Fluides passés et actuels dans les formations granitiques et argileuses

Helmut Pitsch K., Catherine Beaucaire et Jean-Luc Michelot

Résumé Caractériser la chimie et le mouvement de l'eau dans des formations géologiques sélectionnées parce qu'elles en contiennent très peu relève du paradoxe. Nous exposons la genèse d'un modèle prédictif des interactions eau-roche applicable au milieu cristallin ou sédimentaire. Les transferts élémentaires sont décrits et des méthodes expérimentales particulières développées pour ces milieux sont citées.

Mots-clés **Contrôle géochimique, transfert, modèle prédictif.**

Abstract **Past and present fluids in granitic and clayey formations**
To characterize chemistry and movement of water in geological formations chosen for their very low water content is somehow paradoxical. We expose the genesis of a predictive model for water-rock interactions applicable to crystalline or sedimentary media. Elemental transfers are described and specific experimental methods developed for these media are cited.

Keywords **Geochemical control, transfer, predictive model.**

Des questions essentielles

Aux profondeurs considérées pour le stockage des déchets radioactifs, les formations géologiques contiennent de l'eau, en plus ou moins forte proportion. Or l'eau est le principal ennemi du stockage : vecteur du transport des éléments toxiques vers la biosphère, c'est aussi le fluide naturel agresseur par excellence, en raison de sa réactivité chimique potentielle vis-à-vis de la roche, des barrières de confinement successives et des déchets eux-mêmes. Pour garantir son rôle de confinement des éléments hautement radioactifs et de période* longue, le couple eau-roche hôte doit être stable sur plusieurs hectomètres ou kilomètres pendant des dizaines de milliers d'années, en particulier du point de vue chimique. Il faut aussi que la circulation de l'eau de la formation vers le stockage soit restreinte, tant au sein de la matrice rocheuse que dans les fractures qui la traversent. *A priori*, on trouve ces caractéristiques dans les couches argileuses homogènes très étendues des grands bassins sédimentaires et aussi dans les granites qui, dans certains massifs, forment des blocs kilométriques faiblement fracturés, délimités par de grandes failles ; mais en faire la preuve n'est pas une question triviale.

La conception d'un stockage profond pose donc à la géochimie des questions complexes : quelle est la composition des eaux naturelles confinées dans une roche profonde ? Comment peut-on la mesurer ? Quels sont les mécanismes d'interaction entre eau et roche à court et long terme ? Peut-on décrire leur état d'équilibre et prévoir l'impact des perturbations ? Comment circulent les fluides dans ces formations ? Peut-on prévoir les circulations futures ? Comment se font les transferts élémentaires ?

Deux grandes difficultés se présentent : l'analyse directe de l'eau dans un milieu qui en contient très peu (parfois quelques pour cent seulement) est très difficile, voire impossible, et d'autre part on cherche à prévoir des comportements sur des durées sans commune mesure avec celle d'une expérimentation classique. La démarche adoptée, habituelle en sciences de la Terre, est alors de regarder en arrière afin d'essayer de comprendre comment les eaux ont circulé par le passé et comment elles ont acquis leur composition actuelle, pour construire un modèle mécanistique qui permette de prévoir le comportement à venir.

Pour valider un tel modèle, de nombreuses données représentant effectivement la situation *in situ* sont nécessaires. Les travaux que nous décrivons sont sous-tendus par de nombreuses campagnes de prélèvement et d'analyse à travers l'Europe et le Canada, pour lesquelles des méthodes existantes ont dû être adaptées et d'autres mises au point spécifiquement, et l'analyse critique des données a été un pas essentiel de la démarche de modélisation.

Eaux naturelles et roches : un peu d'histoire

Les formations géologiques envisagées ont plusieurs dizaines à plusieurs centaines de millions d'années d'existence. Elles ont emprisonné de l'eau chargée en éléments chimiques lors de leur formation, puis des minéraux se sont dissous, d'autres ont précipité, des apports externes ont pu avoir lieu de façon plus ou moins intermittente, en fonction des conditions tectoniques et climatiques : infiltration d'eaux de surface (météoriques), remontée de fluides géothermaux provenant de la croûte profonde, éventuellement diffusion de gaz rares depuis le manteau terrestre. Mouvements de fluides, mélanges et transferts élémentaires peuvent être tracés par des solutés « conservés », non affectés par des réactions chimiques (par exemple certains halogénures tels Cl^-, Br^-), ou bien par la

composition isotopique des éléments constitutifs (H, O, C, S…) de certaines espèces particulières. Les méthodes de la géochimie isotopique permettent également de discriminer des processus chimiques particuliers [1].

En milieu profond, le rapport roche/eau est élevé et le mouvement de l'eau très lent. C'est donc la roche qui impose sa composition chimique à l'eau qu'elle emprisonne. Un tel système peut être considéré comme étant en évolution permanente, très lente, vers une stabilité toujours plus grande. Des minéraux se dissolvent, de nouvelles combinaisons d'espèces dissoutes atteignent la saturation et précipitent (minéraux secondaires), et ainsi de suite. Si le système est fermé, sa composition élémentaire globale reste inchangée et ce processus est appelé recristallisation isochimique [2]. A un instant donné, on peut considérer qu'un ensemble eau-roche se trouve en état d'« équilibre dynamique » et on peut lui appliquer les lois de la thermodynamique. C'est ainsi que Michard [3] et d'autres à sa suite, en appliquant au contexte naturel les règles de la chimie des solutions précédemment développées par Charlot [4], ont élaboré les modèles qui seront décrits ici. On s'intéresse dans un premier temps aux éléments « majeurs » : alcalins, alcalino-terreux, chlore, soufre, silice, aluminium… qui définissent la chimie globale de l'eau en équilibre avec la roche et imposent leur comportement aux éléments « trace » endo- ou exogènes, par exemple les éléments radioactifs issus d'un stockage.

