs à saturation dans une eau douce en équilibre avec l'atmosphère, à 5°C et à 20°C (Weiss, 1970 et 1971). Une eau porale sous-saturée en gaz rare par rapport à une eau à l'équilibre avec l'air aura un rapport inférieur à 1 sur le graphique. A contrario, une sursaturation en gaz rare par rapport à une eau saturée en air sera indiquée par un rapport supérieur à 1.

On remarque que :

- Les concentrations en gaz rares lourds sont plus faibles dans la plateforme C, pour mémoire, les concentrations en He le sont également
- Comme dans le laboratoire souterrain, on constate un enrichissement des eaux porales en gaz lourds qui augmente avec la masse atomique (exception faite du Ne)
- Cependant, les concentrations absolues en gaz rares lourds (excepté le Ne) sont plus faibles dans les forages de la zone de transposition que dans le laboratoire souterrain
- Les eaux porales de la plateforme C sont sous-saturées en Ar par rapport à une eau douce, entre 3 et 4 fois sursaturées en Kr et le Xe est entre 3 et 5 fois plus abondant dans les eaux porales que dans une eau saturée en air
- Dans les eaux porales de la plateforme D, le Xe est entre 4 et 7 fois plus abondant que dans une eau à l'équilibre avec l'atmosphère
- Le Ne est dans la majorité des échantillons beaucoup plus abondant que dans une eau saturée en air (jusqu'à 3 fois plus abondant dans les eaux porales de la plateforme C). Deux échantillons de la plateforme D présentent des concentrations en Ne très élevées (dus à des teneurs en eau très faibles), ce qui a pour conséquence d'accentuer la sursaturation. En enlevant ces deux échantillons, le Ne mesuré dans les eaux porales des échantillons de la plateforme D sont jusqu'à 4 fois plus abondant que dans une eau à l'équilibre avec l'atmosphère.

Des phénomènes d'enrichissements en Ne sont clairement visibles. Ceux-ci n'étaient pas observés sur les échantillons du laboratoire souterrain. Au contraire, les concentrations en Ne témoignaient d'une sous-saturation des eaux porales au regard d'une eau libre en équilibre avec l'atmosphère (figure 47).

Le cas du Ne est plus particulier, les concentrations mesurées dans les eaux porales très élevées par rapport à une eau saturée en air témoignent de contaminations plus ou moins importantes de l'échantillon :

- Au moment du forage et de la remontée de la carotte,
- entre le conditionnement de l'échantillon dans la cellule de stockage et son analyse (perméation).

De plus, il faut signaler que les conditions de forage, de récupération et de conditionnement des échantillons diffèrent entre les deux campagnes. Au cours de la première, entre 2005 et 2007, les échantillons proviennent d'une galerie creusée en paroi d'un tunnel, à l'horizontale, sur une longueur maximale de 7 m. Au cours du programme de forage dans la zone de transposition, les échantillons proviennent de forages profonds verticaux, à - 500m de profondeur en moyenne. Le relâchement de la pression lithostatique (occasionnée par le poids des sédiments) qui s'applique sur les carottes des forages de la zone de transposition pourrait expliquer des infiltrations éventuelles d'air. De plus, la brusque décompression due à la remontée de la carotte en surface (120 atmosphères de puissance de pression totale) pourrait être à l'origine d'une ouverture de pores, qui pourraient ainsi expliquer une petite incorporation d'air.

De plus, au cours de la campagne de prélèvement des échantillons provenant du laboratoire souterrain, la préparation et le conditionnement des échantillons se sont déroulés dans une boîte à gants, sous atmosphère inerte (N_2), ce qui a probablement dû contribuer à mieux préserver les échantillons et de minimiser toute contamination atmosphérique. La figure 48 permet de justifier cette hypothèse. Mis à part un échantillon qui a visiblement été contaminé (l'étanchéité de la vanne de la cellule de conditionnement a été mise en cause), les autres points expérimentaux sont peu affectés par des contaminations atmosphériques, symbolisées par le pôle « air ».

2.1.2. Le forage profond

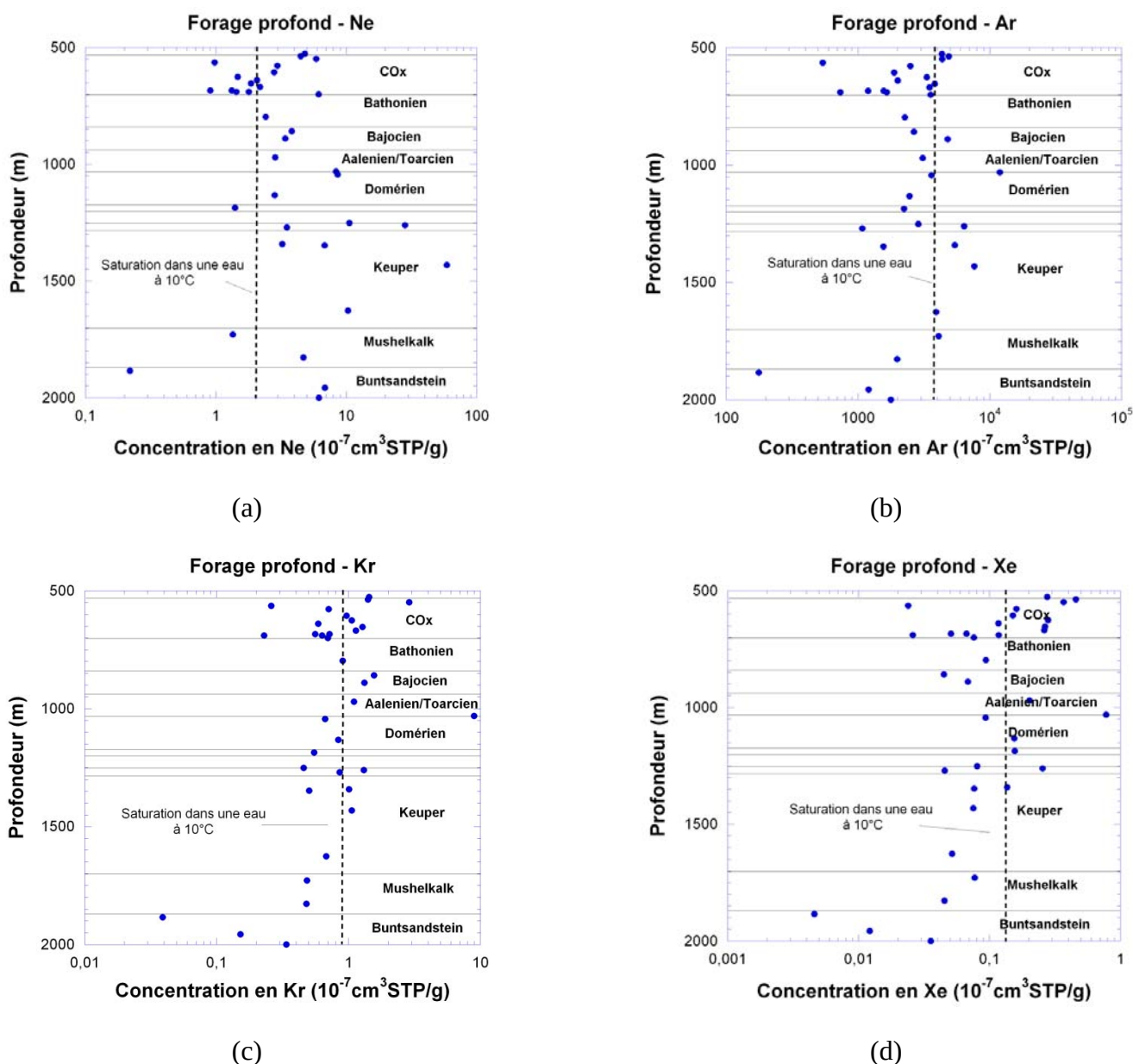


Figure 55 : variation des concentrations en (a) Ne ; (b) Ar ; (c) Kr ; et (d) Xe en fonction de la profondeur pour le forage profond

Les concentrations en Ne mesurées dans les eaux porales des échantillons du forage profond sont très dispersées (Figure 55), cette dispersion des points reflétant d'éventuels problèmes de contamination des échantillons par une infiltration d'air. Les concentrations mesurées varient entre $0,22 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ et $59,24 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. La valeur la plus élevée correspond à un échantillon du Keuper (halite, formation évaporitique) dont la teneur en eau est très faible (0,35%).

Toutefois, une tendance à l'augmentation des abondances en Ne avec la profondeur est visible, du Dogger au Keuper. Les concentrations sont plus faibles dans le Mushelkalk et dans le Buntsandstein.

Le profil des concentrations en Ar est beaucoup moins dispersé, les abondances varient de $177 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ à $7666 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, avec une concentration moyenne calculée à $3567 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Tout comme pour le Ne, les valeurs mesurées en Ar témoignent d'une augmentation depuis l'Oxfordien jusqu'au Keuper avant de diminuer jusqu'au toit du Permien.

Les profils en Kr et en Xe ont tendance à montrer une diminution des concentrations mesurées en fonction de la profondeur. De plus, les valeurs absolues mesurées sont dans la gamme d'une eau saturée en air (Figure 56).

Les concentrations en Ar mesurées dans les eaux porales des échantillons du forage profond sont jusqu'à 3 à 4 fois plus abondantes que celles d'une eau libre en équilibre avec l'atmosphère. Par contre, les concentrations en Kr et en Xe sont jusqu'à 2 fois plus abondantes que dans une eau libre. Il faut aussi noter que la sursaturation en Kr peut être le résultat d'une contamination de certains échantillons en Kr. En effet, un autre laboratoire qui intervenait avant nous dans la pièce où les échantillons étaient préparés puis conditionnés utilisait du Kr ultrapur comme gaz de rinçage. Malgré les précautions qui ont été prises, la totalité de ce gaz n'a peut-être pas pu être évacué de la pièce avant le stockage de nos échantillons.

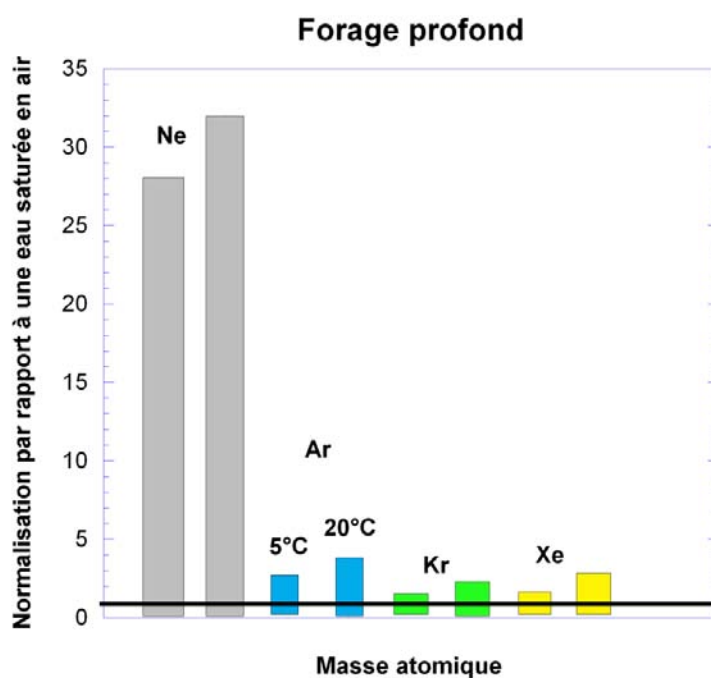


Figure 56 : concentrations en gaz rares lourds (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux porales des échantillons du forage profond comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C

En ce qui concerne les données acquises au cours de la campagne de forage de la zone de transposition, le graphique Xe/Ar en fonction du rapport Kr/Ar (figure 57) permet de dire que :

- Les points sont beaucoup plus dispersés, en comparaison avec les données du laboratoire souterrain
- Le forage profond semble être distinct des plateformes de forage C et D
- Les points des forages C et D ont, pour la plus grande majorité, des rapports Xe/Ar et Kr/Ar assez proches de ceux trouvés dans les eaux porales des échantillons du laboratoire souterrain
- Les rapports Xe/Ar et Kr/Ar dans les eaux porales des échantillons du forage profond ont une signature qui se rapproche du pôle de mélange « air ». Ceci peut être le témoin de natures de roches très variées.
- Il semble que la composition des eaux porales des échantillons du COx de la zone de transposition (ZT) soit complètement distincte de celle d'une eau saturée en air (de 5°C à 20°C).
- Certains des échantillons enrichis en Kr (plateformes C et forage profond) peuvent être le reflet d'une contamination en Kr survenue au cours du conditionnement des échantillons.

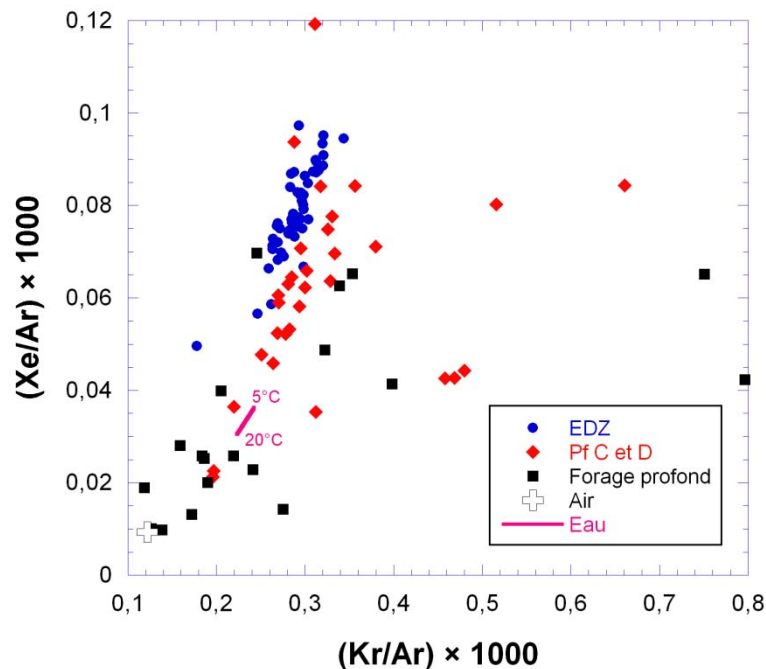


Figure 57 : rapports Xe/Ar vs Kr/Ar dans les échantillons de (i) l'URL (Lavielle et al. 2007) ;
(ii) les plateformes de forage C et D (ZT) ; (iii) le forage profond

2.2. Profils du rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$

Les rapports isotopiques $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ont été mesurés dans les eaux porales des échantillons de roches des forages de la plateforme C ainsi que du forage profond. Les résultats sont présentés dans les figures 58 a et b ci-après.

Dans la plateforme de forage C, le rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ varie de 300 à 319, ce qui traduit une légère contribution de l' ^{40}Ar radiogénique. Cependant, le profil vertical est assez linéaire et ne témoigne pas d'une tendance à l'augmentation en fonction de la profondeur. Cette tendance est à l'inverse de celle des concentrations en ^{40}K , l'isotope père de l' ^{40}Ar , dont les abondances (ici exprimées en %) sont maximales au centre du COx.

Tolstikhin et al. (1996) ont montré qu'une majeure partie de l'argon reste piégé dans les phases minérales. Le transfert de l'argon des phases minérales auxquelles il est associé vers les eaux porales dépend de processus liés à la température, la dissolution ou la recristallisation des minéraux argileux (McDougall et Harrison, 1999). Ce phénomène pourrait ainsi éventuellement expliquer les faibles valeurs du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mesuré dans le COx en comparaison des concentrations en ^{40}K . La température dans le COx est éventuellement insuffisante pour permettre le transfert de l'Ar des phases minérales vers les eaux porales.

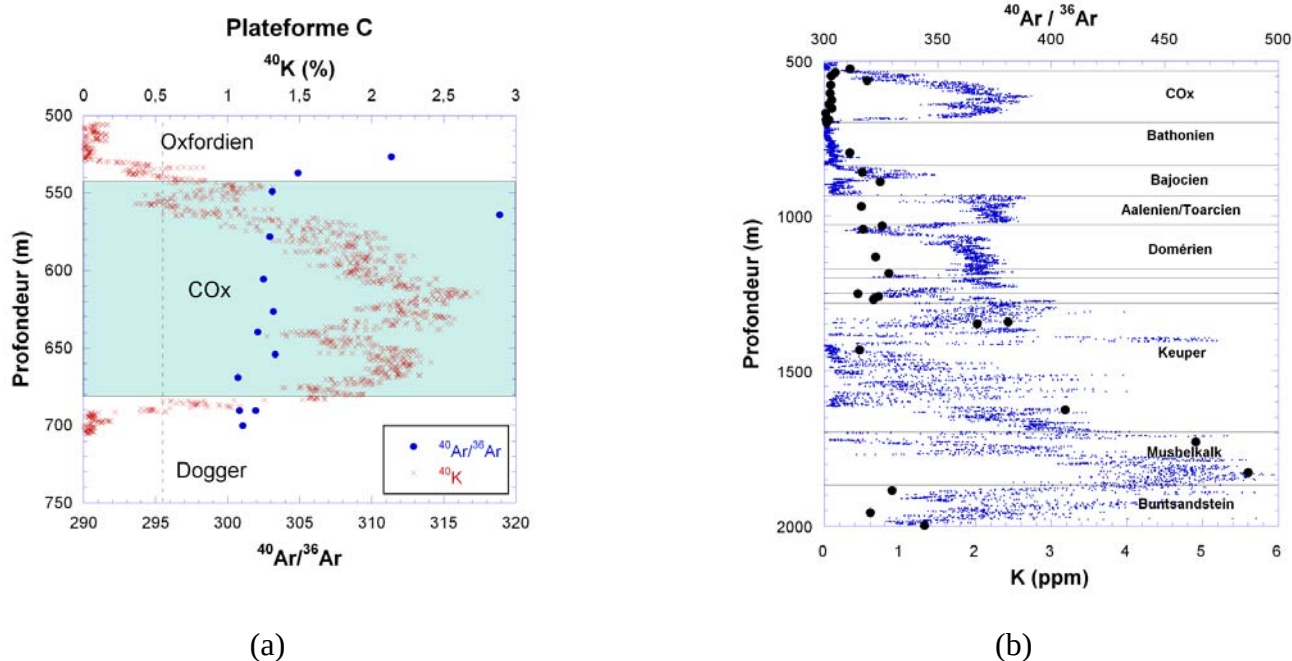


Figure 58 : profils verticaux du rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dans les plateformes (a) C ; (b) D ; et dans (c) le forage profond

En ce qui concerne le forage profond, les valeurs du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ dans les eaux porales des formations investiguées varient entre 311 et 487. Les valeurs les plus fortes sont observées dans le Keuper et dans le Mushelkalk.

Une meilleure adéquation existe entre les concentrations en ^{40}K et les rapports $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mesurés. Les rapports $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ les plus élevés correspondent aux abondances en ^{40}K les plus fortes et inversement. Deux hypothèses permettent d'expliquer cette corrélation :

- Le gradient géothermique moyen dans l'Est du Bassin de Paris est de 3,3°C pour 100 mètres (Gable, 1982 et 1984). La température augmentant, la libération de l'argon des minéraux auxquels il est associé vers les eaux porales peut éventuellement être facilitée.
- les rapports isotopiques $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ les plus élevés correspondent à des échantillons du Keuper et du Muschelkalk. Il s'agit pour le Keuper d'un niveau évaporitique et pour le Muschelkalk d'un sédiment dolomitique et argileux. Les fortes valeurs du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ne sont donc peut-être pas uniquement le seul reflet d'une meilleure libération d' ^{40}Ar des phases minérales vers les eaux porales. Elles peuvent aussi s'expliquer en invoquant le lessivage de minéraux riches en potassium (illite, microcline, muscovite...) dans ces formations.

Pour déterminer la quantité d'argon qui provient d'une production radiogénique *in-situ*, les concentrations en argon radiogénique [$^{40}\text{Ar}^*$] ont été calculées. De même, les rapports de production radiogénique $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ ont été déterminés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 44 ci-dessous.

Dans les plateformes de forage C et D, entre 2% et 3% de l'argon absolu présent dans les eaux porales est produit *in-situ* par désintégration β . Dans les eaux porales des échantillons du forage profond, 11,3% de l'argon en moyenne résulte d'une production *in-situ*, les plus forts taux de production correspondent à des échantillons prélevés dans la formation évaporitique du Keuper (EST31540, EST31389 et EST31567).

Concernant les rapports de production radiogénique $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$, ils sont en moyenne 3 fois plus faibles dans les eaux porales des échantillons de la plateforme C par rapport à la plateforme D. Dans le forage profond, les eaux porales présentent des rapports $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ en moyenne 2 à 7 fois plus élevés que dans les eaux porales d'échantillons du COx. Les rapports $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^*$ les plus forts sont calculés pour les échantillons EST31606 et EST31470 (échantillons du Muschelkalk). Ils sont compris entre 136 et 194, ce qui représente entre 27 et 39 fois le rapport observé dans le cas d'une production crustale et jusqu'à 6 fois le rapport mesuré dans des fluides terrestres (Prasolov, 1990).

Plateforme	Echantillon	[Ar] _m (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	[⁴ He] (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar (R _m)	[⁴⁰ Ar*] (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	Ar radiogénique %	⁴ He/ ⁴⁰ Ar*
C	EST30505	4351	195	311,39	222	4,85	0,88
	EST30531	4898	436	304,89	151	2,99	2,89
	EST30556	4373	545	303,11	110	2,45	4,97
	EST30606	542	88	318,91	40	6,84	2,22
	EST30633	2495	461	302,94	61	2,40	7,52
	EST30683	45467	387	Contaminé	N/NA	N/NA	N/NA
	EST30706	1882	322	302,50	44	2,26	7,39
	EST29315	3338	331	303,19	85	2,47	3,91
	EST29356	2011	311	302,11	44	2,14	7,06
	EST29388	3838	463	303,33	99	2,51	4,68
	EST29411	3502	584	300,74	61	1,71	9,57
	EST29460	1195	159	304,20	34	2,78	4,64
	EST29460	1572	134	302,10	34	2,14	3,89
	EST29487	737	99	301,96	16	2,09	6,26
	EST29487	1659	254	300,85	29	1,75	8,63
	EST30777	3571	455	301,06	66	1,81	6,90
Moyenne						2,33	5,43
D	EST28761	5724	811	312,40	310	5,13	2,62
	EST28766	3841	1159	302,22	85	2,18	13,58
	EST28785	5414	1061	302,31	122	2,20	8,70
	EST28803	2305	900	301,67	47	2,00	19,09
	EST28805	4376	1945	300,27	69	1,56	28,00
	EST28849	4002	969	306,50	144	3,46	6,75
	EST28869	4466	973	300,20	70	1,54	13,92
	EST28890	2168	719	299,70	30	1,38	23,66
	EST28900	1922	993	300,94	35	1,77	28,60
	EST28912	2405	1071	300,37	39	1,60	27,43
	EST28922	2575	1099	300,26	41	1,56	26,96
	EST28928	2087	1073	301,22	40	1,86	27,09

Plateforme	Echantillon	[Ar] _m (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	[⁴ He] (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar (R _m)	[⁴⁰ Ar*] (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	Ar radiogénique %	⁴ He/ ⁴⁰ Ar*
D	EST28941	3313	1327	310,92	164	4,72	8,08
	EST28960	3901	1424	301,73	81	2,02	17,68
	EST28976	1907	591	303,93	53	2,70	11,18
	EST28994	10452	3150	300,23	165	1,55	19,13
Moyenne						2,75	17,65
Forage Profond	EST30902	2274	811	311,30	115	4,83	7,03
	EST29172	2668	941	316,69	179	6,27	5,27
	EST29191	4808	1253	324,67	432	8,24	2,90
	EST29223	3112	3089	316,28	204	6,16	15,11
	EST29248	11968	10022	325,55	1105	8,45	9,07
	EST31041	3621	3482	317,09	247	6,37	14,12
	EST31076	2469	4370	322,60	207	7,75	21,07
	EST31104	2239	4206	328,48	225	9,12	18,71
	EST31134	2874	4835	314,85	177	5,79	27,37
	EST31159	6388	7164	323,89	560	8,06	12,80
	EST31188	1079	2685	321,77	88	7,55	30,49
	EST31230	4649	13891	381,04	1044	18,33	13,31
	EST31220	1460	7012	367,34	285	16,36	24,56
	EST31520	7447	1049	315,60	474	5,99	2,21
	EST31540	3092	56346	406,19	843	21,42	66,87
	EST31389	3704	70067	463,67	1344	26,62	52,15
	EST31567	1830	55271	486,77	719	28,21	76,87
	EST31606	177	4158	336,25	21	10,81	194,31
	EST31470	1200	12698	320,31	93	7,19	136,63
	EST31494	1756	13698	344,11	248	12,38	55,23
Moyenne						11,29	39,30

Tableau 44 : récapitulatif des concentrations en Ar mesurées [Ar]_m, rapports isotopiques ⁴⁰Ar/³⁶Ar (R_m), calcul des concentrations en Ar radiogénique [⁴⁰Ar*] et du rapport ⁴He/⁴⁰Ar*

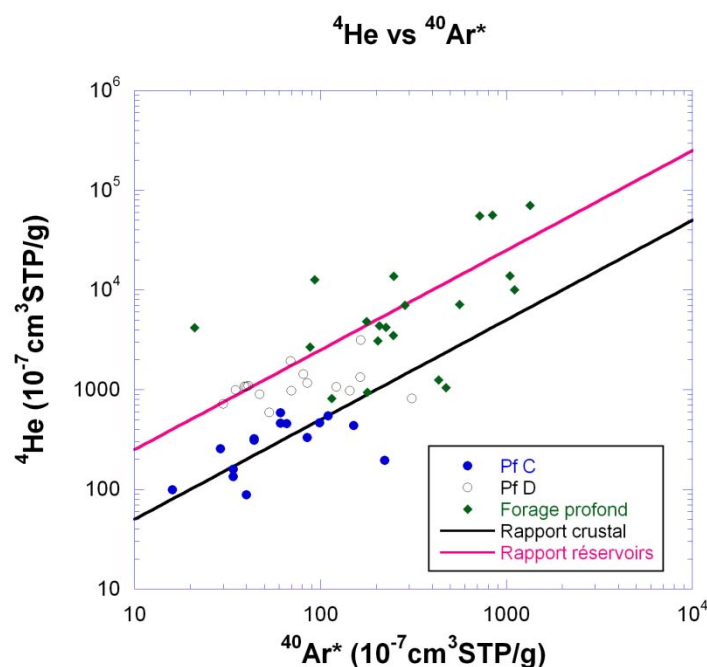


Figure 59 : profils ^4He vs $^{40}\text{Ar}^*$ dans les eaux porales des échantillons des plateformes C, D et du forage profond

La figure 59 présente les profils des concentrations en ^4He et en $^{40}\text{Ar}^*$ radiogénique mesurées dans les eaux porales des échantillons des plateformes C, D et du forage profond. La majorité des points expérimentaux ont des concentrations comprises dans la gamme de valeurs entre une production crustale et des fluides de réservoirs terrestres.

On remarque une zonation des points en trois groupes distincts :

- les points de la plateforme C, avec les concentrations en ^4He et en $^{40}\text{Ar}^*$ les plus faibles
- les points de la plateforme D, dont les abondances en ^4He et en $^{40}\text{Ar}^*$ sont, à l'exception d'un, tous compris entre le domaine crustal et le domaine « réservoirs »
- les points représentant les échantillons du forage profond, dont un peu moins de la moitié ont des concentrations en ^4He et en $^{40}\text{Ar}^*$ supérieures à celles mesurées dans les fluides des réservoirs terrestres.

La corrélation entre les différents points (Figure 59) indique que les deux isotopes sont produits et accumulés en parallèle dans les eaux porales.

3. Résumé et conclusion

- La répartition et la distribution des gaz rares lourds dans les eaux porales des formations géologique n'ont été que très peu étudiées. La majorité des études se focalisent surtout sur les profils de concentrations en He, traceur inerte par référence qui, du fait de son origine radiogénique, présente l'avantage de servir de chronomètre permettant de fournir un âge apparent minimal des eaux.
- Nous avons pu mettre en évidence dans ce chapitre que le comportement des gaz rares lourds, bien que plus complexe, permettait de confirmer les observations faites jusqu'à présent avec l'He. Seul le Ne semble déroger à cette observation, il est en effet très sensible aux contaminations de l'échantillon pré ou post-conditionnement.
- Les profils de concentrations en gaz lourds montrent eux aussi une baisse de leurs concentrations absolues au centre du COx, suggérant ainsi une dépendance probable vis-à-vis de propriétés physiques de la roche. Nous avons notamment évoqué une surestimation de la porosité, qui pourrait conduire à sous-estimer les concentrations en gaz rares. La totalité du volume de pore ne serait pas accessible aux gaz rares pour les processus de diffusion.
- De même, les eaux porales des échantillons du COx de la plateforme C, déjà 3 fois moins riches en He que les eaux porales des autres plateformes sont également celles qui sont les plus appauvries en gaz rares lourds (Figures 54 a). Cette tendance est également visible sur le Ne. Des variations de teneurs en eau et donc de porosité ne permettent pas d'expliquer de telles variations, les résultats obtenus pour les gaz lourds ne viennent que confirmer l'hypothèse d'un régime de circulation particulier intervenant dans les eaux de formation des calcaires du Dogger, dans le Sud-ouest de la zone de transposition.
- Le diagramme présentant les rapports mesurés Xe/Ar en fonction de Kr/Ar dans les eaux porales de nos échantillons (Figure 57) confirme ce qui avait déjà été observé par Lavielle et al. (2007). La composition des eaux porales résulte d'un mélange entre deux pôles, le premier représenté par l'air et le second étant probablement caractéristique des argilites du COx, se traduisant par un enrichissement en gaz rares lourds. L'ensemble des points expérimentaux s'aligne donc selon une droite de mélange bien définie. Sur cette même figure, nous avons mis évidence que les rapports Xe/Ar et Kr/Ar mesurés dans les échantillons prélevés dans la zone de transposition étaient beaucoup plus dispersés que ceux calculés pour le COx du laboratoire souterrain. Cette plus grande dispersion conduit certains échantillons vers une composition proche de celle de l'air. Le mode de prélèvement et de conditionnement différents (pression lithostatique plus importante, préparation des échantillons hors de la boîte à gants) sont des pistes permettant d'expliquer ces différences. Tout comme pour les données du laboratoire souterrain, il semble que la composition des gaz lourds dans les argilites soit distincte de celle mesurée dans une eau saturée en air. Si cette composition en dérive, elle ne peut être expliquée par un simple ajout d'air. Un mécanisme spécifique d'enrichissement est nécessaire pour rendre compte des rapports mesurés.

