



**HAL**  
open science

# Signature géochimique de paléocirculations aqueuses dans la calcite de remplissage de fractures de massifs argileux peu perméables et de leurs encaissants

Delphine Lecocq

► **To cite this version:**

Delphine Lecocq. Signature géochimique de paléocirculations aqueuses dans la calcite de remplissage de fractures de massifs argileux peu perméables et de leurs encaissants : exemples pris sur les sites de Bure, Tournemire et Suisse du Nord. Géochimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : . pastel-00000638

**HAL Id: pastel-00000638**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00000638>**

Submitted on 14 Sep 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DES MINES  
DE PARIS  
Collège doctoral

*N° attribué par la bibliothèque*  
/\_/\_/\_/\_/\_/\_/\_/\_/\_/\_/\_/\_

*Rapport ANDRA*  
D.RP.0ARM.02-005.A

## **T H È S E**

pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'École des Mines de Paris**  
Spécialité "Hydrologie, Hydrogéologie quantitatives"

présentée et soutenue publiquement  
par

**Delphine LECOCQ**

le 19 décembre 2002

**Signature géochimique de paléocirculations aqueuses  
dans la calcite de remplissage de fractures  
de massifs argileux peu perméables et de leurs encaissants**  
Exemples pris sur les sites de Bure, Tournemire et Suisse du Nord

*Directeur de thèse : Louis RAIMBAULT*

Jury

M. Michel	Cathelineau	rapporteur
M. Michel	Treuil	rapporteur
M. Scott	Altmann	
M. Emmanuel	Ledoux	
M. Louis	Raimbault	
M. H. Niklaus	Waber	



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I</b>	<b>La calcite, les Terres Rares : géochimie et moyen d'analyse</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Pourquoi étudier la géochimie des calcites ?</b>	<b>5</b>
2.1	La calcite . . . . .	6
2.2	Géochimie des Terres Rares . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Analyse de calcites par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires</b>	<b>15</b>
3.1	Fonctionnement de l' <i>IMS6F</i> . . . . .	15
3.2	Application aux calcites de fracture . . . . .	20
<b>II</b>	<b>Signatures géochimiques des calcites de fractures des séries sédimentaires de l'Est du Bassin Parisien (France)</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>Site de la Meuse - Haute Marne (France)</b>	<b>31</b>
4.1	Présentation du site du laboratoire souterrain . . . . .	32
4.2	Les discontinuités du forage ANDRA HTM102 . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Signatures géochimiques des fractures du site de l'Est</b>	<b>47</b>
5.1	Fracturation dans l'encaissant calcaire . . . . .	47
5.2	Fractures dans les alternances marno-calcaires au toit de l'Oxfordien Inférieur	72
5.3	Fissures dans les argilites noires à nodules calcaires . . . . .	74
5.4	Comparaison avec les analyses en roches totales . . . . .	81
5.5	Synthèse des signatures géochimiques . . . . .	86
<b>III</b>	<b>Signatures de remplissages de failles dans la région du tunnel de Tournemire (Aveyron, France)</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>Le tunnel de Tournemire dans les Argilites du Toarcien</b>	<b>91</b>
6.1	Présentation du massif . . . . .	92
6.2	Etude de fractures . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Etude des remplissages de failles</b>	<b>97</b>
7.1	Fracture formée en contexte extensif (Taulan) . . . . .	97
7.2	Fracture formée en contexte compressif (Pellenc) . . . . .	105

7.3 Synthèse des signatures géochimiques . . . . .	110
<b>IV Signatures de veines dans les Argiles à <i>Opalinus</i> du Mont Terri et du Nord de la Suisse</b>	<b>117</b>
<b>8 Le tunnel du Mt Terri et le nord de la Suisse</b>	<b>119</b>
8.1 Présentation des sites . . . . .	120
8.2 Veines et fissures dans les Argiles à <i>Opalinus</i> . . . . .	123
<b>9 Étude des calcites de fissures dans les Argiles à <i>Opalinus</i></b>	<b>125</b>
9.1 Discontinuités dans les Argiles à <i>Opalinus</i> du Mt Terri . . . . .	125
9.2 Discontinuités dans les Argiles à <i>Opalinus</i> des forages du Nord de la Suisse	126
9.3 Synthèse des signatures géochimiques . . . . .	133
<b>V Synthèse et interprétation</b>	<b>139</b>
<b>10 Modélisation du comportement des Terres Rares dans les fluides</b>	<b>141</b>
10.1 Introduction à la modélisation . . . . .	141
10.2 Modélisation du milieu naturel . . . . .	149
10.3 Spéciation des Lanthanides . . . . .	153
<b>11 Discussion</b>	<b>167</b>
<b>VI Annexes</b>	<b>177</b>
<b>A Prélèvements : description sommaire et numérotation</b>	<b>179</b>

## **Résumé :**

Dans un contexte de stockage de déchets radioactifs en domaine profond, l'impact que peut avoir la fracturation sur le fonctionnement hydrogéologique du milieu argileux est primordial pour modéliser les transferts de fluide et la migration de radionucléides.

Dans cet objectif, nous nous basons sur l'hypothèse que la géochimie de la calcite secondaire tapissant les fractures reflète les caractéristiques physico-chimiques du fluide à partir duquel elle cristallise. Une nouvelle méthodologie a donc été développée pour l'analyse par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires de Mg, Fe, Mn, Sr et des Terres Rares *TR* (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy et Yb) dans la calcite.

Cette approche est appliquée à des formations argilo-calcaire jurassiques en France (Site de l'Est et région de Tournemire) et en Suisse (tunnel de Mt Terri et Suisse du nord). Plusieurs populations de calcites y sont mises en évidence, d'après les fractionnements en *TR* légères et moyennes et les teneurs en Mn et Fe.

Des contrastes sont apparus notamment dans la calcite des fractures provenant du site de l'est, où les signatures géochimiques diffèrent en fonction de l'encaissant dans lequel la fracture s'est formée. La spéciation des *TR* dans des solutions en équilibre avec ces encaissants calcaire et argileux pour des *pH* rencontrés dans les domaines sédimentaires (7 à 8) est dominée par les complexes carbonatés, quel que soit le milieu, et les phosphates peuvent modifier la disponibilité des *TR* lourdes par rapport aux *TR* légères. Nous montrons ainsi que, dans les fractures dont l'encaissant est argileux, la calcite précipite à l'équilibre dans des fluides expulsés des argiles ou de minéraux accessoires formés lors de la diagénèse, alors que dans les fractures des encaissants calcaires, la calcite enregistre des processus d'interactions fluide/roche qui ont eu lieu au niveau de la source du fluide, lorsque la solution s'équilibre avec l'encaissant lors d'un épisode de fracturation plus tardif. Dans des failles formées dans les Argilites du Toarcien au sud du tunnel de Tournemire, trois générations successives de calcite apparaissent dans une fracture d'origine extensive, et une quatrième population s'observe dans une fracture d'origine compressive. Dans les veines et fissures développées dans les Argiles à *Opalinus* de l'Aalénien (Suisse), la comparaison avec les données isotopiques existantes pour ces veines avec les signatures en Mn, Fe et en *TR* indique que, dans le tunnel du Mt Terri, les cristaux de calcite ont cristallisé dans un fluide fortement influencé par l'encaissant, tandis que cette influence est moins prononcée dans les forages de Weiach et Riniken.

En conclusion, l'analyse des éléments traces dans les carbonates de colmatage de fracture couplée à la modélisation géochimique apporte de nouveaux éléments à la compréhension des interactions fluides - roches associées aux circulations de fluides à différents stades de l'histoire d'un bassin sédimentaire.

---

## **Abstract :**

Fractures in rock masses represent preferential path for fluid transfer and, as such, are the most efficient way for migration of radionuclides at a regional scale. The impact of fracturation on hydrogeological system is a major challenge for underground radioactive waste storage projects. In this context, geochemistry of fracture-filling calcite is used to better understand physical and chemical properties of palaeofluids.

A new methodology has been developed to analyze Mg, Mn, Fe, Sr and Rare Earth Elements *REE* (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy and Yb) in calcite by Secondary Ion Mass Spectrometry. Analyses of calcite crystals have been performed in fractures from Jurassic clays and limestones in France (Bure and Tournemire sites) and northern Switzerland (Mt Terri's tunnel and deep borehole). On each case, several geochemical signatures are observed, according to *REE* partitioning and Mn and Fe concentrations.

In the Bure site, a dependance of calcite geochemistry from fracture host rock has been evidenced. On the other hand, speciation of *REE* in solution equilibrated with clayey or calcareous rocks at circumneutral *pH* (7 to 8) is not significantly influenced by the media : speciation is dominated by carbonate species in both cases and phosphate complexes can modify heavy *REE* disponibility in relatively to light *REE*. These results point out that in fractures in clays, calcite crystallizes at equilibrium with a fluid expelled during diagenesis from clay minerals, recording the effect of clays and accessory phases. In limestone fractures, calcite records a later event related to the past functioning of the present aquifer, and the fluid has reached equilibrium with the rock minerals. In secondary filling calcite from Toarcian Argilites faults close to Tournemire's tunnel, three successive generations of calcite are observed in an extensive fault, and a fourth in a compressive one. In Aalenian *Opalinous* Clays veins, comparison between existing isotopic data and Mn, Fe and *REE* signal in calcite show that calcite from Mt Terri is mainly influenced by argilite host rocks, whereas calcite from deep boreholes did record other processes, possibly during a later event.

To conclude, geochemistry of Mn, Fe and the Rare Earths in fracture filling calcite, completed with geochemical modelling, allow us to have a better understanding of paleofluid transfers that hapenned in a sedimentary basin.

# Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur G. de Marsily, qui m'a fait confiance en m'accordant les moyens de réaliser cette thèse, et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail au cours de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent également à E. Ledoux, pour m'avoir accueillie au CIG. Merci de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet complexe en utilisant une technique aussi pointue.

Merci à Louis, mon directeur de thèse, de m'avoir apporté quelques renseignements précieux sur le fonctionnement de cette machine si complexe pour laquelle il s'investit tant. Malgré quelques moments particuliers, nous avons, je pense, réussi à réaliser un bon travail avec une microsonde parfois capricieuse....

J'ai beaucoup apprécié collaborer avec Scott Altman et Stéphane Buschaert à l'AN-DRA, que je remercie pour leur soutien au cours de ces trois ans. Stéphane, nos échanges en fin de thèse m'ont beaucoup apporté, merci pour ton aide et tes conseils.

Je remercie les membres du jury de thèse et particulièrement MM. Cathelineau et Treuil pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les discussions constructives que nous aurions souhaité plus nombreuses. Cela aurait été un plaisir d'échanger davantage avec vous si mon avenir s'était prolongé dans la recherche.

Mes meilleurs sentiments s'adressent à Marie-Claude Forette, pour sa gentillesse et pour son soutien technique irremplaçable!! Tout cela n'aurait pas été possible sans des lames minces préparées avec dextérité par Dédé... parfois au pied levé, et toujours prêt pour des coups de main en tout genre...

Le volet " modélisation " de ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide de Laurent de Windt et notamment un certain trajet fort instructif.... Merci Migration!! J'associe Benoît Madé à ces remerciements relatifs à la modélisation, je ne m'en serais pas sortie sans ton aide. Et qui dit aide, qui dit informatique... dit Vincent, ou R2D2 pour les intimes. Pas assez de place pour te remercier pour tous tes conseils, mais surtout pour m'avoir supporté pendant plus de 2 ans, de l'autre côté du mur... argh.... D'ailleurs, je vous remercie tous, " bouffleriens ", pour votre amitié, votre bonne humeur, votre soutien et vos encouragements tout au long de ma thèse. Je garde grâce à vous d'excellents souvenirs, merci. Mention spéciale pour Régine et Sabine, fidèles relectrices de ma prose indélicate, mais surtout fidèles tout court. Votre amitié est précieuse. Mention spéciale également pour Médard, je crois qu'il sait pourquoi... Merci à tous d'avoir contribué à faire de ces trois ans un excellent moment!

Merci également à tous ceux avec qui j'ai pu travailler, que j'ai croisé dans des congrès, à l'ABCTEM... La liste est longue, ils se reconnaîtront!

Merci à la thèse de m'avoir fait rencontrer de belles amitiés, Delphine, Anne, Sabine, Guiraude, d'avoir permis d'en consolider d'autres, mais surtout merci à la thèse de m'avoir apporté beaucoup plus que de la technicité.

Je garde une place spéciale pour tout ceux qui n'ont jamais mis les pieds au 35 rue St



Honoré mais sans qui je ne serais pas qui je suis, mes "amis de toujours" (Bland, Gaet, Juju, Philou, Amélie et Greg, Véro et Cyril, Cédric, ma Delph, Lolo et Stéph, désolée pour ceux que j'oublie...), Francine et Roro, ma valoche, ma soeur, mes parents, mon Manu (spéciale dédicace pour le manuscrit). Pardon de vous avoir fait partager ma thèse, merci de m'avoir aidé à l'achever. Si c'était à refaire, avec vous à mes côtés, je le referais.

# Chapitre 1

## Introduction

La question du devenir des déchets radioactifs, notamment à haute activité et vie longue (HAVL), fait actuellement l'objet de réflexion tant en France qu'à l'étranger. Il s'agit de proposer des solutions pour assurer la gestion de ces déchets. Des recherches ont ainsi été mises en place pour étudier la faisabilité d'un stockage en domaine géologique profond. Elles reposent sur le principe que le milieu naturel constitue une barrière géologique pour la migration des radioéléments dans l'environnement. En Europe, les recherches se sont focalisées sur les milieux granitiques et argileux. Par exemple des stations expérimentales ou des laboratoires souterrains sont développés dans les massifs granitiques en Suède (SKB) et en Finlande (POSIVA) ou dans les formations argileuses à Mol en Belgique (SCK-CEN), dans le tunnel de Tournemire (IRSN), dans les Argilites du Callovo-Oxfordien de l'Est (ANDRA) ou dans le tunnel du Mt Terri en Suisse (NAGRA). Les faibles perméabilités des roches argileuses correspondent à l'un des critères de sûreté pour le stockage de déchets radioactifs, les autres critères portant sur l'épaisseur (100 mètres minimum), l'enfouissement de la couche (au moins 200 mètres) et l'absence de ressource minière. Le transport des radionucléides est supposé à prédominance diffusive (lié à un gradient de concentration).

Cependant, dans les roches peu perméables telles que les argilites, les fractures représentent des chemins préférentiels pour les transferts de fluides et pourraient être un moyen efficace pour la migration des éléments à l'échelle régionale. En effet, la fracturation peut augmenter considérablement le volume de vide de la roche, soit par fracturation hydraulique causée par un gradient de charge (empilement sédimentaire), soit lors de phénomènes tectoniques (compression-extension). L'orientation des fractures dépend de direction des contraintes à l'origine de la fracturation. Ainsi, les fractures créées lors de l'empilement sédimentaire sont le plus souvent verticales à subverticales, et inversement la décompaction d'une pile sédimentaire peut entraîner une fissuration subhorizontale.

Afin d'évaluer l'impact de la fracturation sur le système hydrogéologique, il est donc nécessaire de comprendre le mode de formation des fractures, et en particulier de distinguer celles qui sont liées à la compaction initiale des sédiments de celles qui sont liées à un phénomène plus tardif (compression, extension, décompaction de la pile sédimentaire). Lorsqu'un fluide circule dans une discontinuité, il peut être sursaturé vis-à-vis d'une espèce minérale qui, lors de sa précipitation, enregistre le signal géochimique du fluide. Les éléments en traces présents dans la solution sont incorporés dans la phase solide en suivant des coefficients de partage qui dépendent de la spéciation de l'élément en solution, c.-à-d. des teneurs de l'élément et des complexants présents dans la solution. Ceci implique

la compréhension des interactions entre le fluide circulant dans la fracture et une partie des phases minérales de l'encaissant. L'analyse de la distribution des éléments traces dans ces minéraux secondaires tapissant les fractures permet de distinguer les générations successives de fluides ayant circulé dans la fracture.

La prévision des transferts futurs dans les fractures nécessite une connaissance de l'état actuel du système hydrogéologique et de son évolution à l'échelle géologique. Cette problématique est l'un des enjeux des projets de recherche sur le stockage des déchets HAVL. C'est à ce titre que ce travail de thèse s'est focalisé sur les remplissages des discontinuités dans ou autour du milieu argileux. Dans le cadre du partenariat *MINANDRA* entre l'École des Mines de Paris et l'ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), notre attention s'est initialement tournée vers la couche des Argilites du Callovo-Oxfordien et des formations calcaires qui l'encadrent (est, France) puis, à titre de comparaison, vers les Argiles à *Opalinus* de l'Aalénien inférieur (Suisse). Ces deux études ont été complétées par l'étude de failles formées dans les Argilites du Toarcien à proximité de Tournemire (France).

La phase majoritaire de remplissage des fractures formées dans ces environnements est la calcite. La nécessité de conserver la géométrie des fractures, dont les dimensions sont le plus souvent inférieures au millimètre, et d'atteindre de limites de détection basses pour l'analyse de Mg, Fe, Mn, Sr et des Terres Rares (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb) ont orienté le choix d'utiliser la spectrométrie de masse à ions secondaires (*SIMS*).

Comme un protocole analytique a été mis au point pour l'analyse des éléments mineurs et traces dans les calcites, nous présenterons d'abord ces aspects méthodologiques (partie I). Le mémoire s'articulera ensuite autour des résultats obtenus pour les trois sites (parties II à IV). Nous verrons ensuite en quoi la modélisation de la spéciation des *TR* dans des solutions en équilibre avec l'encaissant calcaire ou argileux permet de comprendre mieux les processus qui interviennent lors de la précipitation des calcites de fracture (partie V).

## Première partie

# La calcite, les Terres Rares : géochimie et moyen d'analyse



## Chapitre 2

# Pourquoi étudier la géochimie des calcites ?

---

<b>2.1</b>	<b>La calcite</b> . . . . .	<b>6</b>
2.1.1	Généralités . . . . .	6
	Equilibre des carbonates . . . . .	6
	Occurrence de la calcite dans les roches sédimentaires . . . . .	6
2.1.2	Cristallochimie . . . . .	7
	Cristallographie . . . . .	7
	Chimie . . . . .	8
<b>2.2</b>	<b>Géochimie des Terres Rares</b> . . . . .	<b>9</b>
2.2.1	Comportement chimique . . . . .	9
	Structure électronique des Terres Rares . . . . .	9
	Anomalies géochimiques en Ce et Eu . . . . .	10
2.2.2	Applications en domaine exogène . . . . .	11
	Abondance des Terres Rares . . . . .	11
	Comportement des Terres Rares en milieu aqueux . . . . .	12

---

Les carbonates sont des minéraux ubiquistes dans les roches, et en particulier à la surface de la Terre. La **calcite**, dont le nom vient de *chalix* signifiant calcaire en grec, représente environ 4% en poids de la croûte terrestre. Dans les environnements sédimentaires, elle est le constituant majeur des calcaires oolitiques, ciment des roches gréseuses ou argileuses et elle apparaît également dans les environnements hydrothermaux (dans les veines) et dans les carbonatites, dont elle est une phase majeure.

Dans cette étude, nous nous intéresserons particulièrement aux conditions de formation de la calcite en domaine sédimentaire, donc dans des conditions physico-chimiques de basses pressions et basses températures (inférieures ou égales aux conditions de la diagenèse). Afin de comprendre la géochimie de la calcite, nous présenterons, dans un premier temps, ses principales propriétés physico-chimiques (section 2.1). Il apparaîtra que la famille chimique des lanthanides, appelés **Terres Rares** *TR*, peut incorporer la structure de la calcite, et ainsi refléter des interactions fluides - roches particulières. Nous rappellerons donc, dans un deuxième temps, quelles sont les caractéristiques géochimiques de cette famille d'éléments chimiques (section 2.2).

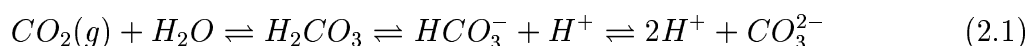
Les concentrations des *TR* dans la calcite vont imposer l'utilisation d'une méthode d'analyse présentant des seuils de détection faible. Le protocole analytique développé à la microsonde ionique pour analyser les éléments mineurs et traces dans la calcite sera présenté dans le chapitre suivant.

## 2.1 La calcite

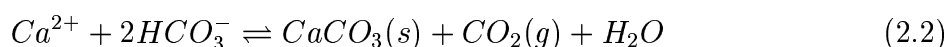
### 2.1.1 Généralités

#### Equilibre des carbonates

Processus La calcite  $\text{CaCO}_3$  est composée d'un ion inactif  $\text{Ca}^{2+}$  et d'un ion basique actif  $\text{CO}_3^{2-}$ . L'équilibre d'une solution (par exemple dans l'océan) va donc dépendre de l'équilibre des carbonates dans lequel l'ion basique intervient. Cet équilibre est décrit par les équations suivantes :



avec  $\text{H}_2\text{CO}_3$  l'acide carbonique,  $\text{HCO}_3^-$  l'ion bicarbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$  l'ion carbonate et  $\text{CO}_2(g)$  le dioxyde de carbone. De ces équations, on peut écrire la réaction de précipitation de la calcite :



Cette relation montre le rôle de la pression en dioxyde de carbone dans le fluide. Par exemple, dans le cas des fontaines pétrifiantes, l'eau est en équilibre avec la calcite et la  $p\text{CO}_2$  est supérieure à la pression atmosphérique ( $3,26 \cdot 10^{-4}$  atm). Au contact avec l'atmosphère, le gaz carbonique dissous dans l'eau va s'équilibrer, entraînant la précipitation de carbonate de calcium (aragonite ou calcite). La pression de  $\text{CO}_2$  dans un fluide peut être recalculée à partir des concentrations en carbonates dans l'eau. Dans le cas d'un système ouvert vis à vis d'une atmosphère "infinie" (eaux de surface), alors la  $p\text{CO}_2$  est considérée constante et la loi de Henry s'applique :  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha p\text{CO}_2$ . Les paramètres qui entrent en compte dans l'équilibre de la calcite vont donc être : pression, température,  $pH$  et composition chimique de la solution.

Différentes espèces carbonatées De nombreuses espèces font partie de ce groupe, elles peuvent former des composants avec des radicaux silicatés, phosphatés ou sulfatés. L'ion carbonate va se complexer avec des ions divalents et ainsi former différentes espèces telles que :

- les polymorphes  $\text{CaCO}_3$  Calcite et Aragonite,
- la Magnésite  $\text{MgCO}_3$ ,
- la Rhodochrosite  $\text{MnCO}_3$ ,
- la Sidérite  $\text{FeCO}_3$ ,
- la Dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,
- la Strontianite  $\text{SrCO}_3$ ,
- la Witherite  $\text{BaCO}_3$ .

Ces carbonates sont majoritairement de système cristallographique trigonal, sauf l'Aragonite, la Strontianite et la Witherite dont le système est orthorhombique. Dans les systèmes hydrothermaux, des formes hydratées (par exemple la Malachite ou l'Azurite) peuvent cristalliser.

#### Occurrence de la calcite dans les roches sédimentaires

Que se passe-t-il dans l'océan ? L'état de saturation varie en fonction de la profondeur et de la température - qui interviennent sur les constantes d'équilibre - et en fonction des variations de la composition chimique de l'eau de mer (ions majeurs :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et les ions carbonates). La concentration des ions carbonates peut être calculée à l'équilibre (à P et T connues) et mesurée dans l'échantillon et ainsi indiquer

l'état de saturation par rapport à l'équilibre. Le franchissement de cet équilibre a lieu dans les océans autour de 4500 mètres, ce qui explique l'absence de carbonates dans les sédiments marins des grands fonds.

La présence de minéraux carbonatés est étroitement liée à l'équilibre des carbonates dans le milieu aqueux, donc aux paramètres physico-chimiques du fluide dans lequel il cristallise. La précipitation du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  dans les environnements marins se fait généralement sous la forme d'aragonite (qui forme la plupart des squelettes des organismes fossiles). A terme, c.-à-d. lors de la diagénèse, l'aragonite métastable est remplacée par la calcite, donnant lieu à la formation de grès calcitiques et de calcaires oolitiques avec des oolites en calcite. Les séries argileuses de l'est de la France, de Tournemire ou du Mont Terri en Suisse peuvent contenir jusqu'à 40% de carbonates (calcite ou dolomite) et les formations calcaires entourant ces Argilites sont constituées majoritairement par des calcites.

La calcite apparaît également sous forme de dépôts secondaires tapissant la porosité des roches, jouant donc un rôle de ciment. Cet aspect est primordial dans un contexte de laboratoire souterrain, puisque la cimentation va modifier la perméabilité de la formation, et donc influencer la mobilité des éléments dans les fluides de porosité. Lors de la fissuration de la roche, des fluides vont circuler dans les fissures, permettant un équilibrage de la pression, donc une baisse de solubilité du  $\text{CO}_2$ . Si le fluide est sursaturé en bicarbonate de calcium, la calcite va précipiter, enregistrant la chimie du fluide lors de sa cristallisation (voir Michard, 1989, pour plus de détails). Plusieurs familles de minéraux secondaires peuvent exister dans les fissures :

- plusieurs générations de calcites peuvent cristalliser dans la même fissure, c'est le cas des failles étudiées dans la région de Tournemire (partie II, chapitre 6) ;
- la calcite peut être associée à d'autres phases, telles que le quartz, la célestine et la baritine dans les veines formées dans les Argiles à *Opalinus* en Suisse (partie II, chapitre 8) ou la calcédoine et la dolomite dans les fissures des séries sédimentaires de l'est de la France (partie II, chapitre 4).

L'idée sur laquelle repose l'ensemble de cette étude est de connaître précisément la chimie des calcites précipitées dans les fissures pour remonter aux fluides dans lesquels elles se sont formées (en tenant compte des interactions fluides - roches et des relations entre les différentes familles de dépôts secondaires).

## 2.1.2 Cristallographie

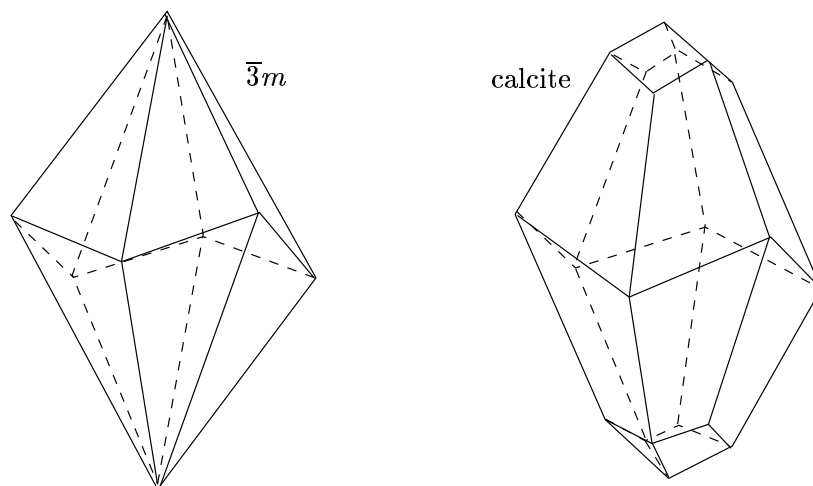
### Cristallographie

À titre anecdotique, rappelons que la définition du milieu cristallin vient des expériences menées par Hauy en 1783 sur des cristaux de calcite. Il s'est aperçu que, lorsqu'un cristal de calcite se brisait, les différentes fractions du cristal présentent la même géométrie (même angle entre les différentes faces). Il en a déduit qu'il existe une structure élémentaire (le motif) qui se répète dans l'espace pour former un réseau. Le milieu cristallin est donc défini par la répétition tridimensionnelle et périodique d'un motif toujours identique.

La maille élémentaire de la calcite est constituée par un assemblage d'ions carbonates ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> et d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  formant une maille rhomboédrique (Reeder, 1983 et Fig. 2.1). Cette maille peut être définie par analogie avec une maille cubique distordue par une compression le long de l'axe c pour donner une maille élémentaire rhomboédrique de côté



6,42Å et d'angle 101,92°. Cette distorsion est imposée pour accommoder la taille des ions carbonates, pour lesquels un atome de carbone est entouré par les 3 atomes d'oxygène formant un triangle équilatéral. Le réseau de la calcite peut être défini par un assemblage de mailles rhomboédriques faces centrées.



**Fig. 2.1:** Structure de la calcite : système rhomboédrique. A gauche : groupe cristalllographique ponctuel  $\bar{3}m$  ; à droite : représentation de la maille rhomboédrique de la calcite.

## Chimie

Les variations de chimie des minéraux sont attribuées aux substitutions isomorphiques avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  directement dans les noeuds du réseau cristallin. Ces substitutions sont contraintes par le rayon ionique et la charge de l'ion qui va intégrer le site, entraînant une compétition entre les espèces ioniques.

Les substitutions qui peuvent avoir lieu avec l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  sont rares, en raison de la taille de cet ion. En revanche, on peut définir, **pour le site octaédrique, les caractéristiques optimales de substitution OSC** (*Optimal Site Characteristics*) entre  $\text{Ca}^{2+}$  et les autres ions (Denniston, 1997). Ces paramètres tiennent compte du potentiel électrostatique, de la charge cationique (1,99+) et du rayon ionique du site ( $R_{OSC} = 0,96\text{Å}$ ). Des solutions solides pourront être définies, entre un pôle purement calcique  $\text{CaCO}_3$  et un pôle  $\text{XCO}_3$  où X est un alcalin, alcalino-terreux, Sr, Ba, Na, K ou un lanthanide. Dans ce dernier cas, la substitution d'ions divalents par des ions trivalents introduit un excès de charges positives qui doivent être neutralisées. Toutefois, les faibles concentrations rencontrées en général dans la calcite ne permettent pas d'identifier le mécanisme de substitution complet. On peut imaginer un remplacement de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Na}^+$ , ou l'apparition de lacunes, mais les faibles teneurs en lanthanides observées ne peuvent pas faire du mode de substitution un facteur limitant leur abondance dans le réseau, et cette faible abondance est plus probablement un reflet de leur faible abondance dans le milieu étudié.

## 2.2 Géochimie des Terres Rares

Le terme de **Terres Rares** *TR* ou en anglais *REE* pour *Rare Earth Elements* est utilisé en géochimie pour représenter le groupe des éléments IIIA de la Classification Périodique des Eléments : scandium Sc (nombre atomique 21), yttrium Y (39) et les lanthanides Ln, du nom du premier élément de la série, le lanthane La. Ce groupe des lanthanides comprend 15 éléments, dont 14 naturels, de numéros atomiques 57 (lanthane) à 71 (lutétium Lu). Les propriétés géochimiques des *TR* sont voisines (voir 2.2.1) et la diminution continue de leur rayon ionique de La à Lu en font un traqueur de processus géochimiques exogènes (voir 2.2.2) et endogènes.

Par la suite, on ne discutera pas le comportement géochimique de Sc et Y et le groupe des Terres Rares sera restreint aux lanthanides. Ce groupe est divisé en trois sous-groupes :

- les *TR* légères, *LREE* pour *light REE* (lanthane **La**, cérium **Ce**, praséodyme **Pr** et néodyme **Nd**) ;
- les *TR* intermédiaires ou moyennes, *MREE* pour *middle REE* (samarium **Sm**, europium **Eu** et gadolinium **Gd**) ;
- les *TR* lourdes, *HREE* pour *heavy REE* (dysprosium **Dy**, holmium **Ho**, erbium **Er**, Tullium **Tm**, Yterbium **Yb** et lutétium **Lu**).

### 2.2.1 Comportement chimique

Les *TR* forment un groupe cohérent du point de vue des propriétés chimiques dont les différences vont principalement être fonction du numéro atomique.

#### Structure électronique des Terres Rares

Les *TR* sont très électropositives, elles forment donc facilement des composés avec d'autres complexes. Leur rayon ionique large implique des réactions de substitution avec des ions tels que le calcium ou le strontium (Tab. 2.1). Leur degré d'oxydation est généralement égal à 3+, avec Eu existant sous forme 2+ et Ce sous forme 4+, en fonction essentiellement des conditions d'oxydo-réduction et de température.

**Tab. 2.1:** Lanthanides trivalents : numéro atomique (Z) et rayon ionique (en nm) pour un site de coordinence VI et VIII.

élément	Z	Coordinence	
		VI	VIII
La	57	0.1032	0.1160
Ce	58	0.1010	0.1143
Pr	59	?	0.1126
Nd	60	0.0983	0.1109
Sm	62	0.0958	0.1079
Eu	63	0.0947	0.1066
Gd	64	0.0938	0.1053
Tb	65	0.0923	0.1040
Dy	66	0.0912	0.1027
Ho	67	0.0901	0.1015
Er	68	0.0890	0.1004
Tm	69	0.0880	0.0994
Yb	70	0.0868	0.0985
Lu	71	0.0861	0.0977

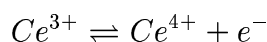
L'arrangement des électrons autour du noyau des différentes *TR* est un facteur déterminant pour les propriétés de ces éléments. Leur configuration électronique implique le remplissage de l'orbitale *4f* avant l'orbitale *5d*. Ce remplissage de l'orbitale *4f* se fait progressivement de La à Lu, entraînant une diminution progressive des rayons ioniques. Par exemple en coordinence 6 les rayons ioniques diminuent de 1.032Å pour La<sup>3+</sup> à 0.861Å pour Lu<sup>3+</sup>. Ce phénomène s'appelle la *contraction lanthanidique*. Trois *TR* ont un électron dans la couche électronique *5d* : La, Gd et Lu. Les états stables seront les configurations 4f<sup>0</sup> 4f<sup>7</sup> 4f<sup>14</sup>, c.-à-d. vide (La<sup>3+</sup>), semi-saturé (Eu<sup>2+</sup> et Gd<sup>3+</sup>) et saturé (Yb<sup>2+</sup> et Lu<sup>3+</sup>). Ainsi, Gd qui a son orbitale remplie à moitié est un élément charnière et certains éléments peuvent être plus stables sous un degré d'oxydation différent de 3+.

Tout type de comportement géochimique dépendant du rayon ionique, tel que le fractionnement entre deux espèces minérales, tend à refléter cette variation du rayon ionique. D'une manière générale, on peut estimer que le fractionnement entre plusieurs éléments va dépendre du numéro atomique. Il s'ensuit que le coefficient de fractionnement d'une *TR* peut être estimé si l'on connaît les valeurs des coefficients des éléments de numéro atomique voisin, si leur état redox est le même. Le fractionnement dans un minéral va donc dépendre des dimensions du site dans lequel les *TR* se trouvent, et même pour deux minéraux de la même famille, on peut observer un fractionnement distinct. Par exemple, dans les phosphates, la monazite présente un fractionnement continu du La au Lu, avec un enrichissement en *TR* légères, alors que dans le xénotime ce sont les *TR* lourdes les plus enrichies.

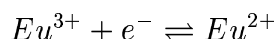
Ainsi, l'étude du comportement entre les différentes *TR* permet de mettre en évidence des processus lors de la génèse des minéraux.

### Anomalies géochimiques en Ce et Eu

Dans la nature, les variations de l'état redox pour les *TR* ont pu être mises en évidence pour le Ce (en conditions oxydantes) et l'Eu (en conditions réduites). En conditions très oxydantes,



Ce<sup>4+</sup> précipite rapidement sous forme d'oxyde CeO<sub>2</sub> ou est intégré dans le réseau des oxyhydroxydes. En conditions réduites,



Eu<sup>2+</sup> existe en solution dans des conditions très réductrices (Fig. 2.2).

Cette sensibilité de Ce et Eu aux conditions d'oxydo-réduction du milieu en fait des traceurs paléoenvironnementaux : la perte ou le gain d'un électron dans la couche externe de l'ion va induire des modifications du rayon ionique, favorisant ou inhibant son incorporation dans les minéraux. Ceci se traduit par un saut des concentrations dans les minéraux vers les valeurs supérieures ou inférieures, décrivant une **anomalie positive ou négative** respectivement par rapport aux plus proches éléments voisins du Ce (La et Pr) ou de Eu (Sm et Gd). Cette anomalie se calcule pour le Ce par la relation :

$$\left( \frac{Ce}{Ce^*} \right) = \frac{\frac{Ce}{Ce_{référence}}}{\left( \frac{La}{La_{référence}} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{Nd}{Nd_{référence}} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

Dans la calcite : si l'on observe les dimensions des ions Ce et Eu en conditions oxydantes ou réduites, il apparaît que le Ce réduit entre plus facilement dans le site *OSC* que sous

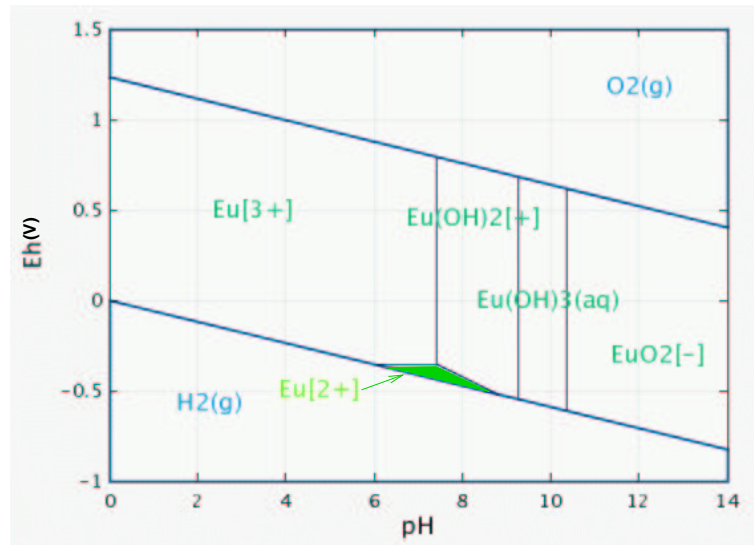


Fig. 2.2: Diagramme de spéciation Eh/pH de Eu dans l'eau. Le domaine de stabilité de  $\text{Eu}^{2+}$  est indiqué en vert.

sa forme oxydée, alors que, inversement, l'Eu sera davantage incorporé dans le cristal en conditions oxydantes que réduites :

$$\begin{aligned}
 R_{\text{Ce}^{3+}} &= 1.034\text{\AA} & \text{soit} & \epsilon_{\text{Ce}^{3+}/\text{OSC}} = 0.074\text{\AA} \\
 R_{\text{Ce}^{4+}} &= 0.88\text{\AA} & \text{soit} & \epsilon_{\text{Ce}^{4+}/\text{OSC}} = -0.08\text{\AA} \\
 R_{\text{Eu}^{2+}} &= 1.17\text{\AA} & \text{soit} & \epsilon_{\text{Eu}^{2+}/\text{OSC}} = 0.21\text{\AA} \\
 R_{\text{Eu}^{3+}} &= 0.95\text{\AA} & \text{soit} & \epsilon_{\text{Eu}^{3+}/\text{OSC}} = -0.01\text{\AA}
 \end{aligned}$$

## 2.2.2 Applications en domaine exogène

### Abondance des Terres Rares

Les abondances des *TR* dans la croûte continentale sont faibles, (inférieure à  $100 \mu\text{g/g}$  ou ppm) mais supérieures aux abondances dans les météorites (Tab. 2.2). L'estimation de ces abondances dépend du modèle utilisé : à partir des sédiments (voir Taylor et McLennan, 1985) ou en fonction des affleurements des roches à la surface de la Terre et de l'érosion de ces sédiments (voir Condie, 1993). Même si des variations de quelques pourcents peuvent apparaître dans les différents modèles, il apparaît que les teneurs dans la croûte sont plus abondantes que dans le manteau terrestre.

La représentation des abondances en fonction du numéro atomique croissant des *TR* montre l'effet de "Oddo-Harkins" : abondance des éléments à numéro atomique pair par rapport aux éléments à numéros atomiques impairs (Fig. 2.3). La figure montre néanmoins une décroissance continue des *TR* légères vers les *TR* lourdes. Pour s'affranchir de cet effet, les teneurs sont normalisées par rapport aux teneurs dans un matériel standard de référence. Les diagrammes de *TR* étendus correspondent à la représentation de ce rapport normé en fonction du numéro atomique de l'élément, par ordre croissant. Ils permettent de visualiser le comportement des *TR* et les processus géochimiques associés.

La référence universelle est l'abondance des *TR* dans les chondrites carbonées de type C1 (teneurs corrigées d'un facteur 1,3 pour tenir compte de l'appauvrissement naturel

**Tab. 2.2:** Teneurs de référence utilisées pour les normalisations des lanthanides dans les chondrites C1 et dans la croûte continentale (données *NASC* et *PAAS* d'après Taylor, 1985).

élément	Teneurs (en ppm)		
	C1	PAAS	NASC
La	0,32	38,2	32,0
Ce	0,787	79,6	73,0
Pr	0,12	8,83	7,9
Nd	0,58	33,9	33,0
Sm	0,185	5,55	5,7
Eu	0,071	1,08	1,24
Gd	0,256	4,66	5,2
Tb	0,05	0,774	0,85
Dy	0,303	4,68	5,8
Ho	0,073	0,991	1,04
Er	0,208	2,85	3,4
Tm	0,033	0,405	0,5
Yb	0,206	2,82	3,1
Lu	0,034	0,433	0,48

en volatiles dans la Terre par rapport aux chondrites, *cf.* Tab. 2.2). En géochimie mantellique, la normalisation au *MORB* (*Mid Ocean Ridge Basalt*) est couramment utilisée. En géochimie sédimentaire, les normalisations des teneurs sont effectuées par rapport au *NASC* (*North Atlantic Shales Composite*) ou au *PAAS* (*Post-Archean average Australian Shale*) qui représentent la composition moyenne de la croûte continentale (Haskin et Gehl, 1962, Wildeman and Haskin, 1965, Taylor et McLennan, 1985). Les spectres de *TR* normalisés aux chondrites pour les *shales* permettent de comparer la composition de la croûte terrestre par rapport aux chondrites (Fig. 2.3) :

- les abondances normées des *TR* légères sont plus importantes que les abondances normées des *TR* lourdes
- les abondances dans les sédiments reflètent bien la composition de la croûte terrestre
- il apparaît dans la croûte supérieure un appauvrissement en Eu par rapport à ses voisins Sm et Gd
- la croûte supérieure est enrichie par rapport à la croûte inférieure.