Le premier objet d'étude a été le granite, roche ignée (cristallisée à haute température), de minéralogie bien définie et pérenne (quartz, feldspath et mica), qui présente une porosité intergranulaire et des fractures où se forment les minéraux secondaires. Par contre, les roches argileuses ont une histoire géologique plus complexe, avec des transformations minérales parfois importantes. Outre les aluminosilicates (kaolinite, illite, smectite…), elles contiennent souvent de nombreux minéraux accessoires : quartz, calcite, dolomite, oxydes de fer, pyrite… Elles constituent un milieu poreux à très faible teneur en eau, avec une morphologie en micrograins. Les « feuillets » argileux ont la propriété de fixer des espèces présentes dans l'eau interstitielle*, en particulier des cations, ce qui enrichit la phénoménologie des équilibres eau-roche.

Les granites : équilibres de dissolution-précipitation

Un modèle d'équilibre global

En situation d'équilibre thermodynamique, la concentration dans l'eau interstitielle des principaux éléments issus de la roche est limitée par les réactions de dissolution-précipitation mises en jeu dans le processus de recristallisation isochimique. Par exemple, la coexistence des minéraux secondaires calcédoine, kaolinite et albite « tamponne » la concentration du sodium dans l'eau :

$$\underset{\text{(albite)}}{NaAlSi_3O_8\downarrow} + \tfrac{1}{2}\,H_2O + H^+ \leftrightarrows \underset{\text{(kaolinite)}}{Na^+ + \tfrac{1}{2}\,Al_2Si_2O_5(OH)_4\downarrow} + \underset{\text{(calcédoine)}}{2\,SiO_2\downarrow} \qquad (1)$$

La constante de la loi d'action de masse $K°(T) = (Na^+)/(H^+)$ montre qu'à une température donnée, l'activité du sodium, et donc sa concentration, est reliée directement au pH de l'eau.

Les éléments de ce type sont dits *géochimiquement contrôlés* ; dans l'eau, ils sont souvent sous forme de cations métalliques, hydrolysés ou non, et leur activité est reliée à celle du proton par une loi du type $K_i(T) = (M_i^{i+})/(H^+)^i$.

D'autres éléments ne participent à aucun équilibre de ce type, leur solubilité n'est limitée par aucune loi d'action de masse : ils sont dits *mobiles*. Leurs concentrations ne peuvent donc pas être calculées, elles font partie des variables indépendantes du modèle. Le chlore en est un exemple : généralement peu présent dans les roches, il peut être très abondant dans les eaux sous forme de chlorure, dont les principaux composés inorganiques sont très solubles.

On voit donc que l'on peut calculer la composition complète d'une eau en équilibre avec une roche connue si l'on dispose des données suivantes :
- la paragenèse (assemblage de minéraux) responsable des contrôles géochimiques et les constantes des équilibres correspondants,
- les concentrations de tous les éléments mobiles,
- la température et la pression.

Par remplacement dans l'équation d'électroneutralité, on aboutit finalement à une équation qui permet de calculer le pH de l'eau interstitielle et par suite la concentration de chaque espèce :

$$\underset{\text{(proton)}}{(H^+)/y_H} + \underset{\text{(éléments contrôlés)}}{\Sigma\, i.K_i.(H^+)^i/y_{Mi}} = \underset{\text{(hydroxyle)}}{(K_{H2O}/(H^+))/y_{OH}} + \underset{\text{(éléments mobiles)}}{\Sigma\, j.[A_j^{j-}]} \qquad (2)$$

Les crochets symbolisent une concentration et y un coefficient d'activité d'espèce, K_{H2O} est la constante d'autodissociation de l'eau.

Une résolution approximative de cette équation, donnant un bon ordre de grandeur, est possible grâce aux diagrammes de Sillen [3]. En fait, il faut également tenir compte de tous les équilibres de complexation qui peuvent avoir lieu dans le milieu, ce qui introduit autant d'équations nouvelles. Des logiciels comme MINEQL®, PHREEQE®, CHESS®, Geochemist's Workbench®... permettent d'effectuer aisément le calcul. La précision est limitée par celle des données, d'où l'importance d'une bonne mesure des variables indépendantes et de la constitution d'une banque de données thermodynamiques aussi fiables que possible.

L'équation (2) met bien en évidence qu'à une température donnée, il n'existe pas une solution unique, mais une famille de solutions : il y a autant de compositions d'eau possibles que d'ensembles de valeurs pour les concentrations des éléments mobiles. Ceci explique que, même si la paragenèse minérale est la même partout, on peut prélever en différents points d'un même massif des eaux de compositions assez différentes, en équilibre avec la roche, correspondant à des évolutions locales différentes.

Application à divers contextes

Ce modèle a été appliqué, avec succès, dans différentes formations granitiques (Pyrénées, Massif Central, Corse, Piémont, Bulgarie, Galice…) pour expliquer la composition chimique des eaux thermales [3, 5]. L'existence d'eaux de composition chimique similaire dans le granite de Stripa en Suède a incité Grimaud, Beaucaire et Michard à tester l'applicabilité de ce modèle dans un contexte de basse température [6]. Le site de Stripa rassemble sur un territoire relativement limité et bien circonscrit un ensemble d'eaux de compositions chimiques variées dans une large gamme de concentrations [7]. Parmi tous les constituants, les ions

chlorures apparaissent comme les plus représentatifs de la différenciation chimique de ces eaux : leur teneur est reliée indirectement au temps de séjour des eaux dans l'encaissant granitique, les eaux les plus riches en chlorures correspondant aux eaux les plus évoluées. En tant qu'ions « mobiles », leur concentration ne connaît pas d'autre limitation.