**PARTIE 3 : CONCENTRATIONS EN GAZ RARES
DANS LES EAUX DE FORMATION DES CALCAIRES
DE L'OXFORDIEN ET DU DOGGER**

1. Concentrations en gaz rares mesurées dans les échantillons d'eau

1.1. Les méthodes de prélèvements des échantillons d'eau, contexte et conditionnement

L'ensemble des échantillons d'eau a été prélevé dans les formations calcaires aquifères qui encadrent la formation argileuse du Callovo-Oxfordien. L'objectif de tels prélèvements est d'obtenir des informations sur les temps de résidence des eaux à partir des concentrations d' ^4He radiogénique et d'essayer de déterminer les paléotempératures de recharge des eaux de l'Oxfordien et du Dogger, c'est-à-dire les températures moyennes qui régnaient au moment de l'infiltration des eaux dans les aquifères. En évaluant ces paléotempératures, il est possible de remonter aux périodes géologiques susceptibles d'être celles au cours desquelles les eaux se sont infiltrées.

La détermination des concentrations en gaz rares dans les eaux de l'Oxfordien et du Dogger permettra de fournir des conditions aux limites pour le COx. Ces données permettront une interprétation des transferts verticaux, des écoulements dans les encaissants ainsi que de l'histoire des conditions aux limites du COx.

Les prélèvements d'eau ont été réalisés sur 11 forages différents, parmi lesquels 5 forages à objectifs Oxfordien (EST411, EST421, EST431, EST451 et EST461), 5 forages à objectifs Dogger (EST412, EST422, EST432, EST452 et EST462) et 1 forage ciblant un aquifère du forage profond (EST433).

La détermination des paléotempératures de recharge est basée sur la mesure des concentrations absolues en gaz rares. Les gaz rares atmosphériques sont en effet dissous dans les eaux en contact avec l'atmosphère. La dissolution des gaz dépend essentiellement de facteurs physiques tels que la pression, la température et la salinité qui règnent au moment de la recharge.

Une fois que l'eau s'est infiltrée :

- Elle est isolée de l'atmosphère, et les concentrations en Ne et en gaz rares plus lourds (Ar, Kr et Xe) n'évoluent plus.
- Les concentrations en ^4He radiogénique augmentent du fait de la décroissance radioactive de l'U et du Th contenus dans les minéraux des roches dans lesquelles l'eau circule. Ainsi, en l'absence d'autres flux d'hélium, les concentrations en ^4He sont donc le marqueur du temps de résidence de l'eau dans les aquifères.

La détermination des concentrations en gaz rares dans les eaux libres des aquifères permet donc de fournir des renseignements sur la température de recharge des eaux (et donc sur la période potentielle à laquelle les eaux se sont infiltrées) mais aussi sur le temps de résidence de ces eaux dans les aquifères, en l'absence d'autres flux d'hélium.

Les prélèvements d'eau ont été réalisés soit à la fin d'un pompage de longue durée, permettant d'obtenir des échantillons d'eau représentatifs d'un mélange d'eau de formations naturelles, soit à l'aide du système de pompage DIAPO en ciblant préférentiellement un niveau producteur de l'Oxfordien ou du Dogger. L'ensemble des échantillons d'eau a été conditionné dans des tubes en cuivre ou en inox d'un volume d'environ 40cm^3 (cf. Figure 60). Les eaux souterraines sont prélevées en pompage, l'arrivée d'eau étant reliée à une des deux vannes ouverte du tube de conditionnement, le tube est rincé et purgé, puis les deux vannes sont fermées.

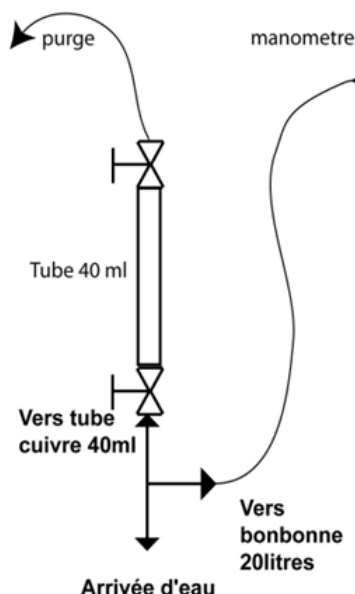


Figure 60 : Système de prélèvement des échantillons d'eau

L'analyse des gaz rares dans les échantillons d'eau est effectuée par spectrométrie de masse. Le tube est alors monté au dessus d'un ballon d'un volume de 500 cm^3 , l'ensemble étant directement relié à la ligne d'extraction du spectromètre de masse par un tuyau flexible. Le système tube-ballon est lui-même fixé sur un système d'agitation. Avant toute analyse, le ballon est dégazé à l'aide d'un cordon chauffant et pompé pendant au moins 24h. Au cours de l'analyse, la vanne du tube est ouverte, les 40 cm^3 d'eau se déversent dans le ballon, puis un système d'agitation est mis en route pendant 1 heure, afin de faciliter le dégazage des gaz rares contenus dans l'eau. Les gaz sont ensuite récupérés sur un charbon actif porté à la température de l'azote liquide, permettant de piéger les gaz lourds condensables, les gaz légers étant entraînés par la vapeur d'eau passant à travers un capillaire. La procédure permettant l'analyse des gaz rares est décrite en détail dans le chapitre 1 sur les méthodes de prélèvements et d'analyse.

2. Résultats

2.1. CNAB

L'ensemble des résultats est présenté dans les tableaux 45 et 46 figurant ci-après.

Les concentrations sont exprimées en $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ d'eau avec une erreur de $\pm 1\sigma$ pour chacun des gaz rares. Le mode de prélèvement des échantillons (pompage de longue durée ou DIAPO) ainsi que les profondeurs des venues d'eaux ciblées sont également indiquées. Les concentrations en gaz rares de ces tableaux sont rapportées à la masse en eau qui a été analysée, cette masse étant systématiquement déterminée par pesée à l'issue de chaque analyse.

Formation	Forage	Echantillons	Prélèvement	He*	Ne*	Ar ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ eau}$)	Kr	Xe
Oxfordien	EST411	EST03306-F09	UMP 128-411m	$35,7 \pm 0,6$	$3,17 \pm 0,06$	4190 ± 118	$0,892 \pm 0,012$	$0,111 \pm 0,001$
		EST03310-F09	DIAPO 270m	$32,1 \pm 0,6$	$3,17 \pm 0,07$	4044 ± 113	$0,867 \pm 0,012$	$0,110 \pm 0,002$
		EST03314-F09	DIAPO 347,3m	$45,0 \pm 0,9$	$3,42 \pm 0,07$	4246 ± 120	$0,898 \pm 0,012$	$0,113 \pm 0,002$
	EST421	EST02930-F09	HI 204,15-315m	$162,1 \pm 10,4$	$2,03 \pm 0,04$	5900 ± 227	$1,197 \pm 0,017$	$0,174 \pm 0,002$
		EST02934-F09	Pr. 290m	$85,8 \pm 1,5$	$3,69 \pm 0,07$	5749 ± 207	$1,185 \pm 0,021$	$0,162 \pm 0,002$
	EST431	EST03043-F09	Pr. 500m	$13,2 \pm 0,2$	$3,78 \pm 0,07$	4394 ± 131	$0,910 \pm 0,012$	$0,112 \pm 0,001$
		EST03052-F09	Test DIAPO 395m	$8,1 \pm 0,1$	$3,12 \pm 0,06$	4002 ± 111	$0,851 \pm 0,011$	$0,108 \pm 0,001$
		EST03323-F09	UMP 267-548m	$20,2 \pm 0,4$	$3,10 \pm 0,06$	3764 ± 101	$0,824 \pm 0,011$	$0,099 \pm 0,001$
		EST03331-F09	DIAPO 370m	$13,7 \pm 0,2$	$3,17 \pm 0,06$	4089 ± 120	$0,911 \pm 0,012$	$0,113 \pm 0,001$
		EST03335-F09	DIAPO 490m	$6,9 \pm 0,1$	$2,80 \pm 0,05$	3651 ± 102	$0,786 \pm 0,013$	$0,101 \pm 0,001$
	EST451	EST02864-F09	Test 296-577m	$164,2 \pm 3,2$	$0,88 \pm 0,02$	10558 ± 615	$2,282 \pm 0,03$	$0,301 \pm 0,004$
		EST02921-F09	Test HI 296-577m	$86,4 \pm 1,2$	$4,00 \pm 0,19$	6974 ± 303	$1,287 \pm 0,018$	$0,165 \pm 0,002$
		EST02925-F09	Pr. fond 450m	$52,8 \pm 0,9$	$4,21 \pm 0,08$	4524 ± 140	$0,959 \pm 0,013$	$0,121 \pm 0,002$
		EST03290-F09	UMP 296-577m	$25,3 \pm 0,5$	$3,08 \pm 0,08$	3899 ± 104	$0,841 \pm 0,012$	$0,109 \pm 0,002$
		EST03294-F09	DIAPO 510m	$26,7 \pm 0,6$	$5,76 \pm 0,40$	5601 ± 189	$1,110 \pm 0,015$	$0,138 \pm 0,002$
	EST461	EST02960-F09	Test 137-420m	$5,7 \pm 0,1$	$4,53 \pm 0,09$	4998 ± 152	$0,908 \pm 0,011$	$0,118 \pm 0,001$
		EST02964-F09	Pr. fond 200m	$6,7 \pm 0,1$	$6,80 \pm 0,20$	9651 ± 513	$1,571 \pm 0,020$	$0,211 \pm 0,002$
		EST03261-F09	UMP 137-420m	$3,49 \pm 0,05$	$3,68 \pm 0,14$	3957 ± 84	$0,716 \pm 0,008$	$0,080 \pm 0,001$
		EST03265-F09	DIAPO 200m	$2,15 \pm 0,03$	$3,23 \pm 0,07$	3747 ± 98	$0,772 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,001$

Tableau 45 : concentrations en gaz rares des eaux de formation de l'Oxfordien mesurées dans 5 forages de la zone de transposition
(*concentrations corrigées d'un apport atmosphérique)

Formation	Forage	Echantillons	Prélèvement	He*	Ne*	Ar (10 ⁻⁷ cm ³ STP g ⁻¹ eau)	Kr	Xe
Dogger	EST412	EST 03049-F09	UMP 564-664m	51,7 ± 1,1	2,94 ± 0,06	3682 ± 97	0,779 ± 0,012	0,080 ± 0,001
	EST422	EST 02690-F08	Pr. fond HI 355m	688,6 ± 12,0	5,03 ± 0,10	7151 ± 227	1,306 ± 0,017	0,171 ± 0,002
		EST 02687-F08	Pr. fond HI 290m	437,5 ± 7,6	4,26 ± 0,09	7874 ± 221	1,765 ± 0,033	0,263 ± 0,003
		EST 02804-F05	Pr. fond 725m	292,8 ± 5,1	3,03 ± 0,05	5942 ± 155	0,487 ± 0,006	0,059 ± 0,001
		EST 02837-F10	Pompage long 668-747m	1393,3 ± 24,5	3,52 ± 0,07	3596 ± 96	0,705 ± 0,009	0,062 ± 0,001
		EST 02841-F02	Pr. fond 150m	1321,8 ± 23,3	3,26 ± 0,06	3107 ± 76	0,586 ± 0,008	0,049 ± 0,001
		EST 02842-F07	Pr. fond 710m	2120,8 ± 37,4	4,69 ± 0,09	3445 ± 90	0,793 ± 0,008	0,065 ± 0,001
	EST432	EST 03243-F09	Pompage court 686,44-790m	177,6 ± 3,0	2,33 ± 0,05	4421 ± 87	0,736 ± 0,009	0,070 ± 0,001
		EST 03319-F09	UMP 691-790m	217,2 ± 3,8	3,18 ± 0,06	3772 ± 100	0,766 ± 0,010	0,080 ± 0,001
		EST 03327-F09	DIAPO 720m	166,3 ± 2,9	4,39 ± 0,15	3971 ± 108	0,810 ± 0,011	0,084 ± 0,001
Dogger Trias	EST433	EST 03257-F08	Test Trias 1878,65-1903,64m	1945,0 ± 34	1,75 ± 0,04	1674 ± 22	0,310 ± 0,04	0,041 ± 0,001
	EST452	EST 03298-F09	Forage Artésien 761-860m	345,0 ± 6,1	3,02 ± 0,06	3409 ± 85	0,667 ± 0,009	0,063 ± 0,001
		EST 03302-F09	Pompage DIAPO 789m	221,4 ± 3,9	3,17 ± 0,06	3773 ± 100	0,747 ± 0,010	0,073 ± 0,001
	EST462	EST 03285-F09	UMP 538-638m	101,0 ± 1,8	3,17 ± 0,07	3784 ± 104	0,804 ± 0,012	0,094 ± 0,002

Tableau 46 : concentrations en gaz rares des eaux de formation du Dogger et de Trias mesurées dans 6 forages de la zone de transposition (*concentrations corrigées d'un apport atmosphérique)

Température (°C)	[Ne] (10^{-7} cm ³ STP g ⁻¹ _{eau})
5	2,123
10	2,017
20	1,851
30	1,724

Tableau 47: concentrations en Ne à l'équilibre avec l'air (10^{-7} cm³ STP g⁻¹_{eau}) pour une eau douce à la pression P=1atm (Benson et Krause, 1980 ; Weiss, 1971 ; Weiss et Kyser, 1978)

Certains échantillons d'eau présentaient des concentrations en Ne brutes supérieures à la normale. Pour indication, les concentrations en Ne dans une eau douce sont indiquées dans le tableau 47 pour une gamme de température variant entre 5°C et 30°C. Une correction a été apportée dans ces cas particuliers en supposant que ces excès de Ne sont le témoin d'une contamination par de l'air, soit au cours du prélèvement avec la formation de bulles d'air, soit au cours du conditionnement (par perméation d'air au niveau des raccords en téflon au niveau des deux vannes), soit au cours de l'analyse (mauvaise étanchéité du ballon au cours de la phase de transfert des gaz rares). La procédure de correction de l'excès en He à partir du Ne en excès est la même que celle décrite dans la partie 1.2.

De plus, une deuxième extraction des gaz dissous des échantillons d'eau porale a été effectuée entre 24 et 48 heures après la première extraction afin de :

- s'assurer que les taux de première extraction sont bons et que la totalité des gaz a bien été récupéré au cours de la première agitation
- quantifier une éventuelle perméation de gaz atmosphériques à travers les joints en téflon qui font l'étanchéité du tube

Les résultats des réextractions effectuées sont présentés dans le Tableau 48.

Echantillon	Réextraction He	Réextraction Ne	Réextraction Ar	Réextraction Kr	Réextraction Xe
EST 02837-F10	0,01%	2,43%	0,18%	0,09%	0,09%
EST 02841-F02	0,01%	2,54%	0,17%	0,06%	0,06%
EST 02842-F07	0,02%	2,49%	0,26%	19,23%	19,23%
EST 02921-F09	28,63%	91,75%	85,74%	76,71%	64,37%
EST 02925-F09	0,20%	2,33%	0,14%	0,06%	0,02%
EST 02960-F09	17,56%	29,79%	12,84%	10,62%	11,64%
EST 02964-F09	9,20%	10,24%	5,10%	3,51%	2,29%
EST 03052-F09	3,29%	5,72%	0,70%	0,42%	0,28%
EST 03243-F09	2,02%	49,78%	15,94%	9,80%	7,62%
EST 03243-F09 # 2	0,65%	0,66%	9,23%	5,55%	4,16%
EST 03257-F08	0,29%	51,44%	37,29%	21,25%	9,66%
EST 03257-F08 # 2	0,30%	0,31%	N/NA	N/NA	N/NA
EST 03261-F09	42,11%	37,37%	15,33%	9,38%	6,11%
EST 03265-F09	24,53%	8,59%	0,78%	0,42%	0,28%
EST 03290-F09	1,79%	7,77%	1,08%	1,45%	2,43%
EST 03294-F09	2,49%	6,64%	1,18%	0,81%	0,63%
EST 03298-F09	0,23%	9,69%	0,86%	0,49%	0,31%
EST 03302-F09	0,31%	8,58%	0,79%	0,41%	0,28%
EST 03306-F09	1,30%	9,11%	1,00%	0,51%	0,31%
EST 03314-F09	1,09%	7,95%	0,88%	0,49%	0,28%
EST 03319-F09	0,59%	7,50%	0,77%	0,43%	0,30%
EST 03327-F09	0,32%	5,73%	0,77%	0,43%	0,32%

Tableau 48 : taux de réextractions calculés pour les échantillons d'eau, exprimés en %

Les données obtenues montrent que les taux de première extraction de l'He sont bons, généralement compris entre 0,01% et 2%. Les valeurs les plus élevées (EST02921-F09) correspondent à des contaminations atmosphériques, comme en témoignent les taux de réextraction en Ne très élevés (91,75% dans le cas de EST02921-F09). Dans ces cas, nous avons supposé que cette contamination était intervenue au cours de la première phase d'agitation du ballon et de transfert des gaz rares, soit pendant 1 heure. Les réextractions de gaz étant effectuées au plus tard 48h après la première analyse et en supposant que le taux de fuite est constant au cours du temps, il est possible, compte tenu des taux de réextraction en He et en gaz lourds, de supposer que la totalité du Ne récupéré au cours de la deuxième phase d'agitation est d'origine atmosphérique. Cette hypothèse réaliste permet ainsi de remonter à la quantité de Ne qui s'introduit dans le ballon en 1 heure de transfert. Ainsi, nous avons retranché cette contamination en Ne aux concentrations en Ne obtenues au cours de la première extraction des gaz :

$$[\text{Ne}]_{\text{corrigé}} = [\text{Ne}]_{1^{\text{ère}} \text{ extraction}} - ([\text{Ne}]_{2^{\text{ème}} \text{ extraction}})/t$$

, où t représente le temps exprimé en heure qui s'écoule entre la première et la deuxième extraction.

L'ensemble des concentrations en He et en Ne présentées dans les tableaux 44 et 45 sont corrigées de :

- He_{corrigé} : la contamination atmosphérique due à la présence de bulle d'air dans le tube (à partir du Ne en excès par rapport à une eau saturée en air)

- $Ne_{\text{corrigé}}$: la contamination des échantillons par perméation mise en évidence par les taux de réextraction de Ne

Concernant les concentrations en Ar, Kr et Xe, les résultats présentés sont la somme des concentrations mesurées respectivement dans les premières et deuxièmes réextractions de gaz. Dans la majorité des cas, $[Ar]_{2^{\text{ème extraction}}} > [Kr]_{2^{\text{ème extraction}}} > [Xe]_{2^{\text{ème extraction}}}$, ce qui signifie que les gaz rares récupérés au cours de la réextraction sont un mélange entre de la réextraction et une perméation. Dans tous les cas, les taux de réextraction en Ar et en Kr doivent être inférieurs aux taux de réextraction en Xe, le Xe mesuré lors de la nouvelle extraction, à l'inverse du Ne, étant supposé provenir uniquement de l'échantillon (compte-tenu de sa masse atomique beaucoup plus élevée, il a plus de mal à diffuser à travers la porosité du téflon). Une correction des concentrations en Ar et en Kr est donc possible, mais comme nous allons le voir dans la partie qui suit, n'a que peu d'incidence sur la détermination des paléotempératures de recharge des eaux.

Sur la figure 61 sont représentées les concentrations en He radiogénique mesurées avec une distinction par formation géologique et par plateforme de forage. Les concentrations en He considérées sont corrigées des contaminations atmosphériques.

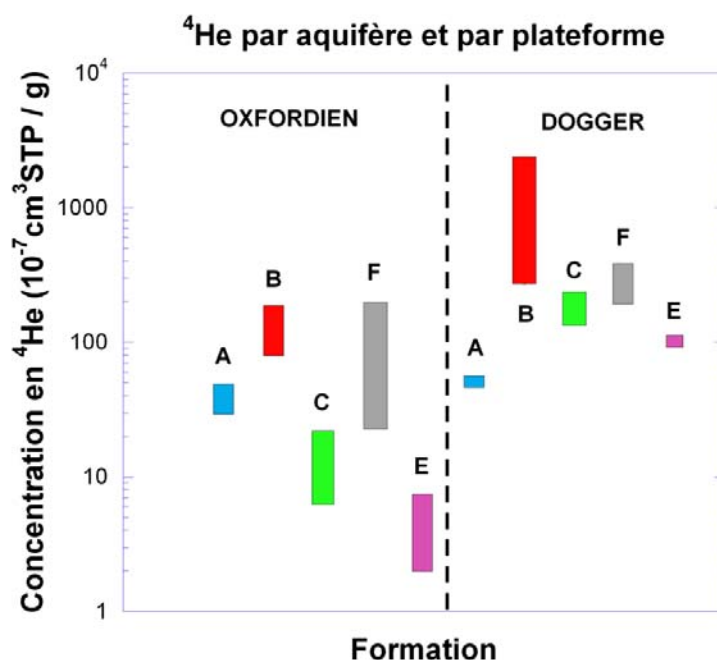


Figure 61 : concentrations en He en fonction de l'aquifère et de la plateforme de forage investigués

Plusieurs tendances générales se dégagent de ces deux profils (Figure 61). Tout d'abord, les concentrations en He radiogénique mesurées dans les forages ciblant l'aquifère de l'Oxfordien sont globalement inférieures à celles mesurées dans les forages à objectif Dogger. Ces observations sont cohérentes avec l'existence d'eaux ayant une signature plus ancienne dans le Dogger. Ainsi, les concentrations en He dans le Dogger sont entre 10 et 2000 fois plus

importantes que dans l'Oxfordien. L'He mesuré à 1900 mètres de profondeur et ciblant la formation du Buntsandstein est équivalent aux plus fortes concentrations en He déterminées dans le Dogger, à savoir de l'ordre de $2000 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g d'eau}$.

De manière générale, c'est la plateforme B (EST422 et EST423) qui présente les concentrations en He les plus élevées, dans l'Oxfordien comme dans le Dogger. La plateforme F (EST451 et EST452) présente elle aussi des concentrations en He élevées dans l'Oxfordien. Les fortes valeurs en He mesurées dans les aquifères de la plateforme B sont tout à fait cohérentes avec les concentrations en He déterminées dans les eaux porales des argilites du COx pour la même plateforme de forage, et qui sont elles-mêmes les plus élevées des 4 forages à objectif COx étudiés.

Le forage Oxfordien de la plateforme E (EST461) présente les concentrations en He les plus faibles. Ces concentrations sont le résultat de problèmes techniques au cours de la phase de forage, dans ce cas, il s'agit d'une infiltration d'eaux récentes de surface, donc beaucoup moins riches en He. Le forage Dogger de la même plateforme (EST462), distinct géographiquement de celui ciblant l'Oxfordien, ne présente pas cette particularité.

D'une manière générale, les concentrations en He présentent une dispersion assez importante, dans l'Oxfordien comme dans le Dogger. Cependant, une zonation des concentrations en He en fonction de la plateforme est clairement visible.

2.2.Comparaison inter-laboratoire CNAB/LSCE

Le laboratoire du LSCE est également intervenu sur l'ensemble des forages ciblant les venues d'eaux productives. Leur méthode de conditionnement est légèrement différente de celle que nous avons développée au CNAB. Les échantillons d'eau pour les mesures des isotopes de l'He au LSCE ont été prélevés dans des tubes de cuivre recuit (6 ou 10g d'eau) fermés par des pinces métalliques assurant l'étanchéité. Le principe est donc similaire à celui du CNAB mais le système de fermeture du tube diffère : cuivre écrasé par des pinces au LSCE versus vanne au CNAB. Au laboratoire, l'hélium dissous est extrait par agitation de l'eau et entraîné par un flux de vapeur d'eau (via un capillaire) sur un point froid (ampoule dans l'azote liquide). La mesure des isotopes de l'He est ensuite faite par spectrométrie de masse sur un MAP215-50. Il s'agit de la procédure utilisée en routine au LSCE et décrite dans Jean-Baptiste et al (1992). Les échantillons prélevés dans le cadre de cette étude étant particulièrement riches en He, seule une fraction des gaz a été introduite dans le spectromètre.

Les résultats du LSCE sont présentés dans les tableaux 48 et 49 ci-après.

Formation	Forage	Echantillon	Prélèvement	He (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)
Oxfordien	EST411	EST03306-F09	UMP 128-411m	81,7±3,1
	EST421	EST02930-F09	HI 204,15-315m	323±13,5
		EST02934-F09	Pr. 290m	312±13
	EST431	EST03043-F09	Pr. 500m	126±6,5
		EST03052-F09	Test DIAPO 395m	90,1±2,3
	EST451	EST02864-F09	Test 296-577m	80,3±1,8
		EST02921-F09	Test HI 296-577m	84,25±4,44
		EST02925-F09	Pr. fond 450m	79,95±4,25
		EST03290-F09	UMP 296-577m	83,95±2,70
		EST03294-F09	DIAPO 510m	82,3±2,1
	EST461	EST02960-F09	Test 137-420m	5,35±0,07
		EST02964-F09	Pr. fond 200m	4,09±0,09
		EST03261-F09	UMP 137-420m	3,735±0,06

Tableau 49 : concentrations en gaz rares des eaux de formation de l'Oxfordien mesurées par le LSCE dans 5 forages de la zone de transposition

Formation	Forage	Echantillon	Prélèvement	He (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)
Dogger	EST412	EST 03049-F09	UMP 564-664m	383±12,6
	EST422	EST 02690-F08	Pr. fond HI 355m	265±10
		EST 02687-F08	Pr. fond HI 290m	126±5,3
		EST 02837-F10	Pompage long 668-747m	1870±58
		EST 02841-F02	Pr. fond 150m	2135±66
		EST 02842-F07	Pr. fond 710m	1800±86
Trias	EST432	EST 03243-F09	Pompage court 686,44-790m	615±26
	EST433	EST 03257-F08	Test Trias 1878,65-1903,64m	590±18
Dogger	EST452	EST 03298-F09	Forage Artésien 761-860m	1210±51
		EST 03302-F09	Pompage DIAPO 789m	672±28
	EST462	EST 03285-F09	UMP 538-638m	486±15

Tableau 50 : concentrations en gaz rares des eaux de formation du Dogger et de Trias mesurées par le LSCE dans 6 forages de la zone de transposition

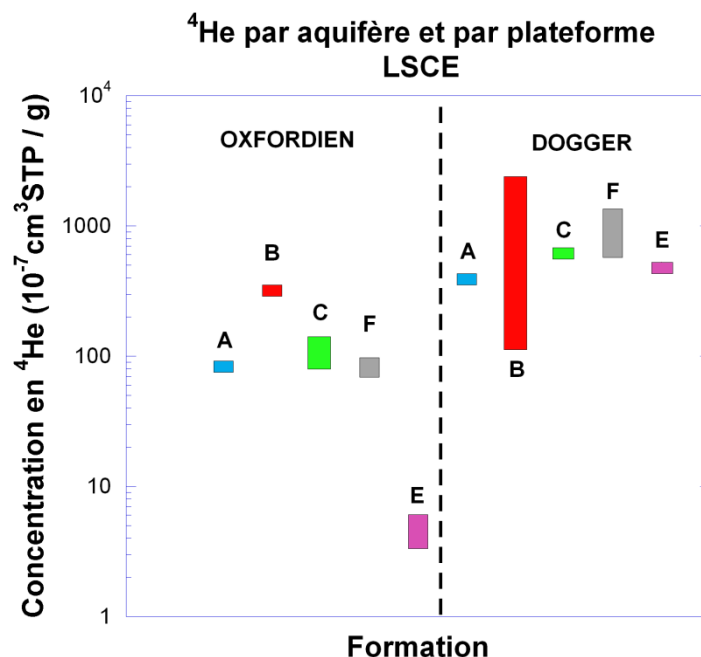


Figure 62 : variation des concentrations en He mesurées au LSCE en fonction de l’aquifère et de la plateforme de forage investigués

Les concentrations en He mesurées dans les échantillons de l’Oxfordien sont comprises entre $80 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ et $315 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, les valeurs les plus élevées étant mesurées dans des échantillons de la plateforme de forage B. La plateforme E (EST461) se distingue à nouveau des autres plateformes avec des concentrations en He entre 16 et 60 fois moins élevées. Ceci confirme les observations déjà faites par le CNAB, une infiltration d’eau récente est intervenue et a « contaminé » les eaux de l’Oxfordien de la plateforme E.