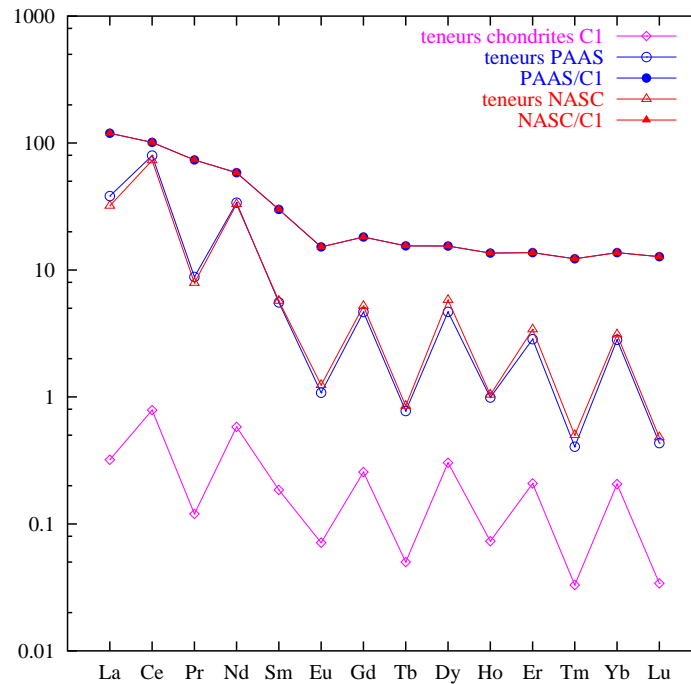
L'évaluation quantitative du fractionnement entre *TR* légères et lourdes s'effectue grâce aux rapports normés *La/Yb*, tels que le décrit l'équation suivante :

$$\left(\frac{La}{Yb}\right) = \left(\frac{La_{\text{échantillon}}}{La_{\text{référence}}}\right) / \left(\frac{Yb_{\text{échantillon}}}{Yb_{\text{référence}}}\right)$$

On pourra également suivre le fractionnement entre *TR* légères et moyennes grâce aux variations du rapport normé *La/Sm*.

### Comportement des Terres Rares en milieu aqueux

La géochimie des *TR* a été largement appliquée à la géochimie des roches magmatiques et plutoniques, par exemple dans un but de caractérisation des processus de différenciation magmatique. Le comportement des *TR* en surface de la Terre a également fait l'objet de nombreuses recherches (voir Jones, 1996, pour quelques exemples dans les bauxites, Fortin, 1989, pour une étude de l'accumulation de *TR* lors de processus d'altération latéritique). La mobilité, le fractionnement ou l'accumulation des *TR* dans les couches externes de la Terre est étroitement liée au comportement des *TR* en milieu aqueux.



**Fig. 2.3:** Teneurs en Terres Rares dans les chondrites C1 et dans la croûte continentale (*PAAS* et *NASC* - symboles vides) et Spectres de Terres étendus dans la croûte continentale normalisés aux chondrites (symboles pleins).

Solubilité dans l'océan Les porteurs de *TR* sont peu solubles, ce qui explique que leurs concentrations dans les eaux naturelles soient faibles. Les valeurs synthétisées par Michard (1989) indiquent des concentrations dans l'eau de mer de l'ordre de 1 à 10  $\text{pmol.kg}^{-1}$ , soit des concentrations inférieures à la partie par million *ppm*.

Les temps de résidence des *TR* dans les eaux naturelles vont dépendre des conditions du milieu. Il apparaît qu'à pH basique, les complexes formés avec les *TR* lourdes sont plus stables que ceux formés avec les *TR* légères, ce qui implique des temps de résidence plus longs pour les *TR* lourdes (Fortin, 1989). Pour le Nd par exemple, le temps de résidence est faible (100 à 1000 ans) et inférieur au temps de brassage de l'océan, ce qui entraîne des hétérogénéités spatiales dans les concentrations dans les océans, horizontalement et verticalement le long de la colonne d'eau. Les variations de la composition isotopique du Nd dans l'océan, couplées aux teneurs en *TR* vont permettre de tracer les mélanges entre les différentes couches océaniques (Jeandel, 1993). En revanche, le Ce a tendance à précipiter rapidement, de par sa capacité d'oxydation, et va avoir des temps de résidence plus courts.

Espèces en solution Dans les milieux aqueux, les *TR* forment des ions simples tels que  $\text{La}^{3+}$  ou des ions complexes, formés préférentiellement avec des ligands durs (Pearson 1963). Ce sont les ions contenant des atomes très électronégatifs tels que : les fluorures  $\text{F}^-$ , les sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , les carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ , les phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  et les hydroxydes  $\text{OH}^-$ . Ils peuvent également former des complexes avec les chlorures  $\text{Cl}^-$ , mais ils sont rares à température ambiante (Wood, 1990).

Voici une liste non exhaustive des ions complexes que peut former le lanthane :

- hydroxyles  $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{La}(\text{OH})_4^-$
- carbonates  $\text{La}(\text{CO}_3)^+$ ,  $\text{La}(\text{CO}_3)_4^{5-}$
- sulfates  $\text{La}(\text{SO}_4)^+$ ,  $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$
- phosphates  $\text{La}(\text{PO}_4)(\text{aq})$ ,  $\text{LaH}_2\text{PO}_4^{2+}$
- halogènes  $\text{LaF}^{2+}$ ,  $\text{LaCl}^{2+}$ ,  $\text{LaCl}_2^+$
- complexants organiques.

Les liaisons formées par les *TR* trivalentes et les anions sont majoritairement électrostatiques. Les électrons des orbitales 4f (voir section 2.2.1) n'interviennent que de façon limitée (Wood, 1990). Cet aspect explique pourquoi ces ions peuvent intégrer dans les solides des sites de coordination très variées, de 6 à 12. En revanche en milieu aqueux, certaines études montrent que le nombre d'hydratation varie entre 8 pour les *HREE* et 9 pour les *LREE*, avec une zone transitoire entre Sm et Gd ; tandis que d'autres s'accordent pour qu'il n'y ait pas de changement, avec un nombre d'hydratation de 8 pour toutes les *TR* (pour un inventaire, voir Wood, 1990). Ces problèmes de nombre d'hydratation interviennent notamment pour les études de spéciation des *TR* dans les fluides géologiques, car les changements de ce nombre peuvent être à l'origine de modifications dans les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses.

Classiquement, il est admis que les *TR* lourdes forment des complexes plus stables en milieu aqueux que les *TR* légères, ralentissant leur incorporation dans une phase minérale, et créant ainsi un fractionnement entre *TR* légères et lourdes. L'étude de la spéciation des Ln montre que plusieurs paramètres vont entrer en compte pour leur complexation, et notamment la composition chimique du milieu initial (c.-à-d. la proportion entre les sulfates, les phosphates ou les carbonates, d'après Yan *et al.*, 2001, Wood, 1990 et Johannesson *et al.*, 1996). Cette discussion sera approfondie pour comprendre le comportement des *TR* dans les calcites de fracture (chapitre 10).

## Chapitre 3

# Analyse de calcites par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires

---

<b>3.1</b>	<b>Fonctionnement de l'<i>IMS6F</i></b> . . . . .	<b>15</b>
3.1.1	Principes physiques . . . . .	15
3.1.2	Contraintes de la méthode . . . . .	19
<b>3.2</b>	<b>Application aux calcites de fracture</b> . . . . .	<b>20</b>
3.2.1	Références . . . . .	20
3.2.2	Acquisition des profils en profondeur . . . . .	22
3.2.3	Traitement des données . . . . .	23

---

Pour l'analyse des éléments mineurs et traces dans des calcites de fractures, il faut tenir compte de plusieurs paramètres, qui vont motiver le choix d'une méthode adaptée :

- les limites de détection doivent être basses, de l'ordre de la partie par million (ppm),
- si l'on veut retracer différents épisodes de circulation dans une fracture, il faut pouvoir conserver la géométrie de l'échantillon, donc utiliser une méthode présentant une forte résolution spatiale (la largeur des fractures peut être  $\leq 500 \mu\text{m}$ ).

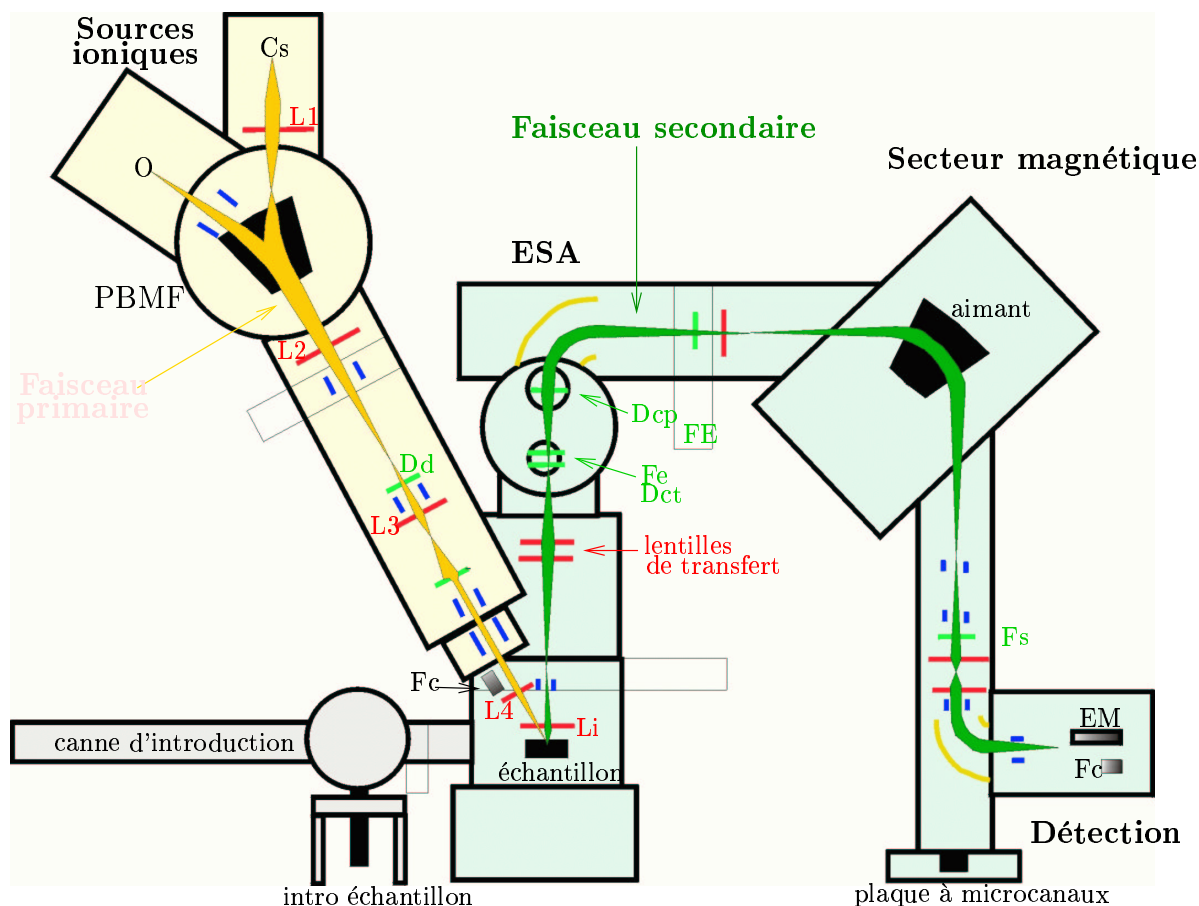
La spectrométrie de masse à ions secondaires, ou **SIMS** pour **Secondary Ion Mass Spectrometry** permet de s'adapter à ces fortes contraintes. Les analyses ont été effectuées avec la microsonde ionique *CAMECA IMS6F*, située au Centre d'Informatique Géologique de l'École des Mines. Les éléments analysés sont Mg, Mn, Fe, Sr, et La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy et Yb pour les *TR*. Dans ce chapitre, nous verrons les principes sur lesquels reposent la spectrométrie de masse à ions secondaires, puis comment appliquer cette méthode à l'analyse des calcites. Nous préciserons les paramètres utilisés pour les analyses des fractures des trois sites concernés.

### 3.1 Fonctionnement de l'*IMS6F*

#### 3.1.1 Principes physiques

La microsonde ionique peut se décrire en plusieurs parties distinctes (Fig. 3.1). Tout d'abord, les sources ioniques permettent de créer un faisceau d'ions chargés positivement ou négativement. La source Duoplasmatron produit un plasma d'oxygène à partir





**Fig. 3.1:** Schéma simplifié IMS 6F. Fc cage de Faraday; FE fentes en énergie; Fs fentes de sortie; Fe fentes d'entrée; ESA secteur électrostatique; Dcp diaphragme de champ; Dct diaphragme de contraste; Dd diaphragme de discrimination en masse; Li lentilles d'immersion; PBMF primary beam mass filter.

d'oxygène gazeux, tandis que la source Cesium utilise la thermo-ionisation. Le faisceau primaire positif ou négatif est accéléré et focalisé vers l'échantillon dans la colonne primaire, via des lentilles électrostatiques.

Interactions ions primaires / matrice et émission secondaire L'impact d'un ion primaire possédant une énergie de plusieurs kiloelectronvolts (keV) implique une série de collisions interatomiques qui peuvent entraîner l'éjection d'un ou plusieurs atomes des couches superficielles de l'échantillon solide. L'impact de ces ions primaires à la surface de l'échantillon produit également des électrons et des photons. Si l'on considère l'effet cumulé d'un faisceau, ce phénomène d'éjection, ou *ion sputtering* crée à la surface du solide un cratère d'érosion dont la profondeur dépendra de l'intensité du faisceau primaire, de la nature du solide et de la durée du balayage (Fig. 3.3). Les particules éjectées de l'échantillon constituent l'émission ou faisceau secondaire, elles correspondent à des ions simples et à des ions complexes ("*clusters*"). Ces *clusters* vont jouer un rôle important lors de la détection des ions car ils vont entraîner des interférences.

Comme les particules secondaires proviennent de la matrice de l'échantillon, elles vont donc en refléter la composition chimique et isotopique. Cette émission présente la particu-



Fig. 3.2: Photographies de la microsonde ionique *CAMECA IMS 6F* du CIG.

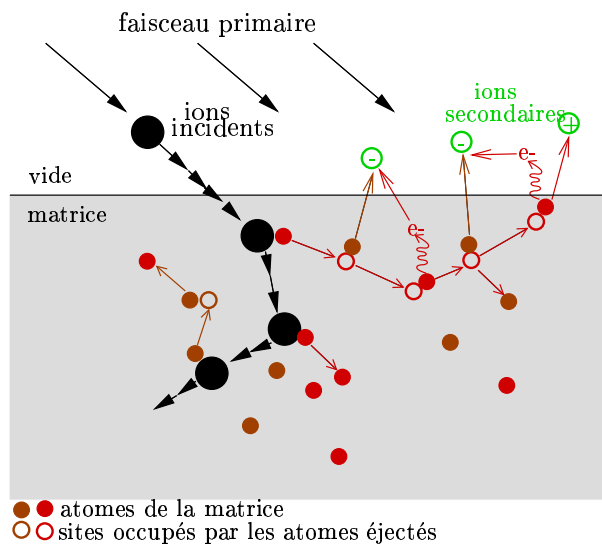


Fig. 3.3: Principe de l'interaction entre le faisceau primaire et les atomes de la matrice, création des ions secondaires.

larité que chaque ion secondaire émis provient d'une zone voisine de son site d'origine dans le solide. Ceci permet d'effectuer des analyses *in situ* dans un microvolume de l'échantillon, et par extension de connaître la répartition des éléments chimiques dans ce microvolume.

Optique de la colonne secondaire : transfert du faisceau secondaire Les ions émis à la surface de l'échantillon sont extraits de la surface par un système de lentilles électrostatiques (les lentilles d'immersion, voir Fig. 3.1) qui permettent d'accélérer les ions par une différence de potentiel et de réduire la dispersion des directions des ions émis à un même point. Ceci permet à la microsonde de fonctionner en mode microscope (chaque point de la surface peut être considéré comme une source d'ions secondaires).

Les lentilles de transfert permettent de diriger le faisceau vers le spectromètre de masse, en mode statique ou dynamique. En mode dynamique, toute particule émise à la surface de l'échantillon sera transmise vers le spectromètre. En mode statique, c'est la dimension du diaphragme de contraste situé après ces lentilles qui va déterminer la zone depuis laquelle les ions sont transférés. Ce diaphragme est situé dans le plan de l'image de la surface, après les fentes d'entrée et le diaphragme de contraste qui sont situés dans le plan de croisement des trajectoires des ions secondaires. Le diaphragme de contraste améliore la définition du faisceau.

Spectromètre de masse Les ions secondaires traversent ensuite le secteur électrostatique, où un filtrage en énergie permet de rendre le faisceau monoénergétique (par analogie à un faisceau monochromatique en optique) avant l'introduction dans le secteur magnétique.

Dans le secteur magnétique, un champ magnétique est appliqué au faisceau d'ions par un électroaimant qui dévie les ions en fonction de leur masse, de leur charge et de leur vitesse, suivant un cercle de rayon :

$$R = k \frac{1}{B} \left( \frac{mv}{Z} \right)^{1/2}$$

où

R : rayon de courbure de la trajectoire suivie par l'ion

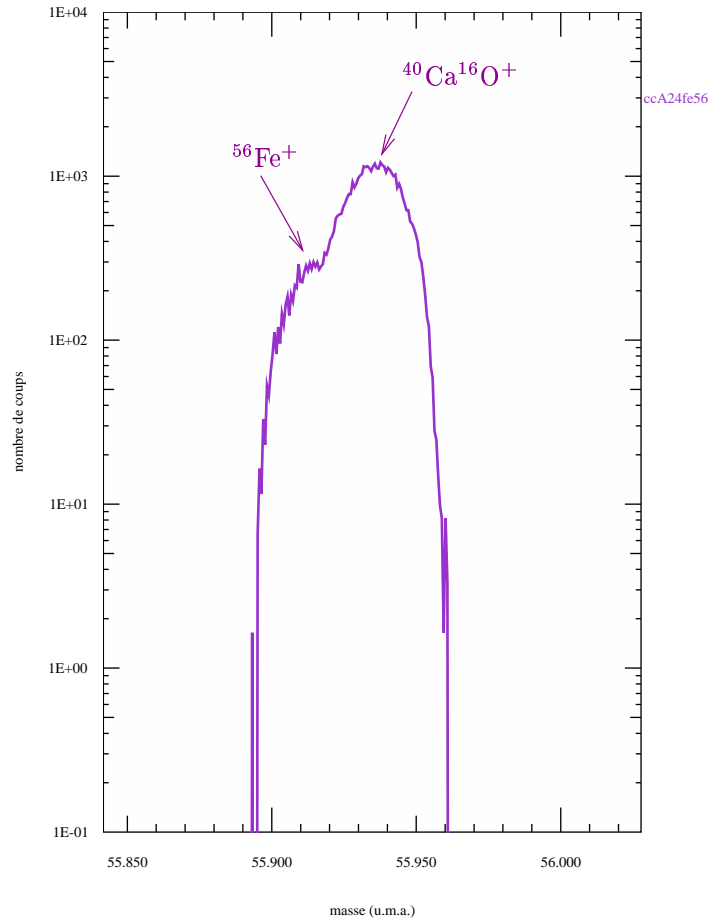
k : constante

B : champ magnétique dans le secteur magnétique

m, v, Z : masse, vitesse et charge de l'ion.

En sortie du spectromètre, pour une valeur connue du champ magnétique, on détectera un ion à une masse donnée. Le jeu couplé des fentes d'entrée et de sortie permet de resserrer l'intervalle de détection autour d'une masse recherchée. Ceci permet de séparer différents pics à des masses proches, et par conséquent d'éliminer une partie des interférences. On définit ainsi la résolution en masse  $M/\Delta M$ .

Détection En fin de colonne, les détecteurs permettent de connaître l'intensité d'ions secondaires émis à une masse donnée. Le multiplicateur d'électrons détecte des impulsions qui seront converties en intensité, son bruit de fond est bas, ce qui permet l'analyse d'éléments peu concentrés. Pour les autres éléments, la cage de Faraday est utilisée car son bruit de fond est élevé, elle mesure un courant émis, qui est transcrit en intensité de courant secondaire.



**Fig. 3.4:** Spectre de masse centré autour de la masse 55,935 dans la calcite de référence ccA24. Le pic principal est attribué à l'ion complexe  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , il interfère l'ion simple  $^{56}\text{Fe}$ .

### 3.1.2 Contraintes de la méthode

L'érosion progressive de l'échantillon permet d'avoir accès à la composition des régions profondes de la matrice. Le cratère ainsi créé peut avoir une profondeur de quelques dizaines de micromètres dans le cas des intensités utilisées pour l'analyse des calcites. Si l'on enregistre les intensités secondaires pendant une certaine période de temps, on obtient un profil de différentes masses atomiques en profondeur, en fonction du temps.

Pour remonter des intensités secondaires aux concentrations, il faut tenir compte de plusieurs paramètres :

- la charge de l'ion : seuls les ions positifs ou négatifs seront accélérés selon la polarité du secondaire ;
- les diaphragmes et fentes (énergie principalement) permettent d'éliminer des interférences liées à la présence d'ions complexes (ions doubles, oxydes, hydrures, etc). Par exemple, les terres rares lourdes sont interférées par des oxydes de terres rares légères ;
- 2 noyaux de même nombre de masse ne pourront pas être distingués, par exemple  $^{142}\text{Ce}$  et  $^{142}\text{Nd}$ .

Ces différents phénomènes sont à l'origine d'interférences, qu'il faut résoudre, ou dont il faut s'affranchir. Dans la calcite, la plupart des interférences concernant les éléments mineurs seront liées aux ions calcium (Tab. 3.1). Par exemple pour l'isotope 56 du fer, il existe une interférence avec l'ion complexe  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$  dont l'intensité est supérieure à celle de l'ion simple (Fig. 3.4). Au niveau des *TR*, on observe une interférence du Ba sur

certaines  $TR$  légères, et de  $SrCO_3$  sur Nd et Sm (Tab. 3.1). À partir de la masse 155 (Gd), les  $TR$  légères forment des oxydes qui interfèrent sur les  $TR$  lourdes. Pour s'affranchir des interférences, on peut utiliser par exemple un filtrage en énergie. En effet, les molécules les plus complexes ont une distribution en énergie plus étroite que les ions simples. En diminuant la bande passante avant le secteur magnétique, on élimine une partie de ces molécules (via les fentes en énergie, Fig. 3.1). Des analyses en conditions de haute résolution permettent également de séparer la contribution d'une interférence dans le pic principal. Le filtrage en énergie est cependant plus limitant en terme de rendement, car l'intensité de coups va diminuer alors fortement. En général, ces techniques entraînent des pertes significatives de l'intensité du signal, et il faut utiliser un compromis entre la résolution mécanique de ces interférences (fermeture des fentes d'entrée et de sortie), et l'utilisation de corrections lors du traitement numérique des données. Le transfert dynamique permet d'améliorer très nettement la statistique de comptage, car il permet d'admettre dans la colonne secondaire des ions secondaires émis en s'affranchissant de la limitation introduite par le diaphragme de champ : la zone analysée est alors l'ensemble du cratère et non plus la zone centrale limitée par le diaphragme de champ.

Il faut donc réaliser un compromis entre :

- l'intensité du faisceau primaire (plus il est intense, plus le nombre de coups augmente, mais moins le faisceau est focalisé),
- la taille de la zone balayée (plus elle augmente, plus le centre de la zone redevient isolant),
- le grossissement des lentilles de transfert,
- l'énergie des ions secondaires analysés,
- la fermeture des fentes d'entrée et de sortie (la résolution augmente quand les fentes sont fermées) et
- le temps de comptage.

## 3.2 Application aux calcites de fracture

### 3.2.1 Références

Il n'existe pas de loi physique ou empirique permettant de remonter directement de l'acquisition -via le taux de comptage à une masse donnée- à la concentration de l'élément analysé. Il est nécessaire d'utiliser des références pour déterminer les concentrations à partir des taux de comptage :

- **externe** : un minéral standard sert de référence pour une série d'acquisitions, quotidiennes ou hebdomadaires. Il permettra de recalibrer les corrections apportées aux données lors du traitement numérique. Pour éviter les effets de matrice, ces minéraux doivent être également des calcites (les rendements d'ionisation seront les mêmes) ;
- **interne** : un élément dit de référence est analysé simultanément lors de chaque acquisition, dans l'échantillon et dans le standard. Chaque comptage est normalisé par celui de l'élément de référence, le calcium dans la calcite. Ces rapports seront utilisés pour calculer la concentration de l'élément.

Ainsi, dans un premier temps il a été nécessaire de se procurer, de calibrer et de vérifier l'homogénéité de calcites destinées à servir de référence. Ensuite, ces calcites ont permis de mettre au point les conditions optimales d'analyses (section 3.2.2). Elles servent également lors des séries de tests effectués pour améliorer l'acquisition des données et résoudre des problèmes analytiques. Leur composition est déterminée par d'autres méthodes analy-

**Tab. 3.1:** Interférences principales sur les éléments mineurs dans la calcite, sur les Terres Rares légères et moyennes dans la calcite. Les *TR* lourdes (à partir masse 155) sont interférées par les oxydes de *TR* légères..

isotope	amu	abondance	interférence
<b>Mg</b>			
24	23.985	78.60	$2 \times {}^{12}\text{C} = 24$
25	24.985	10.11	${}^{12}\text{C} + {}^{13}\text{C} = 25.003$ ${}^{24}\text{Mg} + {}^1\text{H} = 24.993$
<b>Fe</b>			
54	53.939	5.9	${}^{42}\text{Ca} + {}^{12}\text{C} = 53.959$
56	55.935	91.52	${}^{40}\text{Ca} + {}^{16}\text{O} = 55.96$ ${}^{55}\text{Mn} + {}^1\text{H} = 55.946$
57	56.935	2.25	${}^{56}\text{Fe} + {}^1\text{H} = 56.943$
58	57.933	0.33	${}^{42}\text{Ca} + {}^{16}\text{O} = 57.953$ ${}^{40}\text{Ca} + {}^{18}\text{O} = 57.962$
<b>Mn</b>			
55	54.938	100	${}^{54}\text{Fe} + {}^1\text{H} = 54.947$ ${}^{43}\text{Ca} + {}^{12}\text{C} = 54.959$
<b>Sr</b>			
84	83.913	0.56	${}^{40}\text{Ca} + {}^{44}\text{Ca} = 83.918$ $2 \times {}^{42}\text{Ca} = 83.917$
86	85.909	9.86	${}^{54}\text{Fe} + 2 \times {}^{16}\text{O} = 85.929$
87	86.909	7.02	${}^{86}\text{Sr} + {}^1\text{H} = 86.917$
88	87.906	82.56	$2 \times {}^{44}\text{Ca} = 87.911$
<b>La</b>			
138	137.907	0.089	${}^{138}\text{Ba}$
139	138.906	99.911	${}^{138}\text{Ba} + {}^1\text{H}$
<b>Ce</b>			
136	135.907	0.193	${}^{136}\text{Ba}$
138	137.906	0.250	${}^{138}\text{La}$
140	139.905	88.48	${}^{40}\text{Ca}_2 + {}^{12}\text{C} + {}^{16}\text{O}_3$
142	141.909	11.07	${}^{142}\text{Nd}$
<b>Pr</b>			
141	140.908	100	-
<b>Nd</b>			
142	141.908	27.09	${}^{142}\text{Ce}$
143	142.910	12.14	SrMn ?
144	143.910	23.83	${}^{144}\text{Sm}$
145	144.912	8.29	
146	145.913	17.26	${}^{88}\text{Sr} + {}^{42}\text{Ca} + {}^{16}\text{O}, {}^{86}\text{SrCO}_3$
148	147.917	5.74	${}^{148}\text{Sm}, {}^{88}\text{SrCO}_3$
150	149.921	5.63	${}^{150}\text{Sm}$
<b>Sm</b>			
144	143.912	3.16	${}^{144}\text{Nd}$
147	146.915	15.07	${}^{146}\text{Nd} + {}^1\text{H}, {}^{87}\text{SrCO}_3$
148	147.915	11.27	${}^{148}\text{Nd}$
149	148.917	13.84	
150	149.917	7.47	${}^{150}\text{Nd}$
152	151.920	26.63	${}^{152}\text{Gd}$
154	153.922	22.53	${}^{154}\text{Gd}$
<b>Eu</b>			
151	150.920	47.77	${}^{135}\text{Ba} + {}^{16}\text{O}$
153	152.921	52.23	${}^{137}\text{Ba} + {}^{16}\text{O}$
<b>Gd</b>			
152	151.20	0.20	${}^{152}\text{Sm}$
154	153.920	2.15	${}^{154}\text{Sm}$
155	154.923	14.73	${}^{139}\text{La} + {}^{16}\text{O}$
156	155.922	20.47	${}^{140}\text{Ce} + {}^{16}\text{O}$
157	156.924	15.68	${}^{141}\text{Pr} + {}^{16}\text{O}$
158	157.924	24.87	${}^{142}\text{Ce}, \text{Nd} + {}^{16}\text{O}$
160	159.927	21.90	${}^{144}\text{Nd}, \text{Sm} + {}^{16}\text{O}$

Tab. 3.2: Description des calcites "standards".

standard	obs. macroscopiques	provenance	calibration
ccCigA	blanche ; grand cristal automorphe pluricentimétrique	inconnue	INAA (grains) et ICP-MS/ICP-AES
ccA24	blanche ; veine pluricentimétrique dans le granite	coupe des Bordes (Pyrénées)	INAA (grains)

Tab. 3.3: Concentrations moyennes dans les calcites "standards", valeurs de travail (ppm).

	Ca (%)	Mg	Mn	Fe	Sr						
ccCigA	38,83	1620	1268	9665	1120						
ccA24		nd	nd	4270	237,2						
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
ccCigA	2,6	10,3	14,4	6,17	3,33	4,69	0,62	2,58	0,464	0,165	0,013
ccA24	56,1	160,	125	35,33	7,84	nd	9,86	nd	nd	42,6	nd

tiques (calibration au laboratoire Pierre Süe par activation neutronique instrumentale INAA et au CRPG par spectrométrie de masse ICP-MS ou par émission atomique ICP-AES) et leur homogénéité est vérifiée en imagerie ionique à la microsonde ionique *IMS6F*, où la présence de zones enrichies peut être contrôlée au cours de chaque acquisition.

Nous disposons actuellement d'une seule calcite en quantité suffisante pour être calibrée par ces méthodes, la calcite ccCigA. Elle est la seule qui s'est révélée être suffisamment homogène en première approximation en éléments mineurs et traces en imagerie ionique. Cette calcite, que nous appellerons par la suite "standard", est incluse dans deux pastilles en résine (cc1 et cc3) contenant également des grains d'autres calcites. La calcite ccA24 est utilisée pour résoudre certains problèmes analytiques, car elle est plus riche en terres rares que ccCigA, mais elle est hétérogène : la présence de minéraux de terres rares a été mise en évidence en imagerie ionique. Les tableaux 3.2 et 3.3 présentent les descriptions de ces calcites et leurs teneurs moyennes déterminées par INAA et ICP-AES/ICP-MS.

### 3.2.2 Acquisition des profils en profondeur

Pour l'analyse des calcites de fracture, la source utilisée est la *Duoplasmatron*, pour obtenir un faisceau d'oxygène monoatomique chargé négativement. Il est accéléré à -12.5kV et focalisé sur l'échantillon (tension échantillon 4.5kV, soit au total une énergie d'impact de 17eV par ion primaire). Le faisceau primaire a une intensité de l'ordre de 100 nA, et la surface balayée est un rectangle de  $\simeq 100 \times 100 \mu\text{m}$ ,  $\simeq 50 \times 50 \mu\text{m}$  ou  $\simeq 30 \times 30 \mu\text{m}$  (pour des intensités du courant primaire plus faibles). L'utilisation du transfert dynamique (100% des ions émis dans la surface balayée sont transmis dans la colonne secondaire) implique que la zone analysée a la même dimension que le cratère. Enfin, nous utilisons une résolution en masse moyenne ( $M/\Delta M \simeq 1000$  à 1300) et un transfert secondaire de  $150 \mu\text{m}$ . L'homogénéité des zones analysées est contrôlée grâce à une image ionique de la surface, ce qui permet de détecter la présence de phases enrichies, et donc de surveiller la stabilité des profils effectués. Les paramètres primaires et secondaires utilisés pour les différentes sessions d'analyses sont résumés tableaux 3.6 et 3.7.

Après avoir déterminé les paramètres de l'analyse, il faut définir le mode d'acquisition des différentes espèces ioniques. Le choix de l'ion analysé pour un élément a été effectué

**Tab. 3.4:** Acquisition des profils en profondeur : offset, durée d'acquisition, temps d'attente et poids atomique de chaque ion analysé. Temps moyen d'une acquisition : 15 minutes.

Ions	Masse	Temps attente	Durée acquisition	Offset
$^{24}\text{Mg}$	23.985 amu	3.997s	1s	0V
$^{40}\text{Ca}$	39.963 amu	0.339s	1s	0V
$^{54}\text{Fe}$	53.94 amu	0.336s	1s	0V
$^{55}\text{Mn}$	54.938 amu	0.116s	1s	0V
$^{88}\text{Sr}$	87.906 amu	0.55s	1s	0V
$^{138}\text{Ba}$	137.905 amu	3.004s	5s	0V
$^{139}\text{La}$	138.906 amu	0.11s	5s	0V
$^{140}\text{Ce}$	139.905 amu	0.109s	5s	0V
$^{146}\text{Nd}$	145.913 amu	0.156s	5s	0V
$^{147}\text{Sm}$	146.915 amu	0.109s	5s	0V
$^{151}\text{Eu}$	150.92 amu	0.137s	5s	0V
$^{163}\text{Dy}^{16}\text{O}$	178.924 amu	0.343s	15s	0V
$^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}$	189.934 amu	0.191s	15s	0V

en tenant compte des interférences décrites précédemment. Toutes les *TR* ne peuvent pas être analysées dans la calcite pour plusieurs raisons :

- l'ion n'a pas un rendement d'ionisation suffisant pour être détecté ou sa concentration est trop faible (cas de Pr, Tb, Ho ou Lu),
- la contribution de l'oxyde de *TR* légères sur le pic des *TR* lourdes est supérieure à celle de la *TR* lourde.

Dans ce dernier cas, il a été choisi de compter les *TR* lourdes aux masses de leurs oxydes. Il est apparu que les teneurs en Gd et Er restaient malgré tout surestimées, sans que les interférences à l'origine de ces surestimations puissent être identifiées. Les ions analysés dans les calcites sont (Tab. 3.4) :

- $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  pour les éléments mineurs,
- $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{163}\text{Dy}^{16}\text{O}$  et  $^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}$  pour les *TR*.

L'intensité d'ions secondaires du  $^{138}\text{Ba}$  est mesurée pour corriger si nécessaire l'interférence sur La, Nd ou Eu. Il est apparu que cette interférence n'est significative qu'à partir d'une certaine intensité d'ions secondaires en Ba par rapport à l'intensité d'ions secondaires de l'élément interféré.

Dans un premier temps les éléments mineurs et les *TR* ont été analysées séparément, pour limiter les dérives du champ magnétique qui surviennent lorsque les écarts entre la première masse atomique et la dernière détectées sont trop importants. Finalement l'expérience a montré que tous les éléments peuvent être comptés en même temps, sous réserve d'imposer des temps d'attente entre chaque comptage suffisamment longs (voir Tab. 3.4 pour les conditions des acquisitions). Le nombre de cycles effectués pour une acquisition varie en fonction de la stabilité des paliers du profil en profondeur (12 à 15 cycles, soit un temps d'acquisition de 15 à 20 minutes). Entre chaque acquisition, le centrage du faisceau et la calibration des différents pics émis pour chaque ion sont contrôlés.

### 3.2.3 Traitement des données

L'utilisation des ions de haute énergie pour éliminer les interférences des oxydes de terres rares légères sur les terres rares lourdes a été largement exploitée pour l'analyse de minéraux concentrant préférentiellement les terres rares lourdes (grenat, pyroxène, amphiboles). Cependant, pour des minéraux qui peuvent avoir un spectre fortement enrichi en



**Tab. 3.5:** Valeurs des taux de formation des oxydes  $R_{ox+}$  pour les Terres Rares, mesurés dans des minéraux de *TR*.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$R_{ox+}$	1,00	1,125	0,92	0,8	0,48	0,5	0,7	0,55	0,55	0,40	0,53	0,3	0,77

**Tab. 3.6:** Bilan des analyses effectuées sur les échantillons provenant de la région de Tournemire (France) et du tunnel du Mont Terri (Suisse) et de forages de Weiach, Schafisheim, Riniken (Suisse). Source DUOPLASMATRON, faisceau  $O^-$ , diaphragme de L4 200  $\mu m$ , de champ 400  $\mu m$  et de contraste 400  $\mu m$ .

Echantillon	Session (mm/aaaa)	Analyses n°	Conditions analytiques					
			Primaire I <sub>1</sub> balayage (nA) ( $\mu$ )		Secondaire M/ $\Delta$ M transfert DTOS $\delta E$ ( $\mu$ ) (%) (eV)			
<b>Echantillons de la région de Tournemire</b>								
Trn2A	05/2002	1-2	100	30	1316	150	100	70
		3 à 16	110-120	50	1316	150	100	70
		17 à 20	120	50	1272	150	100	70
Trn2B	05/2002	1 à 10	120	50	1272	150	100	70
		11-12	180-200	50	1272	150	100	70
		13 à 22	120	50	1272	150	100	70
		23	120	30	1272	150	100	70
Trn47h-fente principale	05/2002	1 à 12	120	30	1270	150	100	70
		13 à 24	120	30	1340	150	100	70
Trn47h-géode	05/2002	1 à 24	100	30	1327	150	100	70
<b>Echantillons du Mont Terri et du Nord de la Suisse</b>								
BISB1 (Mt Terri)	05/2002	1 à 11	90	50	1326	150	100	50
	05/2002	12 à 18	110	30	1325	150	100	50
SHA1021	05/2002	1 à 9	95	30	1325	150	100	50
RIN33620		1 à 6	95	30	1325	150	100	50
		7 à 18	85	30	1319	150	100	50
WEI64967	05/2002	1 à 8	85	30	1319	150	100	50
		9 à 21	90	30	1321	150	100	50
WEI63977	05/2002	1 à 7	115-80	30	1321	150	100	50
		8 à 29	110-80	30	1311	150	100	50

terres rares légères, comme la calcite, l'élimination des ions complexes de type  $LnO^+$  peut ne pas être suffisante, alors que celle des oxydes multiples tels que  $LnO_2^+$  ou  $LnO_3^+$  est complète. Par exemple, pour des ions d'énergie initiale de 40 eV, le rapport d'intensité par rapport aux ions émis à 0 eV est environ de 1 :10 pour les ions simples  $Ln^+$ , 1 :70 pour  $LnO^+$ , 1 :7000 pour  $LnO_2^+$  et 1 :80000 pour  $LnO_3^+$  (les mesures ont été faites sur d'autres matrices que la calcite, qui ne se prête pas à ce genre d'opérations). Dans ce travail, il a été choisi d'analyser les terres rares lourdes sur leurs oxydes pour éviter le problème des interférences des oxydes de terres rares légères. Une haute résolution modérée a été utilisée pour supprimer des interférences telles que  $^{12}C_2^+$  sur  $^{24}Mg^+$ . Ce choix d'utiliser la haute résolution permet de raccourcir considérablement le temps d'analyse, car la perte de signal liée à la haute résolution est moins forte que si l'on introduit un décalage en énergie (voir Denniston *et al.*, 1997, Savard *et al.*, 1995). Ce protocole analytique implique d'effectuer des corrections *a posteriori* sur les intensités des ions secondaires mesurées avant de calculer les concentrations <sup>1</sup> :

- corrections sur les rendements relatifs d'ionisation des ions simples et des ions complexes, ce rendement correspond à l'émissivité des ions. En première approximation,

<sup>1</sup>Le traitement de ces données se fait en plusieurs étapes : transfert des données en format ASCII puis normalisation au calcium ou au cerium par le programme qims (L. Raimbault) puis corrections des intensités par reemin (L. Raimbault, D. Lecocq).

les  $TR$  ont été rapportées au Ce mais il est apparu que cette hypothèse doit être réévaluée principalement pour Nd, Sm et Eu ;

- correction d’abondance de l’ion détecté par rapport à l’élément analysé et par rapport à l’élément de référence ;
- correction des interférences entre les ions détectés et les ions ou molécules complexes formées au niveau de la surface de l’échantillon.

Pour Ce, Sm, Nd et Eu les corrections d’interférence  $SrCO_3$ ,  $Ca_2CO_3$ ,  $BaO$  et celles dues à des rendements d’ionisation relatifs différents de ceux de Ce ont été mises en oeuvre, en utilisant la calcite de référence de composition connue et assez riche en Sr. Une fois ces corrections effectuées, l’intensité de l’ion corrigée et normée par rapport à l’élément de référence est proportionnelle aux rapports des concentrations entre l’élément recherché et l’élément de référence.