Si l'on considère que les différents éléments provenant de la dissolution des minéraux primaires sont relâchés progressivement dans la solution avec un rapport constant, les premières étapes de l'altération de la roche s'accompagnent de l'accumulation des espèces en solution jusqu'à ce que leur concentration soit contrôlée par la précipitation d'une nouvelle phase. Les concentrations du silicium et de l'aluminium sont très vite contrôlées par les équilibres avec la calcédoine (SiO_2) et la kaolinite ($Al_2Si_2O_8$). Viennent ensuite le tour du carbone, contrôlé par les carbonates, et des autres éléments majeurs (K, Mg, Ca et Na) qui entrent dans la formation de phases alumino-silicatées plus complexes (feldspaths, zéolites). La précipitation de la calcite $CaCO_3$ s'accompagne d'une diminution de la concentration en ions bicarbonates, celle du calcium continue de croître jusqu'à atteindre la saturation avec une phase alumino-silicatée calcique (laumontite) correspondant à un premier assemblage de minéraux à l'équilibre avec l'eau interstitielle. Les réactions de dissolution des minéraux primaires se poursuivant, les eaux évoluent vers l'équilibre avec un deuxième assemblage de minéraux, où la kaolinite est remplacée par la prehnite, plus pauvre en aluminium.

L'évolution vers un tel état d'équilibre peut être figurée dans un diagramme de Korjinski. Par exemple, comme pour toutes les eaux étudiées, l'équilibre avec la calcédoine maintient la concentration du silicium dissous constante, il est intéressant de représenter pour chacune $\log (Ca^{2+})/(H^+)^2$ en fonction de $\log (Na^+)/(H^+)$ (*figure 1*). Dans un tel diagramme, des droites représentent les équilibres chimiques entres les autres minéraux (en présence de calcédoine) et délimitent leurs domaines d'existence. Par exemple, la droite verticale représente l'équilibre entre albite et kaolinite vu précédemment : $\log (Na^+)/(H^+) = K°(T)$. Les points représentatifs des eaux peu évoluées, n'ayant pas encore atteint un état d'équilibre global, s'alignent dans le domaine de la kaolinite. Les eaux plus évoluées se concentrent autour de deux points triples correspondant à chacun des deux assemblages minéralogiques en équilibre avec elles : laumontite-albite-kaolinite et laumontite-prehnite-albite, en plus de la calcédoine.

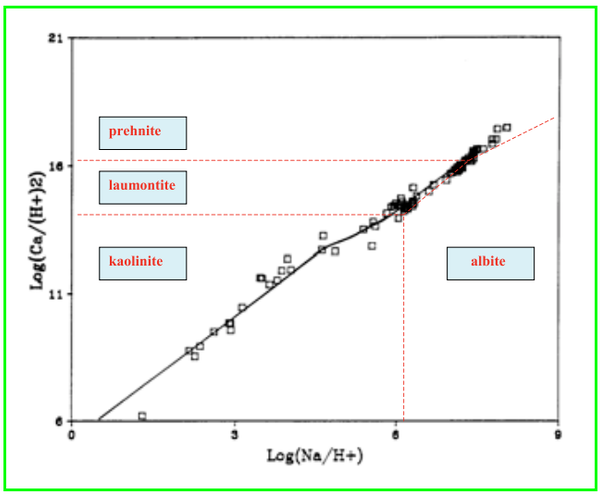

Figure 1 - Diagramme de Korjinski montrant l'évolution géochimique des eaux du site de Stripa.
Prehnite : $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$; laumontite : $CaAl_2Si_4O_{12}(OH)_4$; kaolinite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; albite : $NaAlSi_3O_8$. Toutes les eaux sont à l'équilibre avec la calcédoine SiO_2.

Si les chlorures restent peu concentrés dans les eaux de Stripa, en-deçà de 0,02 mol.L^{-1}, dans d'autres eaux granitiques suédoises comme à l'île d'Äspö, l'infiltration d'eaux marines ou de saumures anciennes peuvent leur faire atteindre 0,3 mol.L^{-1}. Dans le socle précambrien(1) canadien [8], de véritables saumures ont pu s'accumuler avec des concentrations en chlorures s'élevant à 5 mol.L^{-1}. Dans ces deux cas, les eaux sont globalement équilibrées et le modèle présenté ici permet d'expliquer leur composition, avec une dominante chlorurée calcique et des concentrations en calcium jusqu'à 1,6 mol.L^{-1}.

Les argiles : l'échange d'ions en plus

Extension du modèle aux eaux sédimentaires

Il était naturel de chercher à généraliser le modèle de régulation de la chimie des eaux granitiques. Le programme européen ARCHIMEDE [9] a permis de montrer sa validité dans un contexte argileux, à condition d'admettre l'hypothèse de Helgeson [10] et Michard [3] selon laquelle les contrôles géochimiques opèrent non pas à partir des phases argileuses, de composition souvent mal définie et métastables d'un point de vue thermodynamique, mais à partir des minéraux secondaires, plus individualisés. On peut ainsi prévoir la composition de l'eau interstitielle, de celle qui remplit des fractures ou de celle qui circule dans des aquifères à condition de connaître la minéralogie de chaque compartiment [11]. L'exemple présenté dans la *figure 2* montre la puissance du modèle [12].