Les résultats obtenus par le LSCE témoignent d’une moindre dispersion des points de mesures dans l’Oxfordien, en comparaison du CNAB (Figure 61). Les valeurs absolues des concentrations en He mesurées dans les eaux de l’Oxfordien sont également plus élevées pour le LSCE, en moyenne 2 fois supérieures pour les eaux de la plateforme A, 10 fois pour les eaux de la plateforme C et entre 2 et 4 fois pour les eaux de la plateforme F. Les concentrations dans les eaux de formation de l’Oxfordien de la plateforme B mesurées par le LSCE sont en revanche dans la même gamme que celles déterminées au CNAB. Il s’agit là aussi des eaux les plus enrichies en He.

Ces différences entre les deux laboratoires peuvent être liées aux techniques de conditionnement des échantillons, propres à chaque laboratoire. L’écrasement du tube (LSCE) semble permettre une meilleure étanchéité que le système de double vanne des tubes du CNAB.

Dans les eaux du Dogger, les concentrations absolues en He déterminées par les deux laboratoires sont en accord. Mis à part deux échantillons du LSCE de la plateforme B dont les concentrations sont très faibles, la plateforme B est là encore celle dont les abondances en He radiogénique sont les plus élevées.

2.3. Concentrations en gaz rares lourds (Ar, Kr et Xe)

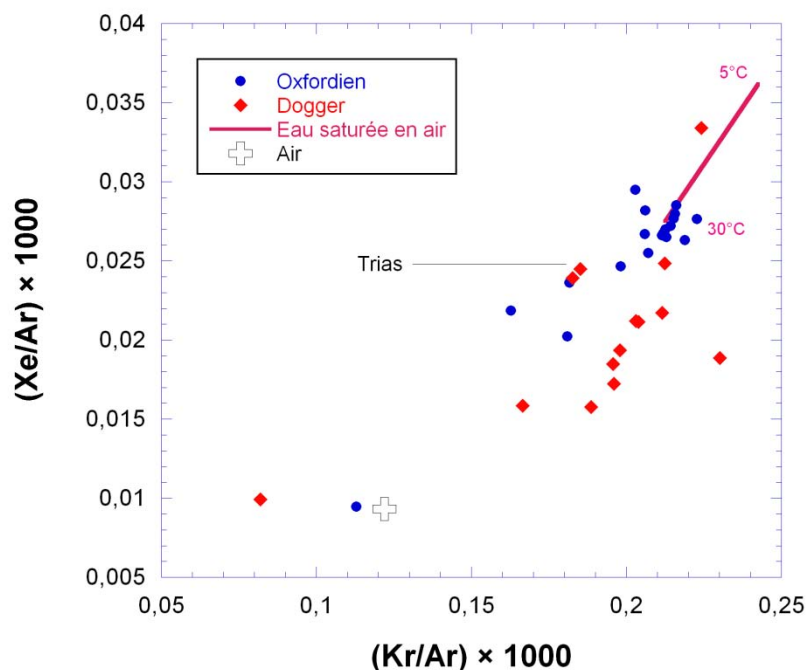


Figure 63 : variation du rapport Xe/Ar en fonction de Kr/Ar dans les eaux de formation de l'Oxfordien, du Dogger et du Trias, comparés à une composition d'air et à une composition d'une eau saturée en air, de 5°C à 30°C

La figure 63 ci-dessus représente les variations des rapports Xe/Ar en fonction de Kr/Ar dans les eaux de formation de l'Oxfordien, du Dogger et du Trias. Ce graphique permet de clairement mettre en évidence une droite de mélange entre un pôle « air » et un pôle « eau saturée en air ». La grande majorité des points expérimentaux ont ainsi la composition d'une eau saturée en air dont la température est supérieure à 30°C. Deux points ont une composition proche de celle de l'air, ce qui suggère une contamination importante des échantillons. Pour l'échantillon de l'Oxfordien (EST02921-F09), il s'agit bien d'une importante contamination, avec des concentrations en Ar, Kr et Xe respectivement 10, 5 et 4 fois supérieures à celles classiquement mesurées dans une eau en équilibre avec l'atmosphère. En ce qui concerne l'échantillon du Dogger en question (EST02804-F05), il n'est à priori pas ou très peu contaminé (cf. Tableau 36), mais les concentrations en Kr et Xe déterminées sont respectivement 3 et 2 fois sous-saturées par rapport à une eau météorique.

Les points expérimentaux correspondant aux échantillons de l'Oxfordien ont une composition plus proche de celle du pôle « eau saturée en air » que les échantillons du Dogger.

La composition en gaz lourds de l'ensemble des échantillons ne devrait être contrôlée que par le pôle « eau saturée en air », exception faite des échantillons contaminés ou sous-saturés en gaz rares. Le fait que les échantillons aient une composition en gaz rares d'une eau dont la température est supérieure à 30°C est irréaliste. La seule explication à cette constatation est de dire que l'ensemble des mesures est affecté par des contaminations en air, d'autant plus importantes que la composition en gaz lourds se rapproche de celle du pôle « air ». Ces contaminations peuvent résulter soit :

- De l'existence de microbulles d'air dans le tube d'échantillonnage
- D'une perméation d'air intervenue au cours de la phase d'extraction des gaz rares

La deuxième hypothèse semble être la plus judicieuse, sachant que les réextractions effectuées 24 à 48 heures après analyse montrent, dans le cadre d'un stockage de l'eau dans des tubes CNAB (influence du téflon), des concentrations en gaz rares lourds et en Ne très élevées.

Des corrections similaires à celles décrites précédemment pour l'He et le Ne peuvent être appliquées pour les gaz rares lourds.

Ces corrections sont appliquées sur les échantillons dont les réextractions ont été effectuées. Nous avons supposé que la totalité du Ne récupéré au cours des deuxièmes phases de réextraction de gaz provenait d'une perméation vis-à-vis du téflon. En ce qui concerne l'Ar, le Kr et le Xe, la perméation doit être de moins en moins importante au fur et à mesure que la masse atomique augmente. Afin d'estimer les taux de réextraction « réels », c'est-à-dire arriver à estimer la quantité de gaz provenant de la réextraction et celle issue de la perméation. Compte-tenu des valeurs des coefficients de diffusion déterminés pour le Ne et calculés pour l'Ar, le Kr et le Xe, nous pouvons estimer que la perméation de l'Ar est 0,44 fois moins importante que pour le Ne et de la même manière, le taux de perméation du Kr et du Xe sont respectivement 0,60 et 0,80 fois moins important que le taux de perméation du Ne (cf. Tableau 51).

Gaz rare	Coefficient de diffusion (m ² /s)	Perméation
Ne	$1,40 \times 10^{-10}$	1
Ar	$7,94 \times 10^{-11}$	0,56
Kr	$5,49 \times 10^{-11}$	0,40
Xe	$2,80 \times 10^{-11}$	0,20

Tableau 51 : détermination du pourcentage de perméation/réextraction de l'Ar, du Kr et du Xe, normalisé par rapport au Ne

Les corrections à appliquer aux concentrations brutes en Ar, Kr et Xe sont calculées comme suit :

$$[X]_{\text{corr}} = ([X]_{\text{mes}} + R \times [X]_{\text{Réex}}) - \left(\frac{P \times [X]_{\text{Réex}}}{t} \right)$$

Avec $[X]_{\text{mes}}$, $[X]_{\text{Réex}}$ et $[X]_{\text{corr}}$ représentant respectivement les concentrations du gaz rare X considéré mesuré (données brutes), dans la réextraction (« vraie » réextraction + perméation) et corrigé de la perméation, R désigne le pourcentage de gaz issu de la réextraction, P est le pourcentage du gaz provenant de la perméation et t désigne le temps entre la première et la seconde extraction.

Les corrections appliquées sur les échantillons sont regroupées dans le tableau 52 ci-après.

Les corrections déterminées sur 20 échantillons (11 dans l'Oxfordien, 8 dans le Dogger et 1 dans le Trias) varient pour l'Ar entre 0,1% et 58%, pour le Kr entre 0,07% et 36% et pour le Xe entre 0,05% et 17,24%. Les corrections sont en moyennes plus importantes dans les échantillons d'eau de formation de l'Oxfordien en comparaison des échantillons du Dogger.

Toutefois, ces corrections ne permettent pas d'expliquer la composition en gaz lourds observée (Figure 65). Soit les corrections que nous appliquons sont insuffisantes, soit les hypothèses de départ que nous prenons en compte sont inexactes.

Formation	Nom	Ar	Kr	Xe	Ar (c)	Kr (c)	Xe (c)
				($10^{-7}\text{cm}^3\text{STP/g}$)			
Oxfordien	EST03306-F09	4190	0,89	0,111	4161	0,89	0,111
	EST03314-F09	4246	0,90	0,113	4221	0,90	0,113
	EST03052-F09	4002	0,85	0,108	3983	0,85	0,108
	EST03335-F09	3651	0,79	0,101	3643	0,78	0,101
	EST02921-F09	48915	5,52	0,463	20713	3,55	0,383
	EST02925-F09	4524	0,96	0,121	4519	0,96	0,121
	EST03290-F09	3899	0,84	0,109	3871	0,84	0,108
	EST03294-F09	5601	1,11	0,138	5556	1,11	0,138
	EST02960-F09	4998	0,91	0,118	4567	0,86	0,114
	EST03261-F09	3957	0,72	0,080	3557	0,69	0,079
	EST03265-F09	3747	0,77	0,100	3728	0,77	0,100
Dogger	EST 02837-F10	3596	0,705	0,062	3592	0,70	0,062
	EST 02841-F02	3107	0,586	0,049	3104	0,59	0,049
	EST 02842-F07	3445	0,793	0,065	3439	0,72	0,062
	EST 03243-F09	4421	0,736	0,07	3636	0,70	0,066
	EST 03319-F09	3772	0,766	0,08	3753	0,76	0,080
	EST 03327-F09	3971	0,81	0,084	3951	0,81	0,084
	EST 03257-F08	1674	0,31	0,041	1267	0,28	0,040
	EST 03298-F09	3409	0,667	0,063	3389	0,67	0,063
	EST 03302-F09	3773	0,747	0,073	3753	0,75	0,073

Tableau 52 : concentrations en Ar, Kr et Xe corrigées dans les eaux de l'Oxfordien et du Dogger où des réextractions ont pu être effectuées. *L'échantillon du Trias figure en rouge dans le tableau*

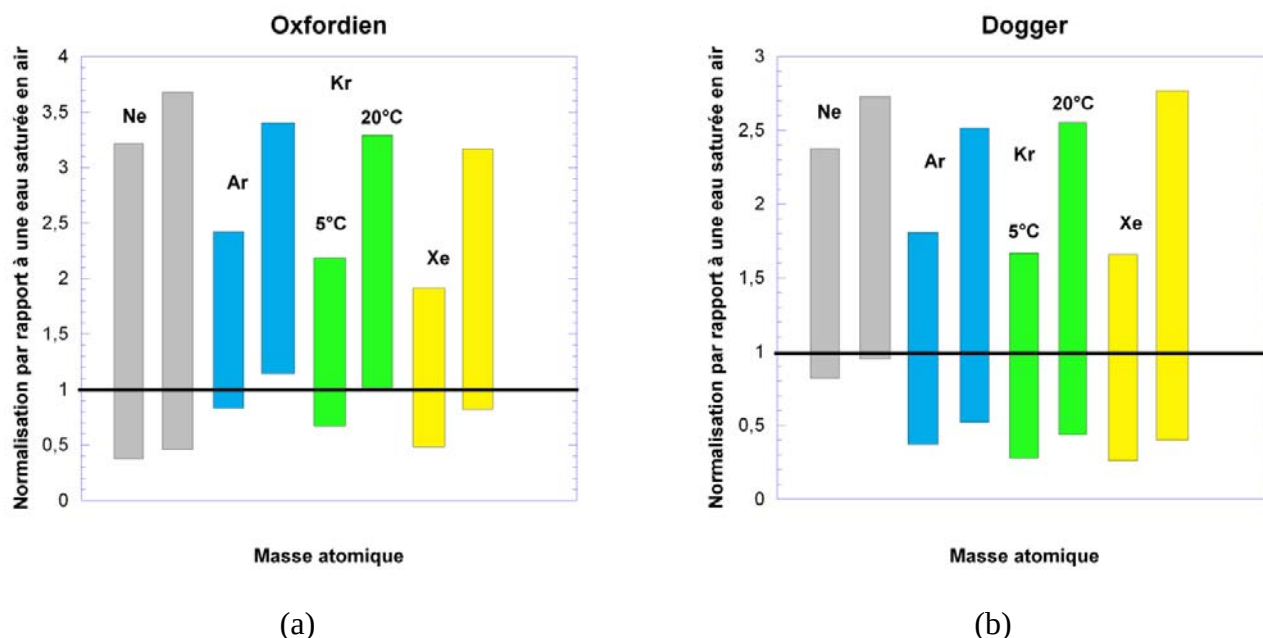


Figure 64 : concentrations en gaz rares lourds corrigées (Ne, Ar, Kr et Xe) dans les eaux de formation (a) de l'Oxfordien et (b) du Dogger comparées à une eau saturée en air de 5°C à 20°C

L'abondance en gaz rares lourds a été comparée pour les forages à objectifs Oxfordien et Dogger à une eau saturée en air, à 5°C et à 20°C. Plusieurs remarques peuvent être faites :

- Les eaux de formations de l'Oxfordien sont plus riches en gaz rares lourds par rapport aux eaux du Dogger. Exception faite des abondances en Ne, les concentrations en Ar, Kr et Xe sont en moyenne 1,4 fois plus élevées que dans les eaux du Dogger.
- L'ensemble des gaz rares témoigne d'une sursaturation par rapport à une eau à l'équilibre avec l'atmosphère dans l'Oxfordien. Les eaux de l'Oxfordien sont d'autant plus sursaturées que la masse atomique du gaz est faible (exception faite du Ne). La tendance est donc inverse à celle mise en évidence dans les eaux porales du COx des forages C et D
- Dans les eaux du Dogger, l'Ar est en moyenne entre 1 et 1,45 fois plus abondant que dans une eau saturée en air, le Kr est en moyenne aussi abondant et le Xe est quant à lui jusqu'à 1,4 fois moins abondant que dans une eau à l'équilibre avec l'atmosphère.
- Cette sous-saturation en gaz lourd (Kr et Xe) peut avoir un impact sur la détermination des paléotempératures de recharge des eaux, comme déjà mis en évidence par Lavastre et al. (2005). Les concentrations anormalement basses mesurées en Kr et en Xe, comparativement au Ne et à l'Ar, peuvent être le témoin d'un apport de gaz légers par rapport aux gaz lourds.

3. Détermination des paléotempératures de recharge des eaux

3.1. Le code Noble 90

L'abondance des gaz rares dissous dans une eau est le résultat de plusieurs phénomènes parmi lesquels :

- la dissolution des gaz rares atmosphériques, contrôlée par les paramètres physiques que sont la salinité, la pression et la température
- l'injection dans le système d'un excès d'air
- une production *in-situ*, liée à la décroissance radioactive de certains éléments présents dans les minéraux des roches de l'aquifère. On peut notamment penser à l'U et au Th, qui par décroissance alpha produise l'⁴He radiogénique.

Le code de calcul développé par Aeschbach-Hertig et al. (2000) et Peeters et al. (2002) « NOBLE90 » permet d'interpréter les concentrations mesurées en He, Ne, Ar, Kr et Xe en terme de température (T), de pression (P), de salinité (S), d'excès d'air (A) et de fractionnement (F).

Les concentrations en gaz rares ainsi que leurs erreurs sont rentrées dans un fichier texte, le programme NOBLE90 fonctionne sous MATLAB et permet de fournir, en fonction des options choisies, les données précédemment citées, T, P, S, A et F.

$$C_i(T, S, P, A, F) = C_i^*(T, S, P) + \frac{(1-F)A_{zi}}{1 + \frac{FA_{zi}}{C_i^*}}$$

, où C_i^* (T, S, P) représente les concentrations en gaz rare i à l'équilibre avec l'air pour des conditions T, S et P données et z_i désigne la fraction volumique du gaz i dans l'air sec.

Figure 65 : écran de sélection des données du programme « NOBLE90 »

Plusieurs options sont fournies pour le programme NOBLE90.

- La base de données des solubilités choisie est celle de Weiss et al. (1971)
- les gaz rares et rapports isotopiques pris en compte dans les calculs, dans notre cas, Ne, Ar, Kr et Xe
- les équations utilisées dans les calculs, tenant compte de l'existence d'un système clos (CE), d'une rééquilibration partielle (PR) ou d'un dégazage partiel (PD)

Le programme de calcul tient compte d'un excès d'air dans ces calculs, permettant de s'affranchir de toute contamination de l'échantillon au cours du prélèvement ou de la procédure analytique.

Après que le modèle a tourné, un fichier de sortie Excel est généré et fournit, en fonction des options choisies, les valeurs calculées de T, P, S, A et F. Trois différents modèles étant choisis pour les calculs, trois résultats possibles sont fournis pour chaque échantillon, en fonction de l'hypothèse de départ retenue. Chacun des résultats présentés est affecté de deux erreurs et d'une probabilité p , exprimée en %, et soulignant la probabilité pour que la somme des écarts-types au carré soit supérieure à une valeur fixée par le modèle. Ainsi, les modèles avec une valeur très forte de probabilité de même que ceux conduisant à $p < 0,05\%$ seront rejetés.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 53 et 54.

Formation	Forage	Echantillons	Prélèvement	Probabilité (%)	Température (°C)	Erreur (scaled)	Erreur (Cov.)	A (cm ³ STP/g)
Oxfordien	EST411	EST03306-F09	UMP 128-411m	7,72	18,07	2,44	1,38	0,04
		EST03310-F09	Diapo 270m	8,14	17,13	1,82	1,04	0,02
		EST03314-F09	Diapo 347,3m	11,81	16,39	1,59	1,01	0,02
	EST421	<i>EST02930-F09</i>	<i>HI 204,15-315m</i>	<i>0,00</i>	<i>0,54</i>	<i>Inf</i>	<i>Inf</i>	<i>0,00</i>
		EST02934-F09	Pr. 290m	47,73	6,64	0,77	1,08	0,04
	EST431	EST03043-F09	Pr. 500m	7,91	17,77	1,90	1,08	0,03
		EST03052-F09	Test Diapo 395m	11,60	17,86	1,62	1,03	0,02
		EST03323-F09	UMP 267-548m	1,49	23,89	4,55	1,87	0,04
		EST03331-F09	Diapo 370m	0,24	17,08	3,76	1,24	0,04
		EST03335-F09	Diapo 490m	7,91	17,77	1,90	1,08	0,03
	EST451	<i>EST02864-F09</i>	<i>Test 296-577m</i>	<i>0,00</i>	<i>0,00</i>	<i>Inf</i>	<i>Inf</i>	<i>0</i>
		<i>EST02921-F09</i>	<i>Test HI 296-577m</i>	<i>0,00</i>	<i>13,32</i>	<i>11839,80</i>	<i>438,38</i>	<i>2,10</i>
		EST02925-F09	Pr. fond 450m	4,72	14,30	1,63	0,82	0,02
		EST03290-F09	UMP 296-577m	16,06	16,40	1,32	0,94	0,01
		EST03294-F09	Diapo 510m	28,29	12,01	0,95	0,89	0,03
	EST461	EST02960-F09	Test 137-420m	2,46	16,08	2,00	0,89	0,02
		<i>EST02964-F09</i>	<i>Pr. fond 200m</i>	<i>0,04</i>	<i>1,73</i>	<i>3,31</i>	<i>0,93</i>	<i>0,05</i>
		EST03261-F09	UMP 137-420m	34,43	36,72	2,41	2,54	0,05
		EST03265-F09	Diapo 200m	69,59	19,40	0,40	1,02	0,01

Tableau 53: températures de paléo-recharges (NGT) des aquifères de l'Oxfordien

Formation	Forage	Echantillons	Prélèvement	Probabilité (%)	Température (°C)	Erreur (scaled)	Erreur (Cov.)	A (cm ³ STP/g)
Dogger	EST412	EST 03049-F09	UMP 564-664m	1,30	63,34	18,26	7,35	0,37
	EST422	EST 02690-F08	Pr. fond HI 355m	1,48	7,17	2,36	0,97	0,05
		EST 02687-F08	Pr. fond HI 290m	0,00	0,00	21,60	1,34	0,10
		EST 02804-F05	Pr. fond 725m	0,00	48,45	56,50	2,82	0,02
		EST 02837-F10	Pompage long 668-747m	11,96	75,43	1,08	0,70	4,67E+11
		EST 02841-F02	Pr. fond 150m	4,30	76,44	1,98	0,98	0,22
		EST 02842-F07	Pr. fond 710m	0,00	77,25	8,26	0,76	0,41
	EST432	EST 03243-F09	Pompage court 686,44-790m	0,00	39,75	407,61	21,66	0,13
		EST 03319-F09	UMP 691-790m	0,06	59,42	25,37	7,35	132106,00
		EST 03327-F09	Diapo 720m	0,71	32,09	6,95	2,58	0,10
Trias	EST433	EST 03257-F08	Test Trias 1878,65-1903,64m	0,00	55,82	11,79	0,97	0,00
Dogger	EST452	EST 03298-F09	Forage Artésien 761-860m	0,33	69,49	5,85	1,99	777872,00
		EST 03302-F09	Pompage diapo 789m	2,85	73,25	9,93	4,53	0,41
	EST462	EST 03285-F09	UMP 538-638m	0,09	26,43	7,83	2,37	0,05

Tableau 54: températures de paléo-recharges (NGT) des aquifères du Dogger et du Buntsandstein

Sur l'ensemble des données obtenues, les modèles conduisant à des probabilités $p < 0,05$ ont été écartées et figurent en italique dans les tableaux 53 et 54. En tout, sur 33 échantillons, 10 ont été rejetés pour cette raison.

3.2. Exploitation des paléotempératures calculées dans l'Oxfordien

Les eaux de l'Oxfordien fournissent des températures assez élevées, avec deux extrema compris entre 6,64°C et 36,72°C et une valeur moyenne à 17,89°C. L'ensemble de ces données (excepté les résultats obtenus pour EST02934-F09 et EST03261-F09) sont supérieures de 2 à 7°C par rapport aux moyennes annuelles relevées dans l'Est de la France, déterminées à 10°C (Dever et al. 1990). Les différents modèles ne montrent pas d'excès d'air significatifs dans les échantillons d'eau, avec des valeurs calculées comprises entre 0,01 et 0,05 cm³STP/g d'eau.

L'utilisation des concentrations en gaz rares mesurés par Pinti et al. (1997), dans l'aquifère du Bassin Parisien a également conduit à des paléotempératures de recharge des eaux comprises entre 15 et 26°C, suggérant ainsi des temps de résidence des eaux d'un à deux ordres de grandeur supérieurs aux valeurs déduites de modèles hydrologiques.

Des mesures de concentrations en gaz rares ont été effectuées par Lavastre et al. (2010) sur 5 forages réalisés à proximité et au niveau du laboratoire souterrain entre 2003 et 2004. Les méthodes de prélèvement et d'analyses sont similaires à celles décrites dans cette partie. Le même programme de calcul des paléotempératures de recharge des eaux (NOBLE90) a été utilisé. Les résultats obtenus sur les échantillons de l'Oxfordien par Lavastre et al. diffèrent de ceux déterminés dans cette étude. En effet, les résultats obtenus par Lavastre fournissent des températures de recharge basses, comprises pour la plupart entre 4°C et 6°C. En compilant ces données avec des reconstructions de températures de surface marines (SST), plusieurs périodes de recharge éventuelles de ces eaux ont été identifiées, entre 0 et 2,5 Ma (Lavastre et al. 2010).

Les âges des eaux ont été reconstruits par l'utilisation de différents traceurs utilisés comme « géochronomètres », parmi lesquels le ¹⁴C, le tritium ³H, le rapport ³⁶Cl/Cl et les mesures d'⁴He radiogénique. L'utilisation de ces différents traceurs permet d'estimer quelles sont les périodes de recharge potentielles des eaux. La distance du point de prélèvement à la zone de recharge permet une estimation de la vitesse de circulation des eaux et ainsi du temps de résidence des eaux dans le système hydrogéologique. L'ensemble des résultats déduits de la mesure des concentrations de ces traceurs dans les eaux de l'Oxfordien est regroupé dans le tableau 55.

	Traceur utilisé	Périodes de recharge	Temps de résidence
OXFORDIEN	¹⁴ C + NGT	> 10 ka	
	³ H	Mesures inférieures au bruit de fond	
	³⁶ Cl/Cl		360-800 ka
	⁴ He	15-21 ka ; 130-180 ka	

Tableau 55: estimation des périodes potentielles de recharge des eaux de l'Oxfordien et de leur temps de résidence en fonction du traceur utilisé (Lavastre et al, 2010)

Grâce aux mesures d' ^4He radiogénique, il est possible de déterminer un âge apparent, correspondant au temps nécessaire pour accumuler l' ^4He radiogénique en se basant sur les teneurs en U, Th et sur les mesures de porosité au sein de l'Oxfordien et sur l'équation d'accumulation d' ^4He définie par Ozima et Podosek (1983) :

$$A(^4\text{He}) = \Lambda(^4\text{He}) \times d_{\text{roche}} \times ([\text{U}] \times P_{\text{U}} + [\text{Th}] \times P_{\text{Th}}) \times \frac{1-n}{n}$$

, où

- $\Lambda(^4\text{He})$ représente le coefficient de transfert de l'He des phases minérales de la roche considérée vers les eaux porales adjacentes (dans le cas du Callovo-Oxfordien, ce coefficient est généralement pris égal à 1)
- d_{roche} représente la densité moyenne de la roche qui est considérée (en moyenne de $2,65\text{g.cm}^3$)
- $[\text{U}]$ et $[\text{Th}]$ sont respectivement les concentrations moyennes en uranium et en thorium exprimées en ppm
- P_{U} et P_{Th} correspondent respectivement aux taux de production en uranium et en thorium exprimées en $\mu\text{g/g/an}$; on considère ici, d'après les données de la littérature que $P_{\text{U}}=1,19 \times 10^{-13} \mu\text{g/g U/an}$ et $P_{\text{Th}}=2,88 \times 10^{-14} \mu\text{g/g Th/an}$
- n fait référence à la porosité moyenne de la roche considérée

Les âges ainsi déterminés ne sont que des âges apparents car ils ne tiennent pas compte d'éventuelles dissolutions de structures, telles que des stylolites, se déroulant il y a 1 à 2 Ma dans l'Oxfordien, et provoquant une remobilisation de l'uranium. Cette remobilisation d'uranium a pu conduire à un excès d' ^4He dissous dans les eaux et mesuré actuellement (Deschamps et al. 2004).

De plus, l'Oxfordien est soumis à un flux diffusif d' ^4He provenant du COx.

Les résultats de calcul d'âges apparents basés sur les mesures d' ^4He sont regroupés dans le tableau 56.

	U (ppm)	Th (ppm)	n (%)
OXFORDIEN	1,44	7,84	5,6

(a)

Plateforme	Echantillons	Prélèvement	$[\text{}^4\text{He}]$ ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ eau}$)	${}^4\text{He-a}$ (ka)	NGT T (°C)
EST411	EST 03306-F09	UMP 128-411m	35,69	201,10	18,07
	EST 03310-F09	Diapo 270m	32,12	180,97	17,13
	EST 03314-F09	Diapo 347,3m	44,97	253,36	16,39
EST421	EST 02930-F09	<i>HI 204,15-315m</i>	162,08	913,25	<i>0,54</i>
	EST 02934-F09	Pr. 290m	85,78	483,34	6,64
	EST 03043-F09	Pr. 500m	13,22	74,50	17,77
	EST 03052-F09	Test Diapo 395m	8,12	45,73	17,86
EST431	EST 03323-F09	UMP 267-548m	20,15	113,55	23,89
	EST 03331-F09	Diapo 370m	13,66	76,98	17,08
	EST 03335-F09	Diapo 490m	6,88	38,75	18,59
	EST 02864-F09	<i>Test 296-577m</i>	164,23	925,35	<i>0,00</i>
EST451	EST 02921-F09	<i>Test HI 296-577m</i>	86,41	486,85	<i>13,32</i>
	EST 02925-F09	Pr. fond 450m	52,82	297,60	14,30
	EST 03290-F09	UMP 296-577m	25,33	142,70	16,40
	EST 03294-F09	Diapo 510m	26,66	150,21	12,01
EST461	EST 02960-F09	Test 137-420m	5,67	31,92	16,08
	EST 02964-F09	<i>Pr. fond 200m</i>	6,74	37,99	<i>1,73</i>
	EST 03261-F09	UMP 137-420m	3,49	19,64	36,72
	EST 03265-F09	Diapo 200m	2,15	12,11	12,11

(b)

Tableau 56: (a) concentrations moyennes en U et Th ainsi que porosité moyenne de l'Oxfordien (d'après ANDRA)

(b) détermination des âges apparents (${}^4\text{He-a}$) de chacun des échantillons d'eau de l'Oxfordien et paléotempératures calculées associées (les valeurs en italiques correspondent aux valeurs qui ont été rejetées)

Les résultats en ${}^4\text{He}$ radiogénique fournissent des âges maximaux apparents des eaux de l'Oxfordien compris entre 20 et 925 ka.