Pour les  $TR$ , on approxime l’intensité totale  $I_{tot}$  pour un élément par la somme des intensités mesurées pour l’ion simple  $I_+$ , l’oxyde  $I_{ox+}$ , etc. Soit :

$$I_{tot} = I_+ + I_{ox+} = k\eta C \quad (3.1)$$

où  $k$  est une constante de proportionnalité,  $\eta$  l’abondance de l’isotope et  $C$  la concentration de l’élément recherchée. Pour les  $TR$  mesurées à la masse de leurs oxydes, il faut corriger l’intensité mesurée par le taux  $R_{ox+}$  de formation de l’oxyde (mesurés dans des minéraux de  $TR$ ) d’après la relation (Tab. 3.5) :

$$I_{ox+} = I_+ \times R_{ox+} \quad (3.2)$$

L’intensité d’ions secondaires  $I_{tot}$  permet de recalculer la concentration  $C$  en appliquant  $R_{ox+}$  (équation 3.2), soit à partir de  $I_+$  (La à Eu) soit à partir de  $I_{ox+}$  (Dy et Yb). L’équation 3.1 s’écrira alors

$$C_i = C_o * \frac{\eta_0}{\eta_i} * \frac{I_{i+}}{I_0} * \frac{(1 + R_{ox+})_i}{(1 + R_{ox+})_0} \quad (3.3)$$

pour les ions simples (La à Eu), où 0 est l’indice de l’élément de référence dans le standard. Dans le cas des  $TR$  lourdes (Dy, Yb) :

$$C_{iox} = C_o * \frac{\eta_0}{\eta_{iox}} * \frac{I_{iox+}}{I_0} * \frac{(1 + 1/R_{ox+})_i}{(1 + R_{ox+})_0} \quad (3.4)$$

Le même type de raisonnement peut être suivi pour les éléments mineurs. Comme les rapports des abondances  $\frac{\eta_s}{\eta_{0s}}$  et  $\frac{\eta_i}{\eta_0}$  sont les mêmes dans le standard et dans l’échantillon, il vient :

$$C_i = \frac{I_{0s}}{I_s} * \frac{C_s}{C_{0s}} * C_0 \frac{I_i}{I_0} = C_s \frac{I_i}{I_0} * \frac{I_{0s}}{I_s} \quad (3.5)$$

L’incertitude sur les données vient directement de la mesure des intensités d’ions secondaires. Le programme qui effectue la normalisation au calcium (qims, L. Raimbault) calcule la valeur médiane des intensités mesurées pour une masse donnée pendant la durée de l’acquisition. L’écart par rapport à cette médiane oscille entre 1 et 5% de sa valeur. Ce programme tient compte du rendement entre le multiplicateur d’électrons (comptage des intensités d’ions secondaires pour les éléments traces et Mn, Fe et le plus souvent pour Sr et Mg) et la cage de Faraday (comptage systématique du calcium et parfois de Mg et Sr) mais cette valeur n’est pas mesurée systématiquement et peut ainsi entraîner une erreur

sur le rapport normé entre l'ion mesuré et l'élément de référence. Une autre source d'incertitude est liée à la valeur théorique de  $^{40}\text{Ca}$  qui permet de calculer les concentrations atomiques et pondérales. Si cette concentration est fixée à 40% au lieu de 38,83% dans *cigA*, il s'ensuit une modification de 2,5% sur les teneurs en *TR*.

Un des facteurs limitant la précision est dû aux interférences isobariques des ions moléculaires, en particulier les ions  $^{86}\text{SrCO}_3$  et  $^{87}\text{SrCO}_3$  aux masses 146 et 147 utilisées pour la détermination du néodyme et du samarium. Il en résulte des valeurs parfois proches de la limite de détection pour ces deux éléments lorsque les teneurs en strontium sont importantes. Ceci se traduit, sur les figures présentées dans les parties qui suivent, par une dispersion très importante des spectres de terres rares dans cette partie du spectre, lorsque les teneurs en Nd-Sm sont faibles, ce qui se produit pour certains types de spectres observés.

**Tab. 3.7:** Bilan des analyses effectuées sur les échantillons du forage HTM102 (Meuse/Haute Marne, France). Source DUOPLASMATRON, faisceau O<sup>-</sup>, diaphragme de L4 200 μm, de champ 400 μm et de contraste 400 μm.

Profondeur dans le forage HTM102 (m)	Session (mm/aaaa)	Analyses n°	Conditions analytiques					
			Primaire		Secondaire			
			I <sub>1</sub> (nA)	balayage (μ)	M/ΔM	transfert (μ)	DTOS (%)	δE (eV)
102,78	07/2001	1 à 6	125	50	1140	150	100	50
102,94	07/2001	1 à 7	125	50	1140	150	100	50
134,00	07/2002	1 à 8	100	50	1302	150	100	50
196,00	07/2002	1 à 9	80	50	1302	150	100	50
214,65	07/2001	1 à 6	150	50	1140	150	100	50
214,76	07/2001	1 à 6	150	50	1140	150	100	50
336,95	07/2001	1 à 11	136	50	1137	150	100	50
	12/2001	12 à 23	100	50	1125	150	100	50
350,46	07/2001	1 à 8	116	50	1186	150	100	50
	05/2002	9 à 12	100	30	1143	150	100	70
350,52	08/2000	1-2	nd	100	300	35	100	50
	10/2000	3-4	124	100	1022	150	100	70
	01/2001	5	117	100	1119	150	100	70
	03/2001	6-7	143	100	1211	150	100	50
351,03	07/2001	1 à 8	115	50	1186	150	100	50
351,17	01/2001	1-2	152	100	1077	150	100	70
		3-4	123	100	1091	150	100	70
	03/2001	5 à 9	138	100	1211	150	100	50
356,10	07/2002	1 à 8	110	50	1250	150	100	50
360,98	02/2001	1 à 5	113	100	1100	150	100	70
	03/2001	6	125	100	1112	150	100	50
363,15	07/2001	1 à 10	114	50	1198	150	100	50
483,77	06/2001	1 à 5	127	50	1198	150	100	50
		6 à 9	113	50	1198	150	100	50
483,82	06/2001	1 à 4	124	50	1178	150	100	50
		5 à 9	113	50	1198	150	100	50
	12/2001	10 à 17	115	40	1206	150	100	50
	03/2002	18 à 20	125	30	1221	150	100	50
483,88	06/2001	1 à 7	127	50	1187	150	100	50
484,99	01/2001	1-2	123	100	1091	150	100	70
		3-5	260	100	1153	150	100	70
	03/2001	6 à 12	131	100	1112	150	100	50
485,03	06/200	1 à 5	128	50	1164	150	100	50
485,00	06/200	1 à 5	130	50	1164	150	100	50
486,53	06/2001	1 à 7	126	50	1187	150	100	50
488,70	08/2000	1 à 4	nd	100	300	35	100	70
	10/2000	5-6	95	100	1074	150	100	70
502,05	06/2001	1 à 7	132	50	1144	150	100	50
502,41	01/2001	1-2	125	100	1349	150	100	70
	02/2001	3 à 9	95	100	1142	150	100	70
	04/2001	10 à 12	120	100	1190	150	100	70
502,48	06/2001	1 à 10	146	100	1153	150	100	50
		7	146	100	1153	150	100	70
	05/2002	11 à 14	70	30	1143	150	100	70
502,56	06/2001	1 à 11	127	50	1159	150	100	50
502,74	06/2001	1 à 11	128	50	1107	150	100	50
		12-13	114	100	1107	150	100	50
502,95	06/2001	1 à 4	135	50	1167	150	100	50
		5-6	119	50	1115	150	100	50
502,97	08/2000	1-2	nd	250	1100	150	100	70
		3 à 5	nd	100	300	35	100	70
	01/2001	6	145	100	1077	150	100	70

nd = intensité primaire non déterminée, estimée entre 50 et 100nA



## Deuxième partie

# Signatures géochimiques des calcites de fractures des séries sédimentaires de l'Est du Bassin Parisien (France)



## Chapitre 4

# Site de la Meuse - Haute Marne (France)

---

<b>4.1</b>	<b>Présentation du site du laboratoire souterrain . . . . .</b>	<b>32</b>
4.1.1	Géologie . . . . .	32
	Séquences de dépôts . . . . .	32
	Composition minéralogique globale . . . . .	35
	Thermicité et Salinité . . . . .	36
4.1.2	Hydrogéologie . . . . .	36
	Fonctionnement hydraulique de la série . . . . .	36
	Perméabilités . . . . .	37
	Caractéristiques géochimiques des fluides . . . . .	37
4.1.3	Géochimie de la roche hôte : données antérieures . . . . .	37
	Composition élémentaire . . . . .	37
	Niveau de bentonite à 351,41 mètres . . . . .	38
	Isotopes stables . . . . .	39
4.1.4	Diagénèse et flux de matière . . . . .	39
	Néogénèses . . . . .	39
	Cimentation . . . . .	39
	Datation de la diagénèse des particules argileuses . . . . .	40
	Diffusion et transport . . . . .	41
	Bilan sur les transferts de matière . . . . .	41
<b>4.2</b>	<b>Les discontinuités du forage ANDRA HTM102 . . . . .</b>	<b>41</b>
4.2.1	Distribution des discontinuités . . . . .	42
4.2.2	Description des prélèvements . . . . .	42
4.2.3	Méthodes . . . . .	43
	Spectrométrie de masse à ions secondaires . . . . .	43
	Cathodoluminescence . . . . .	43
	Roches totales . . . . .	44

---

Depuis 1994, la France a lancé un vaste programme d'investigations autour du stockage de déchets radioactifs à vie longue en domaine profond. La *règle fondamentale de sûreté* impose des critères pour le choix du milieu rocheux, tels que : une faible perméabilité, l'absence de ressources minières, une épaisseur supérieure à 100 mètres et une profondeur minimale de 200 mètres.

Deux milieux ont ainsi fait l'objet de recherches préliminaires : les argiles (départements du Gard, de la Haute-Marne et de la Meuse) et le granite (département de la Vienne).



Ces recherches sont la conséquence de décisions gouvernementales : la loi du 30 décembre 1991 a défini trois voies de recherche en matière de gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. Il s'agit de :

- la réduction de la nocivité et de la durée de vie de ces déchets ;
- l'amélioration de leur conditionnement et l'entreposage en surface de longue durée ;
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes.

Les deux premières voies de recherche sont menées notamment par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique). L'étude du stockage profond a été confiée à l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs).

Le 9 décembre 1998, le gouvernement a décidé que la France disposerait de deux laboratoires de recherches souterrains : un dans les argiles du Bassin Parisien, à Bure, et un dans un site granitique dont la localisation reste à déterminer. D'ici 2006, l'ANDRA aura mis en place le laboratoire souterrain de la Meuse - Haute Marne (à la limite des deux départements) et effectué les observations et expérimentations associées au creusement des puits d'accès et des galeries. L'agence devra alors remettre ses conclusions au gouvernement sur les conditions de réversibilité du stockage.

## 4.1 Présentation du site du laboratoire souterrain

Le laboratoire souterrain a fait l'objet de nombreux travaux de recherche en géologie, géomécanique, hydrologie et géochimie. Ces travaux et leurs résultats sont décrits dans les *référentiels ANDRA* (voir ANDRA, 1999). La présente partie synthétise les connaissances pouvant être utiles à la compréhension des interactions fluides-roches mises en jeu dans la formation des dépôts secondaires des discontinuités du milieu.

### 4.1.1 Géologie

Le site du laboratoire souterrain est localisé en bordure orientale du Bassin de Paris, à proximité de Bure et de Saudron, entre les fossés d'âge Miocène de Gondrecourt (à l'est, orienté NNE-SSW) et de la Marne (à l'ouest, même orientation) (Fig. 4.1).

La série sédimentaire est continue du Tithonien (aquifère de surface) au Bathonien, en traversant le Callovo-Oxfordien, couche-hôte du laboratoire, atteinte vers 400 m de profondeur (Tab. 4.1). La couche-hôte est constituée par des marnes et est encadrée entre deux formations calcaires peu perméables de plusieurs centaines de mètres de puissance.

#### Séquences de dépôts

La couche des Argilites du Callovo-Oxfordien est comprise entre des niveaux calcaires et marno-calcaires (Tab. 4.1). Elle a une épaisseur de 130 m au sud et 145 m au nord. Elle est interrompue à l'est par le fossé de Gondrecourt, et à l'ouest par le fossé de la Marne. La limite lithologique entre les calcaires et les marnes du Kimméridgien est plane, sans perturbation. Les études effectuées en sédimentologie montrent que tous les niveaux calcaires ont subi une diagénèse précoce, suivie par une stylolitisation tardive.

A la limite supérieure du Callovo-Oxfordien, la plate-forme a été envahie par la mer. Ceci se traduit par une surface de discordance, légèrement diachrone. En terme de faciès, on distingue (dans le forage HTM102) :

- Oxfordien supérieur et moyen (342,70 à 250 mètres) : argilo-carbonaté ;

Tab. 4.1: Succession stratigraphique dans le laboratoire.

Formation	Etage	Epaisseur	Hydrogéologie
Calcaire du Barrois	Tithonien	$\simeq 25$ m	aquifère de surface
Marne	Kimméridgien	$\simeq 100$ m	imperméable
Calcaire	Oxfordien sup. et moy.	$\simeq 300$ m	peu perméable
<b>Argilites</b>	<b>Oxfordien inf. et Callovien</b>	<b>130 à 145m</b>	<b>imperméable</b>
Calcaire	Bathonien	$\simeq 250$ m	peu perméable

- Oxfordien inférieur (414 à 342,70 mètres) : séquence argilo-carbonatée, I/S très smectitique (R0) ;
- Callovien supérieur (437 à 414 mètres) : épaisseur réduite, 5 niveaux carbonatés dont le principal atteint 1 m d'épaisseur ;
- Callovien inférieur et moyen (472,20 à 437 mètres) : le niveau moyen correspond au maximum d'inondation, à partir duquel les interstratifiés sont à illite dominante (R1) ; le Callovien inférieur est plus carbonaté, finement détritique à dominante argileuse (continuité sédimentologique du Bathonien sous-jacent).

Notons ici qu'un niveau de bentonite a été décrit par Pellenard *et al.* (1999) autour de la profondeur 363 mètres, nous reviendrons sur ses propriétés géochimiques dans la section 4.1.3.

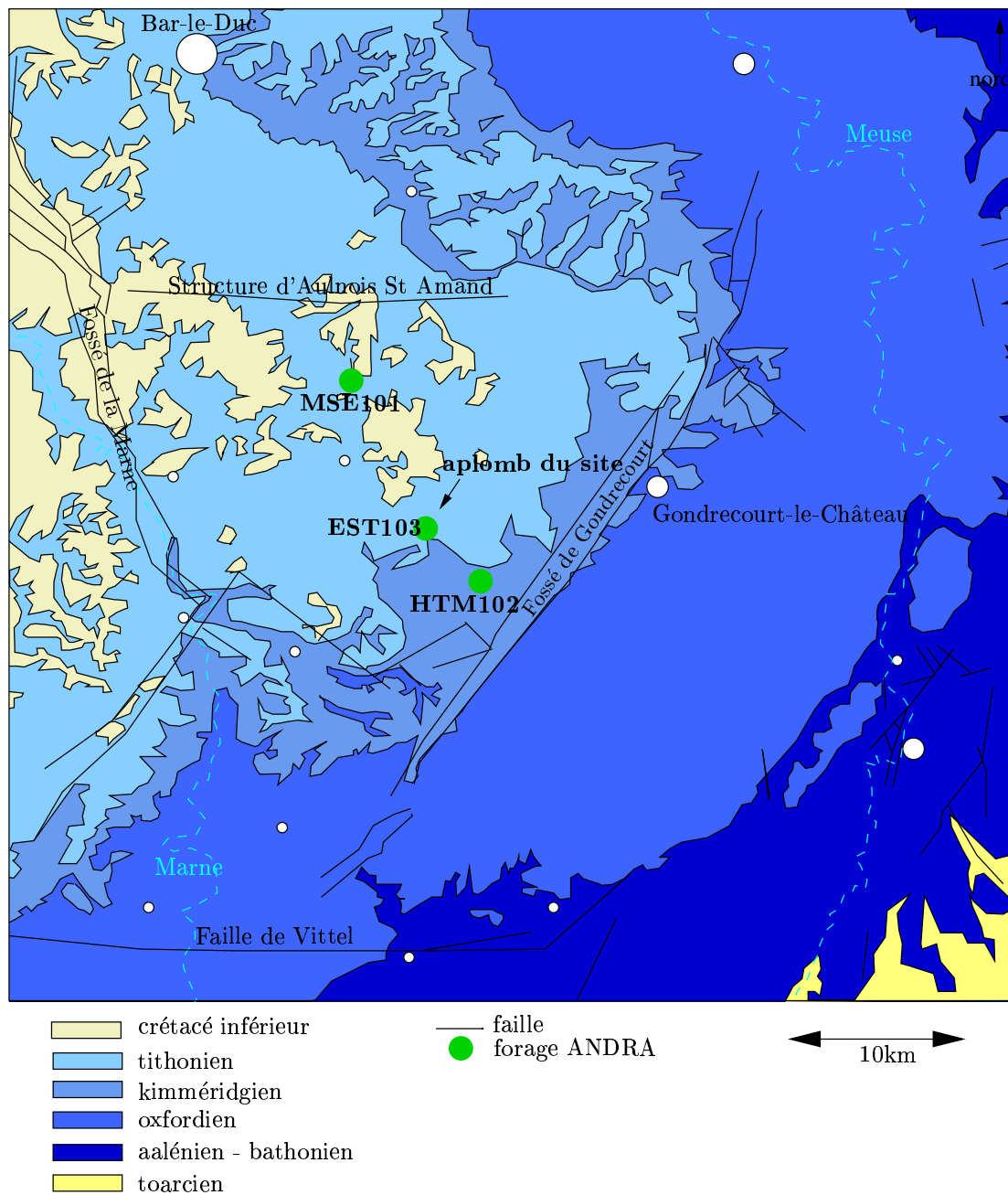


Fig. 4.1: Carte géologique de l'Est du Bassin de Paris autour du site du laboratoire souterrain.

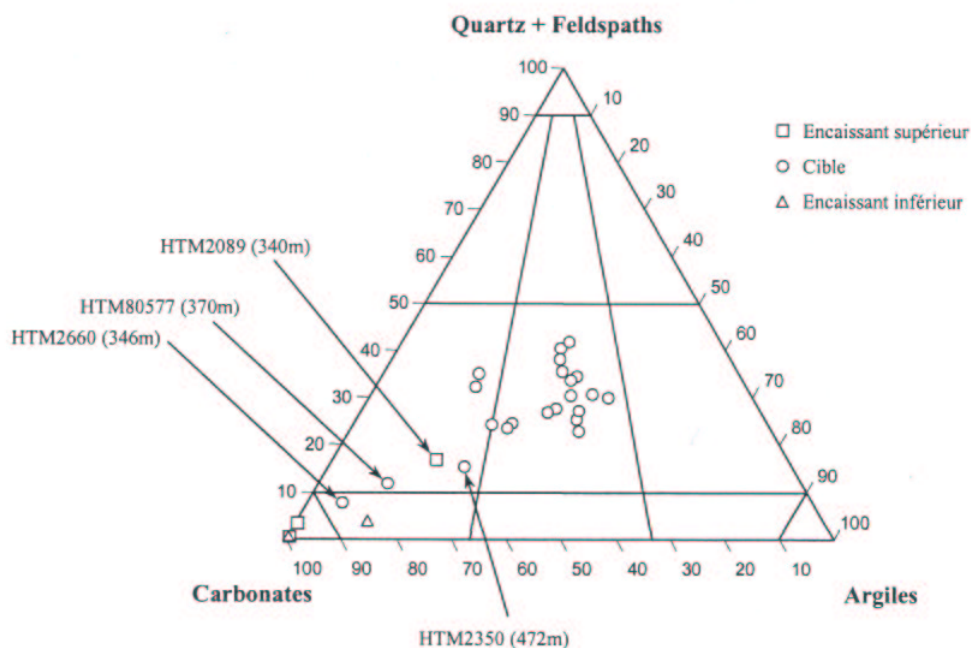


Fig. 4.2: Diagramme triangulaire Quartz+Feldspaths / Carbonates / Argiles des échantillons du forage HTM 102, réalisé par Rousset (2002).

### Composition minéralogique globale

La minéralogie dans la couche-hôte des Argilites a été déterminée dans le forage ANDRA HTM 102 par Rousset (2002). Il montre que 95% du cortège minéral peut être représenté dans un diagramme triangulaire avec les pôles Argiles, Carbonates et Quartz + Feldspaths (Fig. 4.2).

Il apparaît que les roches totales de la séquence cible du Callovo-Oxfordien contiennent de 18 à 43% d'argiles. Cette variation est anti-corrélée au contenu en carbonates, qui peut augmenter ponctuellement, reflétant les variations du niveau marin relatif. Le cortex argileux est composé essentiellement d'illite et d'interstratifiés illite-smectite I/S, accompagnés de chlorite et/ou de kaolinite. La partie supérieure de la séquence (346 à 412 m) est caractérisée par la prédominance d'I/S très smectitiques et par l'absence de kaolinite (Rousset et Clauer, 2001). A partir de 412 m, la tendance s'inverse et l'illite devient la phase argileuse majeure. Ce changement est attribué à une modification des apports détritiques dans le Bassin Parisien au Callovo-Oxfordien (Pellenard *et al.*, 1999). La porosité varie directement en fonction de la nature et de la proportion des argiles.

Les minéraux mineurs sont essentiellement la pyrite, le gypse et les oxydes de fer (Rousset, 2001 et 2002). La pyrite a été détectée en particulier au toit de la couche-hôte grâce à des images *MEB ES* :

- à 358 mètres, elle apparaît enchassée dans du gypse ;
- à 363 mètres des pyrites framboïdales ont été également observées.

Ces observations au *MEB ES* ont aussi permis de montrer la présence de dolomite néoformée

à 340 mètres de profondeur (c.-à-d. dans les alternances marno-calcaires à la transition oxfordien moyen et inférieur) ainsi que plusieurs générations de calcites matricielles au toit de l'Oxfordien inférieur (358 et 363 mètres). Dans le Callovien, des images effectuées au *MEB ER* révèlent la présence dans la matrice de carbonates polyphasés, de calcite primaire altérée, de pyrite en veines et framboïdale et de fossiles (422 mètres).

**Étant donné les fortes proportions d'argile dans la composition minéralogique de la roche totale, la séquence cible du Callovo-Oxfordien peut être considérée comme une argilite silto-carbonatée.**

#### Thermicité et Salinité

La série callovo-oxfordienne a été soumise à une activité thermique faible (de l'ordre de 40°C max, correspondant à des profondeurs d'enfouissement maximum de 700 à 800 m). Les premières données de paléothermicité obtenues par l'étude de la matière organique et des inclusions fluides (Elie et Landais, 1996; Landais et Elie, 1999, Aytougoudal et al., 1996) dans les échantillons du forage HTM102 ont montré que la température maximum atteinte par la diagénèse ne devait pas excéder 50°C. D'après la présence de biomarqueurs dans la matière organique, la température ne dépassait pas 48°C pour un temps d'enfouissement de 10Ma et 37°C pour un temps de 160Ma.

La microthermométrie des inclusions fluides a été effectuée dans le cadre de la thèse de S. Buschaert, sur des remplissages de géode, de fracture et dans les ciments carbonatés de la roche encaissante. La température déterminée pour la formation des inclusions fluides est basse, autour de 45-50°C pour une salinité de 2.6% wt. eq. NaCl (Buschaert, 2001).

#### 4.1.2 Hydrogéologie

Les informations présentées ci-après sont une compilation des données présentées dans trois rapports ANDRA (Collectifs, 1997, 1999, 2001) : *Etat de référence et analyse de l'impact sur les eaux superficielles et les eaux souterraines* et *Rapport de synthèse - Lot 2 Forages de suivi de perturbations* et *Lot 3 - Forages d'investigation géologique complémentaire*.

#### Fonctionnement hydraulique de la série

L'aplomb du site du laboratoire se situe à la limite est d'extension des calcaires du Barrois (Tithonien inférieur et Kimméridgien terminal), qui reposent sur les calcaires blancs du Kimméridgien supérieur.

Un réseau karstique se développe dans les formations des calcaires du Barrois, alors que dans les calcaires du Kimméridgien, deux niveaux de calcaires crayeux sont enserrés dans des formations marneuses. Ces niveaux marneux constituent un écran hydraulique efficace entre l'aquifère superficiel et les niveaux calcaires de l'Oxfordien.

Plus en profondeur, les études en hydrogéologie ont montré que les deux formations calcaires de l'Oxfordien supérieur et du Dogger encadrant la couche-hôte argileuse du Callovo-Oxfordien ne sont en fait aquifères que sur ou à proximité des zones d'affleurement (mis en évidence lors des forages de reconnaissance ANDRA). Ainsi, à plusieurs kilomètres au S-E du laboratoire, les calcaires de l'Oxfordien moyen à supérieur montrent des signes de circulation karstique. C'est par leur enfouissement sous les formations du Kimméridgien que leur perméabilité a diminué. Les valeurs de porosité qui ont été mesurées sont inférieures à  $10^{-8} \text{m.s}^{-1}$ , ce qui correspond aux ordres de grandeur des roches peu perméables.

Les mesures de charge réalisées au cours des mêmes forages de reconnaissance montrent qu'il existerait un gradient d'environ 0,5% vers le nord. Cette valeur est comparable au pendage du toit du Kimméridgien (selon la direction d'alignement des trois forages). Cependant, plusieurs niveaux montrant des charges plus importantes ont été mis en évidence, avec des transmissivités inférieures à celles connues à l'affleurement. Dans les calcaires du Dogger, ce gradient serait estimé à environ 0,6‰ vers le nord.

### Perméabilités

Les tests hydrauliques effectués lors des campagnes 1994-1996 pour le forage ANDRA HTM102 ont indiqué les valeurs de perméabilités suivantes :

- $5 \cdot 10^{-9}$  à  $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  dans les calcaires récifaux de l'Oxfordien supérieur (pour les formations situées jusqu'à 337 m de profondeur par rapport au sol pour le forage HTM102) ;
- $10^{-12}$  à  $10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$  dans les alternances de marnes, calcaires et argiles au toit et dans les argilites du Callovo-Oxfordien ;
- $8 \cdot 10^{-12}$  à  $8 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$  dans les marnes calcaires à la transition Callovien-Bathonien.

Les mesures effectuées dans différents forages sont homogènes pour les Argilites du Callovo-Oxfordien.

### Caractéristiques géochimiques des fluides

Bien que l'analyse d'eau **interstitielle** du Callovo-Oxfordien ne peut qu'être estimée sur la base de tests de lixiviation, il semble qu'elle soit plutôt bicarbonatée sodique. Elle serait donc différente des eaux d'affleurement supposées alimenter les formations de l'Oxfordien et du Dogger, qui présentent, elles, les mêmes caractéristiques que celles du Tithonien et du Kimméridgien : elles sont bicarbonatées calciques, avec des conductivités comprises entre 475 et 601  $\mu\text{S/cm}$  à 25°C et des *pH* proches de la neutralité (entre 7 et 7,6). Les teneurs en isotopes stables de l'eau sont comprises entre  $\delta D = -48,1$  à  $-50,3$  et  $\delta^{18}\text{O} = -7,6$  à  $-7,7$ .

Des échantillons de la couche-hôte du forage EST104 ont permis d'extraire par pressage des fluides que l'on peut assimiler également à l'eau interstitielle. Elle est caractérisée par un faciès chloruré - sulfaté - sodique (Cl-SO<sub>4</sub>-Na). Les teneurs en chlorures, sulfates et sodium de ces fluides sont comprises respectivement entre 1064 et 1595 mg/l, 1248 et 4608 mg/l et 897 et 1472 mg/l, avec un accroissement des teneurs en Cl avec la profondeur. Les rapports molaires des deux halogénures Cl et Br sont constants, entre 465 et 522, ce qui est compatible avec les eaux souterraines naturelles.

Le faciès des eaux de lixiviation est bicarbonaté - sulfaté - sodique (HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Na).

#### 4.1.3 Géochimie de la roche hôte : données antérieures

##### Composition élémentaire

La chimie des éléments majeurs (SiO<sub>2</sub>, Fe, Mg et Ca) est fortement influencée par la composition minéralogique, c.-à-d. par les proportions en aluminosilicates et quartz, en minéraux argileux et pyrite et en carbonates (Rousset, 2002). Il apparaît également que K, Ba et Rb sont liés à la présence des minéraux argileux. Les variations en Mn, Zn et Mg sont homogènes dans les lessivats à HCl censés refléter les carbonates matriciels.

Dans la roche totale, les éléments traces les plus abondants sont Sr, Ba, Zr et Rb. Retenons le comportement hétérogène du Sr dans la séquence, qui montre deux zones

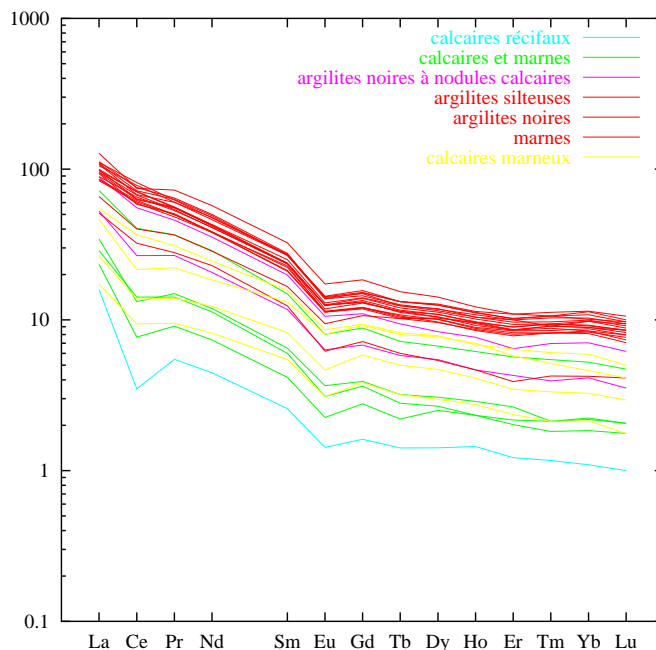


Fig. 4.3: Spectres de TR de l'encaissant normalisés aux chondrites (d'après Rousset, 2002).

d'enrichissement : entre 358 et 363 mètres (autour de 600 ppm au lieu de 300 ppm) et à 389 mètres (460 ppm). Ces hétérogénéités pourraient être reliées aux carbonates plus abondants à ces profondeurs, avec également une influence des argiles. Dans la roche totale, Ba et Zr suivent le même comportement, ils sont portés par les phyllosilicates. La faible variation du rapport Th/U indique qu'il n'y a pas de phénomènes de diffusion au sein des Argilites, sauf dans les quelques mètres aux épontes de la couche.

Rousset montre également que les variations du niveau marin relatif ont influencé les caractéristiques lithologiques, minéralogiques et géochimiques de la roche totale et de certaines phases minérales. Il met ainsi en avant trois grandes zones d'interactions fluides poraux / roches : au toit de la couche hôte, les variations de faciès se traduisent par des fluides variés (340 à 380 mètres) puis les fluides correspondraient à des saumures sodiques (380 à 412 mètres) ou calciques (jusqu'à 472 mètres).

Le comportement des *TR* dans la roche totale est homogène, avec une anomalie en Ce dans les niveaux les plus carbonatés (Fig. 4.3). Cette anomalie est caractéristique de l'eau de mer, et est d'autant plus marquée que les carbonates sont abondants dans la roche totale. Cette anomalie n'apparaît pas dans les minéraux argileux. L'absence d'anomalie en Eu indique que les conditions redox n'ont pas évolué au cours du temps, même si le milieu a pu être réducteur pour permettre la précipitation de pyrite.

#### Niveau de bentonite à 351,41 mètres

Il a été mis en évidence un niveau de bentonite centimétrique à la profondeur 351,41 mètres dans le forage HTM102 (Pellenard *et al.* 1999). Ce niveau fournit un repère chronostratigraphique dont la minéralogie est contrastée par rapport à la séquence argileuse encaissante. Il est caractérisé par la prédominance de smectite alumineuse de type mont-

morillonite, accompagnée de kaolinite et d'illite dans les fractions plus grossières.

L'absence de contamination par les minéraux détritiques permet d'accéder à une datation de la diagénèse des particules argileuses au toit de la couche hôte. En effet, l'âge stratigraphique de ce niveau est estimé à 152-150 Ma, alors que l'âge estimé par la géochimie se situe autour de 140 Ma (méthode K-Ar  $139,8 \pm 4,6$  Ma et méthode Rb-Sr 141 Ma, d'après Rousset, 2002). Ce décalage est interprété par une diagénèse précoce lors des 10 premiers millions d'années en système restreint dans un environnement probablement réducteur. Les rapports isotopiques du Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) indiquent que la smectite s'est formée à partir d'un fluide légèrement plus évolué que l'eau de mer contemporaine.

La chimie élémentaire du niveau de bentonite est héritée de la chimie des cendres volcaniques dont il dérive. D'après Rousset, la source est andésitique à basaltique, ce qui est compatible avec l'hypothèse avancée par Pellenard *et al.* (1999) d'une origine volcanique associée au rifting en Mer du Nord.

Le spectre de TR de ce niveau est différent des échantillons d'argilites analysés à proximité (Rousset, 2002). Les spectres des différentes fractions granulométriques de la bentonite présentent un appauvrissement marqué en TR lourdes par rapport aux TR légères et la normalisation aux chondrites ne montre aucune anomalie caractéristique. Par rapport aux PAAS, il apparaît une légère anomalie positive en Eu, attribuée par Rousset à un isolement précoce lors de la diagénèse, lorsque le milieu est devenu réducteur (la mobilité de Eu sous sa forme réduite,  $\text{Eu}^{2+}$ , est favorisée et l'ion pourra incorporer plus facilement la smectite en cours de formation).

### Isotopes stables

L'étude des variations des rapports isotopiques dans et autour des Argilites du Callovo-Oxfordien ont montré que les minéraux carbonatés de l'encaissant ont conservé leur signature isotopique marine (Lavastre, 2001).

#### 4.1.4 Diagénèse et flux de matière

##### Néogénèses

Boullier *et al.* (2001) suggèrent que les argilites ont été soumises, au cours de la diagénèse précoce, à des circulations non négligeables de fluides sursaturés en silice en raison d'une dissolution de silice biogène. Ces auteurs ont observé des cristaux de dolomite typiques d'une diagénèse d'enfouissement associée à des fluides dont la composition chimique a fortement varié lors de la diagénèse. Certaines de ces dolomites sont zonées et présentent des fronts de dissolution comblés par les bandes successives. Ceci suggère une phase de dissolution due à l'introduction d'une eau agressive, liée à la dégradation de la matière organique ou à l'infiltration d'eaux météoriques.

##### Cimentation

Les calcaires oxfordiens ont fortement recristallisé en une calcite sparitique (Buschaert, 2001). Le même type de sparites est également décrit dans les fractures et les géodes, leurs analyses en cathodoluminescence et par microsonde électronique révèlent la présence de zonations plus ou moins riches en fer et manganèse. Ces zonations sont dues à des variations de la composition des fluides interstitiels au cours de la cristallisation (Boullier *et al.* 2001). Ces ciments secondaires marquent une diagénèse d'enfouissement.



Vincent (2002) décrit les différents épisodes de diagénèse qui ont affecté ces séries jurassiques. Il y distingue l'éogénèse (ciments synsédimentaires) de la mésogénèse, c.-à-d. la diagénèse d'enfouissement, elle-même séparée en cinq événements distincts :

- compaction mécanique (formation des calcaires granulaires)
- cimentation de blocage
- fracturation et circulation de fluides
- cimentation de blocage
- compaction chimique (stylolisation puis dolomitisation puis silicification).

Il interprète donc les stylolites comme postérieurs à la fracturation. Les observations effectuées par Buschaert (2001) indiqueraient qu'il y a eu aussi stylolisation avant la fracturation.

Vincent montre également que les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  du ciment de blocage sont comprises entre -8 et -3‰ SMOW, ce qui est plus négatif que l'encaissant. Ces valeurs traduisent soit une eau conée marine mélangée avec une eau météorique, soit une eau météorique tamponnée par le trajet dans un milieu influencé par l'eau de mer. Ces résultats lui suggèrent un modèle faisant intervenir un flux de matière latéral pendant le Crétacé, à l'origine de ce mélange entre les deux signatures marine et météorique.

Buschaert (2001) décrit deux types de carbonates. La première génération est constituée des oolithes, oncolithes et biohermes des calcaires : elle est héritée des conditions de dépôt. La deuxième génération correspond à la majeure partie des colmatages de sparites de porosité : elle est reliée à un phénomène tardif de circulation, même dans les cavités formées précocément. En effet, la température du milieu de dépôt des calcites a été déterminée à  $\sim 37^\circ\text{C}$  (voir 4.1.1). En utilisant cette température, les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  obtenues dans des calcites de géodes, de fracture et de porosité ( $21 \pm 1\%$  SMOW) permettent de calculer la composition isotopique du fluide d'origine, soit un  $\delta^{18}\text{O}$  de -4 à -6 ‰ SMOW. Ce fluide est alors interprété comme un fluide continental ayant circulé à l'échelle régionale (grâce aux drains régionaux et fossés distensifs de Gondrecourt et Neufchâteau). La recristallisation et la cimentation des calcaires oolithiques s'expliqueraient donc par la percolation de ce fluide.

### Datation de la diagénèse des particules argileuses

L'intervalle temporel pendant lequel la diagénèse a pu avoir lieu peut être estimé par l'âge des particules argileuses de la séquence, obtenus par la méthode K-Ar (Rousset, 2002). L'influence des apports détritiques masque la contribution du matériel néoformé : les âges obtenus sont systématiquement supérieurs à ceux déterminés par la stratigraphie (de 160 Ma à la base du Callovien à 146 Ma au sommet de l'Oxfordien d'après Odin, 1994). Ce décalage est attribué à la contribution de phases détritiques potassiques. Néanmoins, les âges déterminés pour la fraction granulométrique  $< 0,2\mu\text{m}$  sont inférieurs à ceux de la fraction  $> 0,2\mu\text{m}$ , ce qui suggère la présence d'une population néoformée. Cette population authigène est observée au MET, et la séparation entre matériel authigène et détritique permet de se rapprocher de l'âge stratigraphique, sans toutefois s'affranchir de la contribution des particules d'origine détritique. Ce n'est pas le cas du niveau de bentonite d'origine volcanique : il a pu être mis en évidence une formation de particules argileuses pendant au moins une dizaine de milliers d'années après le dépôt (âge proche de 140 Ma). De plus, les résultats obtenus sur le rapport isotopique du Sr suggèrent que des fluides ont circulé après la période de dépôt, sans avoir visiblement affecté les minéraux argileux par des recristallisations mais plutôt par des rééquilibrages du Sr. Ces interactions auraient concerné plutôt la partie inférieure de la séquence cible et correspondraient à des transferts locaux

(Rousset, 2002). La chronologie de ces interactions n'est pas encore contrainte précisément par l'auteur, et peuvent être indépendantes des circulations post-oligocènes dans les fractures des formations calcaires observées par Buschaert (2001). À l'échelle de la séquence des Argilites, il se formerait des sous-systèmes réactifs non connectés entre eux (Rousset, 2002).

### Diffusion et transport

En terme de diffusion, les résultats géochimiques sur les carbonates matriciels suggèrent plutôt des recristallisations diagénetiques dans des volumes de roches restreint, sans transferts de matière importants associés à des migrations de fluides (Clauer, 2001). Des migrations de solutés sur des distances plurimétriques ne semblent pas nécessaires pour expliquer les variations observées.

Les études de pétrophysique montrent que la porosité varie de 4 à 19% et que deux réseaux de porosité sont emboîtés : un volume poreux de transport et un de réaction (Surma *et al.* 2001). Ceci implique que les propriétés de transport sont contrôlées par la porosité ayant les plus petits diamètres d'accès (0.2  $\mu\text{m}$  max.). La question d'établir s'il y a eu des migrations, et quels volumes de roche ont alors été affectés devient donc primordiale.

### Bilan sur les transferts de matière

Le mélange entre les signatures marines et météoriques (ou continentales) des carbonates matriciels des calcaires suggère un flux de matière latéral qui aurait circulé pendant le Crétacé (d'après Vincent, 2002) ou plus tardivement au Tertiaire, grâce aux drains régionaux et aux fossés distensifs de Gondrecourt et Neufchâteau (d'après Buschaert, 2001). Dans la séquence des Argilites, l'étude de la datation de la diagenèse des particules argileuses suggère la formation de plusieurs "sous-systèmes réactifs non connectés entre eux" mais l'interaction avec le fluide tardif qui aurait percolé dans les calcaires n'est pas totalement exclu (Rousset, 2002).

Cette dernière partie montre la complexité du système et la nécessité d'utiliser plusieurs outils géochimiques pour en comprendre le fonctionnement. L'étude de la géochimie des éléments mineurs et traces dans la calcite tapissant les discontinuités, qui sont des drains pour le transfert de fluides et de matière, permettra de compléter les données existantes et de contraindre mieux les interactions entre la série sédimentaire et les paléofluides qui ont pu y circuler.

## 4.2 Les discontinuités du forage ANDRA HTM102

Le forage HTM 102 étudié se situe à environ 3 km au SSE du site du laboratoire, il se rapproche du fossé de Gondrecourt (Fig. 4.1). Par rapport à la succession stratigraphique du site, l'extension orientale des Calcaires du Barois s'arrête à l'ouest du forage, le site étant à la limite d'extension vers l'est du Crétacé inférieur du Bassin de Paris. Dans ce forage, les marnes kimméridgiennes affleurent directement (puissance  $\simeq 60$  m), elles surplombent les calcaires de l'oxfordien supérieur et moyen. Le toit de l'oxfordien inférieur est atteint à 334 m de profondeur.

L'oxfordien supérieur et moyen est argilo-carbonaté, avec des calcaires récifaux, bi-construites. La transition oxfordien moyen et inférieur est caractérisée par des alternances

de calcaires, de marnes bioconstruits et d'argilites riches en nodules calcaires. L'oxfordien inférieur est une séquence argilo-carbonatée caractérisée par la prédominance d'I/S très smectitiques. Le Callovien supérieur, d'épaisseur plus réduite, est plus compacté et contient des niveaux carbonatés. Le Callovien moyen représente le maximum d'inondation, avec une minéralogie dominée par l'illite (minéralogie des argiles, voir section 4.1.1). Enfin, le Callovien inférieur est à nouveau plus carbonaté, présentant ainsi une continuité avec les calcaires marneux bathoniens.

#### 4.2.1 Distribution des discontinuités

Les fractures et/ou fissures sont peu présentes dans le forage HTM102. Elles sont liées à la présence de niveaux calcaires plus compétents et sont le plus souvent verticales ou sub-verticales. Les échantillons ont été prélevés en fonction de la présence de microfissures ou de fossiles (Fig. 4.5) :

- 5 fractions de carotte dans les calcaires de l'Oxfordien moyen (dont 2 contenant des fossiles),
- 9 dans les marnes calcaires de l'Oxfordien inférieur (dont 1 contient des fossiles),
- 3 dans les calcaires argileux du Callovien inférieur (uniquement fossiles),
- 10 dans les calcaires du Bathonien.

Deux échantillons avec des fractures proviennent des calcaires de l'oxfordien supérieur et moyen (prélèvement arbitraire dans les calcaires récifaux).