Sorption sur les surfaces minérales

La sorption de cations à la surface des feuillets d'une argile* est un phénomène connu depuis longtemps, qui d'ailleurs ne se limite pas aux aluminosilicates. Beaucoup plus rapide que la dissolution-précipitation, la sorption met en jeu des énergies plus faibles : si la solution est en équilibre avec la roche, elle est donc *a priori* aussi en équilibre avec sa surface. Celle-ci constitue un réservoir de cations de grande capacité, homogène à grande échelle, dont la composition reflète celle de l'eau interstitielle, qui réagit rapidement aux perturbations exogènes et joue un rôle déterminant dans la migration des éléments trace (voir l'article de Toulhoat *et al.* dans ce numéro). Comprendre ce phénomène est donc indispensable à la modélisation globale du système eau-roche argileuse.

On quantifie la sorption par le coefficient de distribution entre la phase liquide et la phase solide, une grandeur conditionnelle qui dépend de la nature de l'élément et de la phase minérale considérés, de la température et de la composition de l'eau interstitielle :

$$D \text{ ou } K_d = \frac{[\text{élément dans la roche}]}{[\text{élément dans l'eau}]}$$

La variation de ces coefficients peut être décrite de façon empirique (isothermes de Langmuir, Freundlich, Toth...) ou

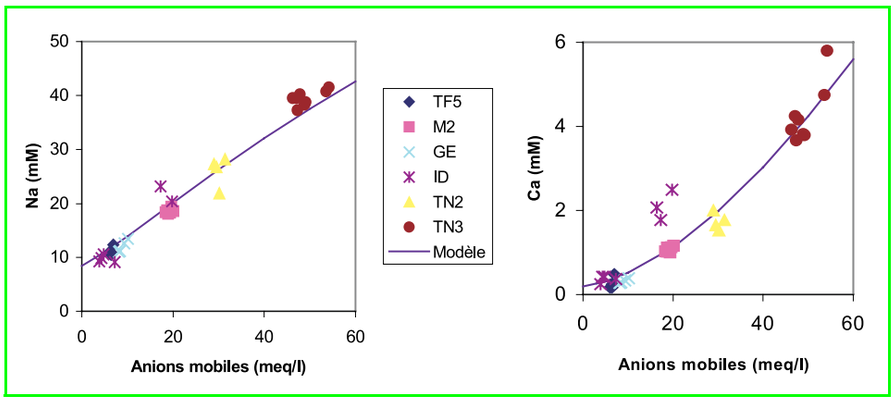

Figure 2 - Composition d'eaux argileuses prélevées dans différents forages réalisés depuis la station expérimentale de l'IRSN à Tournemire (Aveyron) et modélisation à partir de la paragenèse : calcite, dolomite, microcline, albite, chlorite, calcédoine et kaolinite [12].
Éléments mobiles : Cl et S. Les eaux du forage ID (*) sont légèrement perturbées par une infiltration d'eau récente depuis l'aquifère sus-jacent.

interprétée à l'aide de deux modèles thermodynamiques : l'échange d'ions ou la complexation de surface. Dans ce dernier, le solide est considéré formellement comme le noyau d'un complexe et des espèces chargées ou non peuvent se lier à lui. Lors de la sorption d'un ion, il y a transfert net de charge d'une phase à l'autre, la loi d'action de masse classique est donc complétée par un terme d'énergie électrostatique et il faut pour l'expliciter connaître les répartitions de charge à l'interface [13]. Dans le modèle d'échange d'ions, les deux phases sont considérées comme électriquement neutres et tout transfert de charge de l'une à l'autre est compensé par un transfert équivalent dans l'autre sens. Par exemple, l'échange entre sodium et calcium s'écrit :

$$2\,\overline{Na^+} + Ca^{2+} \leftrightarrows 2\,Na^+ + \overline{Ca^{2+}}$$

où les espèces sorbées sont surlignées. La constante d'équilibre :

$$K^\circ_{Na/Ca}(T) = \frac{(\overline{Na^+})^2 \cdot (Ca^{2+})}{(Na^+)^2 \cdot (\overline{Ca^{2+}})}$$

traduit l'affinité relative du solide échangeur pour le sodium et le calcium.

On voit que si la composition de la surface est connue, il suffit que l'activité de l'un des éléments soit fixée par un autre équilibre, par exemple celle de Ca^{2+} par la dissolution-précipitation de la calcite, pour que la concentration de l'autre puisse être calculée sans ambiguïté. Généraliser à de multiples échanges n'introduit qu'une complication de calcul.

Cette vision simple du phénomène a été formalisée il y a longtemps pour l'étude des sols ; des études systématiques d'échanges multi-élémentaires ont été menées sur des argiles diverses [14] et des progrès récents permettent une détermination précise de la composition de la surface des roches argileuses intéressant le stockage [15]. La prise en compte de la sorption des protons et la description de la surface d'une argile comme un échangeur à plusieurs types de sites de propriétés distinctes ont été introduites par Ly et ses collaborateurs [16-17]. Ceci a pu être mis en évidence en étudiant systématiquement la fixation d'éléments majeurs en fonction du pH de la solution (*figure 3*) et s'explique au niveau microscopique : les argiles présentent une charge structurale négative qui est compensée par la fixation électrostatique de cations sur la surface des feuillets (analogie avec une résine échangeuse de cations acide fort) mais aussi des groupes fonctionnels –OH en bord de feuillet, dont le proton est échangeable avec un autre cation comme sur une résine échangeuse acide faible.