En tenant compte de ces âges maximum apparents, et compte tenu des données de reconstructions des paléotempératures de surface des océans (SST) par Guiter et al. (2003) et Kandiano et al. (2004), il est possible de déterminer quelles sont les périodes de paléorecharges potentielles des eaux de l'Oxfordien.

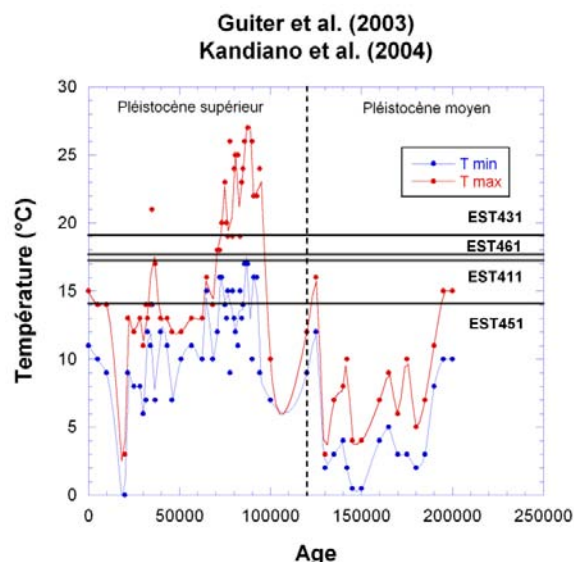


Figure 66: reconstructions paléoclimatiques (0-200ka)

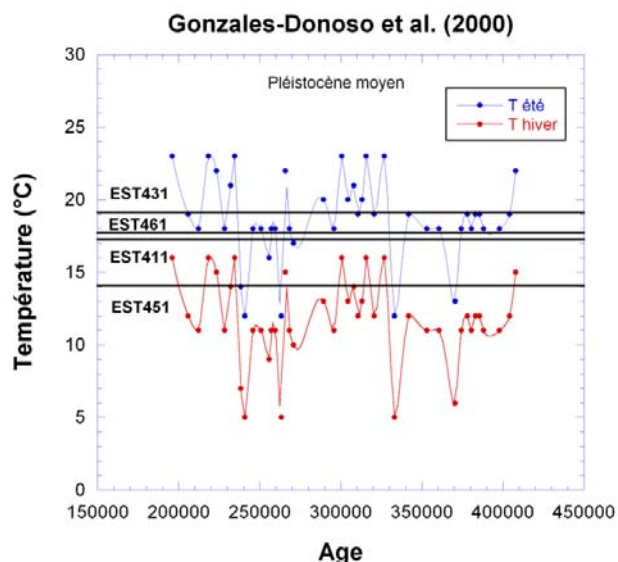


Figure 67: reconstructions paléoclimatiques (200-400ka)

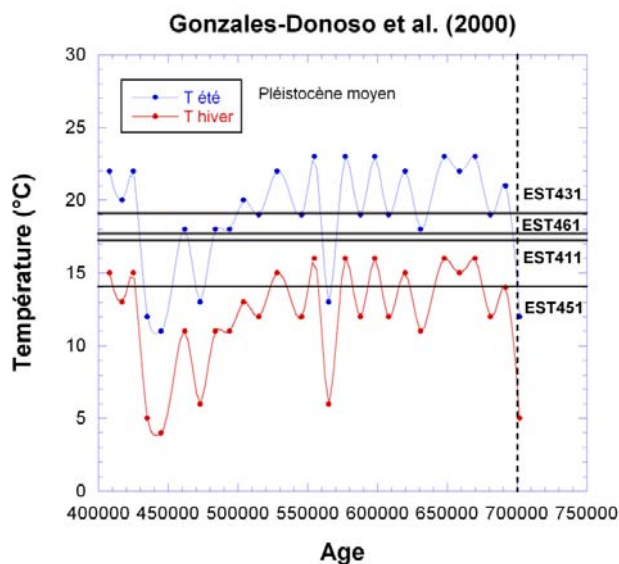


Figure 68: reconstructions paléoclimatiques (400-700ka)

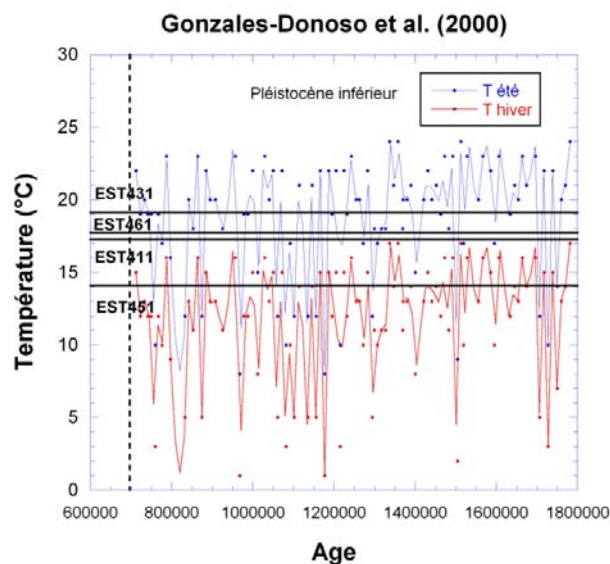


Figure 69: reconstructions paléoclimatiques (0,7-1,8Ma)

Dans les derniers 200ka, les périodes pouvant correspondre aux paléotempératures calculées d'après les concentrations en gaz rares mesurées dans les eaux de l'Oxfordien sont comprises entre 70 et 100 ka pour les forages EST411, EST431 et EST461 (à mettre entre parenthèse car les eaux de l'Oxfordien du forage EST461 ont été contaminées par des apports d'eaux récentes depuis la surface). En ce qui concerne le forage EST451, plusieurs périodes sont mises en évidence. La recharge des eaux de ce forage a ainsi pu intervenir entre 4 et 50 ka et autour de 120 ou 195 ka.

En ce qui concerne des périodes plus anciennes (Pléistocène moyen et inférieur), de nombreuses périodes de recharges sont susceptibles d'expliquer les paléotempératures calculées pour les eaux de l'Oxfordien (cf. figures 67, 68 et 69).

3.3. Paléotempératures calculées dans le Dogger

L'ensemble des données de paléotempératures de recharge des eaux dans l'aquifère du Dogger est inexploitable dans le sens où les températures de recharge calculées sont irréalistes et comprises entre 26°C et 76°C, avec une moyenne à 54°C. Des valeurs anormalement élevées avaient déjà été calculées par Lavastre et al. (2010) dans des eaux du Dogger analysées au cours de la campagne de prélèvement de 2003-2004. Une valeur moyenne de 56°C avait alors été déterminée. L'obtention de telles données peut s'expliquer par une sous-estimation des concentrations en gaz rares mesurées dans les eaux du Dogger, conduisant ainsi à l'obtention de paléotempératures « apparentes » excessivement élevées. Cette hypothèse est confirmée par les observations faites dans le paragraphe 2.3 où il a été mis en évidence une sous-saturation des eaux du Dogger en Kr et en Xe (Figure 64).

Une des hypothèses évoquées consisterait à dire que le Dogger est le résultat d'un mélange de deux eaux de signatures géochimiques distinctes. Cette hypothèse s'appuie sur l'étude de la chimie des eaux, à partir des concentrations mesurées en certains éléments majeurs comme les chlorures (Cl^-), le sodium (Na^+) et les sulfates (SO_4^{2-}) dans les eaux de l'Oxfordien et du Dogger. A partir des données chimiques disponibles sur l'ensemble des eaux prélevées (Andra), les distributions de concentrations ont été tracées afin d'identifier des mélanges de masses d'eau via des fractures ou des échanges par simple diffusion étaient visibles. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 70.

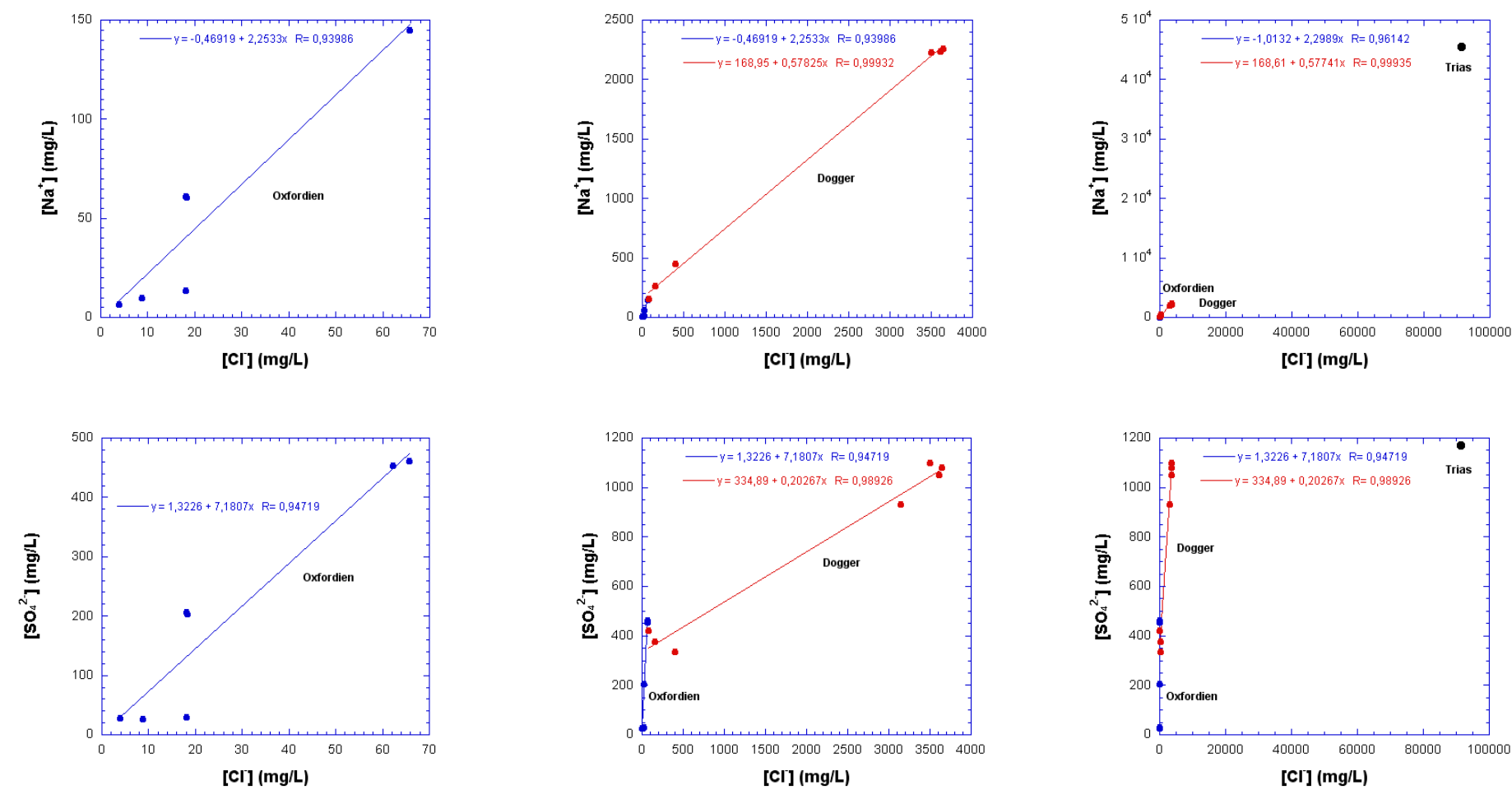


Figure 70 : diagrammes de mélange des eaux de l’Oxfordien et du Dogger

L'ensemble de ces graphiques montre clairement que la signature géochimique des eaux du Dogger est le résultat d'un mélange à deux pôles entre deux eaux de nature différente. La première est caractérisée par une composition pauvre en Cl^- , en SO_4^{2-} et en Na^+ , caractéristique d'eaux de signature météorique, et la seconde montre clairement l'inverse (Lavastre et al, 2010).

Il n'y a de plus aucune évidence de l'existence d'un mélange entre les eaux du Dogger et un pôle triasique, comme en témoigne l'absence de relation entre Cl^- , SO_4^{2-} et Na^+ (Lavastre et al, 2010). Certaines études (Matray et al. 1989 ; 1994) ont montré qu'une grande majorité des chlorures dissous dans les eaux du Dogger proviendrait de la diffusion de Cl^- des formations évaporitiques du Trias. Cependant, un mélange des eaux du Dogger à seulement deux composantes semble être une vision simpliste qui ne décrirait pas correctement la réalité. Il n'y a de plus aucun élément en faveur d'un mélange entre les eaux de l'Oxfordien et du Dogger, basé sur les concentrations en Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-} . Des différences de concentrations trop importantes existent entre les eaux de l'Oxfordien et du Dogger (Figure 70).

Des âges apparents peuvent être calculés pour les eaux du Dogger de la même manière que pour l'Oxfordien. Les résultats sont présentés dans le tableau 57.

	U (ppm)	Th (ppm)	n (%)
DOGGER	0,66	1,22	7,12

(a)

Plateforme	Echantillons	Prélèvement	$[\text{}^4\text{He}]$ ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ eau}$)	${}^4\text{He-a}$ (Ma)	NGT T (°C)
EST412	EST 03049-F09	UMP 564-664m	51,66	1,31	63,34
	EST 02690-F08	Pr. fond HI 355m	688,61	17,50	7,17
	EST 02687-F08	Pr. fond HI 290m	437,50	11,12	0,00
	EST 02804-F05	Pr. fond 725m	292,83	7,44	48,45
EST422	EST 02837-F10	Pompage long 668-747m	1393,34	35,42	75,43
	EST 02841-F02	Pr. fond 150m	1321,78	33,60	76,44
	EST 02842-F07	Pr. fond 710m	2120,78	53,91	77,25
	EST 03243-F09	Pompage court 686,44-790m	178,72	4,54	39,75
EST432	EST 03319-F09	UMP 691-790m	217,16	5,52	59,42
	EST 03327-F09	Diapo 720m	166,29	4,23	32,09
EST452	EST 03298-F09	Forage Artésien 761-860m	344,99	8,77	69,49
	EST 03302-F09	Pompage diapo 789m	221,37	5,63	73,25
EST462	EST 03285-F09	UMP 538-638m	100,96	2,57	26,43

(b)

Tableau 57 : (a) concentrations moyennes en U et Th ainsi que porosité moyenne du Dogger (d'après ANDRA)

(b) détermination des âges apparents (${}^4\text{He-a}$) de chacun des échantillons d'eau du Dogger et paléotempératures calculées associées (les valeurs en italiques correspondent aux valeurs qui ont été rejetées)

Les âges apparents déterminées à partir de l' ${}^4\text{He}$ radiogénique pour les eaux du Dogger sont compris entre 1,3 et 54 Ma, avec des variations importantes en fonction de la plateforme de forage considérée. Ainsi, les âges de paléorecharges calculés sont les plus faibles pour les forages EST412, EST432, EST452 et EST462 (entre 1 et 8 Ma) et sont les plus élevés pour le forage EST422 (26 Ma en moyenne). Cependant, le Dogger ne peut pas être considéré comme

un système fermé, compte-tenu des compositions en Na et Cl. Ainsi, aucune estimation quantitative d'un temps de résidence ne peut être obtenue pour cet aquifère (Lavastre et al, 2010).

4. Résumé et conclusions

- Au total, 33 échantillons ont été prélevés et analysés dont 19 dans la formation de l'Oxfordien, 13 dans le Dogger et 1 dans l'aquifère du Buntsandstein.
- Les concentrations mesurées en ^4He suggèrent des eaux plus anciennes dans le Dogger que dans l'Oxfordien.
- La même tendance que celle mise en évidence dans le COx est visible, les concentrations en ^4He sont les plus faibles dans les eaux du Dogger de la plateforme C et les plus élevées dans les eaux du Dogger de la plateforme B.
- Les paléotempératures calculées dans l'Oxfordien donnent en moyenne de 17,2°C pour la plateforme A, 6,6°C pour la plateforme B (une seule valeur), 18,9°C pour la plateforme C, 17,8°C pour la plateforme E et 14,2°C pour la plateforme F.
- Ces paléotempératures sont significativement plus élevées que celles obtenues par Lavastre et al (2005 et 2010) et suggèrent soit une période de recharge entre 70 ka et 100 ka, soit une période de recharge des eaux au delà de 400 ka.
- Dans le Dogger, on retrouve des températures apparentes très élevées similaires à celles calculées par Lavastre et al (2005 et 2010). Elles sont irréalistes et suggèrent un mélange avec des eaux d'origines différentes.

CHAPITRE 3 : MODELISATION DES DONNEES

Afin de modéliser les concentrations en He dans le forage EST433, l'outil Visual Basic Assistant (VBA) utilisant une macro sous Excel a été utilisé. Cette macro résout numériquement les équations de diffusion de n'importe quelle espèce chimique ou gaz, inerte ou réactif et peut tenir compte de l'advection. Cet outil permet également de définir un terme source, à savoir dans le cas de la diffusion d'hélium une production d'He radiogénique $A(^4\text{He})$ suivant l'équation d'Ozima et Podosek (1983) définie par :

$$A(^4\text{He}) = \Lambda(^4\text{He}) \times d_{\text{roche}} \times ([U] \times P_U + [Th] \times P_{Th}) \times \frac{1-n}{n} \quad \text{Équation 4}$$

Où :

- $\Lambda(^4\text{He})$ représente le coefficient de transfert de l'He des phases minérales de la roche considérée vers les eaux porales adjacentes (dans le cas du Callovo-Oxfordien, ce coefficient est généralement pris égal à 1)
- d_{roche} représente la densité moyenne de la roche qui est considérée (en moyenne de $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$ en masse humide pour les minéraux argileux)
- $[U]$ et $[Th]$ sont respectivement les concentrations moyennes en uranium et en thorium exprimées en ppm
- P_U et P_{Th} correspondent respectivement aux taux de production en uranium et en thorium exprimées en $\mu\text{g/g.an}$; on considère ici, d'après les données de la littérature que $P_U = 1,19 \cdot 10^{-13} \mu\text{g/g U/an}$ et $P_{Th} = 2,88 \cdot 10^{-14} \mu\text{g/g Th/an}$
- n fait référence à la porosité moyenne de la roche considérée.

1. Détermination du coefficient de transfert de l'hélium des phases minérales vers l'eau porale

Plusieurs études (Tolstikhin et al, 1996; Lehmann et al, 2001; Bigler et al, 2005) ont permis de déterminer les valeurs du coefficient Λ correspondant à la fraction d'hélium qui est transféré des phases minérales vers l'eau porale.

L'hélium radiogénique est produit par décroissance α de l'uranium et du thorium contenus dans les minéraux des roches. L'uranium est localisé dans les minéraux secondaires associés aux minéraux argileux. Ainsi, Dewonck (2000) a étudié la répartition des traces de fissions des noyaux de ^{235}U . Pour se faire, les échantillons en question sont irradiés par des flux de neutrons thermiques qui provoquent ainsi la fission des noyaux de ^{235}U , ce qui produit des traces de fission, enregistrées sur un détecteur (pour plus de détails sur la technique, Dewonck, 2000). Dans les argillites du Callovo-Oxfordien, l'uranium est le plus souvent associé aux composés phosphatés, tels que la monazite, ou aux oxydes de fer, de titane ou de zircon.

Nous avons voulu quantifier le coefficient de transfert Λ pour des échantillons du Callovo-Oxfordien. Plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer les concentrations en gaz rares contenus dans les phases minérales des roches.

Une première approche consiste à broyer l'échantillon sous vide. L'échantillon est disposé dans un four cylindrique (Tolstikhin et al. 2005, 2010 ; Marty et al. 2006). Les échantillons

sont ensuite broyés puis chauffés sélectivement par paliers de température, certains jusqu'à atteindre la fusion.

Une deuxième approche consiste à simplement récupérer une fraction de l'échantillon (quelques centaines de milligrammes) et à procéder au dégazage de cet échantillon par chauffage sélectif. Nous avons choisi cette deuxième approche.

Deux échantillons du COx de la plateforme C (EST433) ont été sortis de leur cellule de conditionnement. Ils ont également été déshydratés afin de déterminer leur teneur en eau (cf. Chapitre 2). En utilisant un burin, des fragments de masse comprise entre 0,2 et 0,3g sont récupérés puis placés dans des ampoules en verre. Les échantillons sont alors mis sous vide pendant 24 heures, afin d'éliminer les résidus d'eau qui peuvent être adsorbés à leur surface. Ils sont ensuite placés dans un four en inox à température ambiante. La température du four est progressivement augmentée, toutes les 10 minutes, jusqu'à atteindre le premier pallier, à 200°C. La température est maintenue constante à 200°C pendant une durée de 30 minutes, puis la température du four est progressivement baissée, jusqu'à être ramenée à température ambiante. Les gaz rares ainsi libérés des phases minérales des roches sont détendus dans la ligne de purification du spectromètre de masse. La phase condensable (gaz rares lourds mais aussi résidus d'eau et impuretés) est récupérée sur un charbon porté à la température de l'azote liquide pendant que la phase légère est détendue. Une fraction est prélevée pour l'analyse consécutive de l'hélium et du néon.



Figure 71 : ampoules en verre dans lesquelles les échantillons sont placés



Figure 72 : four permettant de dégazer les échantillons de roches au CNAB

Les analyses sont réalisées par dilution isotopique, selon la procédure décrite dans le Chapitre 1.

Une fois l'He et le Ne quantifiés, le charbon sur lequel était piégé les condensables est réchauffé à 110°C, la phase lourde est purifiée sur les getters des volumes A6 et A5 (cf. figure 17, chapitre 1), une fraction du gaz restant est mélangée à un standard Ar/Kr/Xe puis est détendue dans le spectromètre de masse et analysée. Seules les concentrations en Ar ont été mesurées. Une fois les analyses terminées, la température du four est portée progressivement à 500°C, le même protocole est mis en place pour la mesure des gaz rares ainsi dégazés. Enfin, un dernier pallier de température est appliqué, il correspond à la fusion totale de l'échantillon. Pour un échantillon d'argile, la température de fusion est estimée à 1600°C (Tolstikhin et al. 2010). Les résultats obtenus pour les deux échantillons EST30706 et EST30683 sont présentés dans le tableau 58 ci-après :

Echantillon	Température (°C)	He	dHe	Ne	dNe	Ar	dAr
(10 ⁻⁷ cm ³ STP/g roche)							
EST30706	200	6,84	0,27	0,01	N/NA	N/NA	N/NA
	500	15,32	0,48	0,01	0,00	305,99	3,25
	Fusion	1,31	0,17	0,01	0,001	165,28	1,751
	SOMME	23,46	0,58	0,016	0,001	471,3	3,7
EST30683	500	25,93	0,77	0,025	0,004	N/NA	N/NA
	Fusion	1,56	0,17	0,008	0,001	135,26	1,43
	SOMME	27,49	0,78	0,033	0,001	135,26*	1,43

*seule mesure à fusion

N/NA : données non acquises

Tableau 58 : concentrations en He, Ne et Ar dans les deux échantillons du COx de la plateforme C dégazés

Au cours des mesures des concentrations en gaz rares libérés par chauffage des échantillons, des difficultés de purification sont intervenues. Pour EST30706, les abondances en Ar n'ont

pas pu être mesurées à 200°C, la plupart des impuretés n'avaient pas pu être éliminées par les quatre getters. Il pouvait vraisemblablement s'agir de vapeur d'eau résiduelle.

Pour l'échantillon EST30633, nous avons décidé de ne pas faire l'étape de chauffage à 200°C et de fixer le premier palier à 500°C. Les quantités de gaz condensables extraites se sont avérées être trop importantes pour être purifiées. A 500°C, seules les abondances en He et en Ne ont pu être quantifiées. L'échantillon EST30683 était un des seuls échantillons du forage EST433 à être contaminé (cf. Chapitre 2). Les gaz récupérés au cours du chauffage de cet échantillon peuvent être le témoin de cette contamination. De plus, en chimie analytique, les concentrations en matière organique sont déterminées par « perte au feu ». Cette technique consiste à porter un échantillon à des températures comprises entre 350°C et 550°C, températures auxquelles la matière organique est décomposée en CO₂. Il se peut donc que cet échantillon soit très riche en matière organique, ce qui expliquerait les quantités de gaz lourds condensables récupérés. Les concentrations en Ar de cet échantillon n'ont pu être mesurées qu'à fusion totale d'argile.

Les résultats témoignent du fait que la fraction du gaz libéré (He) des phases minérales des roches est maximale à 500°C. Seul 5,5% de l'He total est libéré à fusion.

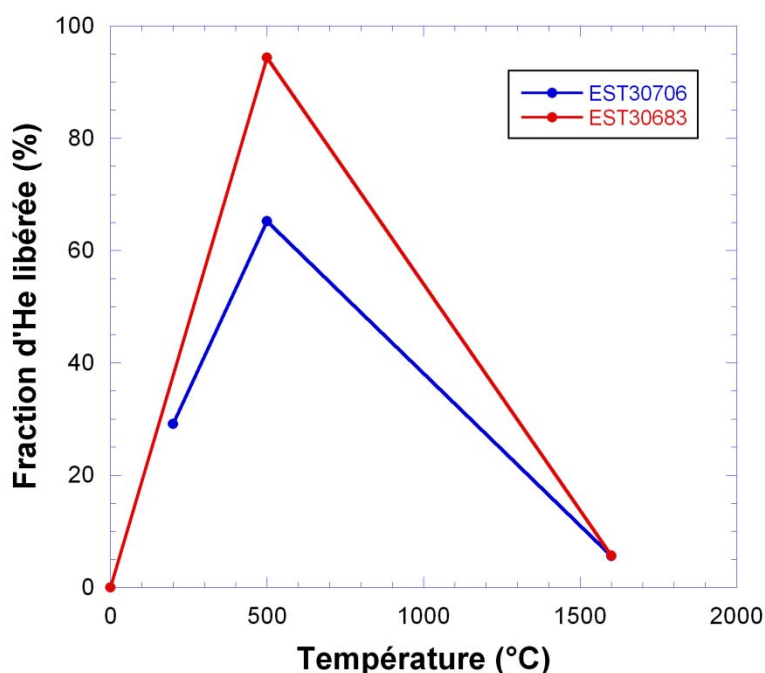


Figure 73 : fraction d'He libéré au cours des paliers de températures

Le coefficient de transfert de l'hélium des phases minérales auxquelles il est associé vers les eaux porales Λ se calcule de la manière suivante:

$$\Lambda_{(\text{He})} = 1 - \frac{[\text{He}]_{\text{roche}}}{P(\text{He})},$$

, où $[\text{He}]_{\text{roche}}$ correspond aux concentrations en He mesurées dans les échantillons et $P(\text{He})$ représente la quantité maximale d'He qui est produite *in-situ* par décroissance radioactive de U et Th.

Formation	U (ppm)	Th (ppm)
Oxfordien	1,38	1,39
Callovo-Oxfordien	1,44	7,84
Dogger	0,94	2,32

Tableau 59 : concentrations moyennes en U et Th dans les formations de l'Oxfordien, du COx et du Dogger (Andra, 2008)

Les concentrations moyennes en U et Th dans le COx étant respectivement égales à 1,44 et 7,84 ppm (Andra, 2008, tableau 59), la quantité maximale d'He produite en 160 Ma (âge du COx) vaut $6,35 \times 10^{-5} \text{cm}^3 \text{STP} \cdot \text{g}^{-1} \text{roche}$.

Ainsi, $\Lambda_{(\text{He})} = 96,3\%$ pour EST30706 et $\Lambda_{(\text{He})} = 95,7\%$ pour EST30683.

Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles mesurées par Bigler et al. (2005), avec des valeurs comprises entre 94,5 et 96,5% dans le COx.

Les valeurs ainsi trouvées permettent d'écrire dans le reste de ce manuscrit que le coefficient de transfert de l'He $\Lambda_{(\text{He})}$ vaut 1 dans le COx.

Aucune mesure des concentrations en gaz rares dans les phases minérales des aquifères encaissants n'a été effectué. Cependant, des valeurs de $\Lambda_{(\text{He})}$ similaires ont été mesurées dans échantillons calcaires du Jurassique par Tolstikhin et al. (1996), ce qui permet de supposer que $\Lambda_{(\text{He})} = 1$ pour l'Oxfordien et le Dogger.

2. L'écriture du modèle

Les éléments pris en compte dans les simulations sont :

- le nombre de mailles du modèle, c'est-à-dire le nombre de cellules qui va composer le fichier de sortie du modèle
- la position de la face de la première maille du modèle (dans le cas présent, la profondeur à laquelle débute la simulation)
- la distance (en m) sur laquelle la simulation s'effectue (c'est-à-dire l'épaisseur de la couche simulée)
- un découpage de la plateforme simulée en différentes formations géologiques (Oxfordien/COx/Dogger)
- la définition des coefficients de diffusion effectifs, tels que $D_e = n \times D_p$, avec la possibilité de définir un coefficient de diffusion effectif par formation géologique (n: porosité)
- la porosité n de chacune des formations
- le terme source, c'est-à-dire le taux de production $A(^4\text{He})$ d'He radiogénique, en fonction des concentrations en U et en Th
- le temps de simulation sur lequel le modèle va effectuer les calculs

- les conditions aux limites, en ce qui concerne les résultats présentés ci-dessous, dans un premier temps, il s'agit des concentrations en He mesurées dans les eaux libres des deux aquifères encadrant la formation argileuse du COx.