Disposant de carottes complètes (diamètre 10 cm) ou de demi-carottes nous avons pu prélever soit des moitiés de carottes soit des quarts selon le cas. Dans les Argilites, les carottes sont complètement désorganisées, des morceaux épars ont été prélevés pour des analyses dans la matrice. Aucune fracture n'y a été observée. Cela ne signifie pas nécessairement leur absence dans cette séquence à l'échelle régionale, mais que le forage n'en a pas recoupé.

#### 4.2.2 Description des prélèvements

La distribution des fractures observées en fonction de la profondeur montre que l'on peut les regrouper en six grands groupes (photos d'échantillons représentatifs Fig. 4.4) :

**dans l'Oxfordien supérieur et moyen** autour de 102 et 214 mètres. L'encaissant est calcaire, à forte dominance récifale (102 m) ou micritique (214 m) avec des stylolites. Les fractures sont millimétriques et recoupent les stylolithes. La matrice est hétérogène et des coquilles sont visibles à l'oeil nu ;

**à la base de l'Oxfordien moyen** autour de 336 mètres de profondeur. Les alternances de marnes bioconstruites et de calcaires se succèdent, avec une dominance des marnes lorsque l'on s'approche de l'oxfordien inférieur. Une fracture de longueur centimétrique est prélevée, elle se développe à la limite entre deux bancs ;

**au toit de l'Oxfordien inférieur** autour de 350 mètres de profondeur, dans des alternances marno-calcaires. Les bancs calcaires sont pluricentimétriques (10 à 20 cm) et ils sont entrecoupés par des bancs plus argileux d'épaisseur centimétrique. Des fractures sont visibles dans les niveaux calcaires et disparaissent dans les niveaux argileux moins compétents. Les fractures sont fines, d'épaisseur inférieure au millimètre, et la matrice est brune, litée ;

**au toit des Argilites de l'Oxfordien inférieur** autour de 360 mètres. Des nodules plus calcaires apparaissent entre les lits argileux, la matrice brune est litée. Des fissures fines se développent sur quelques centimètres dans les zones les plus compétentes ;

à la transition du Callovien inférieur au Bathonien autour de 485 mètres de profondeur. Les calcaires sont marneux, riches en fossiles et des stylolites apparaissent, ils recoupent parfois les fractures ;

au toit du Bathonien vers 502 mètres, le calcaire est oolitique. Les fractures ont une extension verticale plus importante que dans les niveaux argileux avec une épaisseur inférieure ou égale au millimètre.

Les fractures dans le Bathonien sont plus larges (jusqu'à 1 mm au lieu de quelques dizaines voire centaines de micromètres) et remplies complètement par des minéraux secondaires. En revanche, dans les argilites silteuses de l'Oxfordien inférieur, elles sont plus fines et leur analyse est plus délicate à cause de l'épaisseur (la taille minimale du faisceau pour des conditions optimales est de 50  $\mu\text{m}$ ) ou de l'éclatement des cristaux lors de la préparation (malgré des imprégnations de résine).

Elles sont tapissées de calcite, bien que parfois, en particulier dans le cas de fente aveugle, la calcédoine apparaisse aux épontes de la fracture.

Dans la suite de ce mémoire, par souci de localiser les fractures le long du forage, nous les nommerons en fonction de leur profondeur de prélèvement en centimètres. La correspondance avec les numéros ANDRA attribués lors de l'échantillonnage est indiquée en annexe. Par exemple, l'échantillon HTM80784 a été prélevé entre les profondeurs 102,72 et 103,04 mètres. Deux lames minces ont été réalisées dans la fracture de cette carotte, aux profondeurs 102,74 et 102,98 mètres, d'où les fractures 10274 et 10298.

### 4.2.3 Méthodes

#### Spectrométrie de masse à ions secondaires

Les analyses des calcites de fracture sont effectuées à la microsonde ionique *CAMECA IMS6F*, située au Centre d'Informatique Géologique de l'École des Mines de Paris. Nous analysons les concentrations en éléments mineurs et traces (Mg, Mn, Fe, Sr et les *TR* La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb) d'après le protocole analytique mis au point et décrit en première partie (chapitre 3). L'homogénéité des zones analysées est contrôlée grâce à une image ionique de la surface.

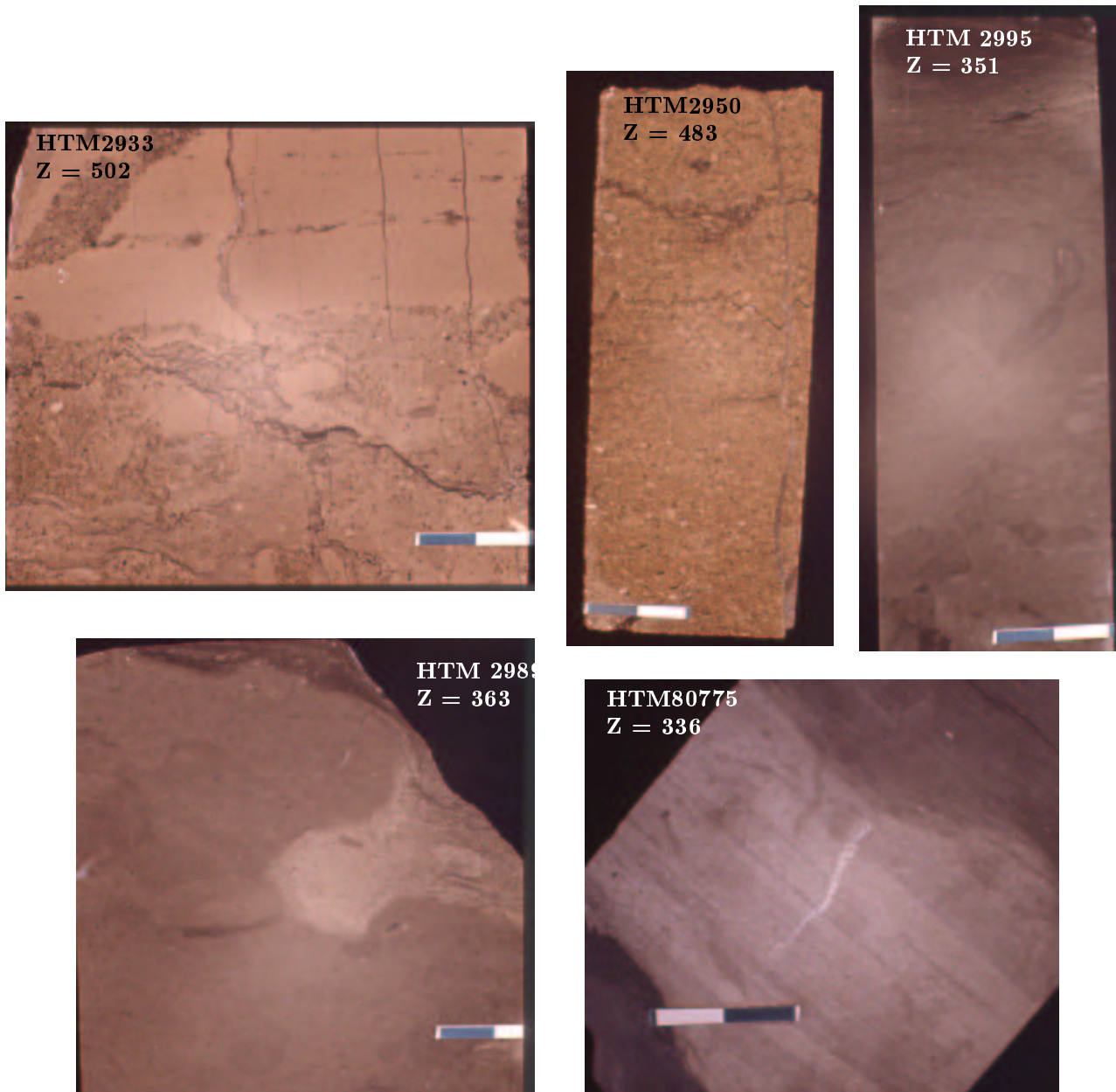
Des images ioniques ont été réalisées : le faisceau primaire a une intensité plus faible que pour les profils en profondeur, de l'ordre de 50 nA. Les zones balayées ont une dimension de 250\*250 $\mu\text{m}$ . Pour améliorer la qualité de l'image, les diaphragmes de champ 2 et de contraste 2 sont utilisés, et la résolution en masse est basse (fentes d'entrée et de sortie ouvertes).

#### Cathodoluminescence

L'homogénéité des calcites de fractures analysées par *SIMS* a été également contrôlée par cathodoluminescence *CL* au Laboratoire des Roches Sédimentaires de l'Université Paris sud - Orsay, grâce à M. Pagel et J.-B. Peyaud. Les observations ont été réalisées avec un appareil *Techmosyn*, pour des tensions de 15kV et des intensités variant entre 350 et 450  $\mu\text{A}$ . Des pellicules kodak et fujifilm de 1600 ASA ont été utilisées pour la photographie, avec des temps de pause variant de quelques secondes à 5 minutes.

### **Roches totales**

Les encaissants des fractures ont été broyés et analysés par ICP-MS (éléments traces) et ICP-AES (éléments majeurs) au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (CRPG). Les teneurs en chlore, en fluor et le contenu en CO<sub>2</sub> total ont été également analysés au SARM. Les mêmes échantillons ont été analysés par activation neutronique instrumentale au laboratoire Pierre Süe (CE Saclay).



**Fig. 4.4:** Photos en lumière naturelle des morceaux de carottes prélevés dans le forage ANDRA HTM 102.

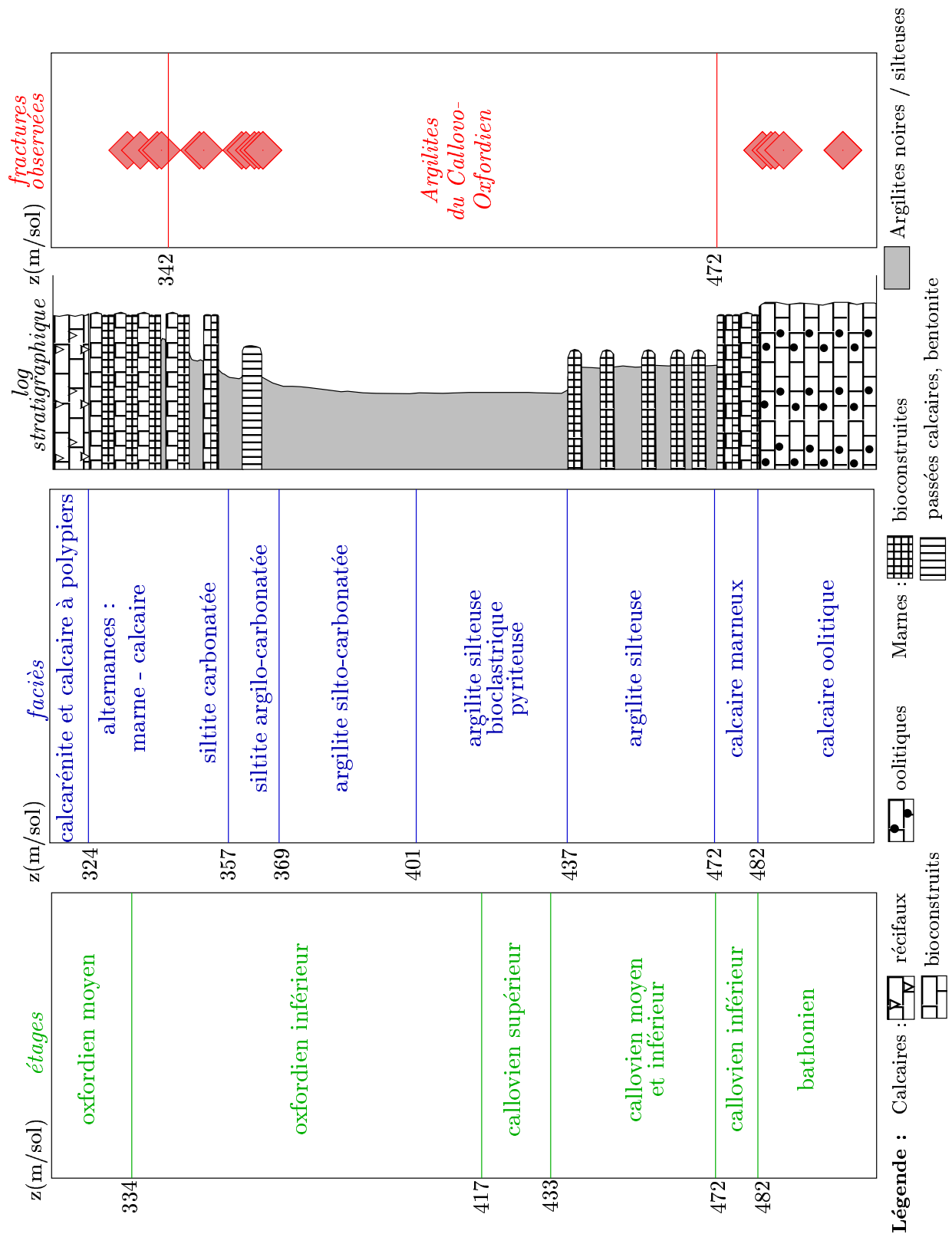


Fig. 4.5: Distribution des fractures prélevées sur le forage HTM102.

## Chapitre 5

# Signatures géochimiques des fractures du site de l'Est

---

<b>5.1</b>	<b>Fracturation dans l'encaissant calcaire . . . . .</b>	<b>47</b>
5.1.1	Calcaires de l'Oxfordien . . . . .	48
	Minéraux de colmatage . . . . .	48
	Géochimie . . . . .	48
5.1.2	Calcaires marneux de l'Oxfordien moyen . . . . .	50
	Minéraux de colmatage . . . . .	52
	Géochimie . . . . .	52
5.1.3	Calcaires du Bathonien . . . . .	58
	Minéraux de colmatage . . . . .	58
	Géochimie . . . . .	60
<b>5.2</b>	<b>Fractures dans les alternances marno-calcaires au toit de l'Oxfordien Inférieur</b>	<b>72</b>
	Minéraux de colmatage . . . . .	72
	Géochimie . . . . .	72
<b>5.3</b>	<b>Fissures dans les argilites noires à nodules calcaires . . . . .</b>	<b>74</b>
	Minéraux de colmatage des fentes . . . . .	74
	Signatures géochimiques des calcites . . . . .	76
<b>5.4</b>	<b>Comparaison avec les analyses en roches totales . . . . .</b>	<b>81</b>
5.4.1	Composition minéralogique et composition chimique en roche totale . . . . .	81
5.4.2	Comparaison calcite de fracture / roche encaissante . . . . .	85
<b>5.5</b>	<b>Synthèse des signatures géochimiques . . . . .</b>	<b>86</b>

---

### 5.1 Fracturation dans l'encaissant calcaire

La séquence des Argilites est encadrée par deux formations calcaires ou marno-calcaires, l'Oxfordien au toit et le Bathonien au mur. Des fractures se sont développées dans ces deux formations et elles ont été recoupées par le forage HTM102. Les résultats présentés dans cette partie synthétisent l'étude de toutes les fractures prélevées :

- dans les calcaires de l'Oxfordien supérieur et moyen (section 5.1.1),
- dans les calcaires marneux à la base de l'Oxfordien moyen (section 5.1.2) et
- dans les calcaires marneux et oolithiques du toit du Bathonien (section 5.1.3).

Dans tout ce qui suit, les échantillons sont référencés par leur profondeur (en cm) dans le sondage ; une équivalence avec les numéros ANDRA est donnée en annexe A.



### 5.1.1 Calcaires de l'Oxfordien

Les 300 premiers mètres du forage HTM102 sont constitués de séries marno-calcaires, dans le Kimmeridgien (marnes) puis dans l'Oxfordien supérieur et moyen (calcaires). Les calcaires de l'Oxfordien sont récifaux ou oolithiques et ils sont marqués par une fracturation essentiellement subverticale et une stylolisation horizontale.

Deux fractures ont été prélevées dans le forage, entre 102,72 et 103,04 mètres et entre 214,51 et 214,93 mètres (respectivement HTM80784 et HTM80780, Fig. 5.1). Chaque fracture a été étudiée à deux profondeurs, afin de voir une éventuelle évolution verticale des compositions et l'influence d'un stylolite (fracture à 214 m). La fracture à 102 m s'est développée dans un calcaire récifal, la matrice est beige, hétérogène, elle contient de nombreuses coquilles. À 214 m, le calcaire est plus oolithique, la matrice contient moins de fossiles. Ces analyses ont été complétées avec deux autres fractures étudiées en géochimie isotopique ( $\delta^{18}O$ ) par Buschaert (2001), situées à 136 m (HTM2526) et 196 m (HTM2536) (Fig. 5.1).

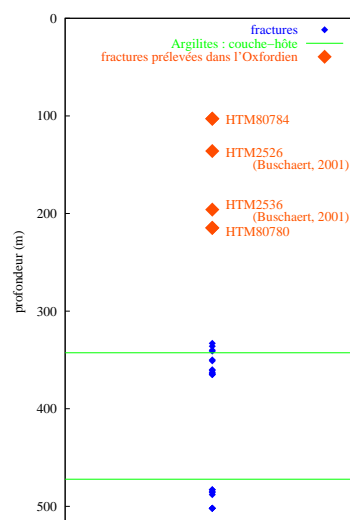


Fig. 5.1: Localisation des fractures dans les calcaires de l'Oxfordien supérieur et moyen.

### Minéraux de colmatage

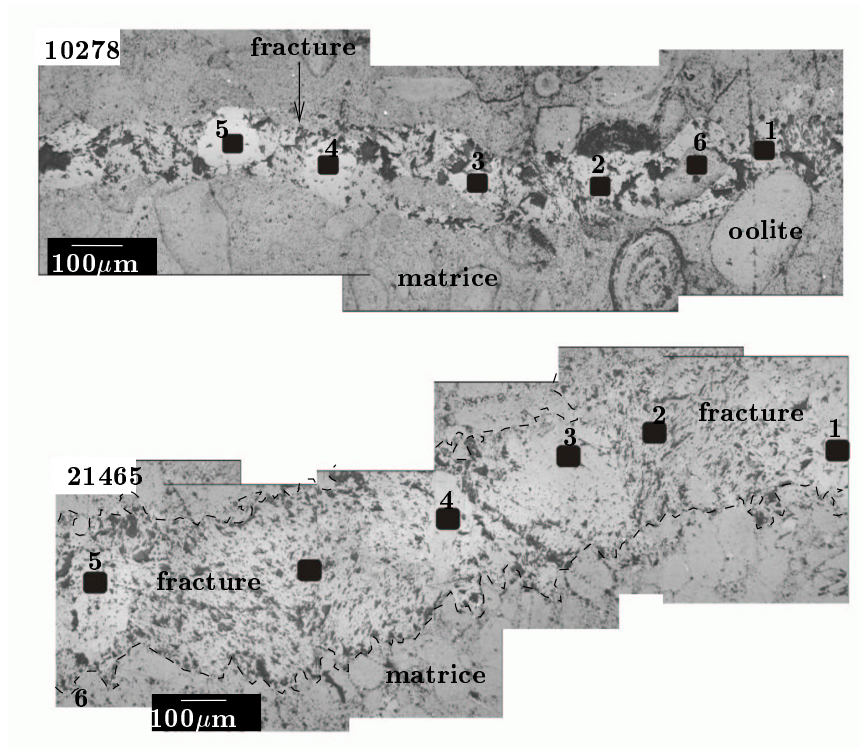
Les fractures ont une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres (échantillons 10294 et 10278) à 1,5mm (21465 et 21476) (Fig. 5.2). Elles recoupent des fossiles et semblent indifférentes aux joints de dissolution, ce qui suggère qu'elles leur sont postérieures.

La fracture à 102 m est tapissée de cristaux de calcite homogènes, de dimension  $\sim 100 \mu\text{m}$ , tandis qu'à 214 m ils sont légèrement plus larges ( $\sim 200 \mu\text{m}$ ), la fracture étant plus épaisse. Les clivages de ces calcites sont visibles. Les cristaux des fractures à 134 et 196 m sont également des calcites.

### Géochimie

Fracture à 102 mètres Les spectres de  $TR$  des calcites de l'échantillon 10278 sont homogènes, ils sont peu fractionnés entre  $TR$  légères et lourdes ( $(La/Yb)_n \leq 1$ ) et sont caractérisés par un appauvrissement fort en La par rapport à Ce, Nd et Sm ( $(La/Ce)_n < 0,1$ ). Cet appauvrissement donne au spectre une forme bombée au niveau du Nd. Dans l'échantillon 10294, les spectres de  $TR$  sont homogènes, peu fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 1$ ) et bombés. Les deux échantillons montrent donc des spectres de  $TR$  similaires, avec un appauvrissement en La plus marqué dans 10278 et un appauvrissement en  $TR$  lourdes dans 10294 (Fig. 5.3 en haut à gauche, sp78 et sp94).

Les teneurs en Fe et Mn sont faibles, homogènes pour les deux échantillons ( $\sim 12 \text{ ppm}$



**Fig. 5.2:** Images des lames minces 10278 (en haut) et 21465 (en bas) en lumière réfléchie. La calcite apparaît en blanc et la matrice en gris. Les rectangles correspondent aux analyses *SIMS*, le point 1 est le moins profond.

Mn et 150 ppm Fe, Tab. 5.1). En revanche, les teneurs en Mg varient fortement : les teneurs en Mg permettent de distinguer deux groupes de calcites, avec un pôle autour de 3800 ppm et un pôle plus enrichi autour de 6800 ppm. Le Sr est plus dispersé, mais ses teneurs ont tendance à varier de façon antithétique par rapport aux teneurs en Mg.

Les oolithes de la matrice des deux échantillons ont été analysés, ils montrent un fractionnement plus marqué ( $(La/Yb)_n \sim 7$ ) et sont fortement enrichis en Mg par rapport aux calcites de fractures.

Fracture à 214 mètres Les spectres de *TR* dans cette fracture sont plus dispersés qu'à 102 m (Fig. 5.3). Dans l'échantillon 21465, les spectres sont peu fractionnés et le bombement au niveau du Nd apparaît. Les teneurs en La sont variables : soit La est fortement appauvri par rapport au Ce ( $(La/Ce)_n \sim 0,3$ ), soit La est au même niveau que Ce ( $(La/Ce)_n \sim 1,1$ ). Dans l'échantillon 21476, les teneurs en La par rapport au Ce sont également variables et le bombement est moins prononcé.

Les teneurs en Fe et Mn sont faibles, homogènes dans ces deux échantillons ( $\sim 150$  ppm Fe et  $\sim 20$  ppm Mn, Tab. 5.3). Les teneurs en Mg et Sr sont dispersées et ne permettent pas de distinguer deux familles comme c'était le cas pour la fracture à 102 m.

Dans les deux fractures à 102 et 214 m, la variabilité verticale peut être étudiée : par exemple pour les échantillons 10278 et 21465, la succession des points 1 à 5 (10278) ou 1 à 6 (21465) correspond à une augmentation de la profondeur (Fig. 5.2). La reproductibilité des analyses et l'homogénéité des spectres montrent qu'il n'y a pas de variation verticale

**Tab. 5.1:** Echantillons 10278–10294, forage HTM102 à 102.78 et 102.94m : sp78, calcite de fracture à 10278 ; sp94, calcite de fracture à 10294 ; ool, oolithe inclus dans la fracture.

		10278-1	10278-2	10278-3	10278-4	10278-5	10294-1	10294-2	10294-3
		sp78	sp78	sp78	sp78	sp78	sp94	sp94	sp94
Mg	ppm	3863	6667	6486	6867	6418	3664	6883	6850
Mn	ppm	13.0	12.4	11.0	11.1	11.1	11.1	12.1	12.4
Fe	ppm	142	155	148	144	146	138	155	152
Sr	ppm	851	1049	1141	1156	1217	905	945	768
La	ppm	0.37	0.39	0.30	0.36	0.27	0.72	0.80	1.14
Ce	ppm	10.0	11.7	12.6	13.6	14.1	9.2	10.0	9.1
Nd	ppm	7.1	9.5	10.3	12.8	13.6	7.1	8.7	7.3
Sm	ppm	1.64	1.94	1.50	0.99	1.29	1.03	1.83	1.69
Eu	ppm	0.13	0.19	0.20	0.23	0.27	0.24	0.33	0.31
Dy	ppm	0.75	0.83	0.80	0.94	0.81	0.26	0.22	0.31
Yb	ppm	1.72	2.30	2.74	2.65	3.0	0.82	0.94	0.67
		10294-5	10294-6	10278-6	10294-7				
		sp94	sp94	ool	ool				
Mg	ppm	3914	3525	11988	10012				
Mn	ppm	13.2	11.0	15.8	13.4				
Fe	ppm	157	180	1652	1200				
Sr	ppm	1121	933	312	293				
La	ppm	0.81	1.48	3.7	5.8				
Ce	ppm	11.9	12.0	11.7	6.5				
Nd	ppm	9.7		2.04	1.28				
Sm	ppm	2.76		0.45					
Eu	ppm	0.32	0.51						
Dy	ppm	0.44	1.02	1.84	1.49				
Yb	ppm	0.79	1.69	0.57	0.28				

entre les différentes calcites et que la distribution des  $TR$  est homogène dans la fracture.

Fractures à 134 et 196 mètres Les calcites analysées dans ces deux fractures montrent les mêmes tendances que pour les fractures à 102 et 214 m (Tab. 5.2 et Fig. 5.3) :

- les spectres de  $TR$  sont peu fractionnés et un enrichissement en Nd et Sm accompagné d'un appauvrissement en La entraîne une forme bombée ;
- les teneurs en La sont variables par rapport au Ce ;
- les calcites sont peu concentrées en Fe et Mn et le comportement antithétique du Sr et du Mg est plus net (en particulier dans l'échantillon à 196 m pour lequel certaines calcites sont très enrichies en Sr et plus pauvres en Mg que les autres calcites).

Retenons que les rapports isotopiques de l'oxygène ont été mesurés par Buschaert (2001) dans ces fractures. Le cratère formé lors de ces analyses par l'*IMS 1270* (CRPG, Nancy) étant visible, il a été possible d'analyser des calcites voisines. Les valeurs des  $\delta^{18}O$  des calcites de fracture sont comprises entre 16,12 et 20,09 ‰v-SMOW à 134 m et entre 19,26 et 22,39 ‰v-SMOW à 196 m. Ces valeurs montrent un mélange entre la signature marine de l'encaissant sédimentaire et un fluide extérieur.

### 5.1.2 Calcaires marneux de l'Oxfordien moyen

À 336,95 mètres de profondeur (HTM80775), une fracture recoupe un calcaire marneux constitué par des alternances d'argilites riches en nodules calcaires, de marnes et de calcaires bioconstruits. La fracture est une fente aveugle de 2,5 cm de longueur, en forme de V. La pointe du V se trouve dans un niveau plus riche en carbonates, où la matrice est gris clair. L'autre extrémité de la fracture disparaît dans le niveau argileux (plus sombre), où elle présente son ouverture maximale (2 mm). La fracture est interrompue par un fossile (analysé dans la zone 7).

## 5.1 Fracturation dans l'encaissant calcaire

**Tab. 5.2:** Echantillons HTM2526–2536, forage HTM102 à 134m et 196m : fr196, calcite de fracture à 19600 ; fr136, calcite de fracture à 13600.

		htm2536-1 fr196	htm2536-2 fr196	htm2536-3 fr196	htm2536-4 fr196	htm2536-5 fr196	htm2536-6 fr196	htm2536-7 fr196	htm2536-8 fr196
Mg	ppm	2437	3713	3832	4793	7828	4950	4992	5310
Mn	ppm	9.5	6.3	2.92	19.9	27.9	33	39	33
Fe	ppm	104	41	18.4	13.1	240	341	230	337
Sr	ppm	1460	1302	1007	493	123	116	108	120
La	ppm	3.7	13.6	6.6	1.91	1.65	1.51	1.77	0.96
Ce	ppm	19.3	21.9	17.6	15.5	11.5	10.0	12.8	11.7
Nd	ppm	40	40	16.1	13.7		2.41	0.79	2.13
Sm	ppm	10.0	12.5		4.6	1.33			1.03
Eu	ppm	0.65	0.68	0.60	0.23	0.14	0.08	0.10	0.10
Dy	ppm	0.87	2.07	0.73	1.22	2.01	0.83	0.85	1.24
Yb	ppm	6.6	2.73	1.00	0.76	1.45	0.20	0.35	0.28
		htm2536-9 fr196	htm2526-1 fr134	htm2526-2 fr134	htm2526-3 fr134	htm2526-4 fr134	htm2526-5 fr134	htm2526-6 fr134	htm2526-7 fr134
Mg	ppm	4793	4193	4539	2341	3301	3578	3172	5335
Mn	ppm	28.7	29.9	40	28.5	31	30	17.4	32
Fe	ppm	302	229	438	770	408	931	392	863
Sr	ppm	148	680	212	186	184	355	271	653
La	ppm	1.66	1.42	1.58	3.1	2.90	6.0	6.6	3.0
Ce	ppm	12.9	14.0	10.0	7.6	9.9	9.9	8.9	6.9
Nd	ppm	2.45	22.2	5.9		5.0	7.1	7.0	5.6
Sm	ppm	1.30	6.0	1.24	0.97	2.00	0.75	2.68	1.73
Eu	ppm	0.08	0.29	0.15	0.23	0.26	0.14	0.62	
Dy	ppm	1.50	0.99	0.90	1.32	1.35	0.89	1.59	1.16
Yb	ppm	0.43	0.42	0.17	0.29	0.60	0.90	0.90	1.85
htm2526-8 fr136									
Mg	ppm	4669							
Mn	ppm	30							
Fe	ppm	310							
Sr	ppm	187							
La	ppm	2.82							
Ce	ppm	7.6							
Nd	ppm	5.5							
Sm	ppm	1.37							
Eu	ppm	0.26							
Dy	ppm	1.89							
Yb	ppm	1.50							

**Tab. 5.3:** Echantillons 21465–21476, forage HTM102 à 214.65 et 214.76m : sp65, calcite de fracture à 21465 ; sp76, calcite de fracture à 21476 (1)

		21465-1 sp65	21465-2 sp65	21465-3 sp65	21465-4 sp65	21465-5 sp65	21465-6 sp65	21476-1 sp76	21476-2 sp76
Mg	ppm	3154	8474	2420	5478	8524	4503	5128	5281
Mn	ppm	16.6	21.7	12.5	15.2	20.1	14.7	23.5	17.5
Fe	ppm	163	131	138	127	148	127	141	162
Sr	ppm	254	202	493	353	124	298	162	142
La	ppm	3.7	0.80	0.79	0.75	0.87	3.5	1.33	2.52
Ce	ppm	7.5	6.4	7.0	6.2	5.2	7.1	4.8	5.2
Nd	ppm	2.34	3.5	10.8	8.2	3.2	6.8	2.78	3.2
Sm	ppm		0.49	1.91	1.17	0.33	0.92	0.72	0.58
Eu	ppm	0.17	0.10	0.14	0.08	0.04	0.26	0.06	0.21
Dy	ppm	0.20	0.65	0.58	0.59	0.47	1.00	0.86	0.20
Yb	ppm	0.15	0.15	0.66	0.42	0.05	0.31	0.11	1.43
		21476-3 sp76	21476-4 sp76	21476-5 sp76	21476-6 sp76				
Mg	ppm	3559	2704	2849	4573				
Mn	ppm	17.5	14.5	15.2	22.6				
Fe	ppm	140	156	158	153				
Sr	ppm	308	224	243	181				
La	ppm	1.47	3.0	4.9	1.51				
Ce	ppm	5.3	5.0	5.8	4.4				
Nd	ppm	1.96	2.25	2.43	3.7				
Sm	ppm	0.83		1.24					
Eu	ppm	0.14	0.15	0.31	0.15				
Dy	ppm	0.64	0.60	1.17	0.71				
Yb	ppm	0.14	0.17	0.35	0.18				

### Minéraux de colmatage

L'observation pétrographique et en *CL* de cette fracture montre que plusieurs minéraux secondaires ont précipité (Fig. 5.5 et 5.6) :

- des calcites sparitiques millimétriques colmatent la partie centrale de la fracture. En *CL*, ces calcites sont homogènes, elles montrent des teintes de *CL* rouge vif;
- une frange silicatée (calcédoine) apparaît aux épontes de la fracture contre les calcites. Le contact entre les deux phases suggère des formes de dissolution-précipitation indiquant que les calcites sparitiques sont antérieures à la frange silicatée, qui aurait cristallisé lors d'un épisode tardif de circulation d'un fluide silicaté;
- un cristal de dolomite automorphe apparaît contre l'éponte de la fracture. Ce cristal est zoné : il est rouge sombre au coeur, puis une auréole rouge apparaît, et elle est recoupée par une zone brune qui croît selon les mêmes orientations cristallographiques (cette dernière n'a pas les dimensions suffisantes pour être caractérisée par *SIMS*).

Les observations en *CL* ont également montré que les limites de cristaux entre les calcites sparitiques au centre de la fracture apparaissent en orangé clair, signe d'une recristallisation tardive entre les grains ou le long des plans de cisaillement.

### Géochimie

La répartition de  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  et  $^{88}\text{Sr}$  dans la fracture a été mesurée par *SIMS*. L'image ionique du  $^{44}\text{Ca}$  permet de localiser la calcite par rapport à la calcédoine (Fig. 5.8). Les images ioniques obtenues montrent que les calcites sont légèrement antithétiques en Mg et Sr et qu'elles sont homogènes en Mn et hétérogènes en Fe. Cette hétérogénéité n'est pas observée en *CL*, peu sensible aux faibles variations.

Les teneurs en Mg et Sr permettent de distinguer deux types de calcites dans la fracture (Tab. 5.4 et Fig. 5.7) :

- la plupart des calcites de fracture sont riches en Mg (>6000 ppm), Mn (>100 ppm) et Fe (>1000) et pauvres en Sr (<400 ppm). Les spectres de *TR* sont homogènes, faiblement fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 5$ ) et un bombement apparaît au niveau de Ce, Nd et Sm en fonction de l'appauvrissement en La par rapport au Ce;
- certaines calcites (*IMgFrac*) sont pauvres en Mg (<3000 ppm), Mn (<100 ppm) et Fe (<900 ppm) et riches en Sr ( $\geq 500$  ppm). Elles sont caractérisées par un enrichissement en *TR* moyennes par rapport à Ce et aux *TR* lourdes, et les teneurs en La sont enrichies par rapport au Ce. Ces calcites sont légèrement plus riches en *TR*.

Les deux signatures peuvent être analysées dans le même cristal : par exemple, les points 12 et 4 proviennent du même cristal et le point 4 est appauvri en Mg par rapport au point 12. Cette variation confirme l'anticorrélation entre Mg et Sr mise en évidence par l'imagerie ionique.

Le cristal automorphe de dolomite a été analysé, les profils en profondeur acquis sont traités de la même manière que pour la calcite, en corrigeant le changement du rapport Ca/Mg entre calcite et dolomite. Les spectres sont variables, plus fractionnés que dans les calcites voisines. Ceci suggère que les calcites n'ont pas interagi avec les dolomites.

Le fossile qui interrompt la fracture a été également analysé. Son spectre de *TR* est fractionné ( $(La/Yb)_n \sim 25$ ) et une anomalie positive en Eu apparaît.

**Tab. 5.4:** Echantillon 33695, forage HTM102 à 336.95m : dol, dolomite automorphe en bord de fracture; frac, calcite de fracture à 33695; IMgFrac, calcite de fracture pauvre en Mg à 33695; ool, oolithe dans la matrice (1)

		33695-20	33695-21	33695-10	33695-11	33695-12	33695-17	33695-18	33695-19
		dol	dol	IMgFrac	frac	frac	frac	frac	IMgFrac
Mg	ppm	138300	150500	1609	5606	6663	6084	6042	1632
Mn	ppm	163	170	77	150	133	113	131	67
Fe	ppm	5739	2020	848	1556	1805	352	1236	451
Sr	ppm	158	103	668	241	172	160	207	756
La	ppm	37	9.2	4.5	4.3	2.95	7.4	2.38	8.2
Ce	ppm	71	52.6	12.7	11.1	8.3	9.0	10.3	14.2
Nd	ppm	20	2.5	14.8	4.9	6.2	5.4	5.3	22.7
Sm	ppm	3.7	1.03	6.4		1.74	2.23	1.23	4.2
Eu	ppm			0.45	0.38	0.41	0.38	0.14	0.64
Dy	ppm			0.80	1.34	0.86	1.11	0.37	1.29
Yb	ppm	0.87	0.50	0.37	0.84	0.30	0.49	0.47	1.94
		33695-2	33695-22	33695-4	33695-5	33695-6	33695-8	33695-9	33695-7
		frac	IMgFrac	IMgFrac	frac	frac	frac	frac	ool
Mg	ppm	6653	2900	1328	6304	7287	7492	6643	15717
Mn	ppm	119	88	51	116	126	126	125	290
Fe	ppm	1413	477	480	1283	1307	1346	1326	9659
Sr	ppm	313	494	550	288	223	176	238	387
La	ppm	3.2	5.9	5.1	3.5	2.65	1.96	3.6	54
Ce	ppm	12.5	11.0	10.7	10.6	11.3	11.0	11.1	30
Nd	ppm	7.3		16.3	8.9	8.1	5.8	7.5	13.8
Sm	ppm	2.71	1.71	4.9	2.57	1.82	1.94	2.54	6.6
Eu	ppm	0.24	0.42	0.49	0.25	0.18	0.14	0.30	4.5
Dy	ppm	0.98	1.15	1.24	1.12	1.08	0.63	1.28	6.1
Yb	ppm	0.16	0.74	0.29	0.60	0.29	0.01	0.31	1.36

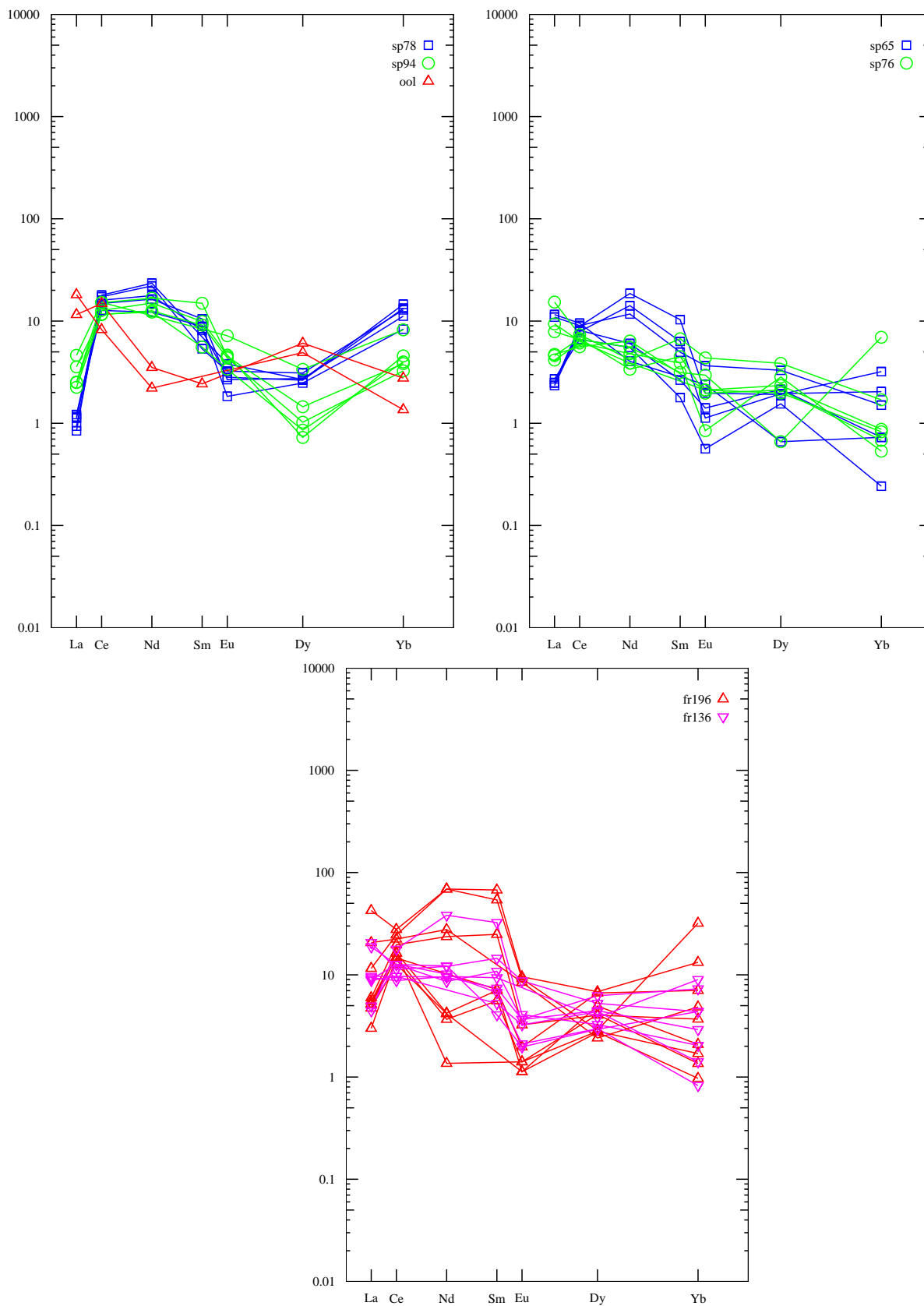
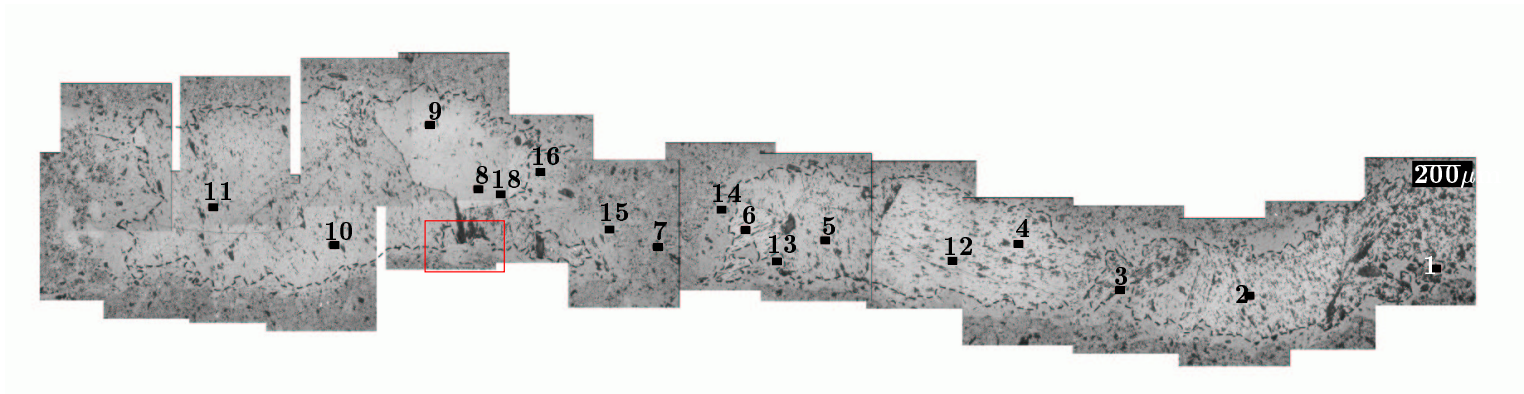
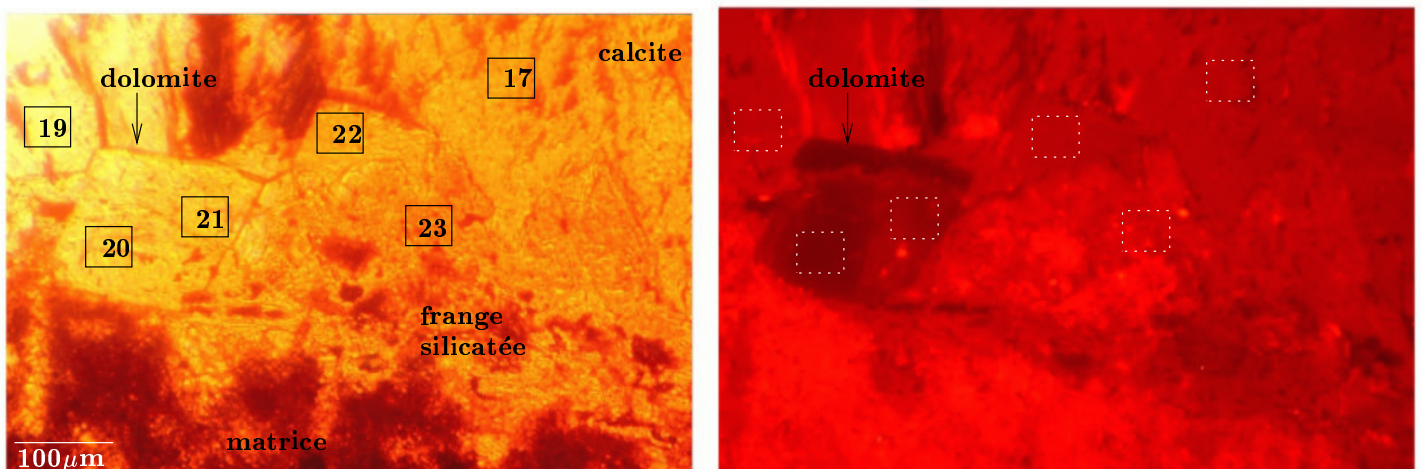


Fig. 5.3: Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 102 m (haut - gauche), 214 m (haut - droite) et à 136 et 196 m (en bas).