Pour effectuer une modélisation, il faut donc considérer l'échange de tous les cations présents sur tous les sites existant à la surface de la roche, c'est-à-dire connaître les capacités d'échange et les constantes d'équilibre correspondantes à chaque type de site. De nombreuses données ont été acquises pour les argiles intéressant le stockage et les calculs peuvent être effectués avec les codes cités plus haut, en tenant compte des réactions de dissolution-précipitation et des équilibres de complexation pertinents [18]. La *figure 4* montre un exemple d'application à des eaux naturelles et synthétiques.

Nature et vitesse des transferts

Les formations géologiques envisagées pour le stockage des déchets nucléaires peuvent souvent être considérées

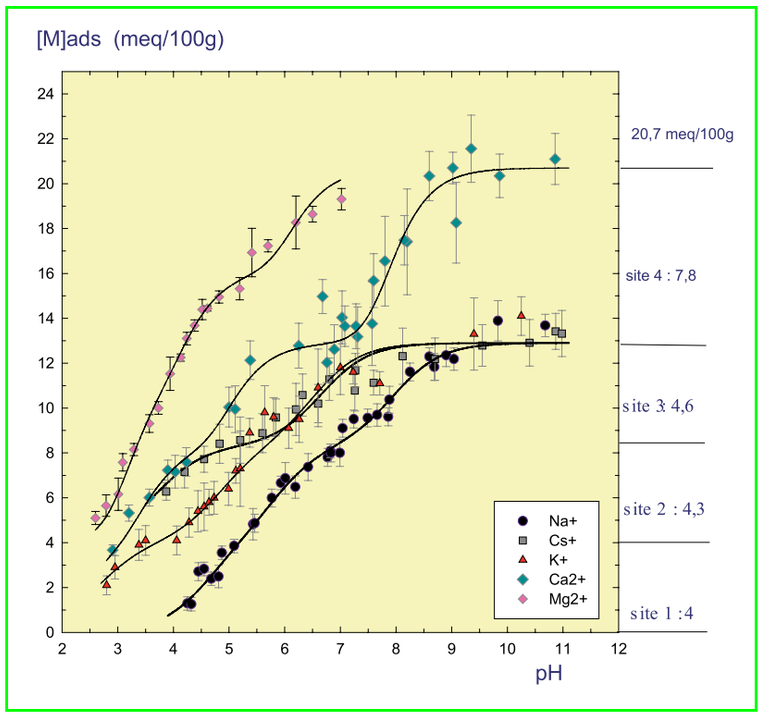

Figure 3 - Sorption des cations majeurs sur l'argilite* de Tournemire en fonction du pH en milieu homoionique [17].
Les courbes théoriques ajustées aux points expérimentaux fournissent les constantes d'échange et les capacités de sites indiquées à droite de la figure.

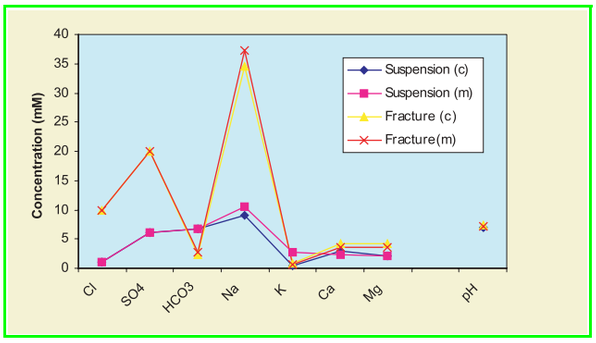

Figure 4 - Argilite de Tournemire : composition chimique d'une eau de fracture prélevée sur site et de celle d'une suspension de roche broyée (m).

Comparaison avec les concentrations calculées à l'aide des réactions d'échange d'ions et de l'équilibre avec la calcite (c). Chlorures et sulfates sont mobiles.

comme des milieux à double porosité. Dans les pores très fins de la matrice rocheuse, les transferts possibles sont essentiellement diffusifs, alors que dans la porosité « en grand » (fractures ou autres discontinuités lithologiques) des transferts convectifs peuvent se produire (voir l'article de Toulhoat *et al.* dans ce numéro). La vitesse des transferts convectifs dans les fractures peut être évaluée par la mesure des teneurs naturelles de l'eau en radio-isotopes tels que le carbone 14 (période 5 730 ans) et le chlore 36 (période d'environ 300 000 ans). Les distributions naturelles de concentrations en éléments dissous ou en isotopes dans l'eau de la porosité de matrice peuvent aussi fournir des informations sur la nature et la vitesse des transferts dans ce milieu. En effet, elles permettent de « caler » et/ou de valider les modèles numériques hydrodynamiques construits pour simuler ces transferts. Dans ce type d'étude, on utilise évidemment les éléments, ou leurs isotopes, les plus « conservés », c'est-à-dire ceux qui restent préférentiellement dans la solution et donc « tracent » le mieux celle-ci. Dans cette optique, les isotopes de la molécule d'eau (rapports $^{2}H/^{1}H$ et $^{18}O/^{16}O$) sont particulièrement bien placés, mais aussi le chlore (chlorure) et ses isotopes ($^{37}Cl/^{35}Cl$). Ainsi, la distribution de ces teneurs en traceurs naturels a permis de montrer sur de nombreux sites (Tournemire, Mont Terri, Gard…) que les transferts dans la matrice des formations argileuses sont principalement de nature diffusive.