Les calculs diffusifs au sein des mailles du modèle tiennent compte les deux équations suivantes :

$$J = -D_e \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + C \cdot U$$

$$\frac{\partial(\omega C)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} + \text{termes sources}$$

Où J désigne le flux d'He ($\text{cm}^3 \text{STPm}^{-2} \text{s}^{-1}$), D_e est le coefficient de diffusion effectif de l'He ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), le terme $\frac{\partial C}{\partial z}$ représente le gradient vertical de concentration en He, C est la concentration en He, U est la vitesse de Darcy (ms^{-1}), ω désigne la porosité accessible à l'He (c'est-à-dire la porosité) et les termes sources font référence à la production d'He ou à de l'advection.

2.1. Coefficients de diffusion de l'hélium

2.1.1. Données bibliographiques

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'hélium dans le COx.

Ainsi, Rebour et al. (1997) ont mené des expériences de diffusion d'He consistant à mesurer la vitesse expérimentale de diffusion du gaz dans un échantillon placé entre deux chambres. De cette expérience, il a pu déduire une valeur du coefficient de diffusion apparent de l'He tel que :

$$D_a = \frac{D_0}{R \times R_f}$$

Où D_0 représente le coefficient de diffusion de l'He dans une eau libre ($6 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Jähne et al. 1987), R_f désigne le facteur de roche et R désigne le facteur de retardement. A 50°C, Rebour et al. (1997) trouvent un coefficient de diffusion apparent D_a pour l'hélium tel que $D_a = 5 \pm 1 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Des expériences dédiées à la mesure de vitesse de diffusion ont de même été entreprises par Bigler et al. (2005). Celles-ci consistent à déterminer la vitesse de dégazage d'un échantillon d'argilite contenu dans une cellule en inox en détendant le gaz à intervalles de temps contrôlés dans une cellule de conditionnement adjacente reliée à la précédente par l'intermédiaire d'une vanne ultravide. Le résultat de ces expériences fournit un coefficient de diffusion de pore D_p pour l'hélium tel que $D_p = 7,5 \pm 1,5 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 20°C. Cependant, les résultats des simulations des concentrations en He mesurées dans les eaux porales des échantillons du COx par Bigler et al. (2005) fournissent un coefficient de diffusion de pore $D_p = 2,4 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

De même, les résultats du modèle de Bigler et al. (2005) fournissent des valeurs de D_p dans les aquifères de $8,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $7,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement dans l'Oxfordien et le Dogger (Tableau 60).

Formation	D_p (1) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Oxfordien	$8,3 \times 10^{-11}$
Callovo-Oxfordien	$2,4 \times 10^{-10}$
Dogger	$7,0 \times 10^{-11}$

(1) Bigler et al. (2005)

Tableau 60 : coefficients de diffusion de l'He (Bigler et al, 2005)

2.1.2. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion de l'He

2.1.2.1. Utilisation des propriétés physiques de la roche : la tortuosité

La tortuosité τ est une quantité adimensionnée qui rend compte de la complexité du milieu poreux. Elle est définie comme le rapport entre la distance parcourue par un soluté et la distance la plus courte dans le milieu poreux, élevé au carré :

$$\tau = (\Delta l / \Delta x)^2$$

, avec la condition que $\tau \geq 1$.

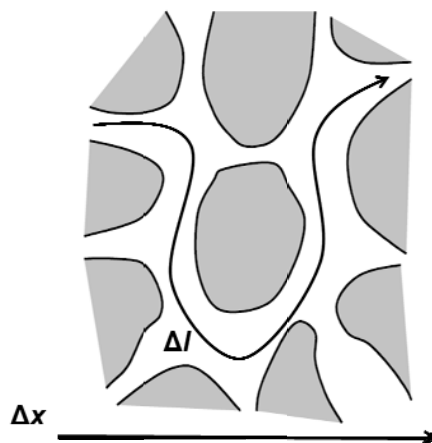


Figure 74 : définition de la tortuosité dans un milieu sédimentaire poreux (d'après Tsakiroglou et al. 2000)

La tortuosité est déterminée indirectement de deux manières :

- Par mesure du coefficient de diffusion de pore d'une espèce non réactive dans le milieu sédimentaire considéré de porosité n et par détermination du coefficient de diffusion de cette même espèce dans l'eau libre (D_0) (Sweerts et al. 1991)

- Par détermination du facteur de formation f , obtenu par des mesures de résistivités électriques (Mc Duff and Ellis, 1979)

La détermination du facteur de formation f est très délicate et nécessite un équipement conséquent, de nombreuses études se sont focalisées sur la première technique.

Par exemple, Friedman et al (1995) définissent le coefficient de diffusion effectif D_e d'une espèce donnée comme :

$$D_e = D_0 \times \frac{\delta \times n}{\tau}$$

Où :

- D_0 correspond au coefficient de diffusion dans l'eau ($6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'He, Jähne, 1987).
- δ représente la constrictivité. Ce facteur est uniquement pris en considération si la taille atomique des solutés est équivalente à la taille des pores. Dans le cas contraire, il est pris égal à 1 (Boving et Grathwohl, 2001)
- n est la porosité du milieu

De plus, le coefficient de diffusion effectif D_e est relié au coefficient de diffusion de pore D_p par :

$$D_e = n \times D_p$$

Ainsi,

$$D_p = \frac{D_e}{n} = \frac{D_0 \times \frac{\delta \times n}{\tau}}{n}$$

Finalement,

$$D_p = \frac{D_0}{\tau}$$

De nombreuses relations théoriques existent dans la littérature, permettant de relier la tortuosité à la porosité du milieu sédimentaire (Boudreau et al. 1996 ; Shen et al. 2007). Cependant, la grande majorité de ces relations empiriques ne permet pas de décrire les données expérimentales. Le problème majeur provient du fait que ces relations sont la plupart du temps trop simplistes car basées sur des cas où la géométrie des pores est idéalisée.

Lerman (1979) et Ullman et Aller (1982) ont établi une relation empirique reliant la tortuosité à la porosité de la roche pour des sédiments sableux et argileux, basée sur la loi d'Archie (1942). Ainsi :

$$\tau^2 = (A \times n^{1-x})^y$$

Avec A , x et y étant défini comme des paramètres ajustables, qui dépendent de la lithologie, n est la porosité de la roche. Les valeurs par défaut de ces paramètres prises par Shen et al. (2007) sont : $A=1$; $x=2$; $y=1$, soit :

$$\tau^2 = n^{-1} \quad (a)$$

Plus généralement, la loi d'Archie utilise une formule déjà simplifiée ($A = y = 1$) où seul y demeure ajustable. Boudreau et al. (1996) ont réussi à déterminer une valeur de y permettant de décrire au mieux l'ensemble des points expérimentaux observés. Ils déterminent ainsi une valeur de $x = 2,14 \pm 0,03$, ce qui conduit à :

$$\tau^2 = n^{-1,14} \quad (b)$$

Formation	D_0	D_p estimé ($m^2.s^{-1}$)	ϕ (%)	τ (a)	τ (b)	D_p calculé (a) ($\times 10^{-9} m^2.s^{-1}$)	D_p calculé (b) ($\times 10^{-9} m^2.s^{-1}$)
Oxfordien	6×10^{-9}	$8,3 \times 10^{-11}$	0,056	4,23	5,17	1,42	1,16
COx		$2,4 \times 10^{-10}$	0,123	2,85	3,30	2,10	1,82
Dogger		7×10^{-11}	0,069	3,81	4,59	1,58	1,31

Tableau 61 : tortuosité et coefficient de diffusion de pore calculé pour l'Oxfordien, le COx et le Dogger pour deux scenarii

Il apparait de l'ensemble de ces calculs que les valeurs de tortuosités calculées sont beaucoup trop faibles par rapport à ce qu'elles doivent être dans la réalité. Il semble donc que cette relation empirique ne permette pas de décrire correctement la nature du milieu poreux. Pour obtenir des valeurs de coefficient de diffusion de pore D_p dans la même gamme de valeur de ceux déterminés par Bigler et al. (2005), il faudrait appliquer une valeur de $x = 4$, ce qui correspondrait à une tortuosité approximative de 23.

Des mesures de porosités et de tortuosités sur des échantillons de roches du COx ont été réalisées au laboratoire EGID de l'Université Bordeaux 3. La technique utilisée est la porosimétrie au mercure. Elle est classique, elle va cependant être décrite à nouveau pour exploiter plus finement les résultats. Cette technique a été utilisée pour la première fois par Smetana (Van Brakel, 1975). Le mercure a été choisi car il s'agit d'un liquide non mouillant qui ne va pénétrer dans l'espace poreux que si une pression est appliquée. La mouillabilité d'un liquide désigne la capacité du liquide à s'étaler sur une surface plane (Esteban, 2006). La porosimétrie au mercure permet de déterminer la porosité d'un échantillon ainsi que la distribution en tailles de pore. Le principe est d'injecter sous pression du mercure (jusqu'à environ 230 MPa). L'augmentation de la pression se fait par paliers successifs. Pour cela, l'échantillon doit préalablement être dégazé, afin d'évacuer l'eau des réseaux de pores. Il est ainsi étuvé pendant une semaine à une température variant entre 50°C et 70°C. Au cours de l'expérience, le mercure va donc pénétrer dans un espace complètement vide et la pression capillaire va se confondre avec la pression de mercure imposée. L'interface liquide-solide dans un espace poreux se traduit par un équilibre entre forces de pressions exercées et tension superficielle. Cet équilibre est régi par la loi de Laplace. La pression capillaire P_c est alors définie comme :

$$P_c = \frac{2\sigma \cos(\delta)}{r}$$

Où σ désigne la tension interfaciale mercure/air, δ l'angle de contact et r le rayon du pore supposé cylindrique.

Ainsi, des pores de rayon r de plus en plus petits seront investigués au fur et à mesure que la pression P_c augmente. Par paliers successifs, la pression P_c est augmentée et un conductimètre permet de mesurer le volume de mercure qui a été introduit dans l'échantillon. Ce volume représente alors l'espace poreux qui est devenu accessible au mercure pour une pression appliquée donnée (Boulin, 2008).

Avant les injections de mercure, les échantillons sont pesés et placés dans un pénétromètre parfaitement calibré. A son tour, le pénétromètre avec l'échantillon en son sein est également pesé. Ainsi, le poids exact du pénétromètre est connu.

La mesure de porosité au mercure se fait en deux étapes.

La première, dite à basse pression, où des pressions variant entre 6,6 Pa et 2000 hPa environ sont appliquées. L'étape préalable au démarrage de la basse pression consiste à obtenir un vide poussé de 6,6 Pa.

La deuxième étape, dite de haute pression, consiste à appliquer des pressions comprises entre 1 atmosphère et 33 000 psi (soit 230 MPa). Ainsi, une fois les mesures de basse pression terminées, le pénétromètre est pesé, puis introduit dans la partie haute pression de l'appareil, qui utilise une huile haute pression de manière à introduire le mercure.

Les résultats des mesures de porosimétries au mercure se présentent sous la forme d'une courbe d'intrusion de mercure au fur et à mesure que la pression appliquée augmente. A chacun des paliers de pression qui est appliqué, le volume de mercure injecté y est incrémenté. Ces profils caractéristiques se divisent en deux étapes (Figure 76) :

- le processus de drainage, caractérisé par une montée en pression
- le processus d'imbibition représentant la sortie du mercure du réseau de pores lorsque la pression chute, des pores les plus petits vers les pores les plus grands.

Au cours de l'imbibition, une certaine quantité de mercure reste piégée dans les pores de l'échantillon. La différence de volume entre le mercure total injecté et le mercure demeurant piégé dans le réseau poreux définit ainsi la porosité dite utile ou connectée. Par différence avec la porosité totale mesurée, on accède à la porosité fermée ou piégée.

La porosité utile représente la porosité accessible par des chemins plus ou moins sinueux et de tailles variables. Elle est donc l'opposée de la porosité fermée ou non connectée, qui correspond à des vides ou des pores isolés (Figure 75).

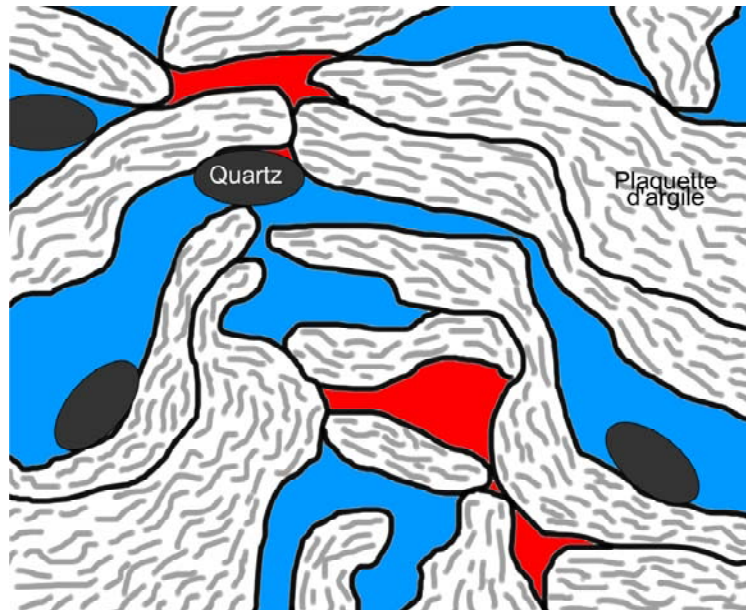


Figure 75 : répartition de la porosité dans un milieu argileux, la porosité connectée apparaît en bleu, la porosité fermée est figurée en rouge (Esteban, 2006)

Ces résultats permettent d'obtenir une courbe de répartition des pores en fonction de leur taille (Figure 77). Les pics observés :

- macroporosité avec une distinction entre macroporosité A (rayon de connexion des pores $R_c > 7,5 \mu\text{m}$) et macroporosité B (avec $0,05 \mu\text{m} < R_c < 7,5 \mu\text{m}$)
- mésoporosité telle que $0,05 \mu\text{m} < R_c < 2 \text{ nm}$
- microporosité telle que $R_c < 2 \text{ nm}$

Les données disponibles dans le référentiel Andra de 2005 montrent que l'espace poreux représente un volume de l'ordre de 18% ($n = 0,18$). La répartition des tailles de pores est obtenue par un test d'intrusion au mercure complété par une intrusion à l'azote. La porosité est donc constituée d'environ 10% de macropores, de 86% de mésopores et 4% de micropores selon les trois classes (Andra, 2005). Les études menées par Esteban (2006) ont fourni des chiffres comparables : 4% de l'eau des argiles est adsorbée par la microporosité, 10% se trouve dans la macroporosité et 86% se trouve principalement dans la mésoporosité.

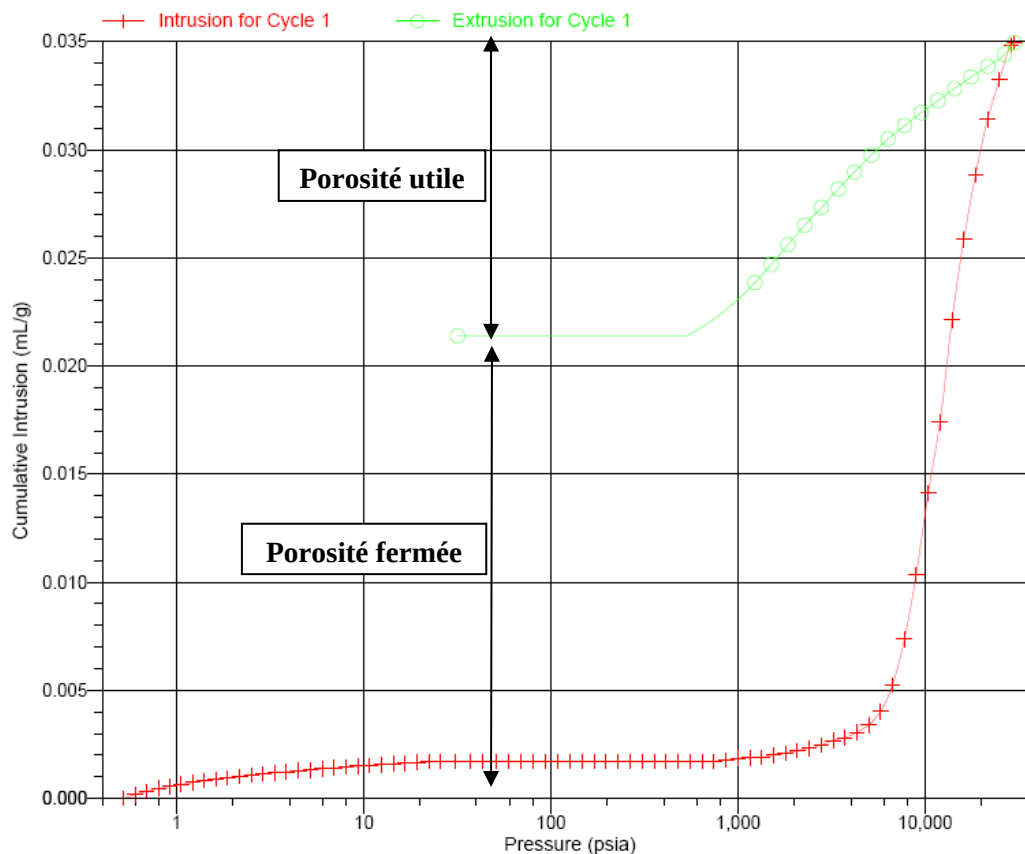


Figure 76 : courbe d'intrusion de mercure pour un échantillon du COx

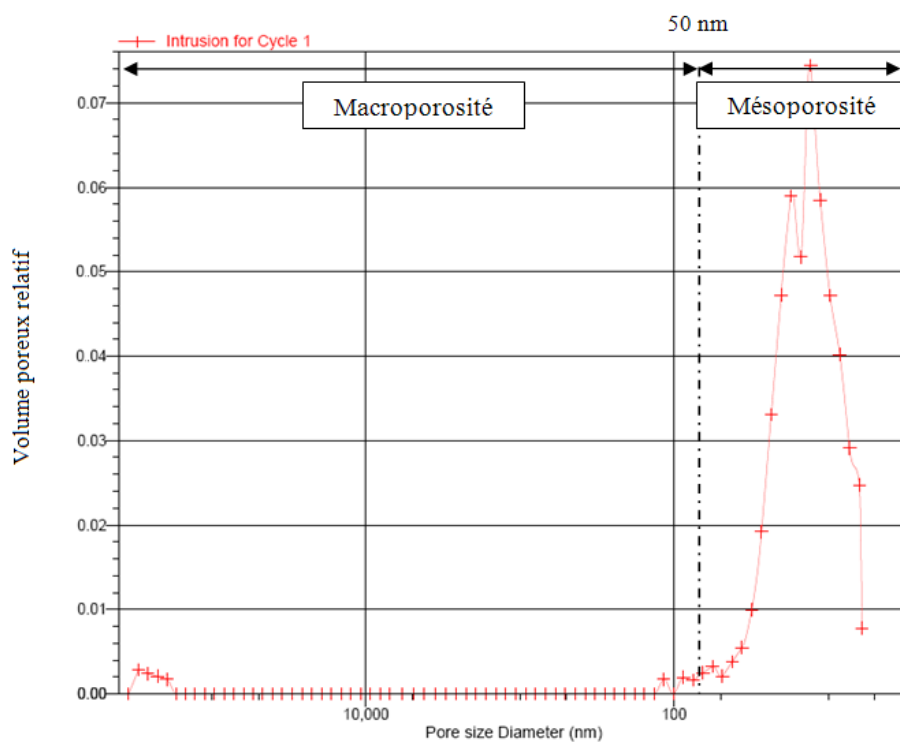


Figure 77 : répartition de la taille des pores pour un échantillon du COx

Nous avons décidé de concentrer nos analyses sur la plateforme C étant donné que les concentrations en gaz rares sont 3 fois inférieures à celles déterminées sur les autres plateformes de forage. Les échantillons choisis pour des mesures de porosité et de tortuosité correspondent à :

- 2 échantillons localisés à l'interface entre le COx et les encaissants calcaires dans la plateforme C
- L'échantillon qui correspond au minimum des concentrations en He mesurées (plateformes A, B, C et D)
- 2 échantillons correspondant chacun au maximum d'He dans le COx de la plateforme C, situé de part et d'autre de la valeur minimale
- et enfin 5 échantillons de roche du forage profond ayant chacun des teneurs en eau très faibles ou des concentrations en He très élevées.

Ces analyses permettraient éventuellement de savoir si :

- Des variations des propriétés physiques des roches peuvent expliquer les distributions des concentrations en gaz rares mesurées
- Confirmer, grâce aux mesures de tortuosités réalisées dans ces échantillons, la justesse des valeurs de coefficients de diffusion de pore D_p pour le COx utilisés dans nos simulations (d'après Bigler et al, 2005).

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux 62 et 63.

Nom	Pf	Position	ϕ totale	Macro ϕ A	Macro ϕ B	Méso ϕ (%)	ϕ utile	ϕ fermée
EST30531	C	Oxf/COx	8,89	0,53	0,29	8,16	2,64	6,25
EST30556	C	Max He COx	9,83	0,3	0,48	9,1	3,4	6,43
EST29460	C	COx/Dog	3,43	0,45	0,19	2,78	1,12	2,3
EST29356	C	Min He COx	8,56	0,39	0,12	8,04	3,32	5,23
EST28033	B	Min He COx	13,89	0,58	0,62	12,69	4,18	9,7
EST28890	D	Min He COx	10,2	0,19	0,1	9,9	2,76	7,43
EST28454	A	Min He COx	16,09	0,42	3,48	12,18	4,73	11,35

Tableau 62 : mesures de porosités (ϕ) sur des échantillons spécifiques des plateformes A, B, C et D.

Nom	Pf	Position	Macroφ A	Macroφ B (En % de la porosité totale)	Mésoφ	φ utile	φ fermée
EST30531	C	Oxf/COx	5,96	3,26	91,79	29,70	70,30
EST30556	C	Max He COx	3,05	4,88	92,57	34,59	65,41
EST29460	C	COx/Dog	13,12	5,54	81,05	32,65	67,06
EST29356	C	Min He COx	4,56	1,40	93,93	38,79	61,10
EST28033	B	Min He COx	4,18	4,46	91,36	30,09	69,83
EST28890	D	Min He COx	1,86	0,98	97,06	27,06	72,84
EST28454	A	Min He COx	2,61	21,63	75,70	29,40	70,54
Moyenne			5,05	6,02	89,07	31,75	68,16

Tableau 63 : répartition de l'espace poreux (exprimé en % de la porosité φ totale) dans les échantillons analysés

Les porosités calculées au CNAB (Tableau 64) ont été obtenues grâce aux mesures de teneurs en eau, en utilisant la formule suivante :

$$n = \frac{TEA \times \rho_r}{TEA \times \rho_r + (1 - TEA) \times \rho_w}$$

Où TEA représente la teneur en eau (masse d'eau ramenée à la masse humide de l'échantillon), ρ_r la densité de l'eau porale et ρ_w désigne la densité sèche (des minéraux constitutifs de la roche considérée et celle), toutes les deux exprimées en g.cm^{-3} . Dans ce cas, $\rho_w = 1$.

Nom	Pf	Position	φ totale (Hg)	φ totale (gravimétrique) (%)	Rapport mesuré/calculé
EST30531	C	Oxf/COx	8,89	5,32	0,60
EST30556	C	Max He COx	9,83	6,81	0,69
EST29460	C	COx/Dog	3,43	12,55	3,66
EST29356	C	Min He COx	8,56	14,98	1,75
EST28033	B	Min He COx	13,89	17,83	1,28
EST28890	D	Min He COx	10,2	13,21	1,29
EST28454	A	Min He COx	16,09	18,97	1,18

Tableau 64 : comparaison entre les résultats des porosités au mercure (EGID) et les porosités déterminées par gravimétrie (CNAB)

Des différences importantes existent entre les valeurs de porosités mesurées sur les échantillons de roches par étuvage (sur le bloc de roche dégazé ayant servi à l'analyse des gaz rares) et celles déterminées par porosimétrie au Hg. Ces variations sont particulièrement marquées sur l'échantillon EST29460 où des valeurs près de 4 fois plus faibles (3,66 fois plus faibles) ont été calculées par porosimétrie. Cet échantillon ayant été prélevé à l'interface entre le COx et le Dogger, ces valeurs peuvent expliquer pourquoi les concentrations en gaz rares calculées sont près de 4 fois inférieures (3,66 fois) à celles mesurées dans le COx. De même, la porosité mesurée sur l'échantillon dont les eaux porales sont les moins riches en He est 1,3 fois plus faible pour les plateformes B et D que la porosité calculée par étuvage. Egalement, l'échantillon EST30556 a une porosité mesurée par Hg 1,4 fois plus faible que la porosité

calculée par étuvage. Le maximum d'He dans le COx de la plateforme C est 1,4 fois plus bas que celui initialement calculé tandis que le minimum d'He dans le COx des plateformes B et D est dans le même temps 1,3 fois plus haut.

Ces observations tendent à démontrer que les variations verticales des concentrations en gaz rares observées dans le COx et aux interfaces entre l'argilite et les encaissants calcaires ont pour origine la difficulté à apprécier la porosité des échantillons de roche.

Les tortuosités déterminées s'échelonnent dans le COx sensu-stricto entre 15 et 26 (Tableau 65), ce qui est entre 5 et 9 fois plus que les valeurs calculées avec la loi d'Archie précédemment évoquée. Ces résultats permettent d'estimer les valeurs du coefficient de diffusion de pore D_p dans le COx en utilisant $D_p = \frac{D_0}{\tau}$.

Echantillon	Tortuosité	D_0 (He) (m ² /s)	D_p (He)
EST30531*	6,51*		$9,22 \times 10^{-10}$ *
EST30556	15,22		$3,94 \times 10^{-10}$
EST29460	19,46		$3,08 \times 10^{-10}$
EST28033	21,67	6×10^{-9}	$2,77 \times 10^{-10}$
EST28890	26,49		$2,27 \times 10^{-10}$
EST28454	14,89		$4,03 \times 10^{-10}$
EST29356	16,16		$3,71 \times 10^{-10}$
Moyenne	18,98		$(3,30 \pm 0,71) \times 10^{-10}$

*valeur non prise en compte car à l'interface Oxfordien/COx

Tableau 65 : calcul des coefficients de diffusion de pore D_p de l'He pour les échantillons du COx

La valeur de tortuosité de l'échantillon EST30531 et du coefficient de diffusion de pore qui en découle a été écartée compte tenu de la proximité de l'échantillon avec la formation de l'Oxfordien.

2.1.2.2. Equation de Crank

Des réextractions de gaz ont été effectuées sur la majorité des échantillons des forages des plateformes C et D (EST433 et EST441). Ces réextractions permettent de s'assurer que les gaz rares, et plus particulièrement les gaz lourds ont bien été extraits au cours de la première analyse. Nous possédons par conséquent un jeu complet de données qui permettent de contrôler les taux de réextraction en fonction du temps écoulé entre la première et la deuxième analyse. Ces résultats permettent ainsi de déterminer la vitesse à laquelle diffusent les gaz hors de l'échantillon entre les deux analyses.

Le coefficient de diffusion de pore D_p du gaz rare dans le COx est calculé en utilisant la solution analytique à l'équation développée par Crank (1975) pour un échantillon sphérique :

$$M(t) = M_{tot} \times \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{D_p n^2 \pi^2 t}{r^2}} \right]$$

Où t représente le temps entre la première et la deuxième extraction, n désigne la porosité accessible au gaz rare, M_{tot} est la masse totale de gaz dans l'échantillon et $M(t)$ est la quantité de gaz perdu qui diffuse hors de l'échantillon pour des temps $t > 0$. D_p correspond au coefficient de diffusion de pore du gaz rare considéré.

Cette équation suppose que la totalité du gaz est réparti de façon homogène dans les pores de l'échantillon et que l'échantillon en question est une sphère de rayon r . Or, l'ensemble de nos échantillons sont des cubes d'arrêtes 5 cm. Nous avons donc recalculé le rayon de la sphère correspondant au même volume d'échantillon tel que :

$$r = \left[\frac{3}{4} \times \frac{M_{\text{éch}}}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}}$$

, où d_r représente la densité moyenne de la roche ($2,65 \text{ g/cm}^3$) et $M_{\text{éch}}$ désigne la masse de l'échantillon en question.

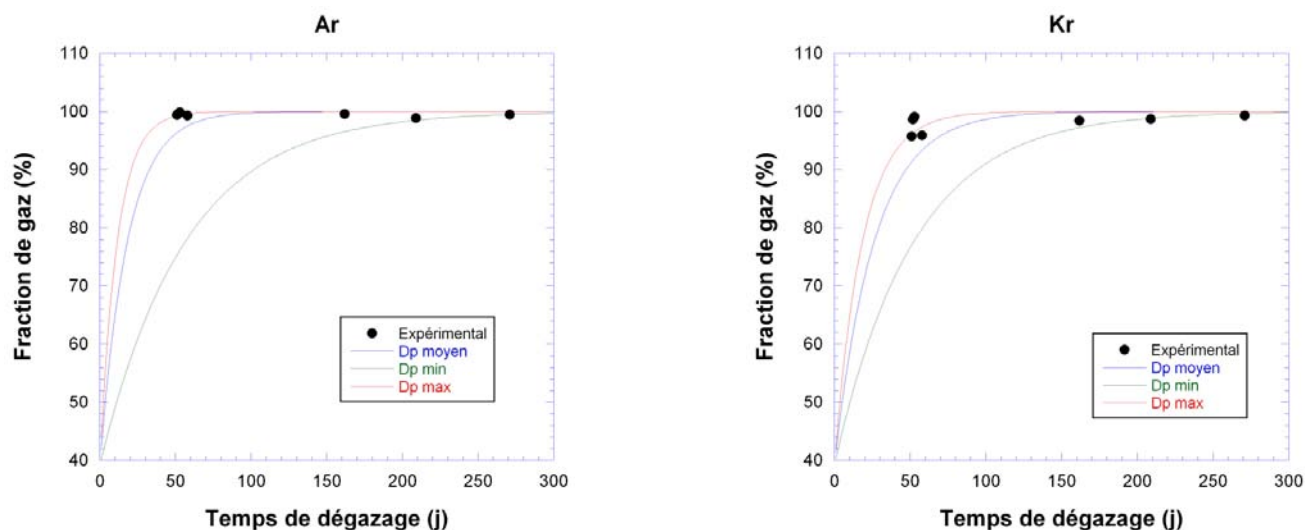
Nous avons choisi des échantillons dont les taux de réextraction ne témoignaient pas de perméation (cf. Chapitre 2, partie 1, résultats) de façon à ne conserver que des échantillons où seule de la réextraction était mesurée.