**Fig. 5.5:** Images de la lame mince 33695 en lumière réfléchie. La calcite apparaît en blanc, la frange silicatée en gris clair et la matrice en gris. Les bords des calcites sont surlignés en pointillés. Le rectangle rouge montre la zone étudiée par *CL*.



**Fig. 5.6:** Images en lumière transmise (à gauche) et en *CL* (à droite) de la bordure de la fracture 33695. Les rectangles blancs correspondent aux analyses *SIMS*.



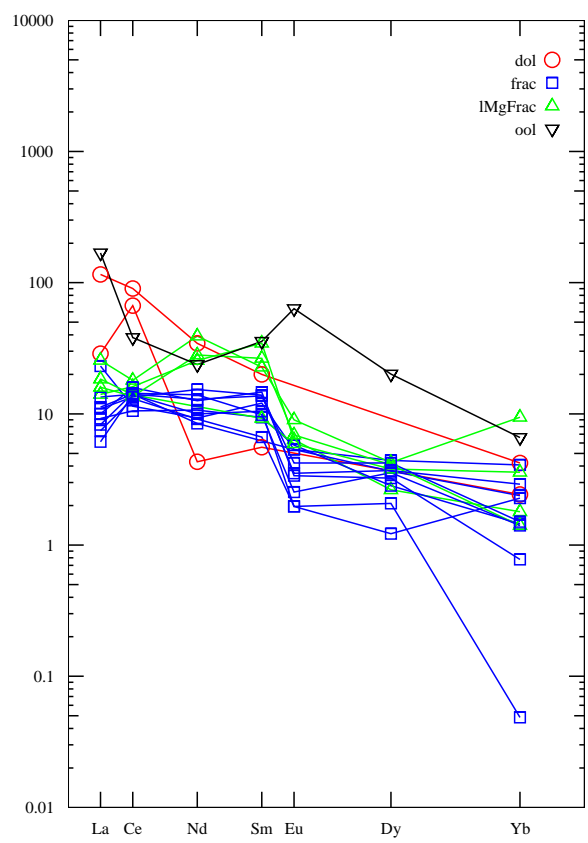
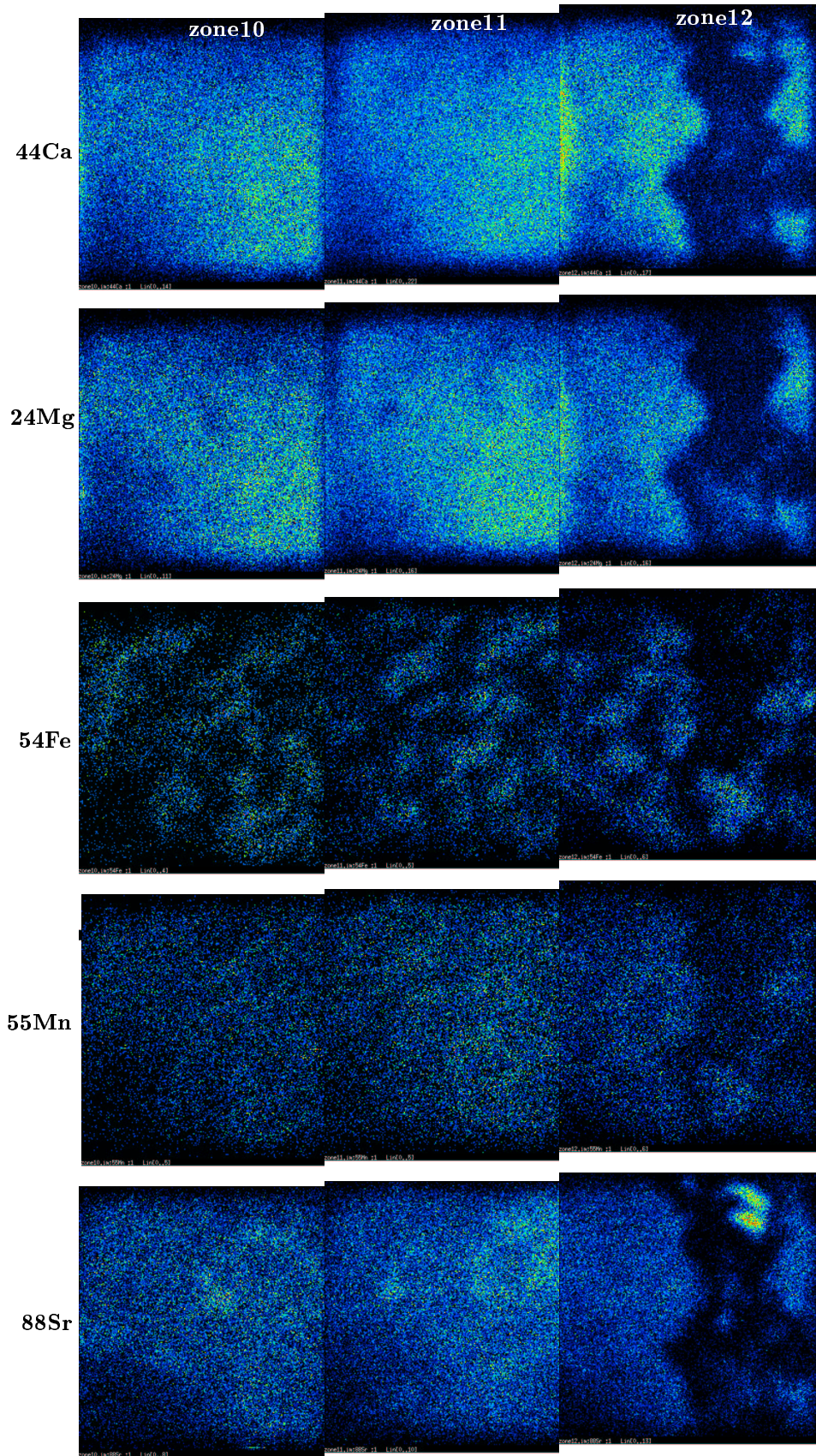


Fig. 5.7: Spectres de TR normalisés aux chondrites pour la fracture 33695.



**Fig. 5.8:** Images ioniques d'une coupe de la fracture 33695 pour  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  et  $^{88}\text{Sr}$ . Dimension d'une image :  $250 \times 250 \mu\text{m}$ . Rouge = intensité des ions secondaires maximale, bleu marine = intensité d'ions secondaires minimale.

### 5.1.3 Calcaires du Bathonien

La limite inférieure des Argilites du Callovo-Oxfordien est déterminée dans le forage HTM102 à la profondeur 472 mètres, à la base du Callovien inférieur. Les marnes du Callovien moyen et inférieur sont remplacées par un faciès plus calcaire. Le toit du Dogger (Bathonien) est atteint à la profondeur 482 mètres. Aux calcaires marneux succèdent des calcaires oolithiques, la transition ayant lieu sur quelques mètres de profondeur. La base du forage est atteinte vers 505 mètres de profondeur.

Les premières fractures sont observées dans le faciès transitoire, entre 483 et 490 mètres de profondeur. L'encaissant est marno-calcaire, les fractures se développent dans les zones les plus compétentes, et il contient des fossiles. Cinq zones de fissuration ont été observées dans ces niveaux. Autour de 502 mètres de profondeur, les calcaires semblent plus indurés, ils sont lités avec des niveaux à dominante micritique alternant avec des faciès calcaires plus hétérogènes et perturbés. Une zone de fracturation apparaît, avec des réseaux de microfissures millimétriques.

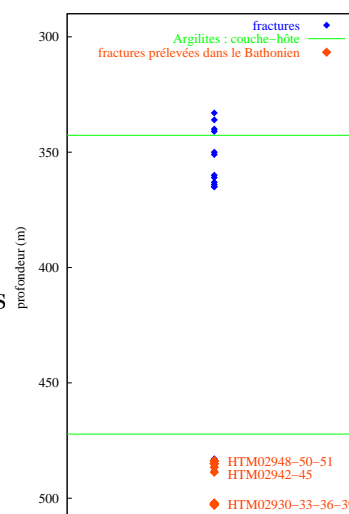


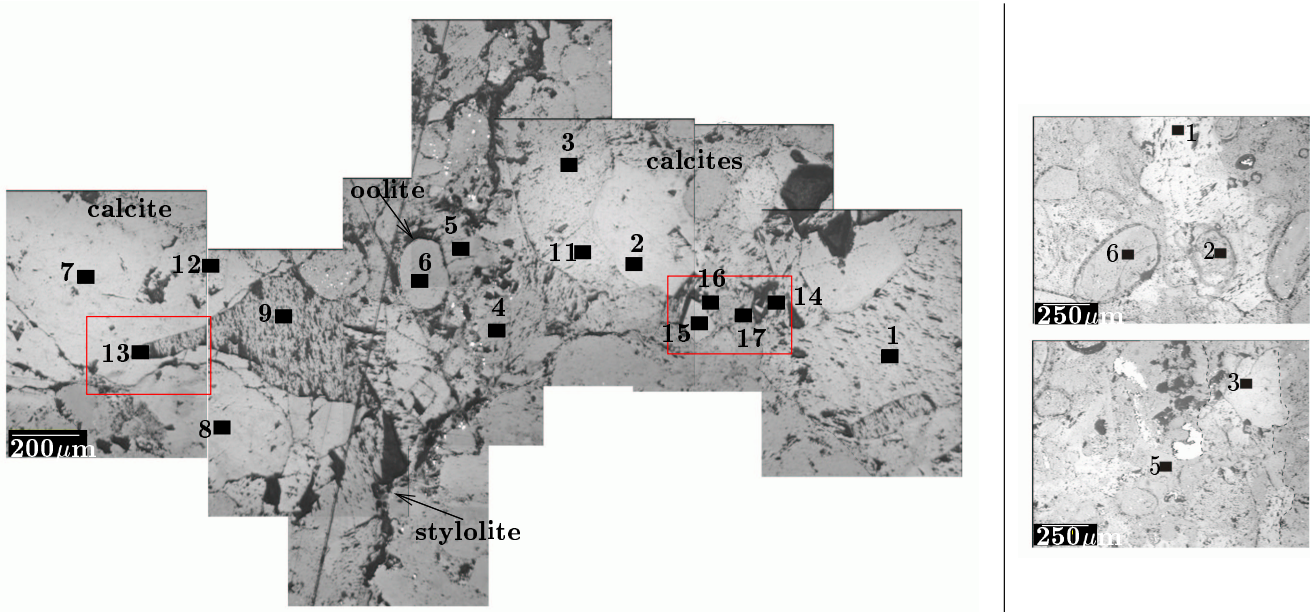
Fig. 5.9: Localisation des fractures dans les calcaires du Bathonien.

#### Minéraux de colmatage

Toutes les fractures formées dans ces niveaux sont colmatées par des calcites de dimension variable, de 100  $\mu\text{m}$  à 1 mm. L'épaisseur des fractures est le plus souvent millimétrique. Dans la zone transitoire entre faciès marneux et oolithique, quatre fractures ont été observées :

- entre 483,69 et 483,92 mètres, la fracture d'épaisseur millimétrique se forme dans un encaissant oolithique dans lequel se sont développés des stylolites. À 483,77 m, la fracture est interrompue par des débris de coquilles remplacés par des minéraux argileux ou carbonatés. À 483,82 m, elle est décalée par un stylolite (Fig. 5.10). Les cristaux qui la colmatent sont mâclés. Trois échantillons ont été réalisés à partir de cette fracture, aux profondeurs 483,77, 483,82 et 483,88 m ;
- entre 484,99 et 485,03 mètres, deux fractures F1 et F2 se sont développées dans un calcaire marneux. Elles sont remplies par des calcites de dimension  $\sim 300\mu\text{m}$ . Ces fractures se recoupent. Trois échantillons ont été étudiés à 3 cotes différentes dans des sections de roche horizontales ;
- entre 486,50 et 486,57 mètres, un réseau de fissures de dimension  $\leq 200\mu\text{m}$  s'est développé dans un calcaire riche en fossiles. La fracture la plus large a été analysée à 486,53 m ;
- entre 488,65 et 488,76 mètres, la fracture se développe dans un calcaire oolithique riche en fossiles est millimétrique. Les remplissages de la fracture sont étudiés à la profondeur 488,70 m.

Dans la zone fracturée autour de 502 et 503 mètres de profondeur, quatre fractures ont été également analysées :

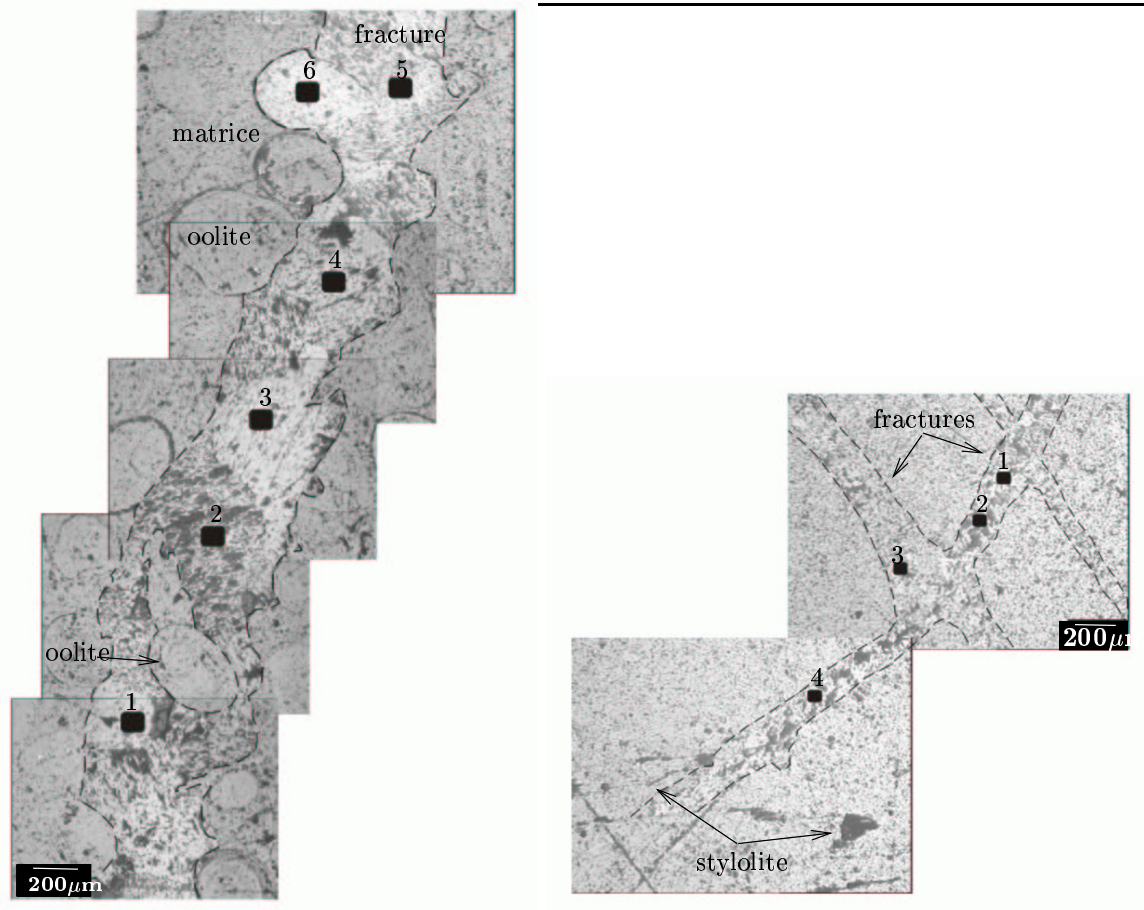


**Fig. 5.10:** Images des lames minces 48382 à gauche et 48870 à droite en lumière réfléchie. La fracture apparaît en blanc et la matrice en gris. Les rectangles noirs correspondent aux points d'analyses effectués dans cette section. 48382 : décalage de la fracture par un stylolite en noir au centre. Le rectangle rouge désigne le bord de la fracture qui a été observé en *CL*. 48870 : calcites de fractures, oolithes et ciments matriciels.

- entre 501,98 et 502,xx mètres, une fracture verticale de quelques centaines de micromètres d'épaisseur recoupe les différents lits d'un calcaire grossier. Son remplissage a été analysé à la profondeur 502,05 m ;
- entre 502,38 et 502,60 mètres, le calcaire contient de nombreuses fissures, reliées ou indépendantes, de petites dimensions (très inférieures à 200  $\mu\text{m}$ ) ou plus larges ( $\simeq 0.8$  mm). Trois échantillons ont été étudiés, 50241, 50248 et 50256. À 502,56 m, la fracture s'élargit (jusqu'à 1,5mm), les calcites semblent maclées et des clivages peuvent être visibles ;
- entre 502,72 et 502,80 mètres, un réseau de fractures d'épaisseur  $\simeq 0,5$  mm se développe. La fracture principale a été étudiée à 502,74 m ;
- entre 502,93 et 502,98 mètres, deux sections ont été prélevées pour étudier l'évolution de fractures recoupant des stylolites (Fig.5.11). Le calcaire est micritique avec quelques niveaux oolithiques.

Les fractures dont l'épaisseur est millimétrique sont colmatées par des cristaux de grande dimension ( $> 500 \mu\text{m}$ ). L'orientation des fissures dans le forage n'est pas suffisamment précise pour pouvoir utiliser les mâcles qui sont observées dans certains cristaux dans le but de reconstituer des paléocontraintes. Ces échantillons ont également montré que des recristallisations ont pu avoir lieu : en *CL*, les calcites sparitiques sont homogènes et montrent une teinte rouge, mais une phase luminescent en orange vif a été observée :

- dans les joints de grain (48382, Fig. 5.12 A),
- à la pointe de cristaux (48382, Fig. 5.12 B et D) et
- en bordure de la fracture (48382, Fig. 5.12 C).



**Fig. 5.11:** Images des lames minces 50248 à gauche et 50295 à droite en lumière réfléchie. La calcite apparaît en blanc et la matrice en gris. Les rectangles noirs correspondent aux points d'analyses *SIMS* effectués dans cette section.

Dans cette dernière zone, le cristal de calcite a été partiellement remplacé par la phase néoformée, selon les mêmes directions cristallographiques (au microscope, l'extinction du minéral en lumière polarisée analysée est homogène sur l'ensemble de la plage). La particularité de cet échantillon est la présence d'un stylolite postérieur à la fracturation (la fracture est décalée). La fracture à 502,48 m montre les mêmes figures de recristallisation alors qu'elle n'est pas perturbée par un stylolite.

### Géochimie

La répartition de  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  et  $^{89}\text{Y}$  dans la fracture 50248 a été mesurée par *SIMS*. L'image ionique obtenue pour  $^{88}\text{Sr}$  montre que les calcites sont hétérogènes en Sr, avec des zones fortement enrichies. Cet enrichissement s'accompagne d'un appauvrissement en Mg, montrant à nouveau le comportement antithétique de ces deux éléments dans ces calcites. L'image ionique de  $^{89}\text{Y}$  reflète la répartition des *TR*, il apparaît que la répartition

**Fig. 5.12:** Page suivante : Images en lumière transmise (à gauche) et en cathodoluminescence (à droite) de la lame mince 48382. Les rectangles blancs correspondent aux zones analysées par SIMS. **A** : la flèche indique la pointe du cristal qui a été remplacée par une phase de même teinte que les joints de grains. **B** : à l'intérieur de la fracture, un microcristal luminesce en orange, il est entouré de sparites en rouge. **C** : zone située au bord de la fracture, désignée par la flèche rouge sur l'image en lumière réfléchie. Cette zone est située contre l'éponte de la fracture. Les flèches en blanc désignent le cristal partiellement remplacé par la calcite néoformée (au centre) et une calcite recristallisée de *CL* orange (flèche de droite). **D** : de l'autre côté du stylolite par rapport aux zones précédentes. Les calcites sparitiques apparaissent en rouge, sauf aux joints de grains et dans la pointe d'un cristal qui luminesce en orange vif.

est hétérogène dans la calcite.

Les observations des calcites de fracture en cathodoluminescence ont montré des calcites de fracture homogènes (échantillon 48382), alors que les images ioniques montrent des hétérogénéités en Fe. L'homogénéité en *CL* s'explique en fait par la constance du rapport Fe/Mn dans les calcites : il apparaît une corrélation entre Fe et Mn, les teneurs sont alignées le long d'une droite de mélange entre un pôle enrichi et un pôle appauvri en Fe et Mn (Fig. x et Tab. 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9). Les teneurs en Fe permettent de distinguer deux groupes dans les calcites situées autour de 502 m :

- calcites enrichies en Fe ( $[Fe] > 1000$  ppm dans les échantillons 50205, 50295 et 50297),
- calcites plus pauvres en Fe ( $[Fe] < 1000$  ppm dans les échantillons 50241, 50248, 50256 et 50274).

Ces calcites sont plus riches en Fe et Mn que les calcites des fractures des calcaires de l'Oxfordien. Les teneurs en Mg sont relativement homogènes (entre 4000 et 9000 ppm, Fig.x), alors que les teneurs en Sr sont plus dispersées (Tab. 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 et 5.9).

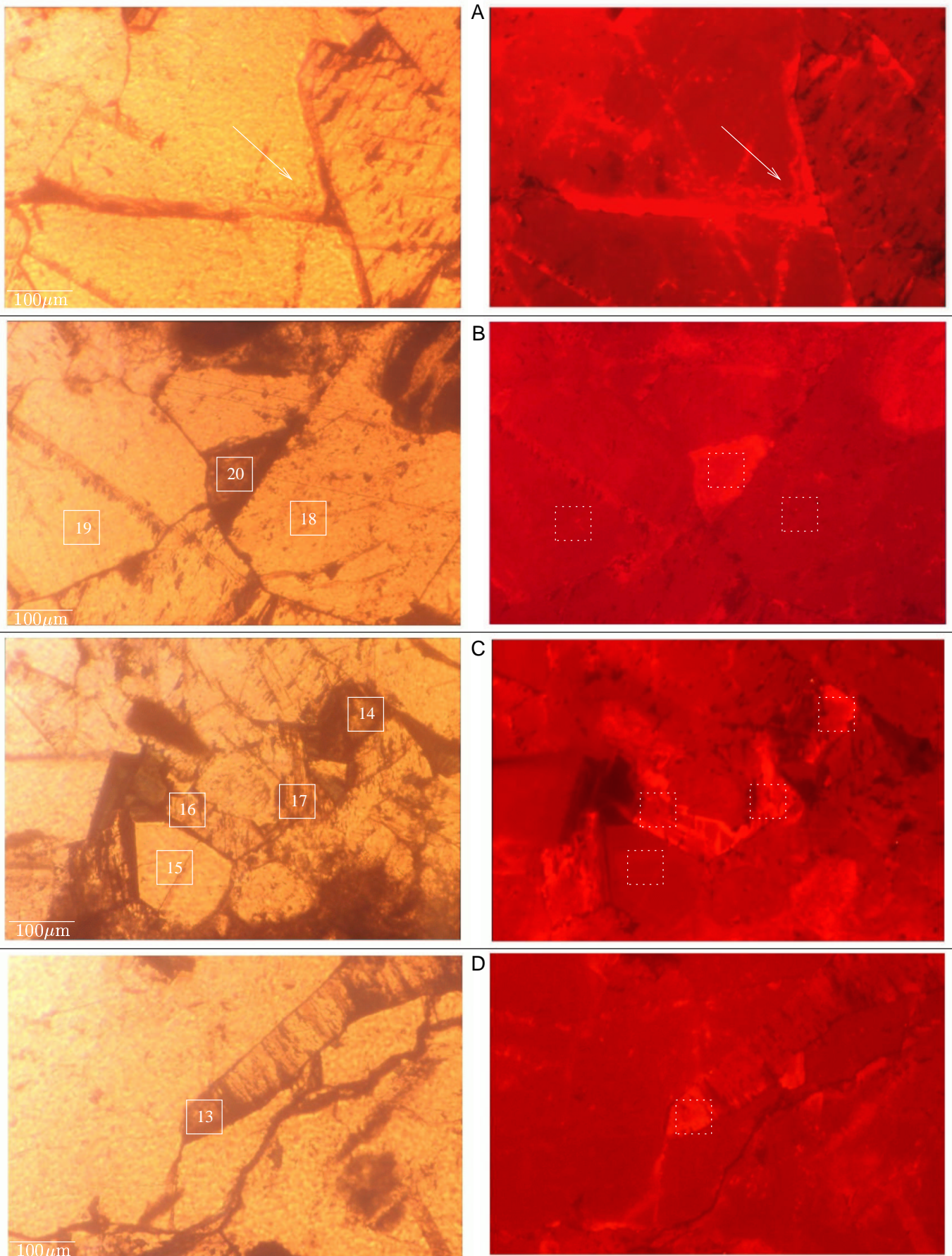
Les signatures en *TR* dans les calcites des fractures étudiées entre 480 et 490 m et entre 502 et 503 m sont similaires (Fig. 5.15 et 5.16) : les spectres sont relativement plats, faiblement fractionnés entre *TR* légères et lourdes. De fortes variations en La par rapport au Ce sont observées dans tous les échantillons, entraînant des variations dans le fractionnement :  $(La/Yb)_n$  varie de 1 à 10.

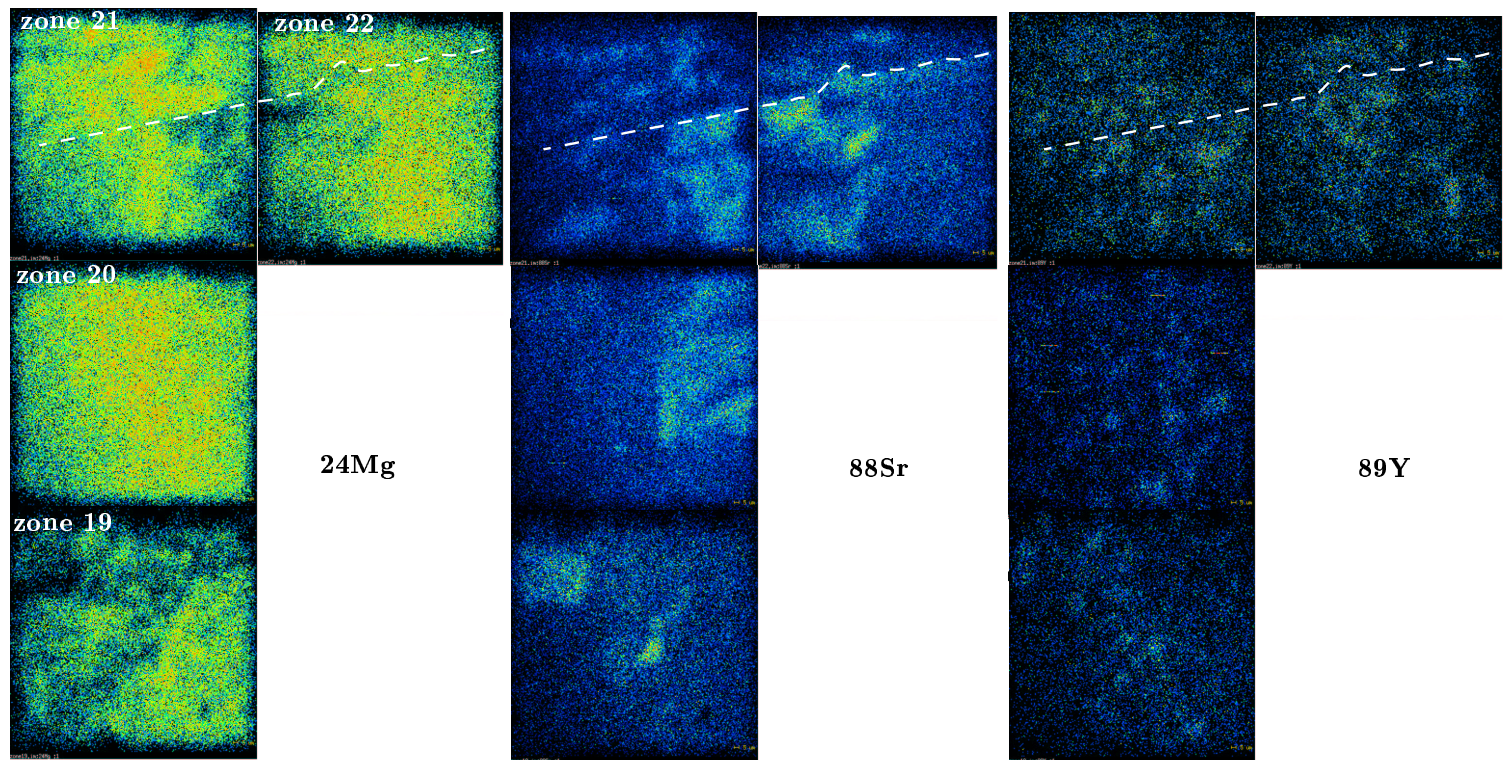
La fracture à 483 m a été décalée par un stylolite mais il n'apparaît pas de variations dans la chimie des cristaux de calcite de part et d'autre du stylolite. En revanche, des recristallisations ont été observées par *CL* dans cet échantillon. Ces phases recristallisées ont pu être analysées (échantillons 48382, sp82clO Fig. 5.15 et 50248 frac48clO Fig. 5.16). Deux cas se distinguent :

- soit les calcites sont riches en Fe (plus de 1%, point 20) et leurs spectres montrent un fractionnement fort en *TR* ( $(La/Yb)_n \sim 15$ , 48382-13, 48382-14, 48382-20 et 50248-12),
- soit les calcites ont des teneurs en Fe similaires à celles des autres calcites de l'échantillon, et leurs spectres de *TR* sont faiblement fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 6$ ).

Il faudrait deux épisodes pour expliquer ces recristallisations, dont l'un aurait de fortes teneurs en *TR* et l'autre des faibles teneurs. Les teneurs pourraient être héritées aussi des calcites primaires. Ces épisodes concernent de faibles volumes de fluides.

Entre 484,98 et 485,04 mètres, les deux fractures F1 et F2 qui se croisent ont été analysées, ainsi que le segment M commun aux deux fractures. Il n'y a pas de relation





**Fig. 5.13:** Images ioniques d'une coupe de la fracture 50248 pour  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{88}\text{Sr}$  et  $^{89}\text{Y}$ . Dimension d'une image :  $250 \times 250 \mu\text{m}$ . Rouge = intensité des ions secondaires maximale, bleu marine = intensité d'ions secondaires minimale.

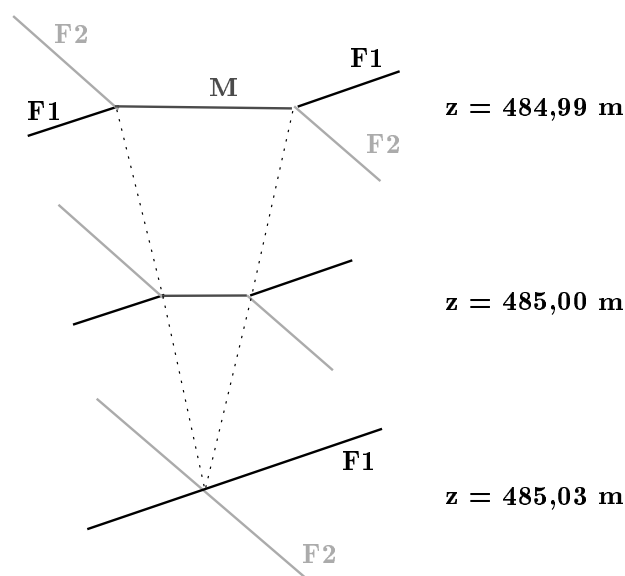
d'antériorité. La longueur du segment d'intersection diminue lorsque la profondeur augmente (Fig. 5.14).

Les spectres de *TR* des cristaux de calcite des deux fractures sont homogènes quelle que soit la profondeur. Ils sont faiblement fractionnés, et les teneurs en La sont variables. Les calcites de la fracture F1 à 484,99 m sont légèrement plus enrichies en *TR* légères, avec un fractionnement La-Ce proche de 2. Les teneurs en Sr sont homogènes pour toutes les calcites, alors que les teneurs en Fe, Mn et Mg permettent de regrouper :

- les calcites plus pauvres en Mg avec des teneurs en Fe et Mn plus fortes et dispersées (48499-F1, F2 et M et 48500-F1),
- les calcites plus riches en Mg, avec une corrélation Mn-Mg (48500-F2 et M et 48503-F1, F2 et M).

On observe donc que les plus fortes teneurs en *TR* légères et l'enrichissement en La s'accompagnent d'une augmentation des teneurs en Mn et Fe. Par comparaison avec les relations La/Fe/Mn observées dans les calcites des fractures des milieux plus argileux (voir ¶5.3), il est proposé d'interpréter ces légers enrichissements comme reflétant une influence plus grande de l'encaissant. Dans cette hypothèse, on observerait un équilibrage du fluide avec l'encaissant plus important à 484,99 m qu'à 485,03 m. En d'autres termes, les deux fractures à 485,03 m seraient plus influencées par le fluide qui circule que par l'encaissant. À 485,00 m, la fracture F1 serait seule affectée par l'encaissant, indiquant une moindre circulation dans cette partie, alors que dans F2 les calcites auraient enregistré davantage l'encaissant. À 484,99 m, l'enrichissement en *TR* et en Fe et Mn traduirait une tendance à la "fermeture" de la fissure.





**Fig. 5.14:** Schéma de l'intersection des fractures F1 et F2 situées entre 484,98 et 485,04 mètres.

Dans certains échantillons, les oolites et le ciment calcitique ont pu être analysés (encaissants des échantillons 48377, 48382, 48499, 48870, 50205, 50241, 50248 et 50274).

Les oolites sont contournés ou traversés par les fractures. On pourrait alors penser qu'une influence serait visible sur la chimie des calcites au moins à proximité, mais les signatures de ces oolites sont contrastées par rapport aux calcites de fractures : les spectres sont plus fractionnés et plus riches en *TR*, les concentrations en Mg sont plus élevées (voir par exemple à 483 m ou à 485 m, Fig. 5.15 en haut). L'enrichissement en *TR* lourdes observé dans un oolithe à 488,70 m s'explique par la présence d'une phase enrichie en *TR* lourdes dans la zone analysée. Cette phase (probablement un phosphate) a été mise en évidence dès l'acquisition grâce aux images ioniques de Dy et Yb. En règle générale, ces oolites sont plus riches en Mg que les calcites de fracture.

Les analyses dans le ciment calcitique des calcaires montrent un enrichissement en *TR* par rapport aux calcites de fracture et le spectre de *TR* est plus fractionné ( $(La/Yb)_n > 10$ ). Ces calcites sont relativement riches en Mn et Fe par rapport aux calcites de fracture du même échantillon (48377). On pourra considérer que ces signatures reflètent la composition des carbonates matriciels.

À 486 m, une analyse a été effectuée dans un fragment recristallisé : il s'agit d'une dolomite, le spectre de *TR* est plus fractionné que les calcites (*recr*, Fig. 5.15 en bas à gauche).