A Tournemire par exemple, l'ensemble des roches qui forment la série géologique (calcaires inférieurs-couche argileuse-calcaires supérieurs) s'est déposé sous la mer au Jurassique, il y a environ 160 à 200 millions d'années. L'eau qui était alors présente dans les pores de ces roches devait donc avoir une composition chimique (chlorure) et isotopique ($^{2}H/^{1}H$) voisine de celle de l'eau de mer. Ultérieurement, lors de l'émersion de la série, les roches ont été soumises aux infiltrations d'eau météorique. En raison du contraste de perméabilité et de solubilité entre les calcaires et la couche argileuse, ces deux types de roche ont réagi de façons très différentes : l'infiltration d'eau de pluie dans les calcaires s'est réalisée rapidement, en créant des conduits par dissolution (karstification), alors que cette infiltration a été extrêmement lente dans la roche argileuse, très peu perméable et très peu soluble. Quasi instantanément à l'échelle géologique, c'est-à-dire en quelques milliers ou dizaines de milliers d'années après l'émersion, l'eau de mer

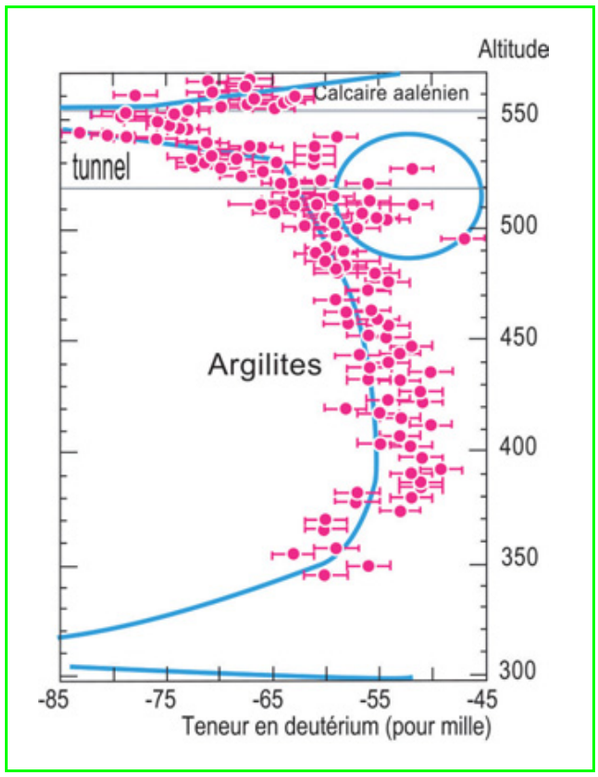

Figure 5 - Profil de distribution des teneurs en deutérium dans l'eau interstitielle de la formation de Tournemire en fonction de la profondeur [19].

La couche d'argilites, épaisse de plus de 250 m (d'environ 295 à 550 m d'altitude) est encadrée par deux aquifères calcaires. Elle est traversée par un ancien tunnel ferroviaire (altitude 520 m) depuis lequel ont été réalisés les forages carottés pour prélever les échantillons de roche. Les teneurs en deutérium mesurées (points roses) dans les eaux interstitielles extraites de ces échantillons sont comparées à une simulation numérique de la distribution de ces teneurs (lignes bleues) selon un modèle de diffusion pure depuis l'argilite vers les aquifères supérieur et inférieur. Le bon accord global du profil simulé avec les teneurs mesurées montre le rôle prédominant de la diffusion dans les transferts à l'échelle de la formation argileuse. Toutefois, certains points expérimentaux s'écartent significativement de la tendance diffusive générale (zone cerclée de bleu), indiquant une perturbation due à la présence de fractures.

initialement présente dans les pores des couches calcaires s'est trouvée remplacée par de l'eau de pluie infiltrée, alors que cette eau de mer restait presque totalement conservée dans les pores de la couche argileuse centrale. Cette situation a créé des gradients de teneurs élémentaires et isotopiques : au centre, dans les pores de la roche argileuse, persistait une eau de mer plus concentrée en Cl^- et en isotopes lourds (^{2}H, ^{18}O) que l'eau météorique présente dans la porosité des niveaux calcaires, au-dessus et au-dessous. Ces gradients sont à l'origine de flux de diffusion : le chlorure et les molécules d'eau riches en deutérium et oxygène 18 ont diffusé depuis la couche argileuse vers les niveaux calcaires. Des simulations de profils de concentrations en chlorure et deutérium ont été réalisées selon ce scénario [19], en considérant que le processus débutait il y a 53 millions d'années (émersion définitive de la série) : ces profils sont globalement en accord avec les concentrations mesurées (*figure 5*), ce qui montre la lenteur des transferts hydriques, essentiellement régis par le phénomène de diffusion à l'échelle de la couche argileuse. Toutefois, dans le détail, certaines teneurs mesurées

s'écartent de la « tendance diffusive ». Ces valeurs correspondent presque systématiquement à des eaux interstitielles de roche à proximité immédiate de fractures qui, même si elles sont actuellement colmatées, ont donc pu être le siège dans le passé de circulations d'eau (transfert convectif) dont la trace perturbe le signal diffusif général.