Nous disposons du taux de dégazage des échantillons, il correspond au pourcentage de gaz extrait lors de la première extraction. Nous pouvons alors comparer ce taux de dégazage expérimental aux valeurs analytiques calculées à partir de l'équation de Crank. Ceci permettra d'ajuster les valeurs du coefficient de diffusion D_p pour chaque gaz rare de manière à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et numériques.

Les calculs ont été effectués sur 7 échantillons du COx, 3 échantillons de la plateforme C et 4 échantillons de la plateforme D. Ils sont regroupés dans le tableau 66.

	Nom	Pf	Masse (g)	temps (jours)	r (cm)	Taux d'extraction analytique (%)	D _p estimé ($\times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Taux d'extraction calculé (%)
Xe	EST28803	D	643,5	275	3,87	94,01	1,48	94,00
	EST28805	D	525,5	274	3,61	95,47	1,46	95,51
	EST28849	D	539,5	61	3,65	79,25	2,78	79,28
	EST28912	D	551,5	282	3,68	96,74	1,65	96,77
	EST28922	D	611	287	3,80	94,95	1,47	94,94
	EST28869	D	470	51	3,49	82,86	3,55	82,85
	EST28890	D	574	58	3,73	77,22	2,80	77,30
	EST28900	D	585,5	162	3,75	93,41	2,25	93,33
	EST28960	D	595,75	271	3,77	91,49	1,22	91,61
	EST29315	C	268	53	2,89	98,25	6,50	98,19
	EST29388	C	245	52	2,81	94,23	4,20	94,30
	EST29411	C	427	209	3,38	94,05	1,50	94,18
	EST30633	C	362,5	133	3,20	88,57	1,51	88,61
	EST30606	C	359	129	3,19	91,86	1,86	91,89
Moyenne							(2,45 $\pm$ 1,45)	
Kr	EST28869	D	470	51	3,49	95,73	7,42	95,73
	EST28890	D	574	58	3,73	95,88	7,55	95,87
	EST28900	D	585,5	162	3,75	98,45	3,74	98,46
	EST28960	D	595,75	271	3,77	99,31	2,75	99,30
	EST29315	C	268	53	2,89	99,10	7,80	99,11
	EST29388	C	245	52	2,81	98,65	6,75	98,65
	EST29411	C	427	209	3,38	98,69	2,45	98,68
Moyenne							(5,5 $\pm$ 2,4)	
Ar	EST28869	D	470	51	3,49	99,39	12,5	99,31
	EST28890	D	574	58	3,73	99,27	12,5	99,29
	EST28900	D	585,5	162	3,75	99,57	5,00	99,55
	EST28960	D	595,75	271	3,77	99,47	3,00	99,53
	EST29315	C	268	53	2,89	99,87	11,0	99,84
	EST29388	C	245	52	2,81	99,61	9,00	99,62
	EST29411	C	427	209	3,38	98,85	2,55	98,87
Moyenne							(7,9 $\pm$ 4,4)	

Tableau 66 : calculs des coefficients de diffusion de l'Ar, le Kr et le Xe en utilisant la solution analytique développée par Crank (1975)



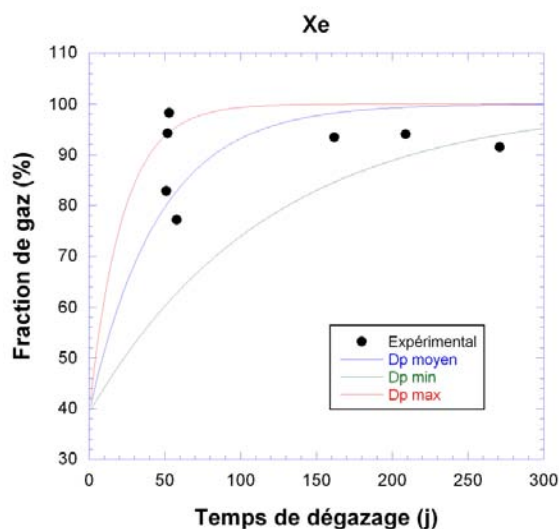


Figure 78 : taux de dégazage de l'Ar, du Kr et du Xe en fonction du temps (exprimé en jours)

En utilisant le modèle de Crank développé pour des échantillons quasi-sphériques, le suivi des taux de dégazage des gaz rares lourds sur 7 échantillons du COx pour l'Ar et le Kr et de 10 échantillons pour le Xe (car moins enclin à de la perméation) a permis de déterminer des coefficients de diffusion de pore moyens pour chacun d'entre eux. Les échantillons ont été séparés sur les graphiques ci-dessus en fonction de leur masse. Les taux de dégazage les plus importants au cours de la première extraction de gaz sont observés pour les échantillons dont la masse est comprise entre 200 et 300g. Les échantillons de roches les plus volumineux ont les taux de dégazage les plus faibles, et ce malgré un temps d'attente entre la première et la deuxième analyse 4 à 5 fois plus important que pour les échantillons dont la masse est la plus faible. Par extension, il est possible d'estimer les coefficients de diffusion de pore du néon et de l'hélium. En effet, les coefficients de diffusion des gaz rares sont fonction de la racine carrée de leur masse atomique respective (Wert and Zener, 1949 ; Zähringer, 1962 ; Funk et al., 1967 ; Ozima and Podosek, 2002 ; Tieloff et al., 2004) :

$$D_p \propto 1/(\text{masse atomique})^{1/2}$$

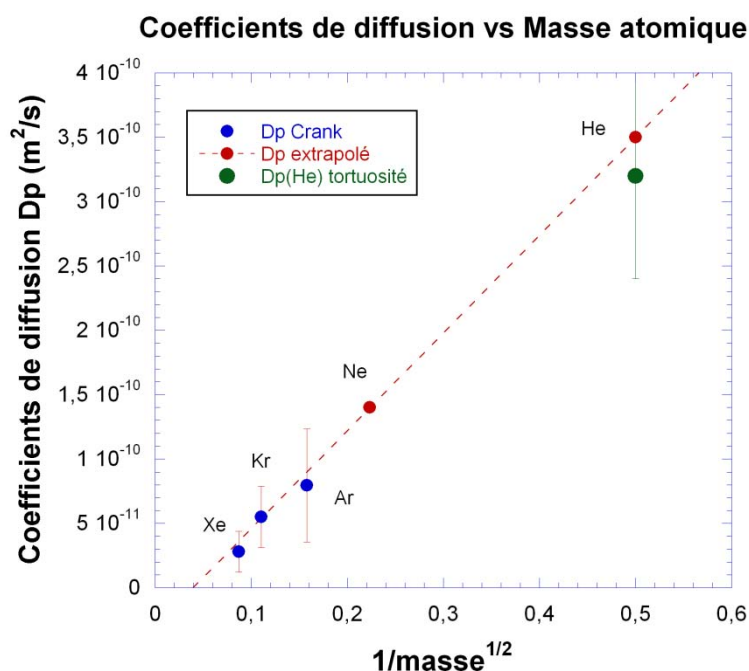


Figure 79 : relation entre coefficient de diffusion de pore et masse atomique

Cette relation permet d'estimer les coefficients de diffusion à $1,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le néon et $3,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'hélium (Figure 79).

Les valeurs minimales et maximales de D_p pour l'hélium reportées dans la littérature pour le COx sont quant à elles respectivement de $1,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Bigler et al. 2005). La valeur de D_p calculée dans le cas présent est donc comparable à celle déterminée par Rebour et al. (1997) et Bigler et al. (2005).

Le coefficient de diffusion de pore moyen D_p pour l'hélium ainsi calculé est en accord avec le coefficient déterminé en utilisant les mesures de tortuosités (section précédente), à savoir $3,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Synthèse :

Référence	D_p minimum (m ² /s)	D_p maximum (m ² /s)
Rebour et al. (1997)	$1,7 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-10}$
Bigler et al. (2005)		
Cette étude	$3,3 \times 10^{-10}$ (1)	$3,5 \times 10^{-10}$ (2)

(1) déterminé en utilisant les mesures de tortuosités des échantillons du COx

(2) déterminé en utilisant l'équation de diffusion pour des particules sphériques (Crank, 1975)

Etant donné le très bon accord entre les deux valeurs expérimentales trouvées, nous avons choisi d'utiliser une valeur de coefficient de diffusion de pore pour l'He dans le COx de $3,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les profils représentés sur les figures ci-après ont ainsi été obtenus en utilisant un coefficient $D_p = 3,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

2.2. Calcul de l'accumulation d'hélium radiogénique dans les eaux porales

L'accumulation d'He radiogénique est déterminée en utilisant l'équation 5 (Ozima et Podosek, 1983) :

$$A(^4\text{He}) = \Lambda(^4\text{He}) \times d_{\text{roche}} \times ([U] \times P_U + [Th] \times P_{Th}) \times \frac{1-n}{n} \quad \text{Équation 5}$$

Les résultats sont obtenus en $\text{cm}^3 \text{ STP.g}^{-1} \text{ eau.an}^{-1}$.

Formation	U (1) (ppm)	Th (1)	n (1) (%)	D _{roche} (1) (g.cm ⁻³)	A ⁴ He (2) (cm ³ STP.g ⁻¹ eau.an ⁻¹)	A ⁴ He (2) (m ³ STP.kg ⁻¹ eau.s ⁻¹)
Oxfordien	1,38	1,39	5,60	2,52	$8,60 \times 10^{-12}$	$2,73 \times 10^{-19}$
COx	1,44	7,84	12,3	2,47	$7,00 \times 10^{-12}$	$2,22 \times 10^{-19}$
Dogger	0,94	2,32	6,9	2,61	$6,29 \times 10^{-12}$	$1,99 \times 10^{-19}$

(1) ANDRA

(2) Ozima and Podosek (1983)

Tableau 67 : détermination de la porosité et de l'accumulation d'He radiogénique dans les eaux porales des différentes formations

2.3.Simulation des profils de diffusion d'hélium radiogénique

L'ensemble des résultats présentés ci-après ont tout d'abord été testés sur la plateforme de forage C.

2.3.1. Accumulation d'He et diffusion : premier cas testé sur la plateforme C

Formation	U (1) (ppm)	Th (1)	n (1) (%)	D _{roche} (1) (g.cm ⁻³)	D _p (2) (m ² .s ⁻¹)	A ⁴ He (3) (m ³ STP.kg ⁻¹ eau.s ⁻¹)
Oxfordien	1,38	1,39	5,60	2,52	$8,3 \times 10^{-11}$	$2,73 \times 10^{-19}$
COx	1,44	7,84	12,3	2,47	$3,0 \times 10^{-10}$	$2,22 \times 10^{-19}$
Dogger	0,94	2,32	6,9	2,61	$7,0 \times 10^{-11}$	$1,99 \times 10^{-19}$

(1) ANDRA

(2) Bigler et al. (2005)

(3) Ozima and Podosek (1983)

Tableau 68 : paramètres pris en compte pour les simulations des profils de diffusion d'He

Les conditions aux limites imposées dans le modèle présenté ici correspondent aux concentrations en He mesurées dans les eaux de formation prélevées dans les horizons

producteurs des deux aquifères calcaires. Dans le cas d'EST433, ces valeurs sont respectivement de 16×10^{-7} et $355 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ d'eau pour l'Oxfordien et le Dogger.

Le modèle prend en compte une simulation sur 50 mailles et pendant un temps de 10Ma, un pas de temps peut être défini afin de s'assurer que l'état stationnaire a bien été atteint au bout de la simulation. La supposition est faite que l'état stationnaire a bien été atteint. Pour un cas théorique, dans un environnement géologique où les transports de solutés sont contrôlés par des mécanismes de diffusion (c.à.d. dans les argilites du COx, Rübel, 2001), un état d'équilibre est atteint dès lors que le temps caractéristique de diffusion t est égal à une fraction (par exemple $<0,3$) de la période caractéristique à laquelle les mécanismes de diffusion ont débuté (Bigler et al, 2005). Dans le secteur du site de Meuse/Haute-Marne, les activités tectoniques ont cessé au cours de l'extension Oligocène, il y a approximativement $t = 20\text{Ma}$ (Guillocheau, 2000). L'état stationnaire sera donc considéré comme atteint si le temps caractéristique t est une fraction inférieure à 0,3 des 20Ma depuis lesquelles le secteur étudié est géologiquement stable. Ce temps t se calcule comme suit :

$$t = \frac{L^2}{D_p}$$

Avec D_p représentant le coefficient de diffusion de pore de l'He ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et L étant l'épaisseur moyenne de la couche géologique considérée (m).

Dans le cas du COx, en utilisant une valeur de $D_p \approx 3,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $L \approx 140 \text{ m}$, on obtient une valeur de $t \approx 2,60 \text{ Ma}$, ce qui correspond à une fraction de $(2,60/20) \text{ Ma}$ soit 0,13. Les conditions stationnaires ont par conséquent été atteintes dans le COx. Ceci est applicable si les conditions aux limites (concentrations en He dans les encaissants calcaires) ne changent pas au cours du temps.

En ce qui concerne les encaissants calcaires, le même calcul peut être effectué avec des coefficients de diffusion de pore égaux à $8,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $7,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et des épaisseurs de couches de 170 m et 50 m, considérées au sein de l'Oxfordien et du Dogger (Figure 80). Le temps t ainsi déterminé est de 11,04 Ma pour l'Oxfordien et 1,13 Ma pour le Dogger.

Formation	Epaisseur (m)	D_p (m^2/s)	t (Ma)	t/T
Oxfordien	170	$8,3 \times 10^{-11}$	11,04	0,55
COx	140	$3,0 \times 10^{-10}$	2,59	0,13
Dogger	50	$7,0 \times 10^{-11}$	1,13	0,057

Tableau 69 : temps caractéristiques de diffusion t pour les formations de l'Oxfordien, du COx et du Dogger, basées sur des coefficients de diffusion de pore déterminés par Bigler et al (2005)

Au temps $t=0$, les concentrations en He sont considérées nulles dans l'ensemble du domaine simulé. Un terme source est introduit, il représente la quantité d' ^4He radiogénique accumulée dans les eaux porales des formations ($A^4\text{He}$, équation 5), et ce en fonction des concentrations en U et Th mesurées dans les échantillons de roches (Tableau 68).

Les résultats de cette simulation sont représentés sur la figure 80 ci-dessous.

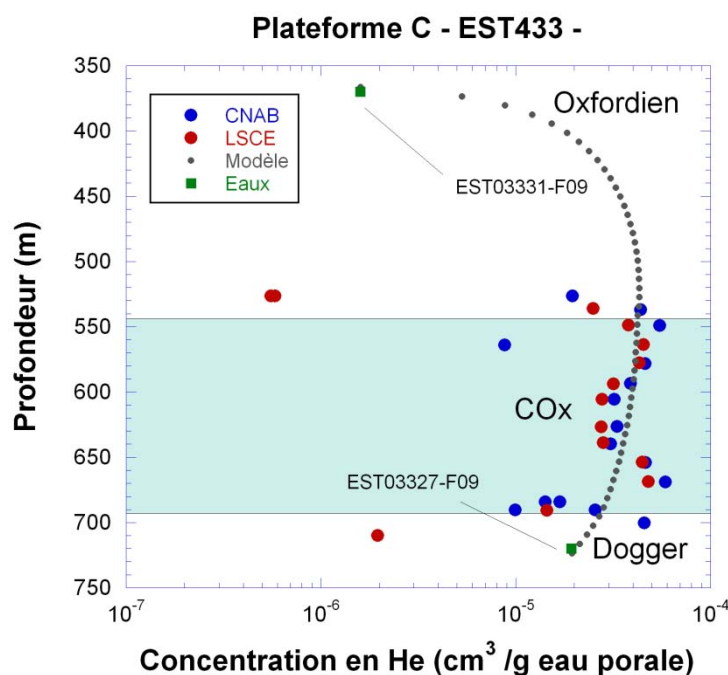


Figure 80 : résultats de la simulation de diffusion d'He dans la plateforme C

Les résultats du modèle VBA sur les données d'EST433 apparaissent en points gris sur la figure ci-dessus. Ils correspondent à une simulation de 10Ma. Les échantillons d'eau de formation utilisés comme conditions aux limites dans le modèle figurent en vert et les données en He mesurées dans les eaux porales des échantillons de roche sont en bleu (CNAB) et en rouge (LSCE). Cette première simulation ne prend en compte qu'une simple diffusion d'He depuis le Dogger jusqu'à l'Oxfordien accompagnée d'une production d'He radiogénique au cours du temps. Les résultats montrent que l'état stationnaire est atteint entre 5 et 10Ma après le début de la simulation. Le profil du modèle obtenu ne correspond pas à la réalité des données mesurées. En effet, le modèle semble négliger dans ce cas précis les valeurs des concentrations en He plus faibles mesurées aux interfaces entre le COx et les deux aquifères.

2.3.2. Influence des horizons poreux : cas de la plateforme C

Les valeurs en He plus basses au niveau des interfaces Oxfordien/COx et COx/Dogger pourraient être le témoin d'une dilution du signal occasionné par la présence de venues d'eau, quasi systématiquement associées à des horizons poreux (HP) (Andra, 2008). La présence de ces horizons poreux expliquerait les diminutions des concentrations en He observées dans les aquifères calcaires et plus particulièrement au niveau des interfaces entre COx et aquifères. Ces circulations d'eau, bien qu'extrêmement lentes, contribueraient à diminuer le signal de diffusion par rapport à ce qu'il aurait dû être sans ce phénomène.

L'existence de ces zones productrices est identifiée grâce aux différentes méthodes mises en œuvre comme le pompage court et le fluid-logging. Les positions des différents horizons poreux identifiés pour la plateforme C sont regroupées dans le tableau 70 ci-après :

Forages	Zones productrices	Côtes (m)
EST431 (Oxfordien)	5 zones	297,5-301*(HP1)
		328,5*(HP2)
		413 (HP3)
		439 (HP4)
		506 (HP5)
EST432 (Dogger)	2 zones	697,9-710 (HP6)
		765-768 (HP7)

Tableau 70 : venues d'eau productrices à l'Oxfordien et au Dogger (plateforme C, Andra, 2008)

*en dehors de la zone simulée présentée

Il est possible de tenir compte de la présence de ces horizons poreux dans le modèle. En considérant les temps de résidence moyens des eaux dans les aquifères, de 100 000 ans dans l'Oxfordien et de 1 000 000 années dans le Dogger, l'existence de ces Hp induit une perte de $1/100\,000^{\text{ème}}$ des solutés par an dans l'Oxfordien et de $1/1\,000\,000^{\text{ème}}$ dans le Dogger :

$$\text{termes sources} = \text{Accumulation en He} + C \times \frac{\exp(-\delta t / \tau) - 1}{\delta t}$$

, où τ désigne le temps de résidence moyen des eaux dans l'aquifère considéré.

Les coefficients de diffusion dans les horizons poreux sont également augmentés pour tenir compte de la dispersion hydrodynamique qui y est plus importante. La dispersion hydrodynamique rend compte de l'hétérogénéité de la circulation des fluides dans le milieu poreux. Elle est directement proportionnelle à la vitesse de circulation des fluides et à la taille des pores. Elle est considérée comme nulle dans les aquitards et varie de 10^{-10} à $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans les aquifères. Un coefficient de diffusion effectif $D_e = 500 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ est alors utilisé. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 81 ci-après. Les horizons poreux pris en compte dans cette simulation sont nommés HP et correspondent aux venues d'eau identifiées dans le tableau 70 (notation de HP3 à HP7). Toutes les mesures des concentrations en He dans les eaux de formation ont été reportées sur la figure 82.

Le temps de simulation pris en compte ne change pas et reste de 10Ma. L'état stationnaire est atteint entre 5 et 10Ma, comme en témoigne la figure 81.

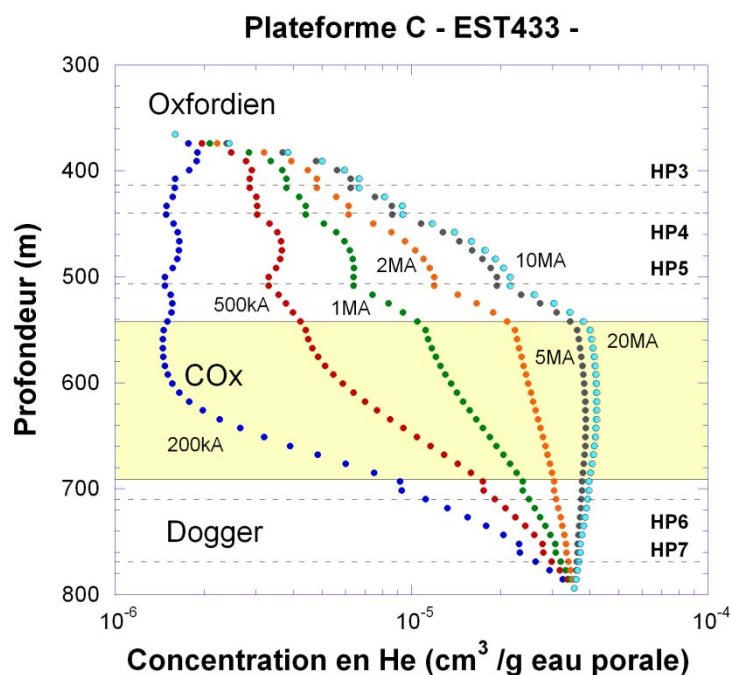


Figure 81 : simulation des profils de diffusion d'He de la plateforme C en fonction du temps

Les résultats de cette deuxième simulation (en gris sur la figure 82) montrent une meilleure adéquation entre le modèle et les données des deux laboratoires, notamment dans l'Oxfordien. En effet, les concentrations en He à l'interface entre le COx et l'Oxfordien, plus faibles d'un facteur 3 voire 4 pour les eaux libres, sont davantage prises en compte dès lors qu'est considérée la présence des HP dans l'Oxfordien. La tendance est moins visible pour le Dogger, une des solutions pourrait être d'augmenter la zone d'action des HP. Cependant, la présence de ces venues d'eau productrices n'explique en aucune façon la diminution des concentrations en He observées dans le centre du COx. En ne considérant que les processus de diffusion et de production d'He radiogénique, il est impossible, quels que soient les paramètres pris en compte dans le modèle, d'expliquer cette tendance.

Les concentrations en He mesurées dans les encaissants calcaires de l'Oxfordien et du Dogger témoignent de variations importantes entre les deux laboratoires. Cette différence n'est pas comprise, cependant, la méthode de conditionnement des échantillons d'eau pourrait expliquer de telles variations. Ainsi, les concentrations en He plus faibles dans les tubes du CNAB pourraient être le résultat de l'utilisation de téflon pour assurer l'étanchéité au niveau des deux vannes.

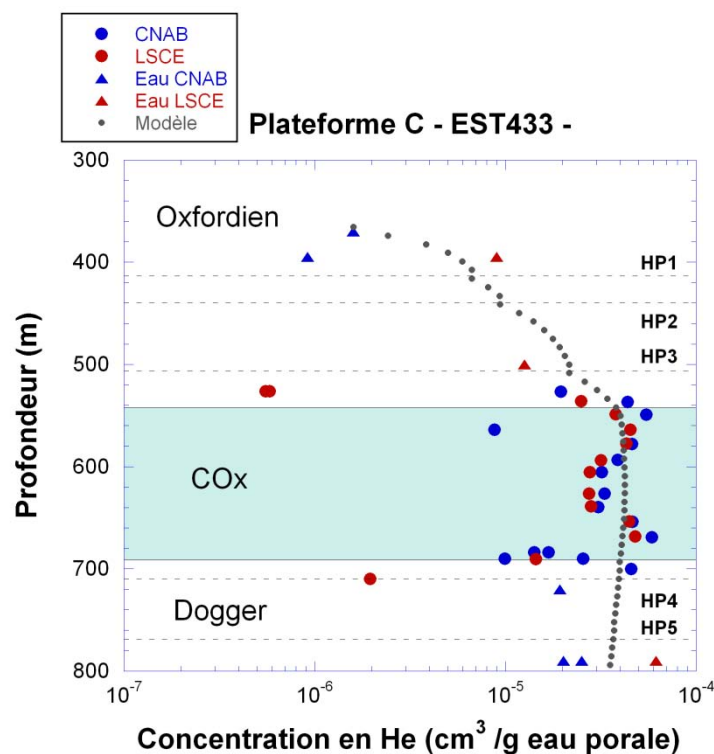


Figure 82 : résultats de la simulation de diffusion d'He incluant l'effet des HP

2.3.3. Modification des conditions aux limites et élargissement du domaine simulé

Nous avons dans les deux exemples précédents choisi de prendre comme conditions aux limites du domaine d'action les concentrations en He moyennes mesurées par les deux laboratoires dans les eaux de formation de l'Oxfordien et du Dogger. De même, les limites supérieures et inférieures du domaine modélisé s'arrêtaient aux profondeurs de ces venues d'eau productrice.

Nous avons décidé dans un premier temps d'élargir le domaine simulé. Nous avons également choisi de modifier la concentration en He de la limite supérieure du domaine (dans l'Oxfordien). Au sommet de l'Oxfordien (-300 m), la concentration en He correspond à celle mesurée dans une eau douce en équilibre avec l'atmosphère (eau météorique) ayant une température de 10°C, soit $4,645 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP.g}^{-1}$ (Weiss, 1971). En effet, la signature isotopique des eaux de formation des calcaires de l'Oxfordien montre qu'elles sont d'origine météorique (Rebeix et al. soumis). La signature isotopique de ces eaux est cependant très certainement affectée par de la diffusion d'eau porale à partir du COx. A la limite inférieure du domaine (-900 m), la condition imposée demeure inchangée, elle correspond aux teneurs en He moyennes mesurées dans les eaux de formation du Dogger par le CNAB et par le LSCE.

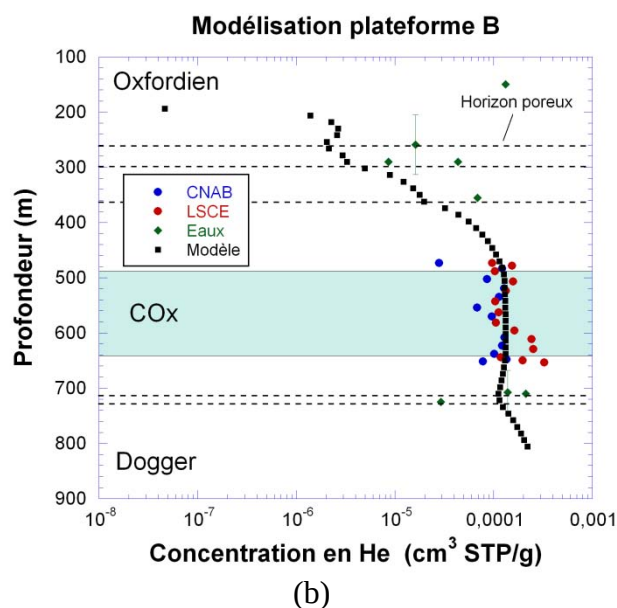
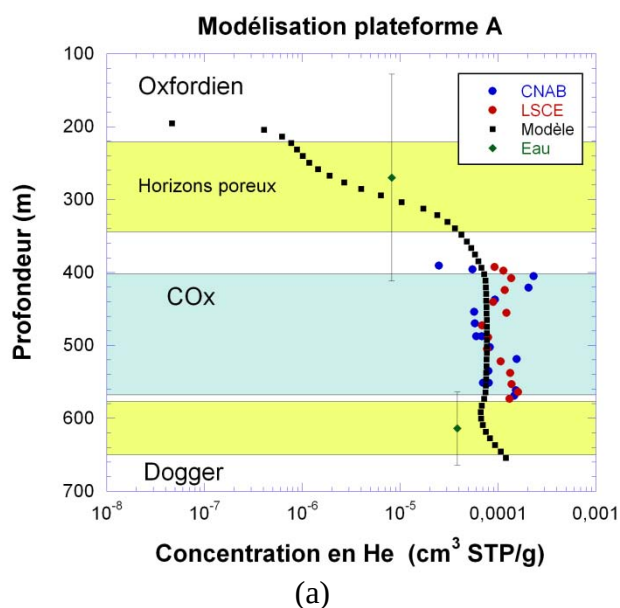
Au temps $t=0$, les concentrations en He sont considérées nulles dans l'ensemble du domaine simulé. L'influence des HP est toujours considérée. L'ensemble des hypothèses prises en compte dans cette nouvelle simulation est regroupée dans le tableau 71 ci-après :

Pf	Mailles	Temps de simulation (Ma)	Profondeur début (m)	Profondeur fin (m)	[⁴ He] limite supérieure (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	[⁴ He] limite inférieure (10 ⁻⁷ cm ³ STP/g)	HP Oxfordien	HP Dogger
A	50	10	200	650	0,4645	1200	1/100 000	1/1 000 000
B	50	10	200	800	0,4645	2200	1/100 000	1/1 000 000
C	50	10	300	900	0,4645	500	1/100 000	1/1 000 000
D*	50	10	400	800	0,4645	2000	1/100 000	1/1 000 000

*pas de mesures dans les eaux de formation des calcaires de l'Oxfordien et du Dogger

Tableau 71 : hypothèses prises en compte dans le modèle pour l'ensemble des plateformes

Les résultats des simulations pour les quatre plateformes de forage sont présentés sur les figures 83 a, b, c et d ci-après. La plateforme de forage A est celle où les écoulements horizontaux sont les plus faibles. En effet, bien que 14 zones productrices aient été identifiées dans l'Oxfordien et 12 aient été recensées dans le Dogger, les transmissivités globales sont près de 3 ordres de grandeur inférieures aux valeurs mesurées dans les autres plateformes (Tableaux 5 et 6). Dans ce cas, les HP n'ont pas été considérés comme des entités ponctuelles agissant à une profondeur spécifique mais plutôt comme deux zones distinctes, une dans l'Oxfordien (entre - 200 et - 350 m) et une dans le Dogger (de - 560 à - 650 m). La plateforme D est la seule des 4 plateformes de forage dont la vocation était le seul échantillonnage du COx. En conséquence, aucune mesure de concentration en He dans les eaux de formations des deux calcaires n'est disponible. De ce fait, aucune donnée n'est disponible concernant le nombre et la répartition des HP dans ce forage. De même, la concentration en He utilisée comme condition à la limite inférieure du domaine simulé (i.e. $2000 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$, tableau 71) ne tient compte que des seules abondances en He mesurées par les deux laboratoires dans les eaux porales du Dogger. L'élargissement du domaine modélisé permet d'inclure l'influence d'horizons poreux supplémentaires dans les calcaires (par ex., ajout de HP2 pour la plateforme C, tableau 70). Cette simulation semble mieux prendre en compte les points expérimentaux situés à l'interface entre l'Oxfordien et le COx. De même, elle passe par une moyenne de l'ensemble des données dans le COx. Cependant, les paramètres pris en compte dans cette modélisation ne permettent toujours pas d'expliquer la baisse des concentrations en He observée au centre du COx.