**Tab. 5.5:** Echantillons 48377–48382–48388, forage HTM102 à 483.77, 483.82 et 483.88m : sp77, calcite de fracture à 48377; matr, calcite de l'encaissant; sp82clO, calcite dans la fracture, interstitielle, cathodoluminescence orange; sp82clR, calcite de fracture à 48382, grands cristaux, cathodoluminescence rouge; ool, oolithe en bord de fracture; sp88, calcite de fracture à 48388 (1)

		48377-1	48377-2	48377-3	48377-4	48377-5	48377-6	48377-7	48377-8
		sp77	sp77	sp77	sp77	sp77	sp77	sp77	matr
Mg	ppm	9099	8645	7900	9233	6285	9649	5695	9750
Mn	ppm	272	247	204	229	234	211	221	267
Fe	ppm	2324	2116	1973	1795	2281	2137	2478	2405
Sr	ppm	313	285	478	215	302	251	617	294
La	ppm	3.1	2.07	3.4	2.15	3.7	2.07	6.5	28.8
Ce	ppm	15.0	12.8	14.8	12.2	15.9	11.1	15.2	31
Nd	ppm	8.9	9.4	13.5	8.0	14.1	7.8	14.1	14.1
Sm	ppm	2.34	3.0	4.7			1.59	1.09	4.1
Eu	ppm	0.20	0.31	0.23	0.09	0.47	0.17	0.91	1.15
Dy	ppm	1.34	1.19	1.29	1.21	1.30	0.94	1.56	8.5
Yb	ppm	0.38	0.33	0.19	0.44	0.99	0.07	1.11	0.13
		48377-9	48382-13	48382-14	48382-16	48382-17	48382-20	48382-1	48382-2
		matr	sp82clO	sp82clO	sp82clO	sp82clO	sp82clO	sp82clR	sp82clR
Mg	ppm	22170	3073	3529	6154	5843	4512	3709	9887
Mn	ppm	239	141	244	209	208	375	170	237
Fe	ppm	23291	948	108949	166	169	140788	1143	1496
Sr	ppm	284	678	1232	320	298	497	468	128
La	ppm	121	62	47	4.0	4.7	45	9.0	3.3
Ce	ppm	43	66	68	9.9	9.9	46	18.6	11.7
Nd	ppm	25.4	40	73	7.2	5.9	67	13.7	4.6
Sm	ppm	10.1	9.1	12.1	2.94	2.34	8.9	4.5	
Eu	ppm	3.3	2.78	2.05	0.56	0.55		0.99	0.35
Dy	ppm	4.6	4.1	12.0	0.89	0.86	7.1	1.07	0.81
Yb	ppm	2.11	1.80	1.60	0.46	0.36	3.9	0.60	0.24
		48382-3	48382-5	48382-7	48382-8	48382-9	48382-11	48382-12	48382-15
		sp82clR	sp82clR	sp82clR	sp82clR	sp82clR	sp82clR	sp82clR	sp82clR
Mg	ppm	8998	11191	4647	8441	5338	2553	3774	3172
Mn	ppm	265	24.8	221	231	160	132	155	151
Fe	ppm	1624	309	1209	1906	1590	966	1272	279
Sr	ppm	150	360	288	256	823	561	488	455
La	ppm	5.1	6.0	8.2	1.50	5.6	8.7	9.1	7.4
Ce	ppm	12.4	13.3	13.8	9.7	17.3	15.4	15.8	16.5
Nd	ppm	5.1	13.0	7.2	9.2	29.3	13.1	11.9	12.6
Sm	ppm	1.60	3.7	2.21	2.79	8.7		3.2	4.5
Eu	ppm	0.34	0.57	1.23	0.29	1.05	1.42	1.40	1.23
Dy	ppm	0.93	1.70	2.39	0.81	1.73	1.38	1.72	1.33
Yb	ppm	0.25	5.9	0.44	0.19	1.23	0.61	0.37	0.55
		48382-18	48382-19	48382-4	48382-6	48388-1	48388-2	48388-3	48388-4
		sp82clR	sp82clR	ool	ool	sp88	sp88	sp88	sp88
Mg	ppm	4739	4691	14719	11436	7215	7698	4951	7585
Mn	ppm	290	191	412	202	170	142	116	165
Fe	ppm	2577	1252	25708	22386	1282	1415	1345	1714
Sr	ppm	368	298	347	304	299	226	785	360
La	ppm	2.39	5.6	22.7	44	3.5	2.56	4.2	2.47
Ce	ppm	13.4	17.3	22.2	25.8	11.8	7.7	14.5	10.3
Nd	ppm	16.5	11.1	15.2	16.5	10.5	7.5	27.9	14.4
Sm	ppm	4.4	4.3	8.9	8.4	2.84	2.81	8.8	4.2
Eu	ppm	0.19	0.81	0.86	1.73		0.18	0.63	0.38
Dy	ppm	0.76	0.71	1.23	2.04	0.60	1.37		0.70
Yb	ppm	0.01	0.31	1.29	1.18	0.54	0.47	2.45	0.68
		48388-5	48388-6	48388-7					
		sp88	sp88	sp88					
Mg	ppm	8141	8195	4859					
Mn	ppm	177	181	128					
Fe	ppm	1619	1589	1282					
Sr	ppm	195	170	721					
La	ppm	1.86	1.89	5.2					
Ce	ppm	8.5	7.4	15.5					
Nd	ppm	7.0	5.3	22.1					
Sm	ppm	2.27	1.22	5.8					
Eu	ppm	0.19		0.11					
Dy	ppm	1.06	1.17	1.54					
Yb	ppm	0.41	0.37	2.01					

**Tab. 5.6:** Echantillons 48499–48500–48503, forage HTM102 à 484.99, 485.00 et 485.03m : spF1-99, calcite de fracture F1 à 48499 ; ool, oolithe en bordure de fracture ; spF2-99, calcite de fracture F2 à 48499 ; spM99, calcite à la jonction des fractures à 48499 ; spF1-00, calcite de fracture F1 à 48500 ; spF2-00, calcite de fracture F2 à 48500 ; spM00, calcite à la jonction des fractures à 48500 ; spF1-03, calcite de fracture F1 à 48503 ; spF2-03, calcite de fracture F2 à 48503 ; spM03, calcite à la jonction des fractures à 48503 (1)

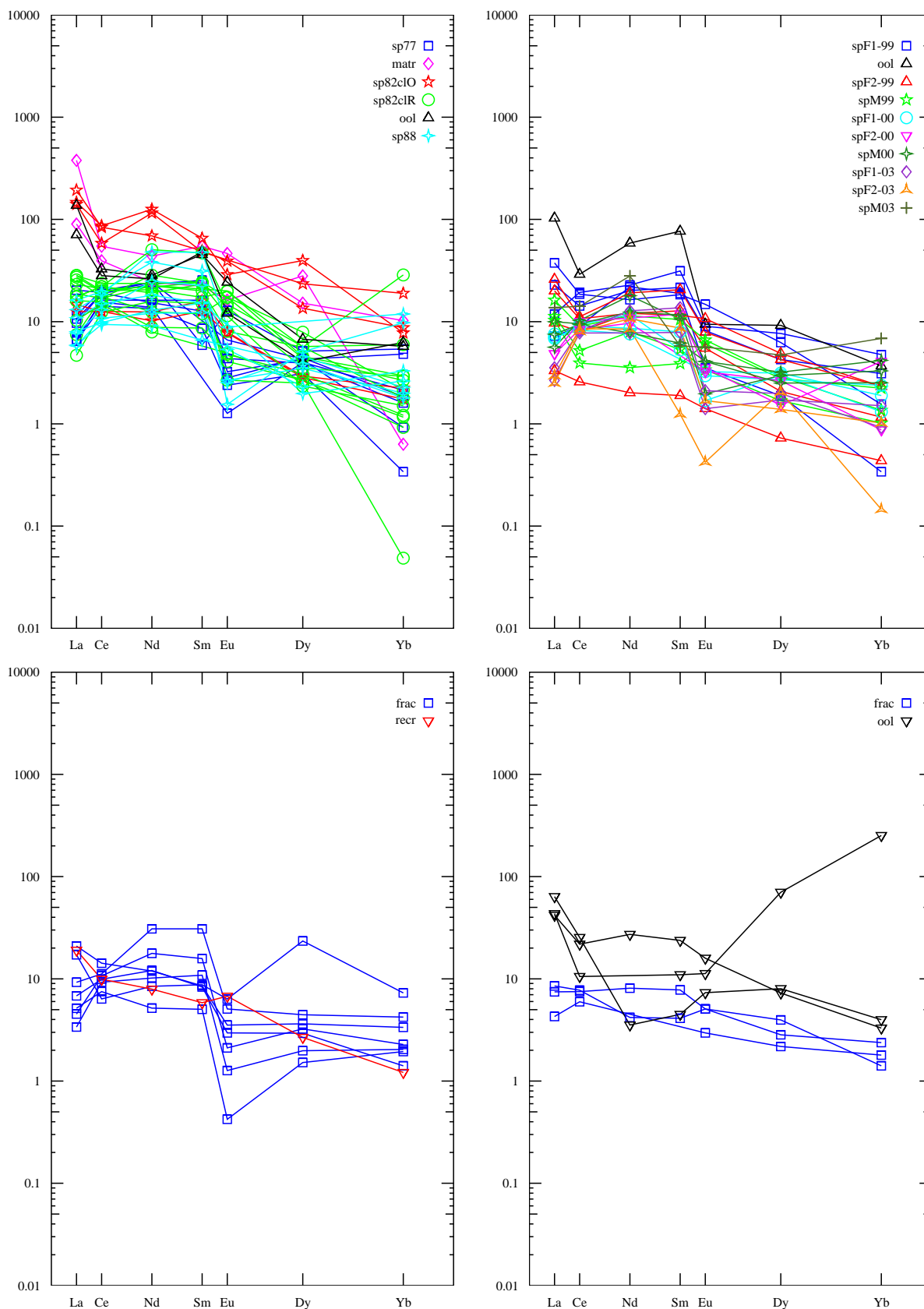
		48499-9	48499-8	48499-7	48499-6	48499-1	48499-10	48499-2	48499-3
		spF1-99	spF1-99	ool	spF1-99	spF1-99	spF2-99	spF2-99	spF2-99
Mg	ppm	5371	5687	5897	4402	6054	5081	5758	4151
Mn	ppm	202	211	265	195	195	210	189	235
Fe	ppm	1393	1721	118428	1077	1467	1912	1217	1044
Sr	ppm	411	355	412	378	448	306	289	207
La	ppm	7.3	3.8	33	12.0	2.30	8.3	3.1	1.06
Ce	ppm	11.2	15.2	22.9	14.6	7.1	8.8	6.3	2.03
Nd	ppm	11.7	13.2	34	9.5	12.7	11.1	7.0	1.17
Sm	ppm	4.0	5.8	14.2	3.4	3.5	3.8	2.36	0.35
Eu	ppm	0.58	0.64	0.67	1.05	0.25	0.56	0.39	0.10
Dy	ppm	1.29	2.32	2.79	1.89	0.57	1.29	0.63	0.22
Yb	ppm	0.64	0.98	0.76	0.32	0.07	0.48	0.24	0.09
		48499-11	48499-12	48499-4	48499-5	48500-1	48500-3	48500-6	48500-2
		spF2-99	spM99	spM99	spM99	spF1-00	spF1-00	spF1-00	spF2-00
Mg	ppm	4207	5435	3822	2965	6285	6619	4554	6992
Mn	ppm	199	233	198	165	181	159	163	155
Fe	ppm	1180	1629	1206	590	929	1305	998	1124
Sr	ppm	438	207	209	284	265	354	454	412
La	ppm	6.4	3.3	3.6	5.2	2.27	2.19	2.42	1.56
Ce	ppm	8.4	3.1	4.1	7.1	6.5	7.2	7.4	6.6
Nd	ppm	7.0	2.06	4.6	6.6	4.4	5.0	6.8	5.6
Sm	ppm	2.13	0.72	0.99	1.94		1.47	0.98	
Eu	ppm	0.76	0.43	0.24	0.47	0.23	0.12	0.21	0.23
Dy	ppm	1.48	0.84	0.51	0.88	0.95	0.91		0.80
Yb	ppm	0.48	0.46	0.21	0.28	0.39	0.27	0.49	0.18
		48500-7	48500-4	48500-5	48500-8	48503-1	48503-4	48503-3	48503-5
		spF2-00	spM00	spM00	spM00	spF1-03	spF1-03	spF2-03	spF2-03
Mg	ppm	7800	7272	7435	7259	7595	7999	8202	8113
Mn	ppm	179	168	175	173	176	184	190	188
Fe	ppm	1333	1179	1364	1142	1350	1781	1325	1282
Sr	ppm	457	278	525	384	315	194	247	255
La	ppm	1.55	2.41	1.80	3.2	1.13	0.85	0.95	0.80
Ce	ppm	7.9	7.4	8.1	7.5	6.4	6.1	6.7	6.3
Nd	ppm	6.3	4.5	10.4	7.2	7.4	4.5	4.9	6.2
Sm	ppm	2.19	1.14	1.96	2.15	2.53	1.45	0.23	1.60
Eu	ppm	0.25	0.29	0.14	0.29	0.15	0.10	0.03	0.12
Dy	ppm	0.46	0.76	0.90	0.97	0.60	0.52	0.62	0.42
Yb	ppm	0.84	0.52	0.68	0.86	0.19	0.31	0.03	0.21
		48503-2							
		spM03							
Mg	ppm	6368							
Mn	ppm	165							
Fe	ppm	5588							
Sr	ppm	642							
La	ppm	4.4							
Ce	ppm	11.1							
Nd	ppm	16.2							
Sm	ppm	1.07							
Eu	ppm	0.40							
Dy	ppm	1.43							
Yb	ppm	1.41							

**Tab. 5.7:** Echantillon 48653, forage HTM102 à 486.53m : frac, calcite limpide dans la fracture à 48653 ; recr, calcite près de fragment recristallisé en travers de la fracture (1)

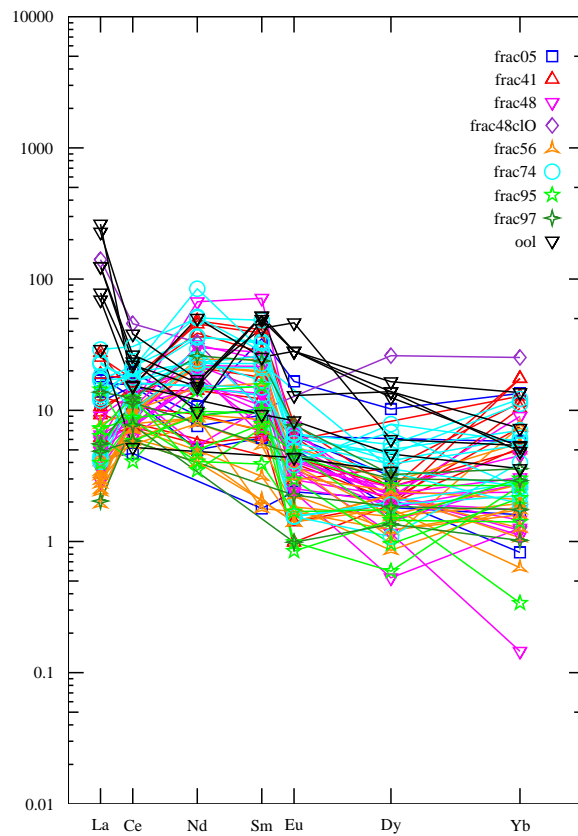
		48653-1	48653-2	48653-3	48653-4	48653-6	48653-7	48653-8	48653-5
		frac	frac	frac	frac	frac	frac	frac	recr
<b>Mg</b>	<b>ppm</b>	5507	7223	7096	2223	8320	5971	5738	253300
<b>Mn</b>	<b>ppm</b>	167	151	178	128	168	203	261	87.4
<b>Fe</b>	<b>ppm</b>	3191	1790	2799	1934	1981	3015	4148	1736
<b>Sr</b>	<b>ppm</b>	181	265	164	500	174	100	229	140
<b>La</b>	<b>ppm</b>	6.7	1.45	2.18	2.96	1.08	1.65	5.5	6.1
<b>Ce</b>	<b>ppm</b>	11.2	8.4	7.8	8.8	7.3	5.9	5.0	7.8
<b>Nd</b>	<b>ppm</b>	6.9	10.3	7.0	17.9	5.9	3.0	4.9	4.6
<b>Sm</b>	<b>ppm</b>	1.58	2.92	1.54	5.7	2.01	0.93	1.62	1.08
<b>Eu</b>	<b>ppm</b>	0.25	0.15	0.21	0.36	0.09	0.03	0.45	0.48
<b>Dy</b>	<b>ppm</b>	1.10	0.98	0.89	1.35	0.60	0.46	7.1	0.81
<b>Yb</b>	<b>ppm</b>	0.69	0.47	0.29	0.87	0.42	0.40	1.50	0.25

**Tab. 5.8:** Echantillon 48870, forage HTM102 à 488.70m : frac, calcite de fracture à 48870 ; ool, oolithe inclus ou en bordure de fracture (1)

		48870-1	48870-3	48870-4	48870-2	48870-5	48870-6
		frac	frac	frac	ool	ool	ool
<b>Mg</b>	<b>ppm</b>	4419	7147	6714	3077	5943	12917
<b>Mn</b>	<b>ppm</b>	177	181	149	159	157	138
<b>Fe</b>	<b>ppm</b>	3454	2587	1850	3150	4810	1162
<b>Sr</b>	<b>ppm</b>	267	369	222	344	504	468
<b>La</b>	<b>ppm</b>	2.39	1.37	2.73	13.4	20.4	13.9
<b>Ce</b>	<b>ppm</b>	5.9	4.7	6.1	17.2	20.0	8.3
<b>Nd</b>	<b>ppm</b>	4.7		2.43	15.8	2.05	
<b>Sm</b>	<b>ppm</b>	1.44		0.76	4.4	0.83	2.03
<b>Eu</b>	<b>ppm</b>	0.36	0.21	0.36	1.13	0.52	0.80
<b>Dy</b>	<b>ppm</b>	0.86	0.66	1.20	2.20	2.43	21.3
<b>Yb</b>	<b>ppm</b>	0.49	0.37	0.29	0.68	0.82	52



**Fig. 5.15:** Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 483 m (sp77, sp82clO, sp82clR, sp88, **haut - gauche**), 485 m (spF1-99-00-03, spF2-99-00-03, **haut - droite**), 486 m (**bas - gauche**) et à 488 m (**bas - droite**).



**Fig. 5.16:** Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures 50205 frac05, 50241 frac41, 50248 frac48 et frac48clO, 50256 frac56, 50274 frac74, 50295 frac95, 50297 frac97 et pour les oolithes ool des encaissants de ces fractures.

**Tab. 5.9:** Echantillons 50205-41-48-56-74-95-97, forage HTM102 à 502.05, 502.41, 502.48, 502.56, 502.74, 502.95 et 502.97m : frac05, calcite de fracture à 50205 ; frac41, calcite de fracture à 50241 ; frac48, calcite de fracture à 50248 ; frac48clO, calcite de fracture à 50248, grain à cathodoluminescence orange ; frac56, calcite de fracture à 50256 ; frac74, calcite de fracture à 50274 ; frac95, calcite de fracture à 50295 ; frac97, calcite de fracture à 50297 ; ool, oolithe.

		50205-2	50205-4	50205-5	50205-6	50205-7	50241-1	50241-2	50241-3
		frac05	frac05	frac05	frac05	frac05	frac41	frac41	frac41
Mg	ppm	5918	5503	5492	9150	7352	5137	5066	3639
Mn	ppm	162	167	169	161	134	119	109	103
Fe	ppm	1934	1971	3251	3122	2626	1164	709	596
Sr	ppm	297	192	241	139	199	923	1038	1320
La	ppm	3.7	5.1	5.4	1.38	5.8	3.1	6.0	3.4
Ce	ppm	12.0	12.4	15.3	3.7	9.8	11.9	13.5	11.0
Nd	ppm	4.4	5.3	6.2		2.90	27.9	26.4	8.2
Sm	ppm	1.70	1.89	6.5	0.33	1.14	7.6	7.2	2.26
Eu	ppm	0.36	0.45	1.18	0.17	0.45	0.42	0.56	0.45
Dy	ppm	0.55		3.1	0.64	0.95		0.77	0.59
Yb	ppm	0.33	1.19	2.77	0.17		2.64	3.6	3.6
		50241-6	50241-7	50241-10	50241-11	50241-12	50248-1	50248-10	50248-11
		frac41	frac41	frac41	frac41	frac41	frac48	frac48	frac48
Mg	ppm	5770	4396	3540	3705	3917	7929	8581	5135
Mn	ppm	140	118	113	105	112	112	111	115
Fe	ppm	608	598	354	621	413	476	1104	139
Sr	ppm	514	907	879	849	749	459	260	455
La	ppm	1.98	4.1	2.95	8.8	8.1	1.18	2.08	2.89
Ce	ppm	5.9	8.4	6.3	10.2	13.6	6.3	7.1	10.5
Nd	ppm	3.2	5.4		12.3	22.5	18.3	12.8	3.1
Sm	ppm	1.17	1.29		3.3	5.1	4.5	2.62	1.93
Eu	ppm	0.31	0.07	0.28	0.21	0.10	0.25	0.31	0.29
Dy	ppm	0.79	0.58	0.63	1.10	0.59	0.55	0.68	0.70
Yb	ppm	1.03	2.13	1.53	2.36	1.07	0.56	0.25	0.63
		50248-12	50248-13	50248-2	50248-3	50248-4	50248-5	50248-6	50248-7
		frac48clO	frac48	frac48	frac48	frac48	frac48	frac48	frac48
Mg	ppm	6974	5010	8025	8143	7979	8529	3792	8178
Mn	ppm	127	96	103	106	102	109	71	104
Fe	ppm	72370	139	572	613	920	626	354	588
Sr	ppm	647	648	374	301	32	288	964	403
La	ppm	45	1.91	1.14	1.59	1.55	1.86	1.65	1.20
Ce	ppm	36	11.9	4.9	6.0	8.4	5.9	8.2	8.6
Nd	ppm	19.1	11.5	8.6	10.4	39	9.5	17.5	8.5
Sm	ppm	1.86	1.19	2.41	1.41	13.2	2.00	5.1	2.49
Eu	ppm		0.26	0.17	0.25	0.38	0.30	0.48	0.18
Dy	ppm	7.9	0.79	0.16	0.35	0.67	0.70	0.66	0.60
Yb	ppm	5.2	0.93	0.26	0.03	0.30	0.49	1.85	0.36
		50248-8	50248-9	50256-1	50256-10	50256-11	50256-2	50256-3	50256-4
		frac48	frac48	frac56	frac56	frac56	frac56	frac56	frac56
Mg	ppm	8734	8938	5487	6701	5932	7682	6189	6942
Mn	ppm	100	109	71	108	100	110	84	91
Fe	ppm	472	644	698	667	842	921	621	546
Sr	ppm	301	364	780	251	330	318	687	634
La	ppm	0.92	2.00	0.62	1.06	1.31	0.77	0.80	0.88
Ce	ppm	7.0	6.3	7.5	6.2	4.3	5.6	8.2	7.5
Nd	ppm	12.7	9.3	12.5	5.1	4.6	5.2	12.7	14.2
Sm	ppm	4.0		3.7	0.33	1.00	1.32	3.6	4.5
Eu	ppm	0.21	0.54	0.27	0.12	0.13	0.16	0.13	0.27
Dy	ppm	0.67	0.43	0.32	0.37	0.47	0.37	0.26	0.48
Yb	ppm	0.23	0.58	1.55	0.36	0.40	0.33	0.39	0.56

## 5.1 Fracturation dans l'encaissant calcaire

		50256-5	50256-6	50256-7	50256-8	50256-9	50274-1	50274-10	50274-12
		frac56	frac56	frac56	frac56	frac56	frac74	frac74	frac74
Mg	ppm	6718	7326	8863	3038	7933	8095	4660	6044
Mn	ppm	95	116	125	78	112	102	126	106
Fe	ppm	4178	884	845	549	572	578	28452	704
Sr	ppm	602	166	157	379	112	303	256	445
La	ppm	2.51	1.10	1.02	1.44	0.94	1.43	4.2	7.4
Ce	ppm	7.8	4.8	5.7	4.7	4.6	12.8	16.3	13.1
Nd	ppm	8.7	2.63	2.88	5.4	2.32	8.8	49	14.2
Sm	ppm	2.97	0.38	0.58	1.57	0.38	2.40	5.3	3.1
Eu	ppm	0.38	0.10	0.10	0.22	0.10	0.11	0.44	0.29
Dy	ppm	0.86	0.54	0.68	0.74	0.69	0.58	1.40	2.06
Yb	ppm	1.16	0.13	0.26	0.43	0.22	0.46	2.31	0.53
		50274-13	50274-2	50274-3	50274-4	50274-5	50274-6	50274-7	50274-8
		frac74	frac74	frac74	frac74	frac74	frac74	frac74	frac74
Mg	ppm	6637	6607	4007	4000	5025	5730	4428	4559
Mn	ppm	122	101	89	76	85	124	77	88
Fe	ppm	1594	524	524	611	746	1370	494	750
Sr	ppm	362	221	341	482	269	418	227	428
La	ppm	5.8	7.2	3.8	5.5	1.36	9.3	1.30	5.4
Ce	ppm	7.9	13.1	15.3	17.0	12.6	24.1	9.4	14.0
Nd	ppm	13.2	12.4	13.4	21.2		29.3	17.0	20.8
Sm	ppm	4.2	3.9	4.8	6.0	2.77	9.0	1.90	6.2
Eu	ppm		0.11	0.35	0.35	0.40	0.27	0.11	0.48
Dy	ppm	1.08		1.02	1.52	1.18	2.38	0.33	1.25
Yb	ppm	0.54	0.58	0.40	1.45	1.12	1.19	0.82	1.27
		50274-9	50295-1	50295-2	50295-3	50295-4	50295-5	50295-6	50297-3
		frac74	frac95	frac95	frac95	frac95	frac95	frac95	frac97
Mg	ppm	4471	5552	7279	7218	6510	5988	3700	5551
Mn	ppm	99	113	144	146	112	187	134	111
Fe	ppm	831	843	1958	2224	981	3833	2379	1266
Sr	ppm	358	591	314	267	322	173	131	611
La	ppm	4.0	2.33	1.68	2.31	1.27	2.03	4.6	1.78
Ce	ppm	16.7	9.8	9.1	6.9	6.6	3.2	4.6	9.0
Nd	ppm	30.0	2.03	2.89	5.7	2.36	8.2	5.3	
Sm	ppm	5.2	1.35	1.45	1.76	0.72	2.82	1.86	
Eu	ppm	0.47	0.34	0.21	0.07	0.12	0.06	0.32	0.33
Dy	ppm	1.66	0.44	0.29	0.18	0.53	0.44	0.81	0.91
Yb	ppm	2.51	0.62	0.44	0.55	0.07	0.29	0.55	0.60
		50297-4	50297-5	50297-6	50205-1	50241-4	50241-5	50241-8	50241-9
		frac97	frac97	frac97	ool	ool	ool	ool	ool
Mg	ppm	6809	7140	5989	9807	11204	11133	6696	8739
Mn	ppm	154	155	131	142	178	161	118	110
Fe	ppm	1417	1726	1214	1301	29057	41922	2203	2591
Sr	ppm	308	162	363	465	475	417	417	363
La	ppm	1.56	0.65	4.4	9.3	40	40	22.2	84
Ce	ppm	4.6	6.1	9.8	4.1	18.4	20.8	12.2	12.0
Nd	ppm			15.1		5.7	9.4		29.2
Sm	ppm			4.4		9.1	9.7	1.72	4.7
Eu	ppm	0.16	0.07	0.55	0.31	2.0	2.0	0.59	2.0
Dy	ppm	0.56	0.41	0.98	1.04	3.8	4.2	1.41	5.0
Yb	ppm	0.36	0.21	0.74		1.09	1.50	0.74	2.81
		50248-14	50274-11						
		ool	ool						
Mg	ppm	7083	12415						
Mn	ppm	117	156						
Fe	ppm	12695	7315						
Sr	ppm	526	277						
La	ppm	25.1	73						
Ce	ppm	17.4	30						
Nd	ppm	8.8	10.0						
Sm	ppm	9.6	7.8						
Eu	ppm	0.92	3.3						
Dy	ppm	4.2	1.82						
Yb	ppm	1.00	1.11						



## 5.2 Fractures dans les alternances marno-calcaires au toit de l'Oxfordien Inférieur

Dans cette partie sont regroupées les fractures prélevées entre 342 et 357 mètres, au toit de l'Oxfordien inférieur. Ces niveaux sont caractérisés par des alternances de bancs pluricentimétriques de calcaires et de marnes avec un contenu argileux qui augmente avec la profondeur.

Deux fractures ont été étudiées entre 350,42 et 350,69 mètres et entre 351,01 et 351,29 mètres de profondeur. Elles sont subverticales et ont été observées dans des bancs plus compétents d'épaisseur 20 à 30 cm. Elles disparaissent dans les niveaux de marnes verdâtres litées entourant le niveau compétent. Pour étudier d'éventuels changements dans la géochimie des calcites, nous avons effectué deux lames minces dans chaque fracture.

Les analyses ont été complétées par celle d'une fracture située à 356,10 mètres déjà étudiée en géochimie isotopique ( $\delta^{18}O$ ) par Buschaert (2001).

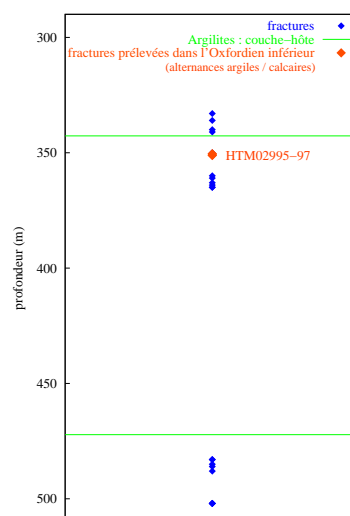


Fig. 5.17: Localisation des fractures dans les alternances marno-calcaires de l'Oxfordien inférieur.

### Minéraux de colmatage

Les fractures à 350 m (échantillons 35046 et 35052) et 351 m (échantillon 35103 et 35117) sont étroites : 200 à 300  $\mu\text{m}$  pour la fracture à 350 m et 150 à 200  $\mu\text{m}$  pour celle à 351 m. Elles sont tapissées de calcites se présentant sous deux morphologies distinctes : en macrocristal occupant toute la largeur de la fente ou en agrégat de cristaux micrométriques (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ).

Dans l'échantillon 35052, la fracture se propage dans la matrice de façon discontinue : des figures de terminaisons en relais et des réseaux de fissures ont été observés (5.18).

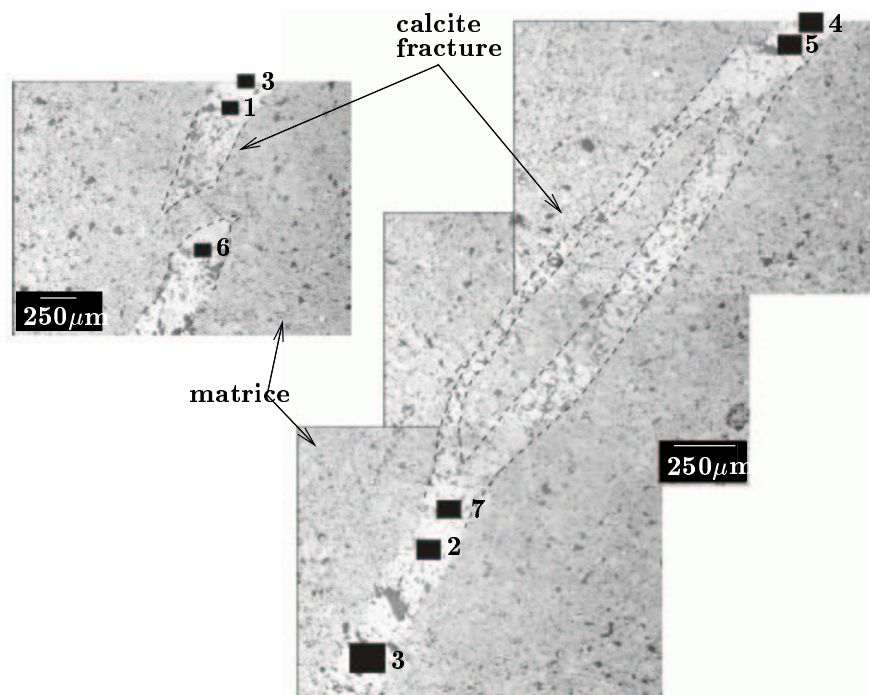
Les zones analysées dans ces fractures, claires en lumière réfléchiée, semblaient homogènes, mais un examen postérieur aux analyses a montré que ces dernières ont pu recouper plusieurs macrocristaux ou des agrégats.

### Géochimie

Les teneurs en Fe, Mn et Sr des calcites sont homogènes, il n'apparaît pas de corrélation particulière (Tab. 5.10, 5.11 et 5.12). Les calcites sont homogènes en *CL* dans les teintes de *CL* rouge vif (Fig. 5.19). Un point se distingue par des teneurs en Mg très faibles (173 ppm au point 9, échantillon 35046, *IMgrB46*). Cette analyse montre un enrichissement en Sr et rappelle les calcites pauvres en Mg identifiées dans la fracture 33695, voir section 5.1.2).

Dans les fractures prélevées dans des alternances de bancs calcaires et marneux deux familles de signatures se distinguent (Fig. 5.20) :

- A : les spectres de *TR* sont très fortement fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 25$ ), avec un enrichissement en *TR* légères par rapport aux *TR* lourdes ;



**Fig. 5.18:** Images en lumière réfléchie de la fracture située à 350,52m. Les bords de la fracture sont surlignés (pointillés) et la calcite apparaît en clair. Les zones analysées sont représentées par les rectangles noirs.

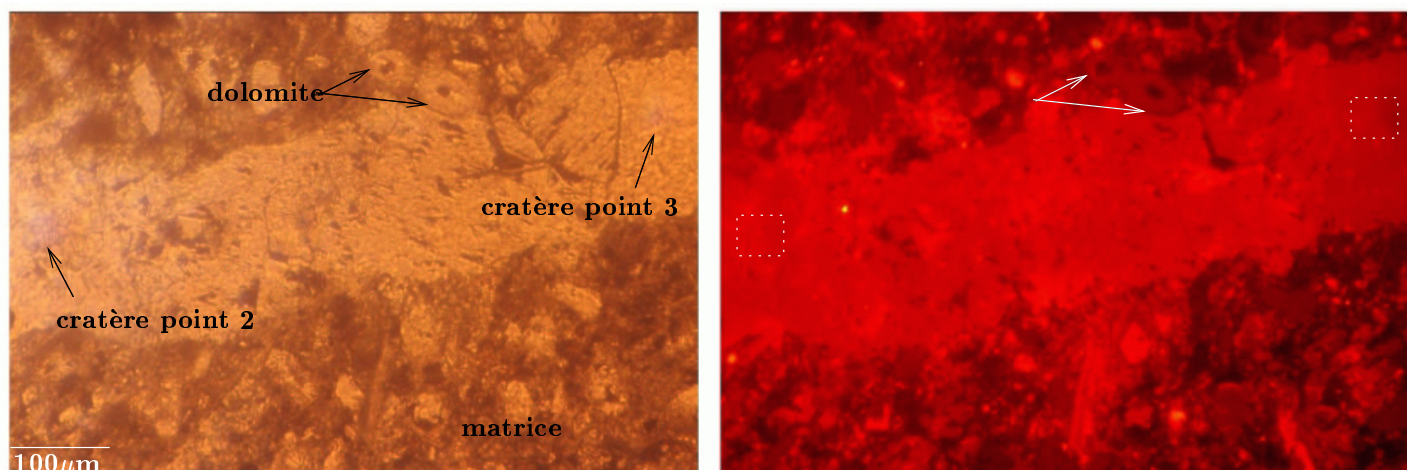
- **B** : les spectres de *TR* sont faiblement fractionnés ( $(La/Yb)_n$  5 à 10) et peuvent être appauvris en La par rapport au Ce, ce qui peut entraîner une forme bombée en Ce, Nd et Sm. Les teneurs en La sont variables. Le fractionnement en Eu est plus marqué dans ce type de spectre. Ces spectres sont intermédiaires entre les spectres de type A et les spectres bombés qui ont été observés dans les cristaux des fractures dans encaissements calcaires (section 5.1).

Les deux types ont été rencontrés dans la fracture à 350 m (frA46, frB46, frA52 et frB52 pour les échantillons 35046 et 35052), à 351 m (frA03, frB03, frA52 et frB52 pour les échantillons 35103 et 35117) et dans la fracture à 356,10 m (frA10 et frB10). La proportion entre les deux types A et B varie entre les deux fractures à 350 et 351 m :

- à 350 m, les calcites sont majoritairement de type B (14 sur 18, y compris la calcite pauvre en Mg) ;
- à 351 m, les calcites de type B sont minoritaires (3 sur 14) ;
- à 356,10 m, les calcites de type B sont majoritaires (6 sur 8).

Il n'y a pas d'évolution en fonction de la profondeur. À 356,10 m les spectres de type B sont les plus fractionnés par rapport aux deux autres fractures.

Les deux types de spectres ne sont pas reliés à une morphologie cristalline particulière : par exemple, dans l'échantillon 35052, les points 4 et 5 -type B- analysent deux phases colmatant l'épaisseur de la fracture (150  $\mu\text{m}$ ) et les cristaux sont bien délimités, alors que les points 1 et 3 -même type- analysent plusieurs microcristaux. De plus, en *CL*, le remplissage est homogène et il n'y a pas de différence de luminescence entre les zones 2 et 3 qui ont pourtant une signature en TR opposée (point 2 de type B et point 3 de type A, Fig. 5.19).



**Fig. 5.19:** Images en lumière transmise (à gauche) et en *CL* (à droite) de l'échantillon 35046, fracture à 350 m. Les flèches indiquent les cratères creusés lors des analyses *SIMS*.

Les spectres de type A sont plus riches en *TR* que les spectres de type B. La première famille de spectres montre un fractionnement continu de La à Yb. Ce spectre suggère un équilibrage du fluide avec les argilites environnantes. La deuxième famille de spectres, peu fractionnés, peut être reliée aux calcites peu fractionnées des fractures des encaissants calcaires. L'augmentation de la proportion des spectres de type A entre la fracture à 350 m et celle à 351 m pourrait s'expliquer par une influence de l'encaissant plus importante à 351 m qu'à 350 m. À 356,10 m ce sont les spectres de type B qui sont majoritaires, indiquant un tamponnage par l'encaissant plus réduit. Dans cette fracture, les mesures en  $\delta^{18}O$  (20,88 à 22,54 ‰v-SMOW) suggèrent un mélange entre un fluide d'origine continentale et un fluide tamponné par l'encaissant, avec une influence de la signature marine plus marquée que dans les calcaires de l'Oxfordien (section 5.1.1).

### 5.3 Fissures dans les argilites noires à nodules calcaires

#### Minéraux de colmatage des fentes

Après les alternances marno-calcaires, le forage HTM102 rencontre des niveaux plus argileux. Le faciès qui décrit les profondeurs 357 à 369 mètres est constitué par des argilites noires contenant des nodules calcaires. L'encaissant est constitué par des marnes verdâtres, litées, avec une granulométrie fine, contenant des coquilles. Ces fractures se situent à proximité du niveau de bentonite décrit par Pellenard *et al.* (1999).

Les fissures sont des fentes subverticales d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  et tapissées de calcites. Le colmatage est total à 360,98 m et partiel à 363,15 m. La fente à 360,98 m est perpendiculaire au litage et elle recoupe les différents lits argileux sur plusieurs centimètres de longueur, tandis qu'à 363,15 m quelques microfissures traversent une matrice plus hétérogène, où les litages ne sont pas visibles. La fente étudiée dans cet échantillon est limitrophe entre une zone marneuse et une zone plus indurée (Fig. 5.22).

### 5.3 Fissures dans les argilites noires à nodules calcaires

**Tab. 5.10:** Echantillons 35046–35052, forage HTM102 à 350.46 et 350.52m : frA46, calcite de fracture, type A à 35046 ; frB46, calcite de fracture, type B à 35046 ; IMgfrB46, calcite de fracture pauvre en Mg, type B à 35046 ; frA52, calcite de fracture, type A à 35052 ; frB52, calcite de fracture, type B à 35052.

		35046-1	35046-3	35046-10	35046-11	35046-2	35046-4	35046-5	35046-6
		frA46	frA46	frB46	frB46	frB46	frB46	frB46	frB46
Mg	ppm	11759	7767	4466	3546	10543	9353	10283	10886
Mn	ppm	275	277	352	280	336	302	327	320
Fe	ppm	9018	4047	3642	3063	3417	2908	3680	3630
Sr	ppm	357	317	286	600	219	282	183	181
La	ppm	35	27.1	7.6	7.9	2.42	2.29	4.3	2.33
Ce	ppm	40	36	14.5	16.3	11.8	11.9	13.4	11.8
Nd	ppm	20.2	18.1	6.5	10.3	7.3	10.4	7.8	5.9
Sm	ppm	6.2	4.6	0.85	4.6	1.72	2.94	1.93	2.15
Eu	ppm	1.33	1.29	0.58	0.58	0.27	0.27	0.39	0.23
Dy	ppm	2.49	2.22	0.98	0.79	0.73	0.82	1.04	0.80
Yb	ppm	0.88	0.61	0.61	0.46	0.60	0.71	0.42	0.32
		35046-7	35046-8	35046-9	35052-6	35052-7	35052-1	35052-2	35052-3
		frB46	frB46	IMgfrB46	frA52	frA52	frB52	frB52	frB52
Mg	ppm	7970	7563	173	4204	6740	6029	6446	5317
Mn	ppm	384	297	593	307	429	268	318	249
Fe	ppm	4042	2204	6164	3389	19889	2759	3057	2488
Sr	ppm	191	193	513	504	291	345	287	321
La	ppm	3.7	1.88	9.5	83	32	3.0	2.32	6.0
Ce	ppm	12.2	10.1	29.8	86	36	6.7	5.4	13.6
Nd	ppm	6.1	6.6	10.7	46	11.6	2.98	1.51	9.8
Sm	ppm	1.79	2.10	2.74	6.1	2.49	0.95	0.55	4.6
Eu	ppm	0.16	0.22	0.22	2.84	1.11	0.41	0.31	0.66
Dy	ppm	0.67	0.71	1.63	2.93	1.54	0.80	0.68	1.27
Yb	ppm	0.47	0.45	0.95	0.71	0.41	0.39	0.32	0.57
		35052-4	35052-5						
		frB52	frB52						
Mg	ppm	6054	6701						
Mn	ppm	266	292						
Fe	ppm	2678	2684						
Sr	ppm	286	231						
La	ppm	5.8	9.4						
Ce	ppm	15.9	17.3						
Nd	ppm	11.7	10.5						
Sm	ppm	4.0	2.42						
Eu	ppm	0.68	0.79						
Dy	ppm	0.89	1.51						
Yb	ppm	0.59	0.32						

**Tab. 5.11:** Echantillons 35103–35117, forage HTM102 à 351.03 et 351.17m : frA03, calcite de fracture, type A à 35103 ; frB03, calcite de fracture, type B à 35103 ; frA17, calcite de fracture, type A à 35117 ; frB17, calcite de fracture, type B à 35117.

		35103-2	35103-3	35103-4	35103-7	35103-1	35117-1	35117-3	35117-4
		frA03	frA03	frA03	frA03	frB03	frA17	frA17	frA17
Mg	ppm	6568	9718	7715	6161	10421	5521	5901	5472
Mn	ppm	270	359	284	378	377	368	322	293
Fe	ppm	3162	4249	3613	4764	4342	3785	3804	3420
Sr	ppm	345	226	334	306	166	218	265	314
La	ppm	18.0	20.2	34	46	4.3	17.9	43	26.9
Ce	ppm	28.1	29.6	43	51	13.8	28.6	58	37
Nd	ppm	15.1	12.0	19.2	24.6	5.7	15.1	25.9	17.4
Sm	ppm	4.4	2.69	4.3		1.88	3.5	1.40	4.7
Eu	ppm	0.87	0.76	1.02	0.50	0.26	0.72	1.59	1.03
Dy	ppm	1.50	1.45	1.97	2.36	0.89	0.90	1.87	1.31
Yb	ppm	0.82	0.36	0.54	0.56	0.25	0.39	0.24	0.03
		35117-6	35117-7	35117-8	35117-9	35117-2	35117-5		
		frA17	frA17	frA17	frA17	frB17	frB17		
Mg	ppm	6668	5018	6717	5908	7169	6556		
Mn	ppm	422	372	432	393	356	411		
Fe	ppm	3610	3831	9626	4118	3399	3637		
Sr	ppm	265	333	276	273	176	248		
La	ppm	12.6	42	109	12.4	5.4	5.9		
Ce	ppm	19.0	56	132	20.5	11.7	9.6		
Nd	ppm	7.8	22.8	68	9.7	7.5	5.0		
Sm	ppm	2.23	3.6	7.6	2.48	1.84	1.45		
Eu	ppm	1.15	1.83	3.6	0.75	0.44	0.69		
Dy	ppm	1.12	1.67	4.7	0.63		0.89		
Yb	ppm	0.39	0.53	0.55	0.43	0.42	0.17		

**Tab. 5.12:** Echantillon 35610, forage HTM102 à 356.10m : frA10, calcite de fracture, type A à 35610 ; frB10, calcite de fracture, type B à 35610.

		35610-1 fr A10	35610-5 fr A10	35610-7 fr B10	35610-2 fr B10	35610-3 fr B10	35610-4 fr B10	35610-6 fr B10	35610-8 fr B10
<b>Mg</b>	<b>ppm</b>	2988	4430	3350	4375	4006	4430	2957	5087
<b>Mn</b>	<b>ppm</b>	275	274	284	330	343	337	275	408
<b>Fe</b>	<b>ppm</b>	3641	3964	3706	4205	4134	4331	3460	5054
<b>Sr</b>	<b>ppm</b>	495	406	433	204	210	258	473	295
<b>La</b>	<b>ppm</b>	42	64	9.4	6.7	14.7	10.9	11.3	13.3
<b>Ce</b>	<b>ppm</b>	43	57	17.4	13.8	19.6	18.2	18.7	21.9
<b>Nd</b>	<b>ppm</b>	24.1	25.1	14.5	8.0	8.9	9.0	10.9	10.3
<b>Sm</b>	<b>ppm</b>	6.4	4.6	5.0		2.52	3.0	3.9	3.5
<b>Eu</b>	<b>ppm</b>	1.29	0.76	0.78	0.57	0.96	0.67	0.91	0.69
<b>Dy</b>	<b>ppm</b>	1.85	3.2	1.34	1.42	1.15	1.18	1.69	1.61
<b>Yb</b>	<b>ppm</b>	1.04	0.76	0.29	0.60	0.62	0.73	0.99	0.92

### Signatures géochimiques des calcites

La répartition de  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  et  $^{88}\text{Sr}$  dans la fracture a été mesurée le long d'un profil de la fracture par imagerie ionique (Fig. 5.23).