Analyser et mesurer : un défi continuel

Pour obtenir des données représentatives des conditions *in situ*, il faut vaincre deux difficultés inhérentes aux milieux étudiés pour le stockage. D'une part ils sont pauvres en eau, donc, lorsqu'il est possible, l'échantillonnage est délicat et peu productif. D'autre part, hors de leur contexte naturel, ni le pH ni le potentiel d'oxydoréduction (Eh) de ces fluides ne sont tamponnés car les systèmes régulateurs sont constitués par des minéraux de la roche. La composition des échantillons est donc susceptible d'évoluer très vite après leur prélèvement (dégazage, oxydation par l'air, précipitation…). Pour limiter ces artefacts, le programme ARCHIMEDE a inclus le développement d'un protocole rigoureux de traitement des échantillons sur le terrain, spécifique pour chaque analyse envisagée (*figure 6*). Ce n'est que par une mesure *in situ* que des valeurs précises et exactes du pH peuvent être mesurées [20] et la détermination de Eh est encore plus délicate : il faut plusieurs semaines au laboratoire pour mesurer dans une suspension d'argile une valeur représentative [21]. Une sonde géochimique qui permet de travailler *in situ* avec l'eau non perturbée (*figure 7*) est utilisée dans le laboratoire souterrain suédois d'Äspö pour mener diverses expériences (traçage, diffusion…).

D'autre part, l'extraction de l'eau interstitielle des roches argileuses fait encore l'objet de recherches importantes [22] et les méthodes d'analyse doivent être adaptées à la miniaturisation des échantillons : des développements nouveaux sont en cours pour l'analyse des isotopes stables de l'eau [23]. L'analyse des gaz inclus dans la roche permet de compléter le tableau des données à disposition du géochimiste [24]. Enfin, il ne faut pas oublier les méthodes spectroscopiques à l'échelle moléculaire dont le développement permet aujourd'hui, lorsqu'elles sont utilisées à bon escient, de confirmer la fixation de certaines espèces à la surface des minéraux [25].

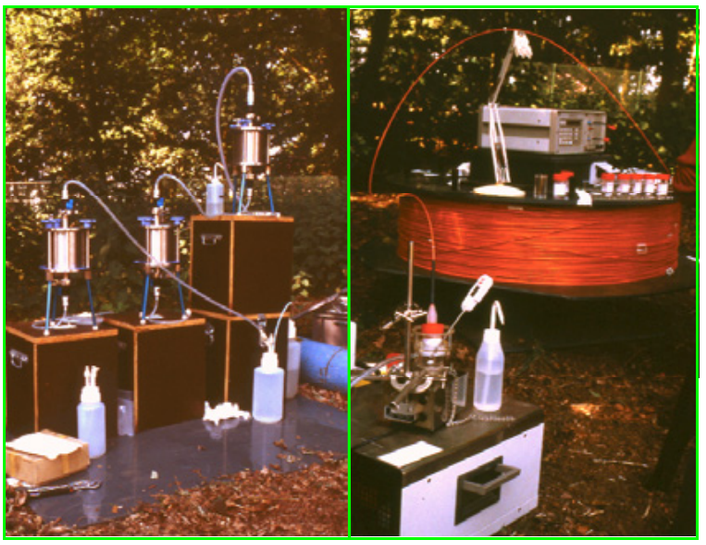

Figure 6 - Sur le terrain : filtration de l'eau en cascade (trois niveaux) sous argon et mesure du pH en forage profond avec une optode (étape d'étalonnage).

De nouvelles questions

Aujourd'hui, le fonctionnement chimique du couple eau-roche est en grande partie élucidé : dans les limites de la variabilité intrinsèque du milieu naturel, on peut prévoir son évolution normale ou en réaction à une perturbation (thermique, oxydoréductrice…) et le devenir des éléments dangereux peut y être décrit, à condition d'acquérir les données pertinentes avec un degré de précision et d'exactitude suffisant. De nombreuses équipes ont apporté leur savoir-faire et la collaboration internationale a joué un grand rôle dans les avancées obtenues. Des approches diverses convergent vers des outils performants [26] : au-delà des limites de cet exposé, les références permettent de remonter à la plupart des travaux importants.

Les résultats présentés ici relèvent d'une approche thermodynamique des systèmes eau-roche. La compréhension

Figure 7 - Vues partielles des composants de la sonde Chemlab 1 et de son installation dans un forage du laboratoire souterrain d'Äspö.
(Courtoisie de Métro-Mesures, concepteur et fabricant de la sonde ; détails sur le site www.metro-mesures.com).

de leur fonctionnement au niveau moléculaire est encore embryonnaire, la structuration de la phase fluide par le solide dans la microporosité reste à élucider et son influence sur le comportement des espèces dissoutes ou même sur les teneurs isotopiques de la molécule d'eau n'est pas maîtrisée. La mise en relation des différentes échelles d'observation est importante pour la transposition *in situ* des résultats obtenus en laboratoire ou dans d'autres contextes, ainsi que pour l'évaluation de la représentativité des échantillons. Ces questions constituent de nouveaux défis pour les physico-chimistes [27].

Enfin, nous n'avons pas abordé ici le domaine des processus biogéochimiques. Souvent incontournables pour analyser les perturbations d'origine anthropique, ils pourraient également intervenir par la réactivation d'archéobactéries emprisonnées dans la roche au cours de son histoire géologique, lorsqu'une modification de l'environnement leur redonne une mobilité et fournit les nutriments indispensables à leur activité.

Note et références

(1) ***Socle précambrien*** : soubassement continental cristallin très ancien (plus de 600 millions d'années).

[1] Fritz P., Fontes J.C., *Handbook of environmental isotope geochemistry*, vol. 1-3, Elsevier, **1980-1989**.

[2] Werner F., Giggenbach W.F., Mass transfer in hydrothermal alteration systems - A conceptual approach, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, *48(12)*, p. 2693.

[3] Michard G., La composition chimique des eaux thermominérales et géothermales, *Hydrogéologie*, **1990**, *4*, p. 253.