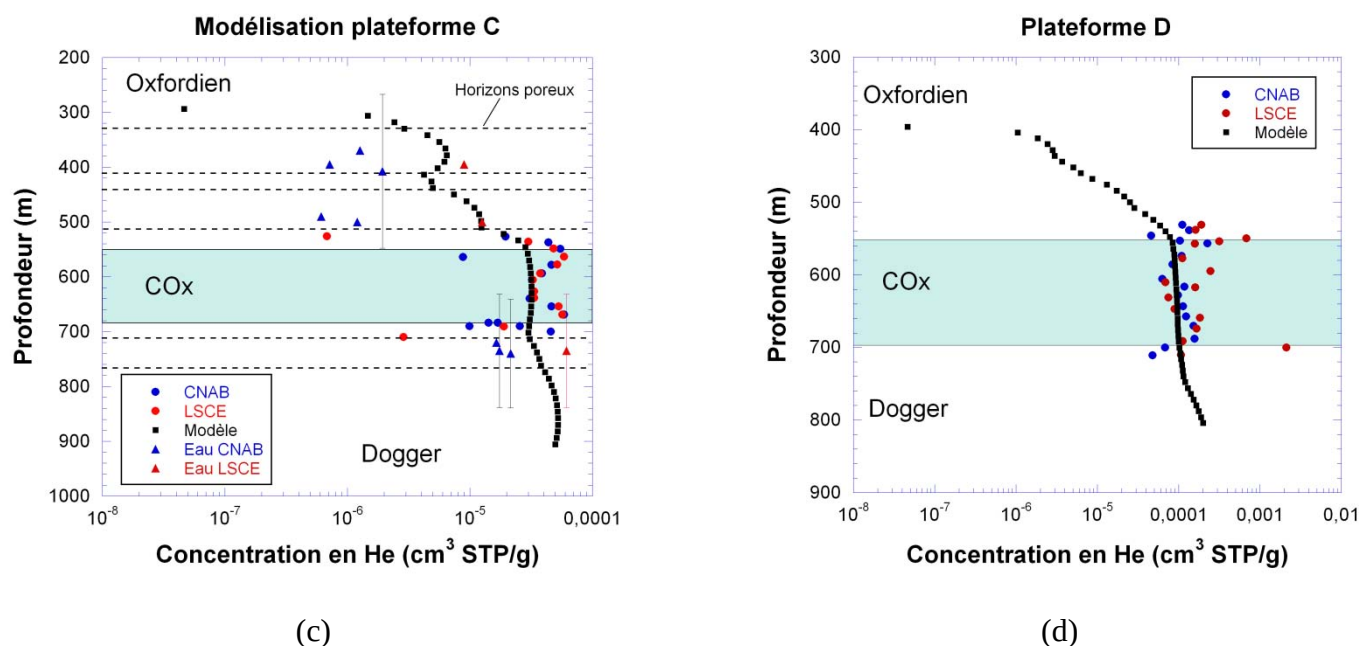


Figure 83 : profils de concentrations en He modélisé pour (a) la plateforme A ; (b) la plateforme B ; (c) la plateforme C ; (d) la plateforme D. Les hypothèses prises en compte dans le modèle sont les mêmes que celles décrites dans le tableau 71.

2.4. Modélisation des concentrations en He du forage profond

2.4.1. Description du modèle

La modélisation des concentrations en He le long de la pile sédimentaire Mésozoïque du forage profond utilise exactement le même outil que celui présenté en introduction de ce chapitre. Le transfert d'He dans la colonne sédimentaire se base sur le calcul d'un flux advectif et diffusif, tenant compte du taux de production d'He radiogénique et de la dilution du signal occasionnée par la présence d'horizons poreux dans les aquifères de l'Oxfordien, du Dogger et du Buntsandstein.

Les taux de production d'He radiogénique ont été déterminés en utilisant l'équation 1 et disposant des concentrations en U et Th (diagraphies Andra).

- La zone simulée, s'étendant des marnes du Kimmeridgien au sommet jusqu'aux conglomérats de base du Buntsandstein, est discrétisée en 6 sous-unités, chacune d'entre elle correspondant à 6 intervalles de temps au cours desquels une ou plusieurs formations se sont déposées (Tableau 72)
- Au temps $t=0$, les concentrations en He dans l'ensemble du domaine simulé sont nulles. Les calculs sont initiés au moment de la mise en place de la première formation, en l'occurrence les conglomérats du Buntsandstein. Les conditions aux limites appliquées correspondent aux concentrations initiales en ^4He , supposées être celles mesurées dans une eau à 10°C en équilibre avec l'air. Puis la formation suivante se dépose, les conditions aux limites du nouveau domaine défini sont les

concentrations en ^4He d'une eau saturée en air. Par itération, les calculs de diffusion ne commencent qu'une fois le dépôt des couches achevé.

- Les flux advectifs dans les aquifères, au niveau des horizons poreux, correspondent aux temps de résidences moyens des eaux, c'est-à-dire au remplacement des eaux anciennes dans les aquifères par un apport d'eau récente en équilibre avec l'atmosphère. Tout comme pour les précédentes modélisations, les temps de résidence moyens des eaux dans l'Oxfordien sont considérés égaux à 100 000 ans (Lavastre et al, 2005, 2010 ; Buschaert et al, 2007 ; Fourré et al, 2010) et de 1 000 000 années dans le Dogger (Fourré et al, 2010). Dans le Buntsandstein, le temps de résidence des eaux est supposé égal à 10 000 000 années.
- Peu de données dans la littérature existent sur les valeurs des coefficients de diffusion effectifs D_e pour l'He dans les formations profondes du bassin de Paris. Leur détermination pour les modélisations est basée sur une loi d'Archie, liant coefficient de diffusion et porosité n , telle que :

$$D_e = f(n^2).$$

- La dispersion hydrodynamique occasionnée proportionnelle à la vitesse de circulation des fluides est prise en compte dans les aquifères ; le coefficient de dispersion est défini selon une loi de type Carman-Kozeny (Battani et al, soumis).
- Il s'agit d'un modèle simple au sein duquel les phénomènes annexes liés à la diagénèse (compaction des couches après sédimentation) tout comme l'érosion des 600 mètres de Crétacé entre -70 Ma et -30 Ma sont négligés.

Age	Périodes (Ma)	Formations	Limites stratigraphiques (m)	Limites discrétisées (m)
Trias inférieur	-250 / -245	Buntsandstein	1980-1858,9	1995-1860
Trias	-245 / -228	Muschelkalk	1858,9-1706,5	1860-1690
Trias supérieur	-228 / -200	Keuper Rhétien	1688,5-1270,8 1270,8-1261,8	1690-1260
Jurassique inférieur	-200 / -175	Sinemurien/Hettangien Carixien Domérien Toarcien	1261,8-1190 1190-1171 1171-1036,5 1036,5-937	1260-935
Jurassique	-175 / -160	Aalénien Dogger (Bajocien, Bathonien et Callovien inférieur)	937-931 931-849 849-699,2 699,2-691,1	935-690
Jurassique supérieur	-160 / 0	Callovo-Oxfordien Oxfordien Kimmeridgien Tithonien	691,1-544 544-258 258-152 152-0	690-545 545-260 260-150 Non modélisé

Tableau 72 : discrétisation de la pile sédimentaire du forage profond en 6 sous-unités (Battani et al, soumis)

2.4.2. Résultats

La figure 84 représente les résultats d'une simulation des concentrations en He à l'échelle de la pile sédimentaire du forage profond et à différents intervalles de temps. Ainsi, la courbe « 240 Millions d'années » représente le résultat de la modélisation des concentrations en He dans la seule formation du Buntsandstein, les autres couches ne s'étant pas encore déposées. La courbe « 0 Millions d'années » représente le résultat de la simulation intégrée à l'ensemble des formations géologiques, du Buntsandstein il y a 240 Ma à l'actuel. Les résultats témoignent, et ce quel que soit le scénario envisagé, de l'établissement d'un état d'équilibre après 100 Ma (Figure 84).

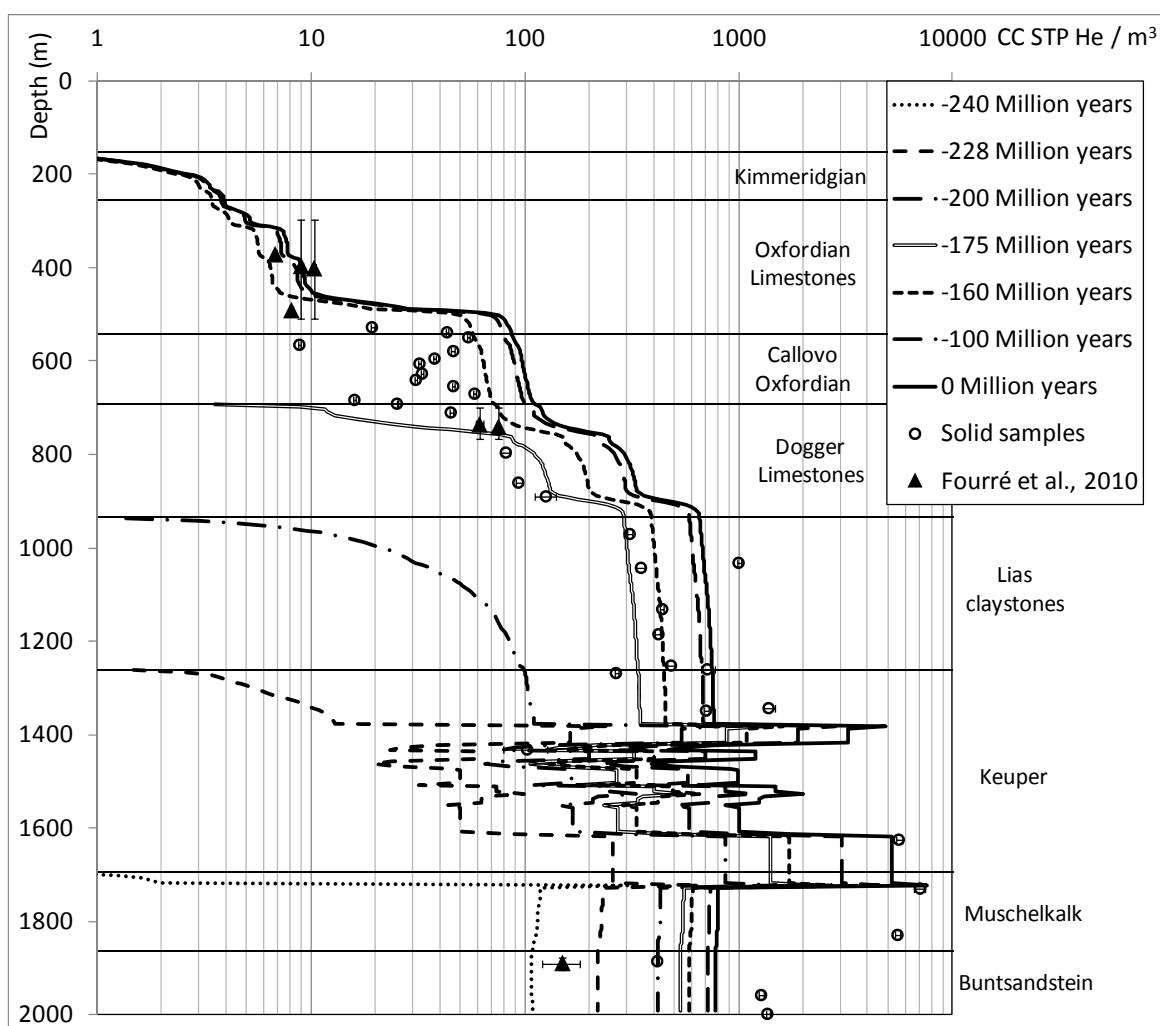


Figure 84 : concentrations en ^4He simulées à différentes périodes allant du Trias (- 240 Ma) à l'actuel (0 Ma) (Battani et al, soumis)

Des variations des coefficients de diffusion et du flux advectif dans les horizons poreux ont été testées afin d'optimiser les paramètres (Battani et al, soumis). Les résultats ont permis d'obtenir un profil présenté en figure 85. Il tient compte :

- D'un coefficient de diffusion de pore D_p constant avec un seuil de porosité de 2% (loi d'Archie du type : $D_e \propto \omega \cdot (\omega - 0.02)$)
- De flux advectifs dans le Dogger suggérant un âge des eaux légèrement inférieur à 1 Ma
- Les concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales des échantillons du Buntsandstein, plus basses, suggèrent l'absence de flux crustal (Battani et al, soumis)

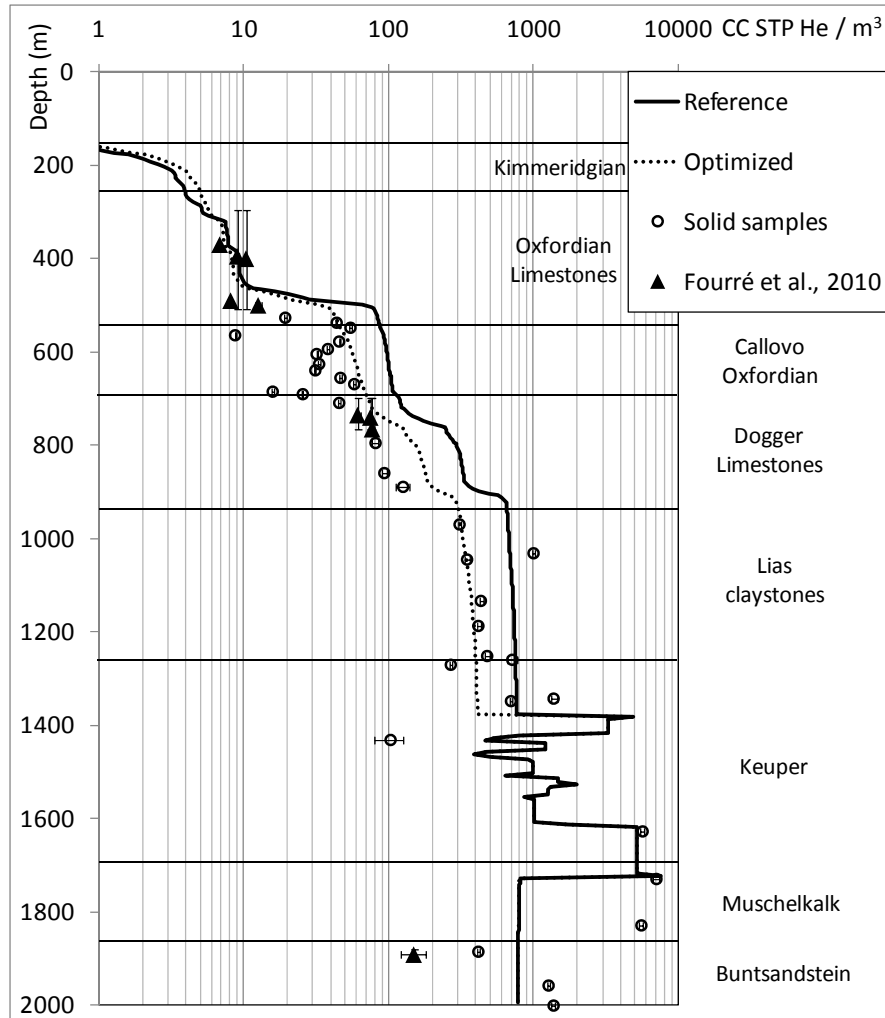


Figure 85 : concentrations en ^4He simulées après 250 Ma. Le profil en pointillés correspond à une optimisation des paramètres (loi d'Archie et flux advectifs dans les Hp), le profil en continu est un profil référence (loi d'Archie « référence ») (Battani et al, soumis).

3. Bilan et discussion

- Le Callovo-Oxfordien

Les modélisations des concentrations en ^4He permettent une reproduction satisfaisante des mesures analytiques. Elles s'appuient sur la définition de conditions aux limites qui correspondent aux concentrations en ^4He mesurées actuellement dans l'aquifère du Dogger. Cette constatation est en accord avec l'établissement d'un état stationnaire dans lequel les conditions n'ont pas variées depuis 5 à 10 Ma (temps nécessaires pour l'établissement d'un état stationnaire sur les profils modélisés), en supposant ici une concentration initiale en He nulle dans l'ensemble du domaine simulé.

Les concentrations en ^4He plus faibles mesurées dans les eaux porales des échantillons de la plateforme C ne peuvent être expliquées qu'en appliquant des conditions aux limites dans le Dogger correspondant à des concentrations en ^4He entre 3 et 4 fois plus faibles que dans les autres plateformes et correspondant aux abondances en ^4He effectivement mesurées dans les eaux du Dogger. Cette observation renforce l'idée que les variations latérales observées dans les forages de la zone de transposition sont cohérentes avec des concentrations en ^4He plus faibles dans le Dogger de la plateforme C, ce qui correspond à des eaux ayant une signature plus jeunes ou à des eaux externes non équilibrées. Ces résultats sont en accord avec les observations de Fourné et al (2010). La modélisation 2-D de ces auteurs sur les plateformes de forage B et C (respectivement maximum et minimum des concentrations en ^4He dans le Dogger) a abouti à des temps de résidence des eaux dans le Dogger environ 3 fois plus faibles pour la plateforme C par rapport à la plateforme B.

Les concentrations en ^4He mesurées dans le Dogger semblent être le facteur permettant d'expliquer les différences observées dans les concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales du COx des plateformes de forage de la zone de transposition.

- Le cas du forage profond

Dans les études précédentes, les concentrations en ^4He mesurées dans le Trias par Marty et al (2003), combinées aux activités en ^{14}C suggéraient que l'aquifère du Trias recevait des apports de fluides provenant des formations plus profondes. En effet, Marty et al a montré que les concentrations en ^4He dissous mesurées dans cet aquifère étaient largement en excès par rapport aux concentrations en ^4He radiogéniques théoriques produites *in-situ* (Figure 16). En tenant compte des concentrations en U et Th, de la porosité de la formation et du temps de résidence des eaux, une production d' ^4He radiogénique *in-situ* ne pourrait expliquer que moins de 1% des concentrations en ^4He mesurées dans cet aquifère (Marty et al, 2003). Les concentrations élevées ainsi mises en évidence seraient le témoin d'une contribution en ^4He provenant de formations géologiques sous-jacentes. Les rapports isotopiques $^3\text{He}/^4\text{He}$ mesurés dans l'aquifère du Trias ($0,4 \pm 0,1$ Ra, Marty et al, 2003) sont plus élevés que ceux attendus pour une production radiogénique *in-situ*, dans des sédiments ou dans la croûte terrestre, suggérant ainsi une contribution d'origine mantellique.

Les rapports isotopiques $^3\text{He}/^4\text{He}$ mesurés dans les eaux de l'aquifère du Dogger sont quant à elles compatibles avec les valeurs théoriques basées sur une production *in-situ*. Marty et al montre également que les concentrations en ^3He mesurées dans les eaux du Dogger sont entre 1 et 3 ordres de grandeur plus faibles que celles mises en évidence dans l'aquifère du Trias. Les âges ^{14}C déterminés dans le Dogger associés aux concentrations en ^4He fournissent des

taux d'accumulation compris entre $0,4$ et $12 \times 10^{-15} \text{ mol g}^{-1}\text{an}^{-1}$ (Marty et al, 2003), ce qui est cohérent avec une production radiogénique *in-situ* par désintégration α de l'U et du Th dans les minéraux des sédiments du Dogger (i.e. $\approx 1 \times 10^{-15} \text{ mol g}^{-1}\text{an}^{-1}$).

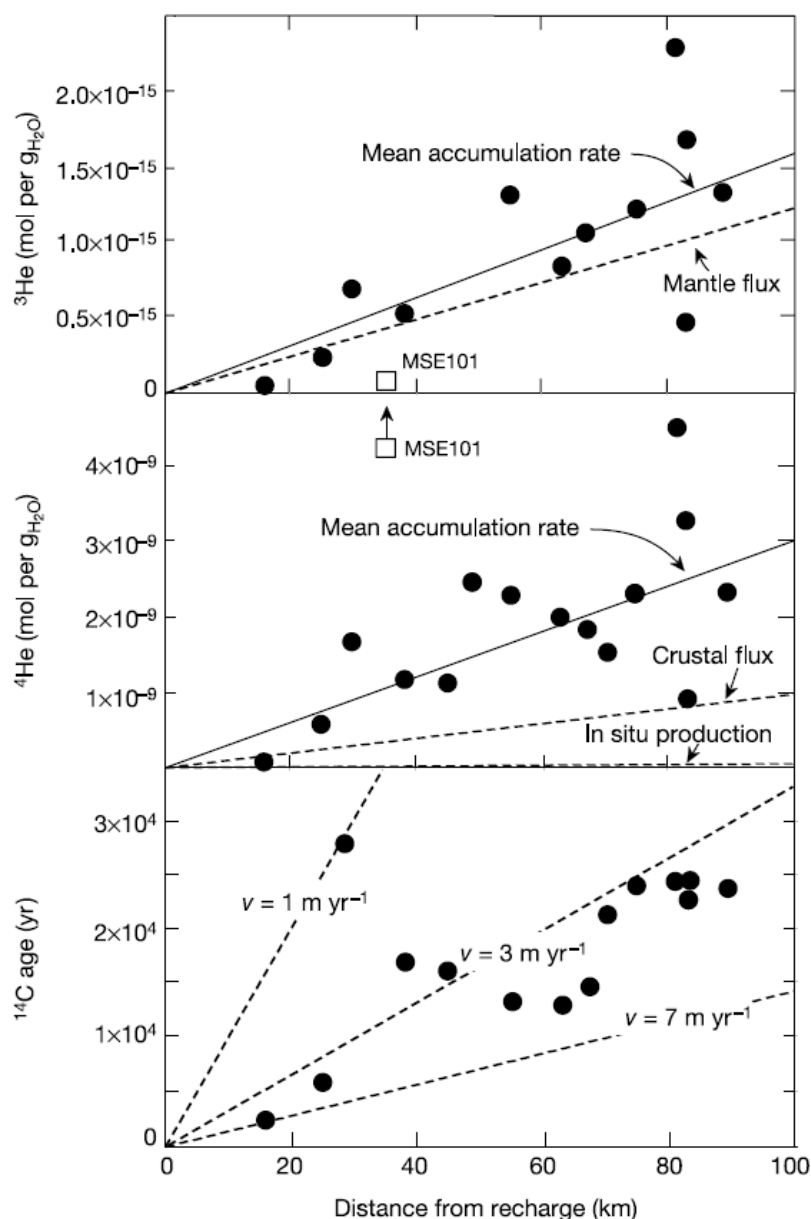


Figure 86 : évolution des concentrations en ^3He , ^4He et des âges ^{14}C dans les eaux de l'aquifère du Trias en fonction de la distance à la zone de recharge. MSE101 correspond à un échantillon du Dogger (Marty et al, 2003)

Ces résultats tendent à démontrer que l'aquifère du Trias est isolé des formations du Lias et du Dogger. De plus, les temps de résidence des eaux (7 Ma pour MSE101, Marty et al, 2003) suggéreraient des eaux beaucoup plus stagnantes dans le Dogger en comparaison de l'aquifère du Trias (4 m/an, Marty et al, 2003, Figure 86).

En ce qui concerne notre étude, il est possible, connaissant les concentrations en U et Th, de déterminer quelles sont les quantités d' ^4He produites *in-situ* et accumulées dans les eaux

porales des formations, en négligeant tout processus de transport. Ces concentrations calculées ont été comparées aux valeurs mesurées dans les eaux porales des échantillons (Figure 87).

Un très bon accord entre production *in-situ* et concentrations mesurées est observé dans les formations du Buntsandstein, du Mushelkalk et du Keuper inférieur. Ces observations sont cohérentes avec une diffusion très faible au regard de la production *in-situ*. Des coefficients de diffusion très faibles dans de telles formations évaporitiques appuient cette hypothèse. Une valeur de $3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Gentner et Trendelenburg, 1954) a été mesurée dans un échantillon d'halite. Compte-tenu de ces coefficients de diffusion très faibles, tout l' ^4He produit *in-situ* est piégé, ce qui implique qu'aucun flux d' ^4He vers les formations supérieures n'est envisageable (Battani et al, soumis).

Les très faibles concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales de l'échantillon prélevé à - 1432 mètres de profondeur ($1049 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$) est également celui dont les teneurs en eau sont les plus faibles (0,35%), il est possible que les concentrations en ^4He produites *in-situ* soient le reflet de la présence d'inclusions argileuses adjacentes.

Au dessus de la formation du Keuper, les concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales sont très nettement inférieures aux concentrations calculées pour une production *in-situ*. Un très net profil de diffusion se dessine ainsi, depuis le Keuper supérieur jusqu'aux calcaires Oxfordiens. L' ^4He qui diffuse est également soumis aux flux advectifs dans les horizons poreux des deux aquifères.

La modélisation des profils de concentration en ^4He sur l'ensemble du forage profond est en très bon accord avec les valeurs mesurées. Les valeurs en ^4He mesurées dans les échantillons du Buntsandstein, plus faibles que celles calculées dans le Mushelkalk, ne nécessitent pas l'apport d'un flux crustal dans le modèle 1-D de transport. Ces conclusions diffèrent de celles posées par Marty et al (2003).

Les concentrations en ^4He déterminées dans les eaux porales échantillons des formations du Buntsandstein et du Mushelkalk sont cohérentes avec les concentrations en ^4He produites *in-situ*, par décroissance α de l'U et du Th. Ceci tend à démontrer que ces formations sont isolées du Lias et du Dogger par la présence de la couche évaporitique du Keuper de 450 m d'épaisseur. Ces observations sont cohérentes avec les données de Marty et al (2003), confirmant l'hypothèse de l'isolation de l'aquifère du Trias.