Le bord de la fente est repéré grâce à la présence d'un grain de quartz contre la fracture. La fracture a tendance à être plus riche en Mg et Mn que la matrice, alors qu'au niveau du Sr c'est la matrice qui est plus concentrée. Il semble que Sr et Mg se répartissent dans les calcites de façon antithétique : là où Sr est le plus enrichi, Mg est appauvri. La répartition du Fe est plus homogène que dans la fracture 33695, même si un point semble enrichi (zone 15).

Les observations en *CL* ont montré des fractures homogènes, avec des teintes de luminescence rouge. Cependant, un cristal automorphe zoné, semblable à celui observé dans la fracture 33695, de teinte de *CL* rouge sombre à brun a pu être observé. Le cliché de *CL* étant flou, il n'a pas été possible de retrouver cette phase pour quantifier sa chimie par *SIMS*.

Les calcites de l'échantillon 36098 sont plus riches en *TR* que celles de l'échantillon 36315 et sont plus pauvres en Mg. L'enrichissement en Mg dans la fracture 36315 s'accompagne d'un appauvrissement en Sr, ce que confirment les images ioniques de ces deux éléments (Fig. 5.23). Les teneurs en Fe et Mn sont homogènes entre les différentes calcites (Tab. 5.13).

Les calcites de ces fractures montrent quasi-exclusivement des spectres de *TR* très fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 70$ ), avec un fort enrichissement en *TR* légères par rapport aux *TR* lourdes (frA98 et frA15, Fig. 5.24). Ces signatures correspondent aux spectres de type A décrits dans les alternances de lits marneux et calcaires situés entre 350 et 356 m (voir section 5.2). Une calcite montre également un fractionnement en *TR* faible ( $(La/Yb)_n \sim 10$ ), caractéristique du type B défini dans les mêmes échantillons (frB98).

**Tab. 5.13:** Echantillons 36098–36315, forage HTM102 à 360.98 et 363.15m : frA98, calcite de fracture, type A à 36098 ; frB98, calcite de fracture, type B (?) à 36098 ; frA15, calcite de fracture, type A à 36315 (1)

		36098-1	36098-2	36098-4	36098-5	36098-6	36098-3	36315-10	36315-2
		frA98	frA98	frA98	frA98	frA98	frB98	frA15	frA15
Mg	ppm	5673	3648	3685	3791	4132	6195	11746	10449
Mn	ppm	525	322	377	364	385	438	283	348
Fe	ppm	6026	5249	3725	4041	4874	4977	2899	5607
Sr	ppm	273	330	211	254	266	176	73	64
La	ppm	29.2	80	58	48	47	6.8	18.8	21.7
Ce	ppm	34	87	66	54	53	10.5	24.3	24.7
Nd	ppm	17.8	55	32	31	34	3.3	12.9	12.4
Sm	ppm	4.9	10.2	6.4	3.6	6.3	1.41	2.02	1.51
Eu	ppm	9.7	3.2	2.24	1.85	2.19	0.63	0.85	0.71
Dy	ppm	6.0	3.7	2.82	2.85	2.44	0.47	1.01	1.72
Yb	ppm	0.78	5.2	0.57	0.58	0.45	0.41	0.39	0.19
		36315-3	36315-4	36315-5	36315-6	36315-7	36315-8	36315-9	
		frA15	frA15	frA15	frA15	frA15	frA15	frA15	
Mg	ppm	11629	7556	10078	9505	9415	10167	10439	
Mn	ppm	288	288	331	328	318	327	386	
Fe	ppm	3056	3051	3994	5906	5915	4177	5342	
Sr	ppm	79	100	77	71	114	88	91	
La	ppm	15.6	46	15.1	25.5	24.1	14.8	33	
Ce	ppm	21.2	44	19.6	27.2	26.2	19.2	32	
Nd	ppm	10.9	35	10.4	16.7	16.2	8.2	20.3	
Sm	ppm	2.37	6.3	1.21	2.81	2.76	2.13	4.1	
Eu	ppm	0.77	2.03	0.59	0.55	0.89	0.79	1.41	
Dy	ppm	1.54	2.09	1.33	1.89	1.62	1.53	2.33	
Yb	ppm	0.54	0.46	0.33	0.63	0.68	0.45	0.52	

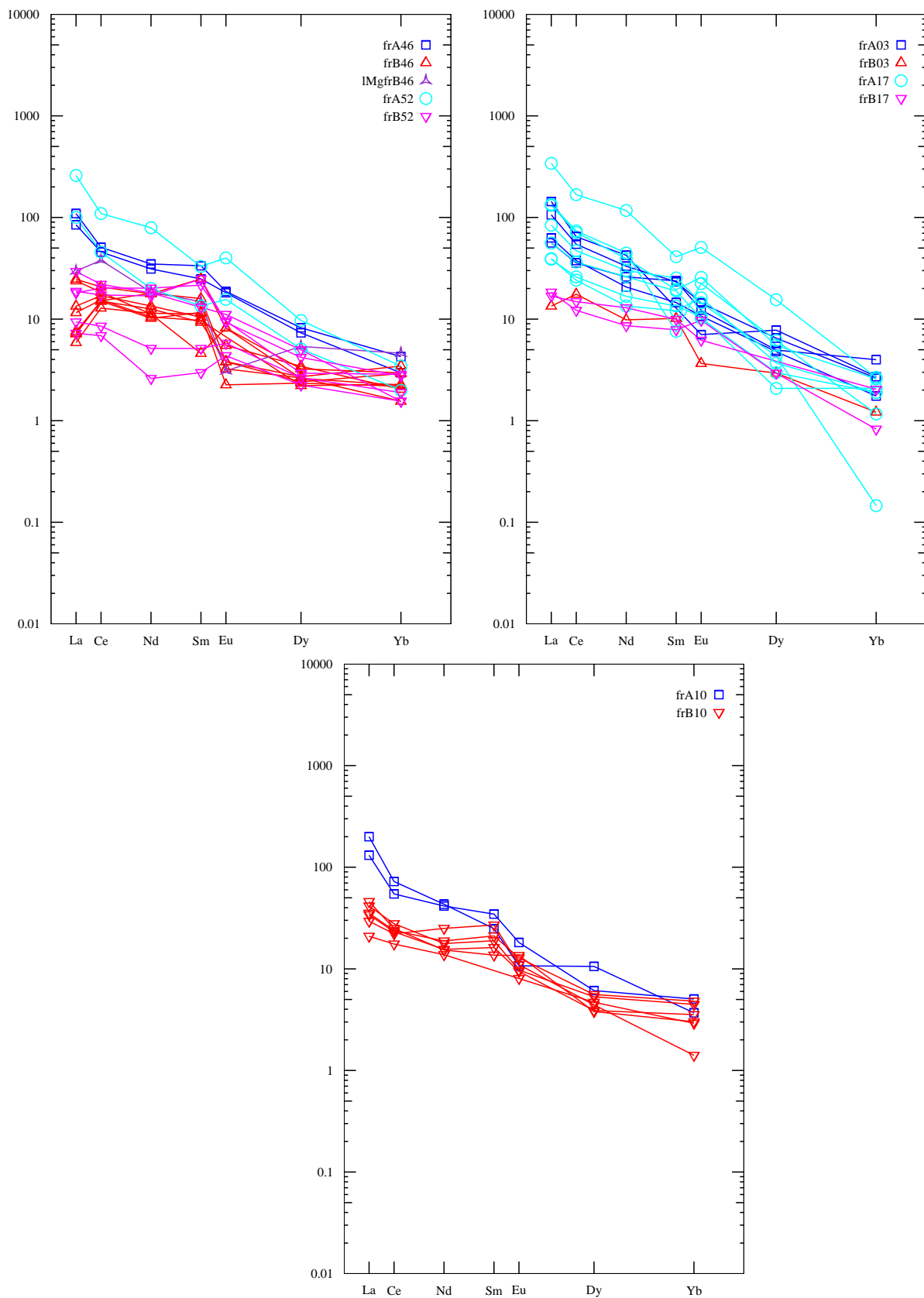


Fig. 5.20: Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 350 m (haut - gauche), 351 m (haut - droite) et à 356 m (bas).

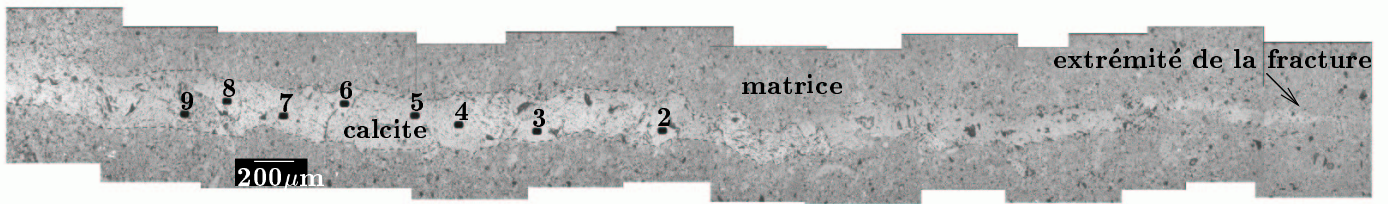


Fig. 5.22: Images en lumière réfléchie de la fracture à 363,15 m. Les bords de la fracture sont surlignés (pointillés) et la calcite apparaît en clair. Les zones analysées sont représentées par les rectangles noirs.

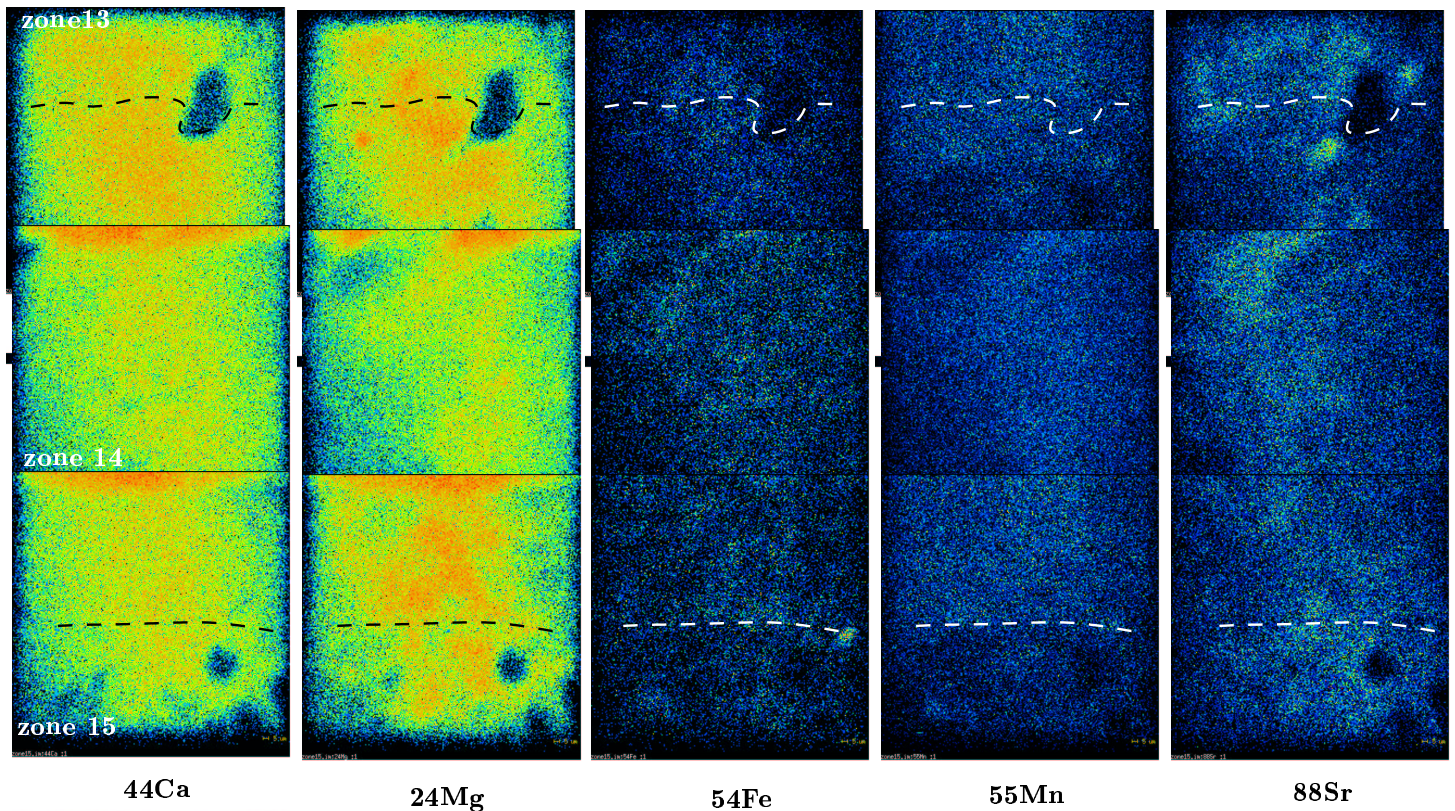


Fig. 5.23: Images ioniques d'une coupe de la fracture 36315 pour  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  et  $^{88}\text{Sr}$ . Dimension d'une image :  $250 \times 250 \mu\text{m}$ . Rouge = intensité des ions secondaires maximale, bleu marine = intensité d'ions secondaires minimale.



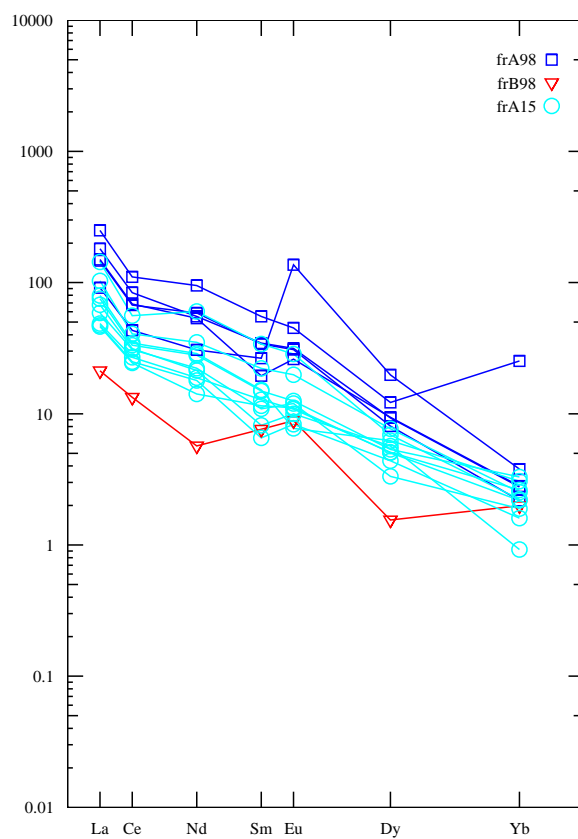
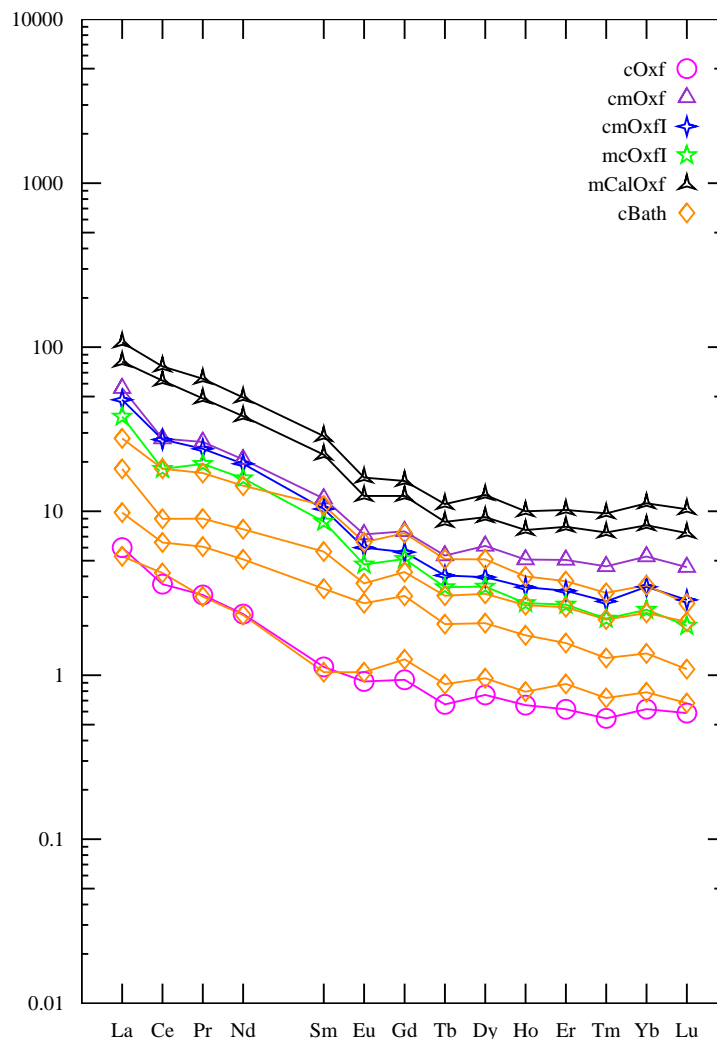


Fig. 5.24: Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 360 et 363 m.

## 5.4 Comparaison avec les analyses en roches totales

### 5.4.1 Composition minéralogique et composition chimique en roche totale



La distribution de chaque élément entre les phases constitutives des roches contrôle la disponibilité de ces éléments vis-à-vis des solutions circulant dans les formations : il est donc nécessaire d'évaluer les différents réservoirs disponibles.

Les principaux constituants minéraux des roches considérées sont la calcite, le quartz et les argiles. Le quartz joue essentiellement un rôle de diluant, et il en est de même pour la calcite, pour les éléments qui ne rentrent pas dans son réseau cristallin. On s'attend donc à rencontrer trois types de comportements dans des diagrammes binaires :

1. des corrélations linéaires entre éléments portés uniquement par les argiles (loi de dilution) ;
2. des corrélations affines entre éléments se partageant entre argiles et calcite (loi de mélange) ;
3. des comportements déviants pour les éléments contrôlés en tout ou en partie par des phases accessoires.

Dans le premier ensemble, on notera une corrélation nette entre Al et K, traduisant une dilution de la quantité d'argiles par le quartz et la calcite : toutes les roches analysées participent à cette corrélation, avec un rapport atomique Al/K compris entre 3 et 4, ce

qui indique une prépondérance presque complète de l'illite, pour une très faible proportion de smectite. Ce dernier point est corroboré par les faibles teneurs en Na.

A cet ensemble appartiennent, outre K et Al, Ti, Cr, Ga, Rb–Cs, Zr–Hf, Nb–Ta, Ba, et W ; on peut également y rattacher des éléments qui présentent une corrélation linéaire pour les roches argileuses, mais qui sont très dispersés vers les valeurs plus fortes pour les calcaires : il s'agit de Sc, V, Co–Ni, Zn, Sn, Th. Pour tous ces éléments, on peut supposer un apport initial sous forme détritique liée aux argiles (soit dans le réseau, soit en adsorption), sans que leur spéciation présente, résultant de la diagenèse, puisse être précisée. Cependant, la dispersion observée dans les calcaires pour les éléments du second sous-groupe suggère la présence de minéraux accessoires pouvant les concentrer.

En fait, le comportement de  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CO_2$  et  $CaO$  peut se modéliser, pour les roches argileuses, comme un mélange entre deux pôles, l'un constitué de 1/4 de quartz et 3/4 de calcite, l'autre constitué de 1/3 de quartz et 2/3 d'argiles.

Le second ensemble mentionné ci-dessus correspond aussi à une dilution des teneurs liées aux argiles par la calcite, mais les teneurs dans la calcite ne sont plus négligeables. Les éléments qui suivent ce modèle sont Na, Fe, Y et les terres rares, Pb et U ; on notera toutefois qu'il y a systématiquement une certaine dispersion dans les calcaires. De plus, Mg et Mn suivent probablement le même schéma, mais avec des pôles calcaires différents pour le bathonien, plus riche en Mn, et pour l'Oxfordien supérieur, plus riche en Mg ; dans les deux cas, les teneurs dans les pôles calcaires les plus riches sont du même ordre que dans les pôles argileux.

On peut déduire de cette modélisation la composition du terme argileux, qui ne semble pas varier beaucoup sur toute l'épaisseur étudiée (sans quoi on n'observerait pas les corrélations décrites). On obtient ainsi  $SiO_2$  41.5%,  $Al_2O_3$  27%,  $Fe_2O_3$  9.5%,  $MgO$  4.5%,  $TiO_2$  1.4%,  $K_2O$  6.8%,  $Na_2O$  1.0%,  $H_2O$  7.9%, F 0.2%. En ce qui concerne les éléments en traces, on trouve (en ppm) Sc 25, V 230, Cr 260, Mn 440, Co 22, Ni 90, Zn 160, Ga 34, Rb 230, Y 55, Zr 430, Nb 28, Sn 5, Cs 18, Ba 530, La 80, Ce 150, Pr 9, Nd 67, Sm 13, Eu 2.7, Gd 10, Yb 5.3, Hf 12, Ta 2.4, W 3, Pb 32, Th 22 et U 5. (On notera qu'une relation de mélange similaire entre argiles et quartz est observée pour Ge, donnant 2.0 ppm Ge dans le quartz.)

Dans le dernier ensemble, on séparera deux sous-ensembles. L'un regroupe As, Se et Sb, qui sont probablement associés dans des phases accessoires de type sulfure ; on notera en particulier une corrélation Se–Sb, avec un rapport Sb/Se légèrement plus fort pour les échantillons du Bathonien à l'Oxfordien inférieur que pour les échantillons de l'Oxfordien supérieur. L'autre regroupe les halogènes F, Cl et Br, mais également Mo : les teneurs sont peu variables, mais systématiquement plus fortes dans les calcaires pour les 4 éléments. Cela suggère un effet des solutions circulant plus aisément dans les calcaires, plus perméables que les roches argileuses. Le chlore et le brome ont un comportement conservatif, F et Mo (aisément mobile sous la forme oxydée d'ion molybdate) pouvant être fixés par réaction avec le calcium.

Les analyses effectuées par Rousset (2002) sur des échantillons du même forage HTM102 et à des profondeurs voisines peuvent être comparées aux analyses en roche totale dans les encaissants directs des fractures (fig. 5.25). L'anomalie en Ce détectée par Rousset (2002) dans la roche totale dans les Argilites n'apparaît pas dans les encaissants des fractures. Les spectres de *TR* sont fractionnés et il apparaît que les roches de la couche-hôte sont plus concentrées en *TR* que dans les formations calcaires qui les entourent.

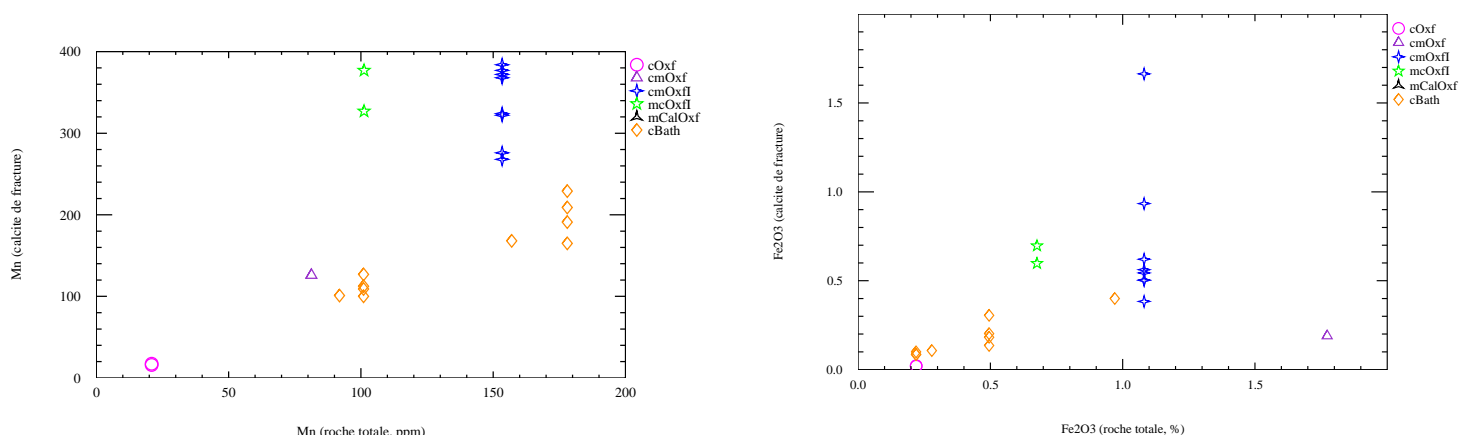
**Tab. 5.14:** Analyses en roche totale d'échantillons du sondage HTM102 : cOxf, calcaire Oxfordien moyen oolithique-récifal, encaissant des fractures Bc200 ; cmOxf, calcaire marneux Oxfordien moyen, encaissant des fractures Bcm ; cmOxf1, alternances calcaires/marnes Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Aacm ; mcOxf1, marnes à nodules calcaires Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Am ; mCalOxf, argilites Callovo-Oxfordien ; cBath, calcaire oolithique Bathonien, encaissant des fractures Bc500 (1)

		HTM102-21470 cOxf	HTM102-33695 cmOxf	HTM102-35058 cmOxf1	HTM102-36307 mcOxf1	HTM102-40033 mCalOxf
Be	ppm	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
CO2	%	43.25	26.16	29.31	24.58	18.41
F	ppm	270	1400	240	150	530
Na	ppm	268 ± 10	861 ± 27	649 ± 21	598 ± 20	2388 ± 56
MgO	%	1.47 ± 0.07	3.73 ± 0.08	1.21 ± 0.06	0.49 ± 0.05	1.87 ± 0.10
Al2O3	%	0.43 ± 0.05	4.92 ± 0.15	1.74 ± 0.09	1.34 ± 0.07	8.38 ± 0.13
SiO2	%	1.11 ± 0.11	32.9 ± 0.3	30.3 ± 0.3	41.9 ± 0.4	41.6 ± 0.4
P2O5	%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cl	ppm	72	78	54	56	65
K2O	%	0.077 ± 0.012	1.25 ± 0.06	0.55 ± 0.04	0.37 ± 0.03	2.16 ± 0.09
CaO	%	52.6 ± 0.5	26.60 ± 0.27	35.2 ± 0.4	30.7 ± 0.3	20.44 ± 0.21
Sc	ppm	0.430 ± 0.005	4.548 ± 0.025	1.857 ± 0.011	1.363 ± 0.011	7.93 ± 0.03
TiO2	%	<0.05	0.28 ± 0.04	0.12 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.46 ± 0.04
V	ppm	13.6 ± 1.3	48.8 ± 2.5	19.9 ± 1.6	12.5 ± 1.2	73 ± 4
Cr	ppm	4.8 ± 0.5	47.4 ± 2.0	20.6 ± 1.0	13.7 ± 0.9	65.1 ± 2.6
Mn	ppm	20.9 ± 0.5	81.3 ± 1.3	153.4 ± 1.8	101.2 ± 1.4	247.8 ± 2.7
Fe2O3	%	0.2196 ± 0.0014	1.773 ± 0.007	1.081 ± 0.004	0.676 ± 0.004	3.016 ± 0.009
Co	ppm	0.604 ± 0.015	3.31 ± 0.04	1.836 ± 0.020	0.975 ± 0.018	6.82 ± 0.04
Ni	ppm	7.60 ± 0.15	19.6 ± 0.5	10.33 ± 0.23	5.08 ± 0.17	29.1 ± 0.5
Cu	ppm	<5	7.0 ± 1.4	<5	<5	12.2 ± 1.8
Zn	ppm	4.19 ± 0.22	13.8 ± 0.7	7.7 ± 0.4	6.1 ± 0.4	52.0 ± 0.9
Ga	ppm	0.56 ± 0.09	6.7 ± 0.5	2.35 ± 0.19	1.81 ± 0.18	11.1 ± 0.6
Ge	ppm	<0.1	0.71 ± 0.14	0.56 ± 0.11	0.63 ± 0.13	1.51 ± 0.21
As	ppm	1.62 ± 0.05	6.97 ± 0.11	3.36 ± 0.07	2.02 ± 0.06	6.84 ± 0.12
Se	ppm	0.298 ± 0.014	0.36 ± 0.04	0.135 ± 0.019	0.070 ± 0.020	0.27 ± 0.03
Br	ppm	2.44 ± 0.06	4.38 ± 0.12	1.15 ± 0.05	1.25 ± 0.06	4.03 ± 0.09
Rb	ppm	5.23 ± 0.12	51.7 ± 0.7	16.53 ± 0.26	12.82 ± 0.28	74.6 ± 0.7
Sr	ppm	405 ± 4	347 ± 4	314 ± 3	491 ± 5	398 ± 4
Y	ppm	2.18 ± 0.11	14.7 ± 0.7	9.2 ± 0.5	7.9 ± 0.4	17.8 ± 0.9
Zr	ppm	3.9 ± 0.6	74 ± 5	55.9 ± 2.8	34.3 ± 1.8	139 ± 8
Nb	ppm	0.46 ± 0.05	7.8 ± 0.4	3.54 ± 0.18	1.83 ± 0.09	9.1 ± 0.5
Mo	ppm	2.04 ± 0.10	2.98 ± 0.15	0.25 ± 0.09	0.16 ± 0.07	0.82 ± 0.23
Ag	ppm	<0.01	<0.03	0.014 ± 0.006	<0.02	0.025 ± 0.008
Cd	ppm	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
In	ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sn	ppm	<0.5	1.06 ± 0.11	<0.5	<0.5	1.49 ± 0.15
Sb	ppm	0.180 ± 0.004	0.278 ± 0.007	0.170 ± 0.004	0.087 ± 0.004	0.430 ± 0.007
Cs	ppm	0.469 ± 0.004	4.157 ± 0.019	1.271 ± 0.007	0.947 ± 0.007	5.645 ± 0.020
Ba	ppm	9.5 ± 1.1	68 ± 3	38.8 ± 2.8	41.7 ± 2.5	171 ± 3
La	ppm	1.92 ± 0.07	17.98 ± 0.24	15.29 ± 0.23	12.08 ± 0.19	26.1 ± 0.3
Ce	ppm	2.83 ± 0.11	21.8 ± 0.4	21.56 ± 0.24	14.25 ± 0.23	49.2 ± 0.4
Pr	ppm	0.37 ± 0.03	3.17 ± 0.16	2.88 ± 0.14	2.33 ± 0.12	5.85 ± 0.29
Nd	ppm	1.37 ± 0.11	12.0 ± 0.6	11.3 ± 0.6	9.2 ± 0.5	22.0 ± 1.1
Sm	ppm	0.208 ± 0.008	2.211 ± 0.015	1.908 ± 0.013	1.599 ± 0.011	4.098 ± 0.021
Eu	ppm	0.065 ± 0.007	0.513 ± 0.026	0.426 ± 0.018	0.336 ± 0.018	0.88 ± 0.03
Gd	ppm	0.24 ± 0.04	1.93 ± 0.12	1.44 ± 0.09	1.31 ± 0.08	3.17 ± 0.19
Tb	ppm	0.0332 ± 0.0008	0.268 ± 0.004	0.2029 ± 0.0026	0.1719 ± 0.0027	0.431 ± 0.005
Dy	ppm	0.23 ± 0.05	1.86 ± 0.13	1.20 ± 0.09	1.05 ± 0.07	2.79 ± 0.20
Ho	ppm	0.048 ± 0.010	0.37 ± 0.04	0.251 ± 0.025	0.201 ± 0.020	0.56 ± 0.05
Er	ppm	0.129 ± 0.013	1.05 ± 0.07	0.68 ± 0.05	0.56 ± 0.05	1.67 ± 0.12
Tm	ppm	0.018 ± 0.004	0.152 ± 0.020	0.093 ± 0.014	0.073 ± 0.015	0.245 ± 0.025
Yb	ppm	0.128 ± 0.009	1.09 ± 0.03	0.712 ± 0.021	0.517 ± 0.019	1.69 ± 0.04
Lu	ppm	0.020 ± 0.004	0.155 ± 0.020	0.098 ± 0.015	0.068 ± 0.014	0.250 ± 0.025
Hf	ppm	0.102 ± 0.006	2.06 ± 0.03	1.653 ± 0.021	1.026 ± 0.028	3.97 ± 0.04
Ta	ppm	0.0353 ± 0.0008	0.591 ± 0.006	0.2623 ± 0.0027	0.1378 ± 0.0023	0.767 ± 0.006
W	ppm	<0.06	0.50 ± 0.07	0.39 ± 0.13	0.10 ± 0.04	1.01 ± 0.13
Au	ppb	10.3 ± 0.3	4.5 ± 0.4	68.7 ± 0.9	11.2 ± 0.4	<0.6
Pb	ppm	1.34 ± 0.20	6.7 ± 0.7	3.9 ± 0.4	4.3 ± 0.4	10.4 ± 0.8
Bi	ppm	<0.08	0.10 ± 0.03	<0.08	<0.08	0.15 ± 0.05
Th	ppm	0.3450 ± 0.0026	4.179 ± 0.012	1.959 ± 0.007	1.499 ± 0.007	6.917 ± 0.013
U	ppm	2.76 ± 0.03	2.23 ± 0.03	0.795 ± 0.020	0.637 ± 0.016	1.624 ± 0.028

**Tab. 5.15:** Analyses en roche totale d'échantillons du sondage HTM102 : cOxf, calcaire Oxfordien moyen oolithique-récifal, encaissant des fractures Bc200 ; cmOxf, calcaire marneux Oxfordien moyen, encaissant des fractures Bcm ; cmOxf1, alternances calcaires/marnes Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Aacm ; mcOxf1, marnes à nodules calcaires Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Am ; mCalOxf, argilites Callovo-Oxfordien ; cBath, calcaire oolithique Bathonien, encaissant des fractures Bc500 (1)

		HTM102-45427 mCalOxf	HTM102-48388 cBath	HTM102-48654 cBath	HTM102-50256 cBath	HTM102-50278 cBath
Be	ppm	1.9 ± 0.4	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
CO2	%	13.90	43.21	43.13	43.51	43.09
F	ppm	810	190	180	200	440
Na	ppm	1624 ± 43	281 ± 11	244 ± 10	197 ± 9	248 ± 10
MgO	%	1.77 ± 0.09	0.67 ± 0.06	0.68 ± 0.06	0.71 ± 0.06	0.78 ± 0.07
Al2O3	%	12.32 ± 0.12	0.39 ± 0.05	0.22 ± 0.07	0.35 ± 0.05	0.37 ± 0.05
SiO2	%	47.0 ± 0.5	0.89 ± 0.09	0.36 ± 0.08	0.72 ± 0.09	0.96 ± 0.10
P2O5	%	0.06 ± 0.03	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Cl	ppm	71	104	96	53	78
K2O	%	2.75 ± 0.11	0.095 ± 0.022	0.035 ± 0.014	0.086 ± 0.017	0.058 ± 0.014
CaO	%	14.22 ± 0.15	54.0 ± 0.5	54.3 ± 0.5	54.3 ± 0.5	53.5 ± 0.5
Sc	ppm	11.29 ± 0.04	1.946 ± 0.015	0.930 ± 0.007	0.411 ± 0.006	0.618 ± 0.006
TiO2	%	0.67 ± 0.04	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
V	ppm	103 ± 5	15.9 ± 1.6	9.1 ± 0.9	6.6 ± 0.8	9.3 ± 0.9
Cr	ppm	101 ± 4	7.3 ± 0.8	4.2 ± 0.8	2.4 ± 0.6	4.8 ± 0.5
Mn	ppm	172.8 ± 2.3	178.0 ± 1.9	157.0 ± 1.8	101.0 ± 1.4	91.9 ± 1.3
Fe2O3	%	3.661 ± 0.010	0.495 ± 0.003	0.970 ± 0.004	0.2192 ± 0.0021	0.2785 ± 0.0017
Co	ppm	8.13 ± 0.05	2.57 ± 0.04	0.525 ± 0.010	0.290 ± 0.011	0.447 ± 0.009
Ni	ppm	33.3 ± 0.6	2.92 ± 0.15	1.66 ± 0.09	2.31 ± 0.11	3.53 ± 0.10
Cu	ppm	13.3 ± 2.0	<5	<5	<5	<5
Zn	ppm	43.8 ± 1.0	5.9 ± 0.5	4.67 ± 0.25	1.88 ± 0.23	2.61 ± 0.19
Ga	ppm	16.3 ± 0.8	0.61 ± 0.07	0.33 ± 0.09	0.49 ± 0.08	0.53 ± 0.09
Ge	ppm	1.42 ± 0.21	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
As	ppm	7.66 ± 0.13	6.91 ± 0.10	8.06 ± 0.10	3.00 ± 0.06	2.70 ± 0.06
Se	ppm	0.31 ± 0.04	<0.04	0.031 ± 0.011	0.043 ± 0.016	0.050 ± 0.011
Br	ppm	2.01 ± 0.08	2.68 ± 0.07	2.55 ± 0.07	3.76 ± 0.08	3.21 ± 0.10
Rb	ppm	109.9 ± 0.9	3.50 ± 0.22	1.75 ± 0.12	3.08 ± 0.17	3.18 ± 0.11
Sr	ppm	291 ± 4	389 ± 4	503 ± 5	320 ± 4	371 ± 3
Y	ppm	22.8 ± 1.2	10.9 ± 0.6	8.6 ± 0.4	2.81 ± 0.14	5.61 ± 0.28
Zr	ppm	178 ± 8	6.1 ± 0.9	2.8 ± 0.4	3.8 ± 0.6	4.9 ± 0.7
Nb	ppm	13.5 ± 0.7	0.67 ± 0.06	0.29 ± 0.05	0.40 ± 0.04	0.45 ± 0.05
Mo	ppm	0.37 ± 0.18	<0.15	0.98 ± 0.11	2.75 ± 0.14	1.46 ± 0.11
Ag	ppm	0.037 ± 0.019	<0.02	0.007 ± 0.004	<0.01	0.0119 ± 0.0028
Cd	ppm	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
In	ppm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sn	ppm	2.18 ± 0.22	<0.5	0.61 ± 0.25	<0.5	<0.5
Sb	ppm	0.526 ± 0.009	0.0320 ± 0.0026	0.0319 ± 0.0016	0.053 ± 0.003	0.0731 ± 0.0025
Cs	ppm	8.430 ± 0.027	0.206 ± 0.004	0.1132 ± 0.0019	0.193 ± 0.003	0.2279 ± 0.0024
Ba	ppm	228 ± 4	4.5 ± 0.9	3.1 ± 0.9	5.0 ± 0.8	6.2 ± 0.9
La	ppm	34.2 ± 0.4	8.89 ± 0.16	5.80 ± 0.12	1.70 ± 0.07	3.14 ± 0.09
Ce	ppm	60.1 ± 0.5	14.29 ± 0.27	7.08 ± 0.17	3.31 ± 0.20	5.07 ± 0.14
Pr	ppm	7.7 ± 0.4	2.05 ± 0.10	1.08 ± 0.05	0.362 ± 0.029	0.73 ± 0.05
Nd	ppm	28.6 ± 1.4	8.3 ± 0.4	4.50 ± 0.27	1.35 ± 0.11	2.95 ± 0.19
Sm	ppm	5.309 ± 0.026	2.005 ± 0.013	1.049 ± 0.010	0.193 ± 0.011	0.624 ± 0.011
Eu	ppm	1.14 ± 0.04	0.460 ± 0.023	0.258 ± 0.012	0.074 ± 0.009	0.195 ± 0.010
Gd	ppm	3.91 ± 0.24	1.88 ± 0.12	1.09 ± 0.06	0.32 ± 0.04	0.78 ± 0.06
Tb	ppm	0.553 ± 0.006	0.255 ± 0.004	0.1526 ± 0.0020	0.0441 ± 0.0013	0.1024 ± 0.0015
Dy	ppm	3.81 ± 0.27	1.54 ± 0.11	0.95 ± 0.07	0.29 ± 0.06	0.63 ± 0.06
Ho	ppm	0.73 ± 0.04	0.292 ± 0.029	0.195 ± 0.023	0.058 ± 0.009	0.128 ± 0.019
Er	ppm	2.12 ± 0.15	0.78 ± 0.06	0.54 ± 0.04	0.184 ± 0.019	0.327 ± 0.026
Tm	ppm	0.32 ± 0.03	0.105 ± 0.011	0.072 ± 0.011	0.024 ± 0.006	0.042 ± 0.008
Yb	ppm	2.30 ± 0.05	0.728 ± 0.025	0.494 ± 0.016	0.162 ± 0.013	0.280 ± 0.012
Lu	ppm	0.35 ± 0.04	0.093 ± 0.010	0.072 ± 0.011	0.023 ± 0.006	0.037 ± 0.008
Hf	ppm	5.21 ± 0.05	0.163 ± 0.013	0.078 ± 0.008	0.092 ± 0.009	0.121 ± 0.007
Ta	ppm	1.092 ± 0.007	0.0383 ± 0.0013	0.0155 ± 0.0007	0.0279 ± 0.0011	0.0314 ± 0.0008
W	ppm	0.84 ± 0.13	<0.1	0.04 ± 0.03	0.034 ± 0.020	0.14 ± 0.05
Au	ppb	0.5 ± 0.3	19.9 ± 0.5	15.2 ± 0.4	14.2 ± 0.4	14.6 ± 0.4
Pb	ppm	15.4 ± 1.2	3.3 ± 0.3	1.79 ± 0.27	<0.9	<0.9
Bi	ppm	0.19 ± 0.07	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
Th	ppm	8.875 ± 0.016	1.854 ± 0.009	0.698 ± 0.004	0.268 ± 0.004	0.4193 ± 0.0029
U	ppm	2.18 ± 0.04	0.523 ± 0.015	0.704 ± 0.016	5.80 ± 0.06	4.83 ± 0.05

## 5.4.2 Comparaison calcite de fracture / roche encaissante



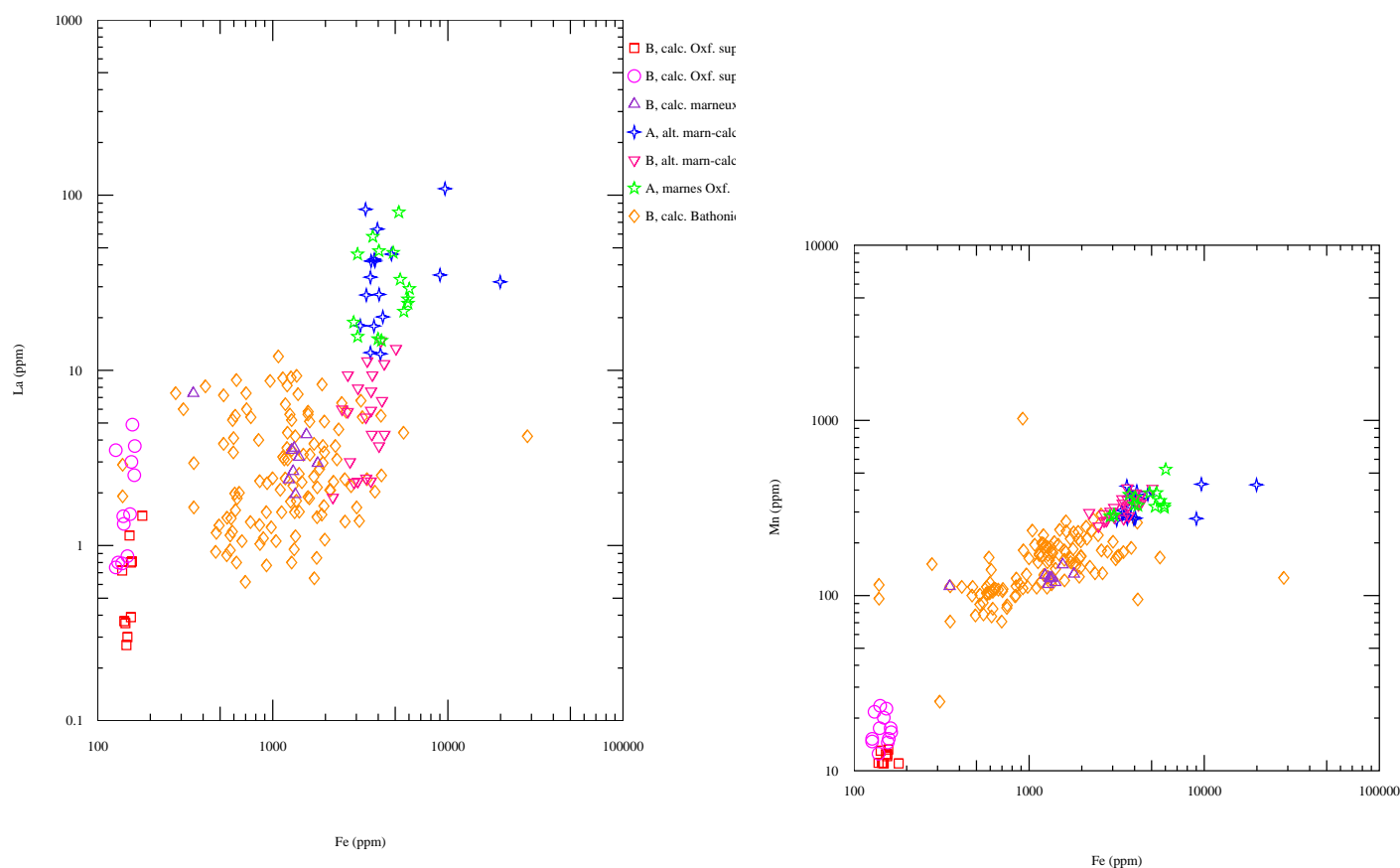
**Fig. 5.26:** Teneurs en Mn (gauche) et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (droite) dans les calcites de fracture en fonction des teneurs mesurées dans l'encaissant. cOxf : calcaire de l'Oxfordien, cmOxf : marno-calcaire à la base de l'Oxfordien moy., cmOxfI : marno-calcaire au toit de l'Oxfordien inf., cmOxfII : alternances marnes/calcaires au toit de l'Oxfordien inf., mCalOxf : marnes du Callovo-Oxfordien, cBath : calcaire du Bathonien.