[4] Charlot G., *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, **1969**.

[5] Michard G., Fouillac C., Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du sud de la France, *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*, Y. Tardy (éd.), Éléments Tarbes, **1980**, p. 147-166.

[6] Grimaud D., Beaucaire C., Michard G., Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden, *Appl. Geochem.*, **1990**, *5*, p. 515.

[7] Nordstrom D.K., Ball J.W., Donahoe R.J., Whitemore D., Groundwater chemistry and water rock interaction at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1989**, *53*, p. 1727.

[8] Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H., Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, *48*, p. 1617.

[9] Griffault L., Merceron T., Mossmann J.R., Neerdael B., De Cannière P., Beaucaire C., Daumas S., Bianchi A., Christen R., *Projet ARCHIMEDE-argile : acquisition et régulation de la chimie des eaux en milieu argileux pour le projet de stockage de déchets radioactifs en formation géologique*, Rapport final EUR 17454, **1996**.

[10] Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals, *Am. J. Sci.*, **1978**, *278a*, p. 1.

[11] Beaucaire C., Pitsch H., Toulhoat P., Motellier S., Louvat D., Regional fluid characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium, *Appl. Geochem.*, **2000**, *15*, p. 667.

[12] Beaucaire C., Savoye S., Michelot J.-L., Cabrera J., Groundwater characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Tournemire argillaceous formation (Aveyron, France), *Appl. Geochem.*, **2005**, *soumis*.

[13] Stumm W., *Aquatic surface chemistry*, John Wiley, **1987**.

[14] Sposito G., *Chemical equilibria and kinetics in soils*, Oxford University Press, New York, **1994**.

[15] Fernandez A.M., Bayens B., Bradbury M., Rivas P., Analysis of the porewater chemical composition of a compacted bentonite used in an engineered barrier, *Phys. Chem. Earth*, **2004**, *29*, p. 105.

[16] Gorgeon L., Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse de doctorat, Université Paris 6, **1996**.

[17] Jacquier P., Ly J., Beaucaire C., The ion-exchange properties of the Tournemire argillite. I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour, *Applied Clay Science*, **2004**, *26*, p. 163.

[18] Mottelier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P., Page J., Modelling of the ion-exchange properties and direct determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-oxfordian low water-content formation, *Appl. Geochem.*, **2003**, *18*, p. 1517.

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

[20] Mottelier S., Noiré M.H., Pitsch H., Duréault B., pH determination of clay interstitial water using a fiber-optic sensor, *Sensors and actuators B*, **1995**, *29(1-3)*, p. 345.

[21] De Cannière P., Moors H., Van Ravestyn L., Measurements of E_h on slurries of Opalinus Clay (Mont Terri), *Technical Note TN 96-31, Geological waste Disposal, SCK•CEN*, Mol, Belgique, **1996**.

[22] Mäder U.K., Waber H.N., Gautschi A., New method for porewater extraction from claystone and determination of transport properties with results for Opalinus clay (Switzerland), *Proceedings of the 11th international symposium on water-rock interaction, Saratoga Springs, USA*, **2004**, p. 445.

[23] Altinier M.V., Massault M., Savoye S., Beaucaire C., Michelot J.-L., Waber H.N., Using different technical approaches for isotopic characterisation of pore water in argillaceous rocks, *Proc. Int. Symp. Isotopes in the hydrological cycle and environment*, Paris, **2004**, p. 15.

[24] Girard J.P., Fléhoc C., Gaucher E., Prinzhofer A., Étude isotopique du CO_2, de la vapeur d'eau et des alcanes dégazés par les argilites du Callovo-oxfordien de Bure (Bassin de Paris), *Proc. Int. Symp. Isotopes in the hydrological cycle and environment*, Paris, **2004**, p. 301.

[25] Sparks D.L., The role of synchrotron radiation in advancing the frontiers of water-rock interactions, *Proceedings of the 11th international symposium on water-rock interaction, Saratoga Springs, USA*, **2004**, p. 609.

[26] Pearson F.J., Waber H.N., Origin and evolution of pore-water solutes in the very-low permeability Opalinus clay, *Proceedings of the 10th international symposium on water-rock interaction, Villasimius, Italie*, **2001**, p. 1355.

[27] Sacchi E., Michelot J.-L., Pitsch H., Lalieux P., Aranyossy J.-F., Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods, processes and current understanding, *Hydrogeology Journal*, **2001**, *9(1)*, p. 17.

H. Pitsch K.

J.-L. Michelot

C. Beaucaire

Helmut Pitsch K. est ingénieur à l'IRSN*.

Catherine Beaucaire est ingénieur au CEA Saclay**.

Jean-Luc Michelot est chargé de recherches au CNRS***.

* IRSN, DEI, BP n° 17, 92262 Fontenay-aux-Roses Cedex.
Tél. : 01 58 35 91 45.
Courriel : helmut.pitsch@irsn.fr

** CEA-Saclay, DEN/DPC/SECR, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01 69 08 56 09.
Courriel : catherine.beaucaire@cea.fr

*** CNRS, UMR CNRS-UPS « IDES », Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay.
Tél. : 01 69 15 67 91.
Courriel : michelot@geol.u-psud.fr

SFC Eurochem Nancy 2005
28 août-1er septembre 2005

http://www.sfceurochem.com

Tarifs préférentiels pour les membres de la SFC et sociétés consœurs.

• Contact : Tél. : 03 83 68 47 82. Fax : 03 83 68 47 85. Courriel : eurochem2005@sfceurochem.com