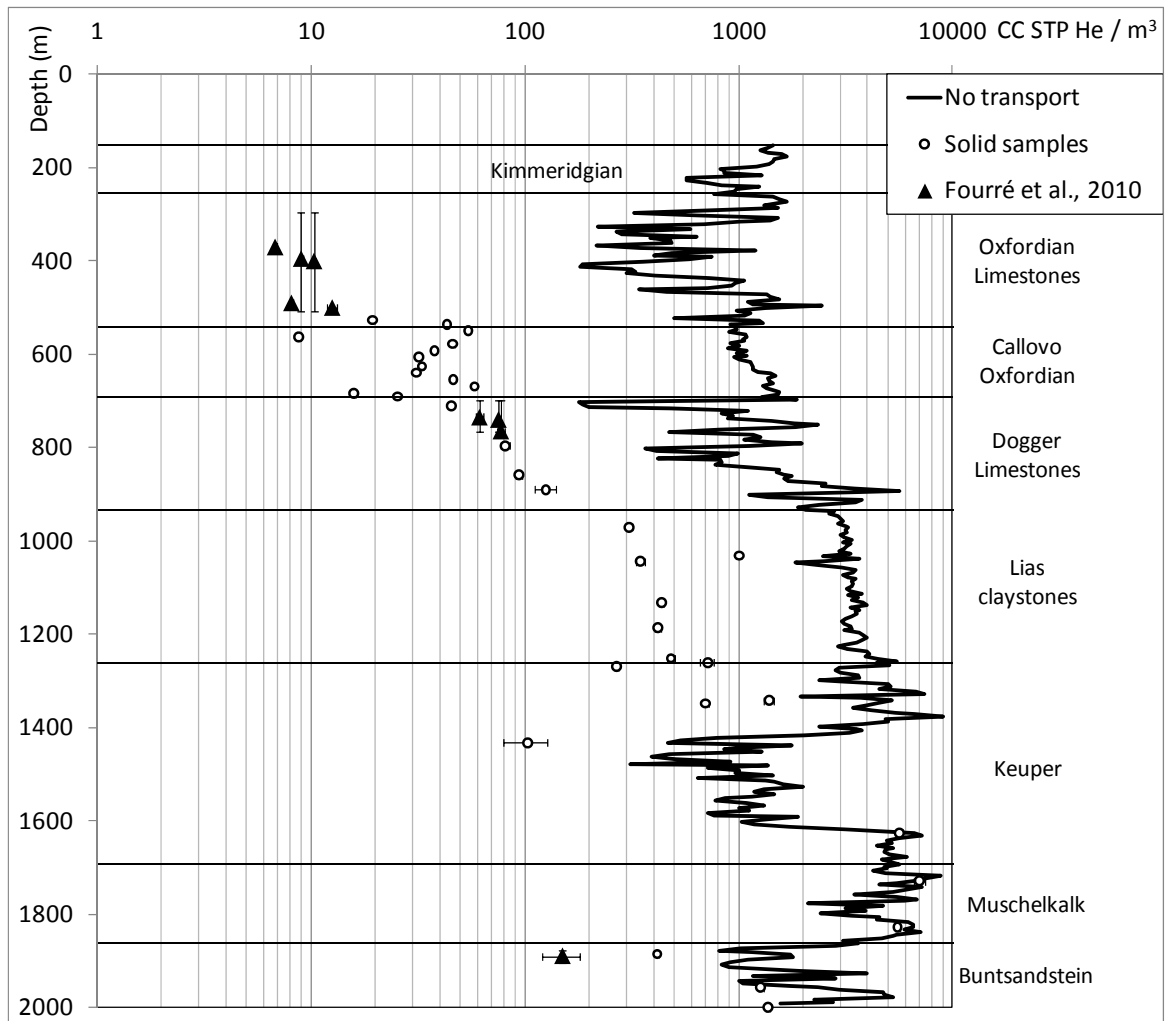


Figure 87 : comparaison entre concentrations en ^4He mesurées dans les eaux porales (points vides) et concentrations en ^4He produit *in-situ* et accumulé dans les eaux porales depuis la mise en place de chaque formation géologique (Battani et al, soumis)

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude menée au cours de ces trois années de thèse s'inscrit dans la problématique du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, afin d'enrichir les connaissances sur les capacités de migration des radionucléides dans les formations géologiques.

Les gaz rares, chimiquement inertes, ont servi d'outils permettant de contraindre les phénomènes de transports verticaux existant à l'échelle des formations investiguées, le Callovo-Oxfordien argileux, encadré par les deux aquifères de l'Oxfordien et du Dogger. Les campagnes de forages menées dans le cadre du programme de reconnaissance de la zone de transposition du laboratoire souterrain ont été l'occasion de prélever de nombreux échantillons de roches et d'eau de formation. Ces échantillonnages ont ainsi ciblé les formations du Callovo-Oxfordien et de ses encaissants calcaires, mais aussi l'ensemble de la pile sédimentaire Mésozoïque, à l'occasion du forage profond.

Au total, 82 échantillons de roches et 34 échantillons d'eau de formation ont été prélevés et analysés.

Ce travail de thèse a consisté, dans un premier temps, à mesurer les concentrations en gaz rares par spectrométrie de masse dans les eaux porales des échantillons prélevés. Les résultats ainsi obtenus ont permis d'établir des profils de concentrations en gaz rares sur quatre plateformes. Une étude analytique détaillée a permis d'apporter des corrections précises sur des contaminations éventuellement observées liées à la procédure de prélèvement des échantillons ou à leur conditionnement.

On observe une variabilité des concentrations en He dans le Callovo-Oxfordien pour les différentes plateformes.

Les concentrations He mesurées dans les eaux porales du COx de la plateforme C sont les plus faibles ($\approx 600 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$), et ainsi similaires aux valeurs mesurées dans le laboratoire souterrain (Lavielle et al, 2007 ; Mazurek et al, 2008).

Elles sont plus homogènes dans les eaux porales du COx des plateformes A, B et D, et en moyenne 2 à 3 fois plus élevées en moyenne que dans la plateforme C (≈ 600 jusqu'à $2000 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{STP/g}$).

Les profils en gaz rares (plus particulièrement en He et en Ar) obtenus pour chaque plateforme de forage présentent la même tendance, caractérisée par des concentrations minimales au centre de la formation. Cette baisse des concentrations pourrait s'expliquer par un changement dans la minéralogie. De plus, ces plus faibles valeurs en He correspondent également au maximum de teneur en eau mesurées dans le COx. La forme des profils de concentration en He dans les eaux porales du COx pourrait donc s'expliquer par la manière dont elles sont calculées, c'est-à-dire en normalisant par une teneur en eau.

En cohérence avec les concentrations dans les eaux porales du COx, les mesures d' ^4He dans les formations de l'Oxfordien et du Callovo-Oxfordien présentent également une certaine variabilité.

Elles sont les plus basses au niveau de la plateforme C. Ces variations latérales avaient déjà été mises en évidence par d'autres traceurs ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$,...) dans les eaux de formation de l'Oxfordien et du Dogger. La signature géochimique de ces eaux y suggère une circulation des eaux comparativement moins lente que dans les autres plateformes de forage.

L'influence de la l'hydrogéologie du site d'étude et en particulier de la zone de fracturation diffuse doit certainement jouer un rôle très important dans l'apport de masses d'eaux plus récentes au Sud-ouest de la zone de transposition.

Les concentrations d' ^4He dans les eaux de formation de la plateforme B sont les plus élevées, à la fois dans les eaux de l'Oxfordien (jusqu'à $\approx 200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$) et dans les eaux du Dogger (jusqu'à $\approx 2500 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$). Légèrement plus faibles, les concentrations en ^4He dans la plateforme F sont de même très élevées dans les deux aquifères (respectivement jusqu'à $\approx 200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ et $400 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ dans l'Oxfordien et le Dogger).

Les teneurs en ^4He sont plus élevées pour la plateforme B que pour la plateforme C, à la fois dans l'Oxfordien et le Dogger. Tous ces processus tendent à suggérer des temps de résidence des eaux relativement longs.

Le jeu de données en gaz rares ainsi obtenu a permis une estimation des paléotempératures de recharge des eaux de l'Oxfordien. Les résultats fournissent des paléotempératures moyennes de près de 18°C , soit 10°C de plus que les valeurs fournies par Lavastre et al (2010). La très bonne reproductibilité des paléotempératures calculées à laquelle s'ajoute l'absence d'indice d'excès d'air est confortée par les résultats obtenus par Pinti et al (1996) dans les aquifères du Bassin de Paris. Des paléotempératures elles aussi élevées, variant entre 15°C et 26°C , avaient été mises en évidence.

Une valeur expérimentale du coefficient de diffusion de pore D_p de l' ^4He a pu être déterminée, très cohérente avec les données disponibles dans la littérature. Cette valeur de $3,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a été utilisée pour modéliser les profils de concentrations en He.

Les modélisations 1-D des données, basées sur des hypothèses de calculs simples, reproduisent de façon tout à fait satisfaisante les profils d'He, sans toutefois pouvoir expliquer les baisses observées au centre du COx. En considérant des concentrations en He initialement prises nulles dans la zone simulée, un état stationnaire est observé entre 5 et 10 millions d'années après le début des calculs. Les conditions aux limites du domaine simulé dans le Dogger correspondent aux concentrations en He mesurées dans les eaux de formation de cet aquifère. Ainsi, les concentrations en He dans le COx de la plateforme C, entre 2 et 3 fois plus faibles que dans les autres plateformes, sont obtenues s'il on considère une concentration en He imposée dans le Dogger elle aussi 3 fois plus faible que dans les autres plateformes, et conforme à ce qui est réellement mesuré dans les eaux. Ceci confirme que la forme des profils en He est contrôlée par les concentrations en He imposées dans le Dogger, autrement dit par l'âge apparent de ces eaux. Ainsi, Fourré et al (2010) montre que le temps de résidence des eaux dans le Dogger de la plateforme C est 3 fois plus faible que dans la plateforme B.

L'influence des horizons poreux est également un paramètre essentiel dans la modélisation des profils.

Un forage jusqu'à environ 2000 m de profondeur a été réalisé au niveau de la plateforme C. L'objectif de ce forage était d'améliorer les connaissances sur la géologie du secteur, en précisant la variabilité des formations traversées, ainsi que d'évaluer le potentiel géothermique du Trias.

Nous avons pu prélever 20 échantillons pour l'analyse des gaz rares. Le profil obtenu d' ^4He montre une augmentation de la concentration d' ^4He sur près de 4 ordres de grandeur entre les formations de l'Oxfordien et du Mushelkalk.

Une modélisation 1-D a pu être réalisée. Dans l'écriture de ce modèle, les calculs commencent dès que la première couche se dépose. La seconde couche se dépose ensuite, les calculs sont initiés dès que la sédimentation est achevée, et ainsi de suite jusqu'au dépôt du

Kimméridgien. Les concentrations en He correspondant aux conditions aux limites sont, à chaque nouveau dépôt, celles mesurées dans une eau à l'équilibre avec l'air à une température de 10°C. Les coefficients de diffusion effectifs utilisés obéissent à une loi d'Archie reliant D_e et porosité.

Le résultat de la modélisation du profil de concentration en He dans le forage profond témoigne d'une bonne cohérence entre mesures analytiques et résultats de la simulation, de l'Oxfordien jusqu'au Keuper. Des divergences entre profils simulé et valeurs analytiques apparaissent cependant en dessous du Keuper. Ainsi, les plus faibles concentrations en He mesurées dans les échantillons du Buntsandstein par rapport au Mushelkalk suggéreraient qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir de flux mantellique dans le modèle, contrairement aux observations faites par Marty et al (2003).

De plus, les concentrations en He mesurées dans le Buntsandstein, le Mushelkalk et le Keuper inférieur sont en accord avec les concentrations en He théoriques produites *in-situ* par désintégration de l'U et du Th présents dans les minéraux de ces formations. Dans les formations postérieures au dépôt du Keuper, les concentrations en He mesurées dans les eaux porales sont très nettement inférieures à celles calculées dans le cas d'une production *in-situ*, confirmant l'établissement d'un profil de diffusion linéaire entre l'Oxfordien et le Lias.

Cette observation est un argument en faveur de l'existence de coefficients de diffusion très faibles dans les formations évaporitiques du Trias, suggérant, en termes de diffusion, une isolation entre ces formations et le Lias adjacent.

Toutefois, afin de mieux intégrer ces observations, une modélisation 3-D des écoulements à l'échelle du secteur d'étude serait bénéfique. De même, une meilleure connaissance des formations du Mushelkalk et du Buntsandstein permettrait de mieux contraindre les paramètres à prendre en compte dans le modèle de diffusion.

Il serait également nécessaire de mieux comprendre la baisse observée des concentrations des gaz rares au centre du COx ainsi que le lien éventuel entre cette baisse et les variations de porosités au sein du COx.

BIBLIOGRAPHIE

Aeschbach-Hertig, W., Beyerle, U., Holocher, J., Peeters, F., and Kipfer, R. (2001). Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes. *International Conference on the Study of Environmental Change Using Isotope Techniques*. 34–36.

Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., and Kipfer, R. (1999) Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, **35**(9), 2779–2792.

Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., and Kipfer, R. (2000) Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature* **405**, 1040–1044.

Aeschbach-Hertig, W., Stute, M., Clark, J. F., Reuter, R. F. and Schlosser, P. (2002). A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 5, pp. 797–817.

Allègre, C. J., Staudacher, T. and Sarda, P. (1986). Rare gas systematics : formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **81**, 127-150.

Allègre, C. J. and Moreira, M. (1996). Neon-helium isotopic systematics and the structure of the upper mantle. *The history of the degassing of the Earth*, Colson Research Symposium.

Andra (2005). Dossier 2005. Référentiel du site de Meuse/Haute-Marne. Andra Report C. RP. ADS.04.0002, vol. 3

Andra, Dossier 2005 Argile. Tome Evolution Phénoménologique du stockage géologique.

Andra (2007). D PL ADPE 07-004A

Andra (2008). Synthèse du programme de reconnaissance de la zone de transposition 2007-2008. Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne. 119 p.

Andra (2009). C.RP.DS.A09.0007 – Tome 1 – 582 pages

Andra (2009). D.NT.ASMG.09.0063A – 46 pages

Andra (2009). D.NT.ALS.09.0376B – 39 pages

Andrews J. N. and Lee D. J. (1979) Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *Journal of Hydrology*. **41**, 233–252.

Archie, G.E. (1942). The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME*, **146**, pp. 54-61

Ballentine, C. J. and O’Nions, R. K. (1992). *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 113, Issue 4, November 1992, Pages 553-567.

Ballentine C. J. and Hall C. M. (1999) Determining paleotemperatures and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 63(16), 2315–2336.

Benkert, J.P., Baur, H., Signer, S. and Wieler, R. (1993). He, Ne and Ar from the solar wind and solar energetic particles in lunar ilmenites and pyroxenes. *Journal of Geophysical Research*, 98, 13147-13162.

Benson B. B. and Krause D. (1980). Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *Journal of Solution Chemistry*, 9(12), 895–909.

Beyerle U., Aeschbach-Hertig W., Imboden D. M., Baur H., Graf T., and Kipfer R. (2000a) A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Environmental Science and Technology*, 34(10), 2042–2050.

Beyerle U., Aeschbach-Hertig W., Peeters F., and Kipfer R. (2000b). Accumulation rates of radiogenic noble gases and noble gas temperatures deduced from the Great Artesian Basin, Australia. *Beyond 2000—New Frontiers in Isotope Geoscience* 21.

Beyerle U., Purtschert R., Aeschbach-Hertig W., Imboden D. M., Loosli H. H., Wieler R., and Kipfer R. (1998) Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region. *Science* 282, 731–734.

Bigler, T., Ihly, B., Lehmann, B.E., Waber, H.N., Vinsot, A., Latoui, K., Tolstikhin, I. and Gautschi, A. (2005): Helium production and transport in the low-permeability Callovo-Oxfordian at the Bure site, France. In: *Proceedings 2nd International Meeting on Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Tours, France, March 2005. ANDRA, Châtenay-Malabry

Boving, T. B. and Grathwohl, P. (2001): Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of contaminant Hydrology* 53, 85–100.

Buschaert, S., Fourcade, S., Cathelineau, M., Deloule, E., Martineau, F., Ayt Ougougdal, M. and Trouiller, A. (2004). Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements. *Applied Geochemistry*, 19, 1201–1215.

Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters, *Science* 133 (1961), 1833-1834.

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 2nd Edition, Oxford, Great Britain.

Dalrymple, G. B. and Lanphere, M. A. (1969) *Potassium-argon dating*. Freeman.

Delay, J., Trouiller, A., Lavanchy, J.M., 2006. Hydrodynamic properties of the Callovo-Oxfordian formation in the East of the Paris Basin: comparison of results obtained through different approaches. *C.R. Geosciences* 338 (12–13), 892–907.

- Deschamps, P., Hillaire-Marcel, C., Michelot, J.L., Doucelance, R., Ghaleb, B. and Buschaert, S. (2004). $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Disequilibrium along stylolitic discontinuities in deep Mesozoic limestone formations of the Eastern Paris basin: evidence for discrete uranium mobility over the last 1-2 million years. *Hydrology and Earth System Science*, 8, 35–46.
- Dever, L., Marlin, C., and Vachier, P., (1990). Teneurs en ^2H , ^{18}O , ^3H et en chlorures des pluies dans le nord-est de la France, Châlons-sur-Marne: relation avec la température et l'origine des masses d'air. *Geodinamica Acta* 4, 133–140.
- De Wever P., Guillocheau F., Reynaud J.Y., Vennin E., Robin C., Cornée A. et Rouby D. (2002). Deux siècles de stratigraphie dans le bassin de Paris. *C.R. Palevol*.1 (2002), 399-414.
- Dewonck, S. (2000). Géochimie isotopique des gaz rares dans les roches sédimentaires et les eaux souterraines de l'Est du Bassin Parisien. Contribution aux transferts massiques intrabassinaux. Soutenance de thèse de doctorat. 247 p.
- Epstein, N., 1989. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, 44, 777–779.
- Esteban, L., Géraud, Y. and Bouchez, J-L. (1995). Pore network connectivity anisotropy in Jurassic argillite specimens from eastern Paris Basin (France)
- 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). Soutenance de thèse de doctorat. 305 p.
- Faure, G. (1986). *Principles of Isotope Geology*, second edition, Wiley J. and Sons. New York.
- Fourré, E., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Lavielle, B., Smith, T., Thomas, B., Vinsot, A., Altmann, S., 2010. Dissolved helium distribution in the Oxfordian and Dogger aquifers of the Meuse/Haute-Marne area. Submitted.
- Gable, R. (1982) Mesures, analyses et interprétation de profils thermiques. Application à la détermination indirecte des températures in situ. Rapport BRGM 82 SGN 413.
- Gable, R. (1984) Acquisition et interprétation des données géothermiques. Thèse de doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, Université de Paris. Pp 172.
- Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J. M., Negrel, G., Gros, Y., Heitz, J. F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabere, A., and Bouchet A., 2004. ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo–Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and chemistry of the Earth*, 29, 55-77
- Gentner W. and Trendelenburg E.A. (1954) Experimentelle Untersuchungen über die diffusion von Helium in Steinsalzen und Sylvinen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6, 261-267.
- Giannesini, S. (2006). Géochimie isotopique des eaux des formations argileuses et calcaires du site Andra de Meuse/Haute-Marne. Soutenance de thèse de doctorat. 291 p.

Gonzales-Donoso, J.M., Serrano, F., Linares, D., (2000). Sea surface temperature during the Quaternary at ODP sites 976 and 975 western Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Paleoecology*, 162, 17–44.

Guillocheau, F., Robin, C., Allemand, P., Bourquin, S., Brault, N., Dromart, G., Friedenberg, R., Garcia, J-P., Gaulier, J-M., Gaumet, F., Grosdoy, B., Hanot, F., Le Strat, P., Mettraux, M., Nalpas, T., Prijac, C., Rigollet, C., Serrano, O., Grandjean, G. (2000) : Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodinamica Acta* 13, 189–246.

Guiter, F., Andrieu-Ponel, V., De Beaulieu, J-L., Cheddadi, R., Calvez, M., Ponel, P., Reille, M., Keller, T., Goeury, C., 2003. The last climatic cycles in Western Europe: a comparison between long continuous lacustrine sequences from France and other terrestrial records. *Quaternary International*, 111, 59–74.

Hendry, M. J. and Wassenaar, L. I. (1999) Implications of the distribution of D in porewaters for groundwater flow and timing of geologic events in a thick aquitard system. *Water Resources Research*, 35, 1751–1760.

Hiyagon, H. and Kennedy, B.M. (1992). Noble gases in CH₄-rich gas fields, Alberta, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 pp. 1569–1589.

Honda, M. and Woodhead, J. D. (2005). A primordial solar-neon enriched component in the source of EM-I-type ocean island basalts from the Pitcairn Seamounts, Polynesia. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 597– 612.

Jähne, B., Heinz, G. and Dietrich, W. (1987): Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research*, 92, C10, 10767-10776.

Jean-Baptiste, P., Mantsi F., Dapoigny A., and Stievenard M., 1992. Design and performance of mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low level tritium determination by the ³He in growth method. *International Journal of Radiation Application and Instrumentation. (Part A)* 43(7):881–891.

Kandiano, E. S., Bauch, H. A. and Müller, A. (2003). Sea surface temperature variability in the North Atlantic during the last two glacial-interglacial cycles: comparison of faunal, oxygen isotopic, and Mg/Ca-derived records. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 204, 145-164.

Kurtz, M. D., Jenkins, W. J. and Hart, S. R. (1982). Helium isotopic systematic of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 43-46.

Landrein, P., Vigneron, G., Delay, J., Lebon, P., Pagel, M., 2010. Evaluation of transfer and temperature in a Mesozoic multi-layer sedimentary system of Paris basin: contributions of Andra drilling platform in Montiers-sur-Saulx. (Meuse, France). In prep.

Lavastre, V., Jendrzewski, N., Agrinier, P., Javoy, M. and Evrard, M. (2005). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 21, pp. 4949–4961.

Lavastre, V., Le Gal La Salle, C., Michelot, J.L., Giannesini, S., Benedetti, L., Lancelot, J., Lavielle, B., Massault, M., Thomas, B., Gilabert, E., Bourlès, D., Clauer, N., Agrinier, F., 2010. Establishing constraints on groundwater ages with ^{36}Cl , ^{14}C , ^3H , and noble gases: A case study in the eastern Paris basin, France. *Applied Geochemistry* 25 (2010) 123–142.

Lavielle, B., Thomas, B. and 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 site. *Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - 3rd International Meeting - Andra - Lille September 17-20, 2007*

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

Lehmann, B.E., Loosli, H.H., Purtschert, R., Tolstikhin, I., Gautschi, A., Kipfer, R. and Aeschbach-Hertig, W. (2001): Helium in a 1000 m- borehole: Isotope analyses on sedimentary rocks and related pore water. In: Cidu, R. (ed.): *Water-Rock Interaction: Proc. 10th International Symposium on Water-Rock Interaction - WRI-10, Villasimius, Italy, A. A. Balkema, The Netherlands*, 1537-1540.

Libby, W. F. (1946). Atmospheric helium-three and radiocarbon from cosmic radiation. *Physical Review*, 69, 671-672.

Lehmann, B.E., Love, A., Purtschert, R., Collon, P., Loosli, H.H., Kutschera, W., Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Frape, S.K., Herczeg, A., Moran, J., Tolstikhin, I.N. and Gröning, M. (2003). A comparison of groundwater dating with ^{81}Kr , ^{36}Cl and ^4He in four wells of the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 211, 237-250.

Lerman, A., 1979. *Geochemical Processes: Water and Sediment Environments*. Wiley, New York.

Linard, Y., Vinsot, A., Vincent, B., Delay, J., Wechner, S., De La Vaissière, R, Scholz, E., Garry, B., Lundy, M., Cruchaudet, M., Dewonck, S. and Vigneron, G. (soumis). Water flow and solute transfer in the Oxfordian and Dogger limestone around the Meuse / Haute-Marne Underground Research Laboratory.

Lippolt, H. J. and Weigel, E. (1988). ^4He diffusion in ^{40}Ar retentive minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1449–1458.

Marine, I. W. (1979). The use of naturally occurring helium to estimates groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. *Water Resources Research*, 15, 1130-1136.

Martel, D. J., Deak, J., Dövényi, P., Horvath, F., O’Nions, Oxburgh, E. R., Stegana, L. and Stute, M. (1989). Leakage of helium from the Pannonian basin. *Nature*, 342, 908-912.

Marty, B., Criaud, A. and Fouillac, C. (1988). Low enthalpy geothermal fluids from the Paris sedimentary Basin. 1. Characteristics and origin of gases. *Geothermics*, 17, 619-633.

Marty, B., Torgersen, T. and Meynier, V. (1993). Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger aquifer, Paris Basin. *Water Resources Research*, 29, 1025-1035.

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

Matray, J.M., Meunier, A., Thomas, M. and Fontes, J.Ch. (1989). Les eaux de formation du Trias et du Dogger du Bassin Parisien: effets diagenétiques sur les réservoirs. *Bulletin de la Société Nationale Elf-Aquitaine Production* 13, 484–504.

Matray, J.M., Lambert, M. and 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.

Mazurek, M., Gautschi, A., Marschall, P., Vigneron, G., Lebon, P. and Delay, J. (2008). Transferability of geoscientific information from various sources (study sites, underground rock laboratories, natural analogues) to support safety cases for radioactive waste repositories in argillaceous formations. *Physics and Chemistry of the Earth* 33, 95–105.

McDougall, I. and Harrison, T. M. (1999) *Geochronology and Thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Method*. Oxford University Press.

McDuff, R.E., Ellis, R.A., 1979. Determining diffusion coefficients in marine sediments: a laboratory study of the validity of resistivity techniques. *American Journal of Science* 279, 666–675.

Ozima M. and Podosek F. A. (1983) *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press.

Pearson, F., Scholtis, A., Gautschi, A., Bayens, B., Bradbury, M., and Degueldre, C., 1999. Chemistry of porewater. Mont Terri Rock Laboratory-results of hydrogeological, geochemical and geotechnical experiments performed in 1996 and 1997 (eds. M. Thury and P. Bossard), pp. 129-147. *Geological Reports Swiss National Hydrological and Geological Survey*.

Peeters, F., Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Holocher, J., Brennwald, M. S. and Kipfer R. (2002). Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 4, pp. 587–600.

Pinti, D. L. et Marty, B. (1995) Noble gases in crude oils from the Paris Basin, France : implications for the origin of fluids and constraints on oil-water-gas interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 16, pp. 3489–3404, 1995.

Pinti, D. L., Matray, J. M., Marty, B. and Matsuda, J. (1995). Coupling noble gases and stable isotopes in groundwaters of the Paris Basin. *Geochemical Society Japan Annual Meeting*, 100.

Pinti, D. L., Marty, B. and Andrews, J. N. (1997). Atmosphere-derived noble gas evidence for the preservation of ancient waters in sedimentary basins. *Geology*, 25, 111-114.

Poreda, R. J. and Farley, K. A. (1992). Rare gases in Samoan xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 129-144.

Prasolov, E. M. (1990) *Isotope Geochemistry and Genesis of Terrestrial Gases*. Nedra (in Russian).

Rebeix, R., Le Gal La Salle, C., Michelot, J-L., Verdoux, P., Noret, A., Monvoisin, G., Giancesinni, S., and Lancelot, J. (2010): Tracing the origin of water and solute transfers in deep groundwater from Oxfordian Dogger and Trias formations in the east of the Paris Basin -France. Submitted.

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

Rousset, D. (2002). Etude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Rübel, A.P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F.J., Gautschi, A. 2001. Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 8, pp. 1311–1321, 2002.

Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J-C., Tevissen, E. (2003): Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)—implications on ionic species diffusion and rock sorption capability. *Applied Clay Science* 23, 157– 166

Staudacher, T., Sarda, P., Richardson, S. H., Allègre, C. J., Sagna, I. and Dimitriev, L. V. (1989). Noble gases in basalt glasses from a Mid-Atlantic Ridge topographic high at 14°N: geodynamic consequences. *Earth and Planetary Science Letters*, 96, 119-133.

Stute, M., Sonntag, C., Deak, J. and Schlosser, P. (1992). Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian plain : flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, pp. 2051-2067.

Sweerts, J.-P., Kelly, C.A., Rudd, J.W., Hesslein, R., Cappenberg, T.E., 1991. Similarity of whole-sediment molecular diffusion coefficients in freshwater sediments of low and high porosity. *Limnology Oceanography* 36, 335–342.

Tolstikhin, I., Lehmann, B. E., Loosli, H. H. and Gautschi, A. (1996). Helium and argon isotopes in rocks, minerals and related groundwaters: a case study in Northern Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1497-1514.

Torgersen, T. and Clarke, W. B. (1985). Helium accumulation in groundwater, I : An evaluation of sources and the continental flux of crustal ⁴He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 1211–1218.

Torgersen T., Kennedy B. M., Hiyagon H., Chiou K. Y., Reynolds J. H., and Clark W. B. (1989) Argon accumulation and the crustal degassing flux of ^{40}Ar in the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 43–56.

Torgersen, T., Kennedy, B. M. and Van Soest, M. C. (2004). Diffusive separation of noble gases and noble gas abundance patterns in sedimentary rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 477– 489.

Trieloff, M., Kunz, J., Clague, D.A., Harrison, D. and Allégre, C.J. (2000). The nature of pristine noble gases in mantle plumes, *Science*, 288, 1036-1038.

Trieloff, M., Falter, M., Buikin, A. I., Korochantseva, E. V., Jessberger, E. K. and Altherr R. (2004). Argon isotope fractionation induced by stepwise heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 5, pp. 1253–1264.

Tsakiroglou, C. and Payatakes, A. C. (2000). Characterization of the pore structure of reservoir rocks with the aid of serial sectioning analysis, mercury porosimetry and network simulation. *Advances in water Resources* 23, 773-789.

Ullman, W.J., Aller, R.C. (1982). Diffusion coefficients in near shore marine sediments. *Limnology Oceanography* 27, 552–556.

Van Brakel, J., Heertjes, P.M.(1975). Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17, 1093–1103.

Vinsot, A., Mettler, S., Wechner, S.(2008). In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Physics and Chemistry of the Earth* 33, 75-86.

Weiss R. F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Research*, 17, 721–735.

Weiss R. F. (1971) Solubility of helium and neon in water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16(2), 235–241.

Weiss R. F. and Kyser T. K. (1978) Solubility of krypton in water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23(1), 69–72.

Zaikowski, A., Kosanke, B. J. and Hubbard, N. (1987). Noble gas composition of deep brines from Palo Duro basin, Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, 73-84.

Zhang, Y. and Zindler, A. (1989). Noble gas constraints on the evolution of the earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 94, 13719-13737.