La comparaison entre les teneurs dans les calcites de fracture et dans la roche encaissante montre des corrélations pour Fe et Mn (Figs. 5.26).

Les teneurs en Mn des calcites de fracture de l'encaissant marno-calcaire sont plus fortes que dans les encaissants calcaires. Dans ces derniers, les teneurs dans les calcites de fractures et dans l'encaissant sont similaires. Il existe une corrélation qui montre que les calcites des fractures de l'Oxfordien et les calcaires encaissants sont plus pauvres en Mn que les calcites de fractures et les calcaires du Bathonien. Comme le Mn est porté dans l'encaissant par les calcites et non par les argiles, on peut en déduire que les calcites des fractures sont à l'équilibre avec les calcites de l'encaissant pour le Mn.

Les teneurs en Fe montrent un schéma plus complexe : deux corrélations apparaissent et permettent de distinguer les deux encaissants calcaires. Dans les deux cas, les calcites ont des concentrations inférieures aux concentrations trouvées en roche totale (à la différence du cas de Mn), mais les calcites de fractures formées dans l'Oxfordien calcaire ont des teneurs plus faibles (à teneur en roche totale égale) que les calcites de fractures dans les calcaires du Bathonien. L'existence même de ces corrélations montrent l'existence de phénomènes de rééquilibrage entre les solutions aqueuses et l'encaissant des aquifères, mais la différence de niveau de rééquilibrage (la pente des corrélations) montre que le passage du fer en solution doit être contrôlé par des assemblages minéralogiques (minéraux accessoires tels que sulfures, oxyhydroxydes, argiles) différents dans les deux cas. Les plus fortes teneurs en Fe observées dans les calcites des fractures du Bathonien sont proches de celles mesurées dans les calcites des fractures formées dans les encaissants plus marneux au toit de l'Oxfordien inférieur.

## 5.5 Synthèse des signatures géochimiques



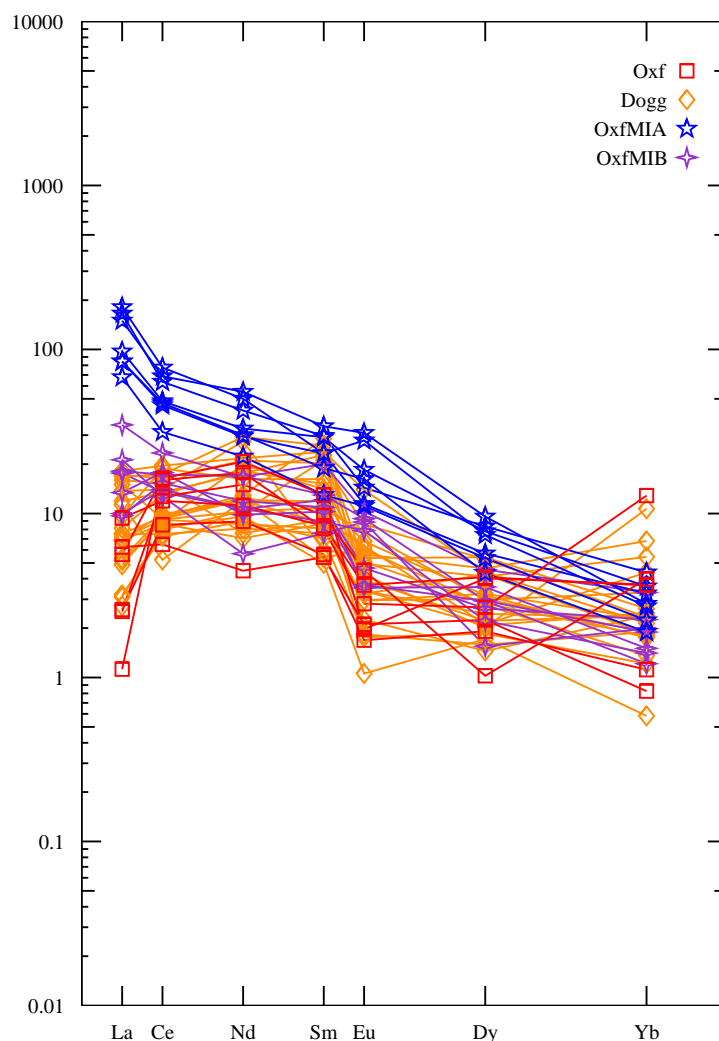
**Fig. 5.27:** Concentrations en La (gauche) et Mn (droite) en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures regroupées d'après le type de spectre (A ou B) et l'encaissant (calcaires de l'Oxfordien, du Bathonien, calcaire marneux, alternance marno-calcaire, marnes) du forage HTM102.

Les fractures formées dans le forage ANDRA HTM102 sont colmatées totalement par des calcites, sauf dans les calcaires marneux de la base de l'Oxfordien moyen où une frange silicatée apparaît aux bords de la fracture. Les fractures ou fissures se sont majoritairement développées dans les formations calcaires encadrant la couche des Argilites du Callovo-Oxfordien et dans les niveaux marno-calcaires du toit de l'Oxfordien inférieur. Les fissures prélevées dans la couche-hôte se sont formées dans le faciès des argilites noires à nodules calcaires au toit de la couche.

Les fractures sont subverticales, il n'a pas été observé de variation de composition en fonction de la profondeur dans une même fracture.

Deux types de spectres de  $TR$  ont été obtenus dans les calcites (Fig. 5.28) :

- **type A** : le fractionnement entre  $TR$  légères et lourdes est très prononcé ( $(La/Yb)_n \geq 20$ ), continu du La à l'Yb sans anomalie en Ce ni Eu. Ce type de signature est observé dans les calcites de fractures formées dans les alternances marnes/calcaires (Aacm) et dans les argilites noires (Am) au toit de l'Oxfordien inférieur.
- **type B** : les spectres de  $TR$  montrent un fractionnement faible, variable entre des calcites très peu fractionnées ( $(La/Yb)_n \sim 1$ ) ou légèrement fractionnées ( $(La/Yb)_n \geq 10$ ).



**Fig. 5.28:** Spectres de  $TR$  des calcites des fractures prélevées dans l'Oxfordien supérieur et moyen (Oxf), dans l'Oxfordien inférieur (OxfMIA - type A et OxfMIB - type B) et dans le Dogger (Dogg) du forage HTM102.

Cette variation est le plus souvent due à des teneurs en La variable, qui peuvent être appauvries par rapport à Ce et Nd, donnant une forme bombée au spectre. Ces signatures sont rencontrées dans les encaissements calcaires récifaux, oolithiques et marneux de l'Oxfordien (Bc100, Bc200 et Bcm) et du Bathonien (Bc500), ainsi que dans les alternances marnes/calcaires de l'Oxfordien inférieur (Bacm, spectres intermédiaires). La variation des teneurs en La par rapport au Fe dans ces calcites reflète la distinction entre les deux types de spectres de  $TR$  : les calcites de type A sont plus riches ( $> 10$  ppm) que les calcites de type B ( $< 10$  ppm, Fig. 5.27 gauche).

Dans les alternances marnes/calcaires de l'Oxfordien inférieur, les deux types de spectres ont été observés. Dans les mêmes fractures, à quelques dizaines de micromètres de distance, une analyse peut montrer un fractionnement très marqué de type A ( $(La/Yb)_n \geq 20$ ) et l'autre peut être moins fractionnée, se rapprochant des signatures de type B ( $(La/Yb)_n \sim 10$ ). Les calcites apparaissent pourtant homogènes en  $CL$  et les teneurs en Fe, Mn, Mg et Sr sont aussi relativement homogènes dans les cristaux de calcite de ces fractures.

Des images ioniques ont été effectuées dans les fractures à 336,95 m, 363,15 m et 502,48 m. Des coupes des fractures montrent que la répartition de Mg, Sr, Fe, Mn ou



Y dans les cristaux de calcite n'est pas homogène, à l'échelle du cristal et de la fracture.

Quel que soit l'encaissant, une anticorrélation entre Mg et Sr est apparue, aussi bien dans les analyses ponctuelles que grâce aux images ioniques (en particulier dans l'échantillon 50248, voir section 5.1.3). Cette relation se traduit par une diminution des teneurs en Mg lorsque les teneurs en Sr augmentent. Les teneurs en ces deux éléments sont dispersées et ne permettent pas d'identifier des groupes géochimiques distincts.

En revanche, les teneurs en Fe et Mn sont discriminantes pour différencier les familles de calcites (Fig. 5.27 droite) :

- les calcites de fractures formées dans les encaissants marneux ou marno-calcaires sont les plus riches en Fe et en Mn, indépendamment du type du spectre de *TR* dans les calcites (*Am*, *Aacm* et *Bacm*). Les teneurs sont homogènes, entre 2000 et 7000 ppm Fe et 300 à 400 ppm Mn ;
- les teneurs en Fe et Mn dans les calcites des fractures formées dans l'encaissant calcaire du Bathonien sont moins élevées que celles ci-dessus. Les teneurs ne sont pas homogènes et il apparaît une grande dispersion entre un pôle riche et un pôle pauvre en Fe et Mn. Les calcites les plus riches ont des concentrations du même ordre que dans les encaissants marneux et dans les alternances marnes/calcaires. Les calcites de la fracture formée dans les calcaires marneux de la base de l'Oxfordien moyen (profondeur 336,95 m) sont confondues avec ce groupe de calcites. La constance du rapport Fe/Mn dans ces calcites explique l'homogénéité des calcites observées en *CL* (section 5.1.3 et Buschaert, 2001) ;
- les teneurs en Mn et Fe mesurées dans les calcites des calcaires de l'Oxfordien moyen et supérieur se distinguent des autres par leurs teneurs très faibles en Fe (< 200 ppm) et Mn (< 25 ppm), les calcites de la fracture à 214 m étant légèrement enrichies en Mn par rapport à celles de la fracture à 102 m (15 à 25 ppm et 10 à 15 ppm respectivement).

La comparaison entre les teneurs en Mn dans les roches encaissantes des fractures et dans les cristaux de calcite montre que les teneurs en Mn des calcites de fracture sont héritées des calcites de l'encaissant. Cela expliquerait pourquoi les teneurs en Mn et Fe dans les calcites des fractures formées dans l'Oxfordien sont plus faibles que celles du Bathonien. Le schéma est plus complexe pour le Fe, où les teneurs dans l'encaissant sont liées à une dilution des teneurs des argiles par la calcite.

Troisième partie

**Signatures de remplissages de failles  
dans la région du tunnel de  
Tournemire (Aveyron, France)**



## Chapitre 6

# Le tunnel de Tournemire dans les Argilites du Toarcien

---

<b>6.1</b>	<b>Présentation du massif</b>	<b>92</b>
6.1.1	Contexte géologique	92
6.1.2	Paléocirculations fluides	93
	Contraste galerie est - galerie ouest dans le tunnel	93
	Transferts de fluides pendant les phases d'extension et de compression	95
<b>6.2</b>	<b>Etude de fractures</b>	<b>95</b>
6.2.1	Présentation des failles étudiées	95
6.2.2	Méthodes	96
	Cathodoluminescence	96
	Spectrométrie de masse à ions secondaires	96

---

Le site du tunnel de Tournemire a été retenu par l'IRSN depuis 1988 pour élucider les mécanismes de fonctionnement d'un milieu argileux. Ce tunnel désaffecté permet en effet un accès direct aux Argilites du Toarcien, pour la réalisation de forages d'exploration et d'expériences *in situ*. Plusieurs études ont été menées pour comprendre les transferts qui ont affecté ce milieu très peu perméable et fracturé (Mathieu *et al.* 2000, Patriarche 2001, Constantin 2002 et Peyaud, 2002). Il est apparu que la région a été marquée par deux épisodes tectoniques majeurs : un premier épisode extensif à la fin du Jurassique et un deuxième épisode, compressif, lié à la surrection Pyrénéenne pendant l'Éocène. Dans cette étude, nous chercherons à comprendre les transferts qui ont affecté le milieu non pas à l'échelle des Argilites mais à l'échelle de la fracture, afin de comprendre la mobilité des éléments mineurs et traces dans les fluides associés à ces deux contextes géodynamiques. Pour cela, l'étude ponctuelle *in-situ* de la géochimie des éléments mineurs et traces dans les minéraux de remplissage des fractures permet de connaître les propriétés physico-chimiques du milieu dans lequel ces cristaux ont précipité. Les observations menées en cathodoluminescence par Peyaud (2002) ont mis en évidence que les fractures pouvaient avoir subi au moins deux épisodes de précipitation. Quel sera le comportement des éléments mineurs et traces lors de ces recristallisations ? Y a-t-il une relation avec la cathodoluminescence ?

Deux failles de la région de Tournemire ont été étudiées. Dans cette partie, nous commencerons par rappeler le contexte régional de Tournemire, puis nous relierons les observations pétrographiques et en cathodoluminescence aux signatures géochimiques en éléments mineurs et en *TR* dans les calcites de colmatage des fractures.

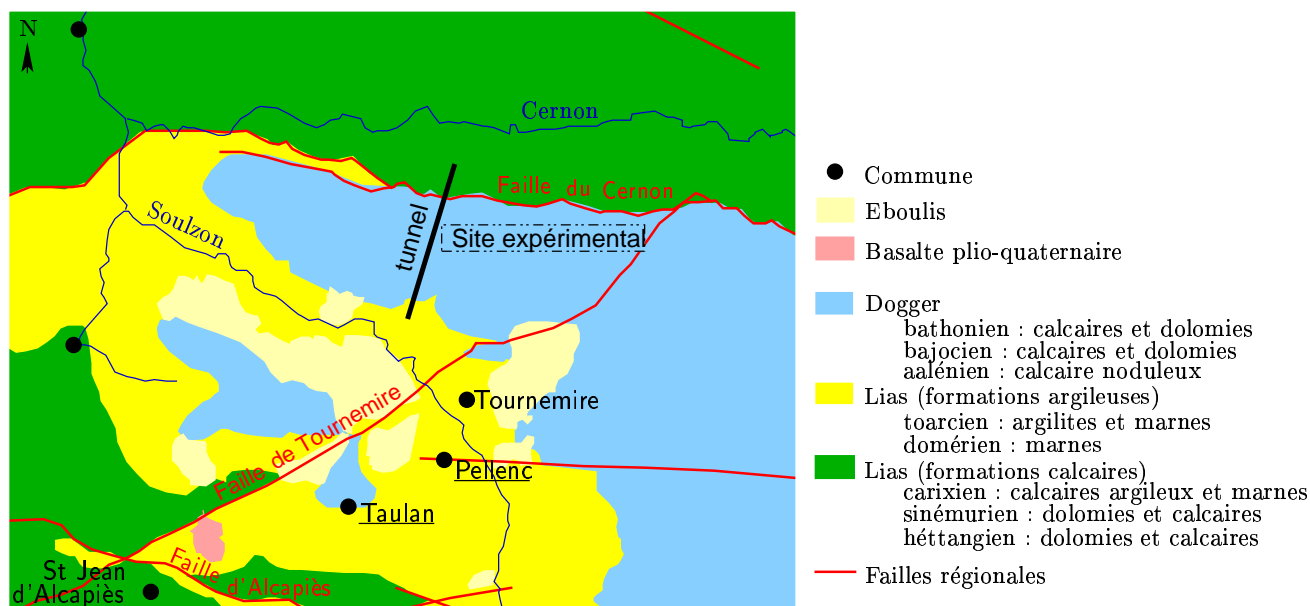


Fig. 6.1: Carte géologique simplifiée de la région de Tournemire (sud-ouest du massif des Grands Causses) d'après IRSN. Les sites d'échantillonnage des failles présentées dans ce travail sont soulignés.

## 6.1 Présentation du massif

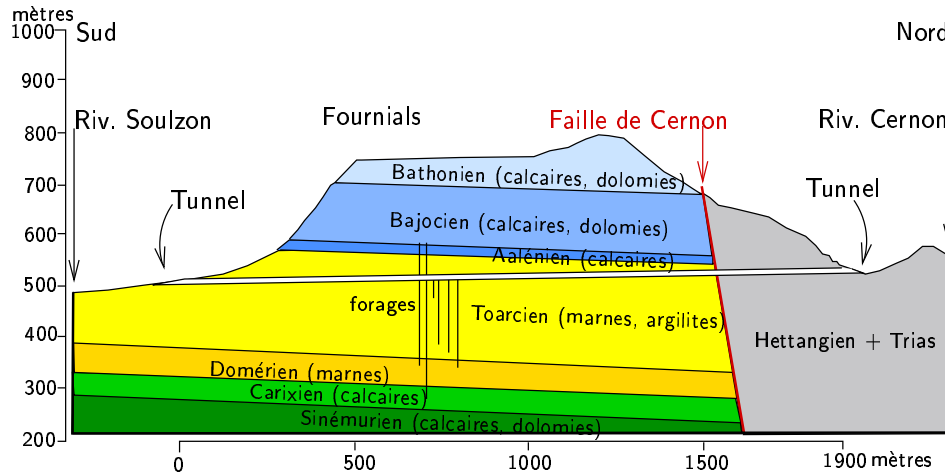
### 6.1.1 Contexte géologique

Le site expérimental de l'IPSN est situé dans le sud du département de l'Aveyron, dans la commune de Tournemire située à 3 km de Roquefort sur Soulzon, à environ 25 km au sud de Millau (Fig. 6.1). Ce massif fait partie des Grands Causses (bordure occidentale du Causse du Larzac), vastes plateaux calcaires jurassiques reposant sur des séries marno-calcaires. Cette région est entourée par des massifs primaires (Cévennes à l'est, Aubrac et Margeride au nord, Rouergue et Albigeois à l'ouest, Montagne Noire au sud).

Le bassin des Grands Causses présente une vaste structure générale en synclinorium d'axe nord-sud, monoclinale à l'échelle kilométrique. Il est marqué par :

- un volcanisme plio-pléistocène sporadique dont l'influence sur l'encaissant argileux peut être négligée (Corriera *et al.* 1975) ;
- des failles d'extension plurikilométrique affectant l'ensemble des séries du bassin Permo-Jurassique.

Le secteur de Tournemire est marqué par deux failles inverses héritées de structures hercyniennes, de direction est-ouest : la faille de St Jean d'Alcapiès au sud et la faille du Cernon au nord. L'influence de cette dernière est importante pour le site, avec un rejet vertical supérieur à 400 mètres, puisqu'elle est recoupée par le tunnel. Elle met en contact les marnes et argilites du Toarcien avec les calcaires de l'Hettangien. La zone perturbée de part et d'autre de la faille est estimée à 250 mètres. Enfin, la troisième faille importante est celle de Tournemire, orientée NE-SW avec un pendage de 60° vers le NW, également hercynienne. A une échelle plus réduite, un réseau de failles de direction N-S affecte l'ensemble du secteur.



**Fig. 6.2:** Coupe géologique simplifiée autour du tunnel de Tournemire (massif des Grands Causses) d'après IPSN. 3 grands ensembles peuvent être définis : une couche inférieure formée de roches calcaires et dolomies (Hettangien, Sinémurien, Carixien), une couche intermédiaire argileuse (Domérien, Toarcien et Aalénien inf.) et une couverture calcaire et dolomitique (Aalénien sup., Bajocien, Bathonien).

Le tunnel désaffecté a été creusé dans les années 1870 pour un aménagement ferroviaire. Il est situé au nord de la commune de Tournemire et est orienté nord-sud. L'entrée sud se situe à la cote 507 mètres et la sortie nord à 534 mètres. Le point le plus haut du plateau à l'aplomb se situe vers 800 mètres. Le tunnel traverse d'abord une formation argileuse d'âge toarcien sur 1550 mètres jusqu'à la faille régionale du Cernon, puis les calcaires de l'Hettangien et du Trias (Fig. 6.2).

La série sédimentaire est complète depuis l'Hettangien jusqu'au Bathonien, monoclinale avec un pendage faible ( $5^\circ$ ) vers le nord. Les argilites du Toarcien, peu perméables, se sont déposées dans un ombilic à la faveur de l'accentuation d'une subsidence commencée au Domérien (dépôt de marnes). La série des argilites et marnes est particulièrement dilatée au centre du bassin, au niveau de la station de Tournemire. La base du Toarcien est caractérisée par des "schistes cartons" (marnes bitumineuses). Au dessus, les marnes à *Hildoceras bifrons* du Toarcien moyen ont une puissance de 26 m, et peuvent être interrompues par des bancs calcaires dont la fréquence augmente vers le Toarcien supérieur. Les argilites du Toarcien supérieur, d'une puissance de 160 mètres, se divisent en deux séquences : des argilites calcaires gris-bleu peu fossilifères et des argilites calcaires à nodules riches en bioclastes. C'est dans ce dernier faciès que le tunnel a été creusé.

Les Argilites sont encadrées par deux formations aquifères : les calcaires et dolomies du Sinémurien et les calcaires du Carixien au mur ; les calcaires de l'Aalénien au toit. Les calcaires et dolomies du Bajocien et Bathonien surplombent l'ensemble, formant les reliefs caractéristiques des plateaux des Grands Causses.

### 6.1.2 Paléocirculations fluides

#### Contraste galerie est - galerie ouest dans le tunnel

L'accès direct à la formation argileuse par le tunnel a permis de réaliser des forages de reconnaissance horizontaux et verticaux. La prospection géophysique montre qu'une faille principale délimite deux zones plus ou moins fracturées, une zone "saine" vers l'est est

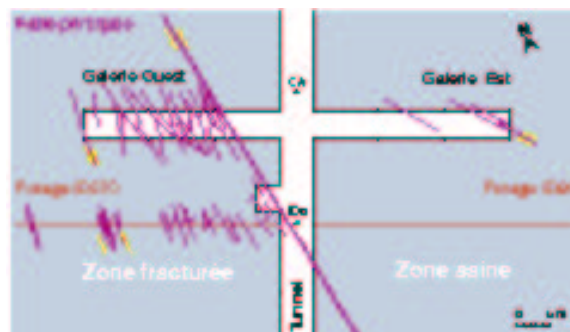


Fig. 6.3: Schéma de la distribution des fractures dans les forages réalisés autour du tunnel désaffecté.

plus homogène, tandis qu'une zone fracturée apparaît vers l'ouest (Fig. 6.3).

Mathieu (2000) a montré que quatre paragenèses minérales ont cristallisé dans les fractures à partir de circulations fluides induites par l'activité tectonique pyrénéenne :

- calcite,
- calcite et pyrite framboïdale,
- calcite et pyrite cubique,
- calcite et barytine.

La composition géochimique en majeurs, traces et isotopes des calcites de remplissage est tamponnée par les argilites et les marnes encaissantes, impliquant de faibles distances de migration des éléments. Il existe néanmoins un contraste entre les galeries est et ouest.

- D'une part, au niveau des isotopes du C :
  - dans la galerie est les valeurs du  $\delta^{13}C$  sont comparables aux valeurs obtenues sur les calcites de l'Aalénien, indiquant que le carbone viendrait de l'aquifère supérieur aalénien, avec une composante biogénique notable ;
  - dans la galerie ouest, la composition est proche de celle de la fraction carbonatée du Toarcien, ce qui indique un tamponnage par l'encaissant.
- D'autre part, les teneurs en uranium incorporé dans les calcites de la galerie est sont plus faibles que dans la galerie ouest, alors que dans les encaissants les teneurs sont comparables.

Dans la partie ouest, le fluide a été tamponné par l'encaissant, alors que dans la partie est, la calcite de première génération a subi une recristallisation liée à la circulation d'un fluide provenant de l'aquifère aalénien (Mathieu, 2000 et Peyaud, 2002). Il a été montré également que la pyrite est abondante et que les calcites sont riches en fer. Ces observations indiqueraient des paléofluides réducteurs (Mathieu, 2000), les Eh étant estimés entre -100 et -400 mV (Peyaud, 2002).

En ce qui concerne les TR, la source apparaît homogène, ne permettant pas de distinguer des fluides d'origine différente (Mathieu, 2000 et Peyaud, 2002). Cependant, dans l'accident majeur, les signatures isotopiques ( $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.70841$  et  $0.70858$ ) et les anomalies positives en Eu dans les spectres de TR suggèrent une origine externe. Cette dernière hypothèse est corroborée par les analyses isotopiques du carbone : les valeurs des  $\delta^{13}C$  dans les géodes prélevées dans des galeries de la zone fracturée sont proches des valeurs obtenues dans les calcaires sus- et sous-jacents. Ceci indiquerait un mélange entre des fluides d'origine externe et interne à la couche des Argilites. La connection entre la faille

**Tab. 6.1:** Liste des échantillons décrits par Peyaud (2002) et utilisés pour cette étude. Les sites sont indiqués sur la carte géologique, figure 6.1.

Lame	Site	Encaissant	Orientation Pendage	Type de fracture
To799-2A	Taulan	Argilites	N100 55N	faille normale
To799-2B	Taulan	Argilites	N085 73N	faille normale
To799-47	Pellenc	Argilites	N065 64S	faille inverse

principale N130 et les formations sus-jacentes est montrée par les compositions isotopiques dans les calcites des géodes de cet accident majeur : le fluide d'origine matriciel serait dilué par des eaux météoriques (Peyaud, 2002).

### Transferts de fluides pendant les phases d'extension et de compression

L'analyse isotopique, chimique et par cathodoluminescence des calcites tapissant des failles formées pendant les phases extensive et compressive montrent que :

- le fluide interstitiel de l'argilite constituerait la seule source possible pour le fluide dans les fractures extensives,
- l'évolution de la composition isotopique du fluide dans les fractures compressives pourrait être reliée à la diffusion d'eau météorique à partir des aquifères inférieur et supérieur (Peyaud, 2002).

## 6.2 Etude de fractures

### 6.2.1 Présentation des failles étudiées

Les trois failles présentées dans ce travail ont été échantillonnées par Peyaud (2002) au sud du tunnel de Tournemire, à Taulan et Pellenc, dans les Argilites du Toarcien (Fig. 6.1). Les deux fractures prélevées à Taulan (To799-2A et To799-2B) correspondent à deux failles normales, elles se forment pendant une période d'extension N-S fin Jurassique et début Crétacé. La fracture provenant de Pellenc (To799-47) correspond à une faille inverse formée pendant la compression Eocène (Tab. 6.1). L'analyse isotopique, chimique (mineurs analysés par microsonde électronique, *TR* par ICP-MS) et par cathodoluminescence des calcites tapissant ces fractures indiquent :

- les valeurs de  $\delta^{18}O$  mesurées dans les calcites sont inférieures pour les failles extensives que pour les failles compressives,
- les calcites des failles extensives sont plus concentrées en Mn et Fe que dans les failles compressives.

Les observations des calcites dans la région de Tournemire montrent des teintes de luminescence contrastées, du jaune au rouge sombre, mettant en évidence des polyphasages (Peyaud, 2002). On pourra opposer ces polyphasages à l'homogénéité des teintes de luminescence observées dans les remplissages de fractures provenant de l'Est de la France (voir partie II et Buschaert, 2001). Le tableau 6.2 présente les compositions chimiques des différentes phases en fonction de la cathodoluminescence observée.



**Tab. 6.2:** Concentrations en éléments mineurs dans la calcite, déterminés en poids d'atomes, en fonction de la teinte de cathodoluminescence détectée (d'après Peyaud 2002). NL = calcite non luminescente.

Teinte CL	Ca	Mg	Mn	Fe	Teinte CL	Ca	Mg	Mn	Fe
<b>To799-2A</b>					<b>To799-2B</b>				
NL	38,32	0,27	0,10	1,45	NL	38,56	0,27	0,13	1,15
rouge	38,93	0,13	0,14	0,93	rouge	38,74	0,23	0,16	0,973
					rouge vif	38,04	0,38	0,13	1,57
					jaune	38,41	0,24	0,17	1,34

### 6.2.2 Méthodes

De nouvelles sections de roche ont été réalisées dans les fractures To799-2A, To799-2B et To799-47. L'utilisation de la *SIMS* est intéressante car la taille des zones détectées en cathodoluminescence varie de quelques dizaines de micromètres à 1 mm. Ceci impose d'effectuer des analyses quasi-ponctuelles *in-situ*, d'où l'utilité d'un mode *microsonde*.

#### Cathodoluminescence

Avant les analyses chimiques ponctuelles par *SIMS*, il a été nécessaire de définir les zones de cathodoluminescence *CL* dans les lames. Cette détermination a été effectuée au Laboratoire des Roches Sédimentaires de l'Université Paris sud - Orsay, grâce à M. Pagel et J.-B. Peyaud.

Les observations ont été réalisées avec un appareil *Technosyn*, pour des tensions de 15kV et des intensités variant entre 350 et 450  $\mu$ A. Des pellicules kodak et fujifilm de 1600 ASA ont été utilisées pour la photographie, avec des temps de pause variant de quelques secondes à 5 minutes.

#### Spectrométrie de masse à ions secondaires

Après les repérages des zones de cathodoluminescence différente, chaque zone a été identifiée sur clichés en lumière réfléchie afin de faciliter la localisation à la microsonde ionique.

Les analyses des échantillons sont effectuées à la MICROSONDE IONIQUE IMS6F, située au Centre d'Informatique Géologique de l'École des Mines de Paris. Nous analysons les concentrations en éléments mineurs (Mg, Mn, Fe, Sr) et en terres rares (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb) d'après le protocole analytique mis au point et décrit en première partie (chapitre 3). L'homogénéité des zones analysées est contrôlée grâce à une image ionique de la surface mais pour des balayages de 30 et 50  $\mu$ m ce contrôle ne permettrait de voir que des variations très fortes pour un élément, ce qui n'a pas été le cas de ces analyses. Les concentrations en calcium mesurées par Peyaud (2002, voir Tab. 6.2) seront utilisées lors du traitement numérique (pour la fracture de Pellenc, la concentration en calcium a été fixée à 390000 en poids d'atomes, par comparaison avec une faille inverse décrochante prélevée sur le même site). Les observations pétrographiques et en cathodoluminescence des calcites tapissant ces failles, ainsi que leurs signatures géochimiques seront présentées dans le chapitre suivant.

# Chapitre 7

## Etude des remplissages de failles

---

<b>7.1</b>	<b>Fracture formée en contexte extensif (Taulan)</b>	<b>97</b>
7.1.1	Pétrographie et structure des remplissages	97
	Minéraux de colmatage	97
	Cathodoluminescence	98
7.1.2	Chimie des remplissages	101
	Faille principale	101
	Zone de dommage	104
	Synthèse	104
<b>7.2</b>	<b>Fracture formée en contexte compressif (Pellenc)</b>	<b>105</b>
7.2.1	Pétrographie et structure des remplissages	105
7.2.2	Chimie des remplissages	108
	Fracture principale	108
	Microfissures	108
	Géode	109
	Synthèse	109
<b>7.3</b>	<b>Synthèse des signatures géochimiques</b>	<b>110</b>

---

### 7.1 Fracture formée en contexte extensif (Taulan)

#### 7.1.1 Pétrographie et structure des remplissages

Les échantillons To799-2A et 2B proviennent de la même fracture à Taulan, formée en contexte extensif. Dans l'échantillon 2A, la fracturation a entraîné la formation d'une faille principale et d'une zone de dommage dans l'encaissant argileux (Fig. 7.1). Dans l'échantillon 2B, la faille principale seule est observée, la zone de dommage n'apparaît pas.

#### Minéraux de colmatage

**Faille principale** : elle est colmatée par des calcites grenues ou palissadiques, de dimensions millimétriques et dont les clivages sont parfois visibles. Le remplissage est organisé en bandes parallèles aux épontes, les limites pouvant correspondre à des plans de cisaillement (Peyaud, 2002). Au centre de la faille, une bande de calcites plus limpides apparaît, suggérant la recristallisation d'une partie des cristaux.

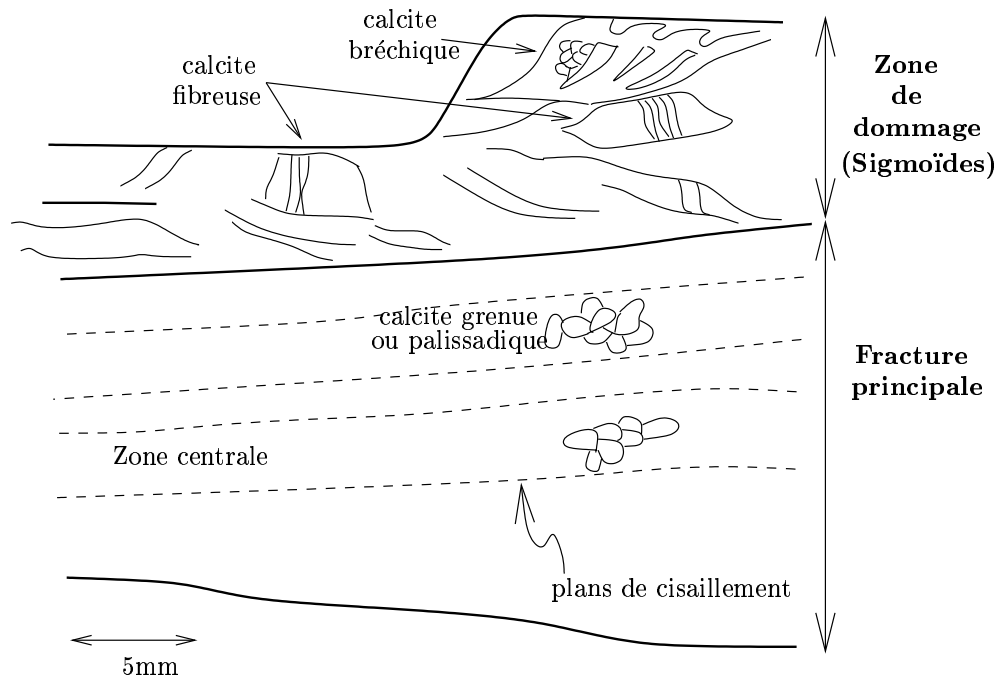


Fig. 7.1: Schéma de la lame 2A représentant les structures observées dans la faille extensive prélevée à Taulan.

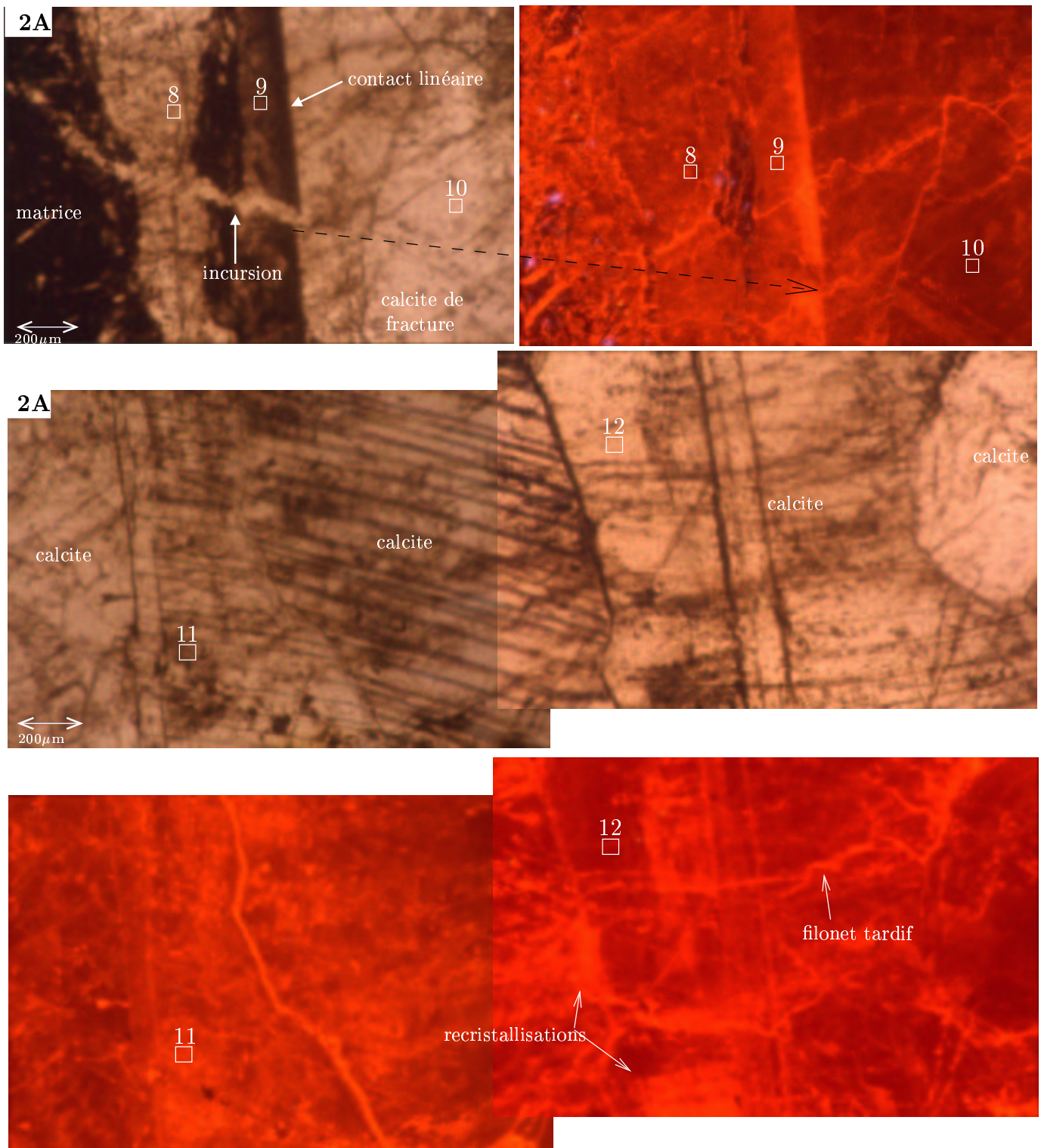
**Zone de dommage** : deux types de sigmoides se développent dans la matrice encaissant, parallèlement à la faille. On les distingue en fonction de la morphologie des calcites qui les colmatent :

- sigmoides à remplissage de calcites bréchiques (cristaux grenus, d'environ 500  $\mu\text{m}$  et dont l'extinction est roulante en lumière polarisée analysée)
- sigmoides à remplissage de calcites fibreuses (baguettes de plusieurs dizaines de micromètres de largeur et jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  de longueur et dont l'extinction se fait dans le sens de l'allongement).

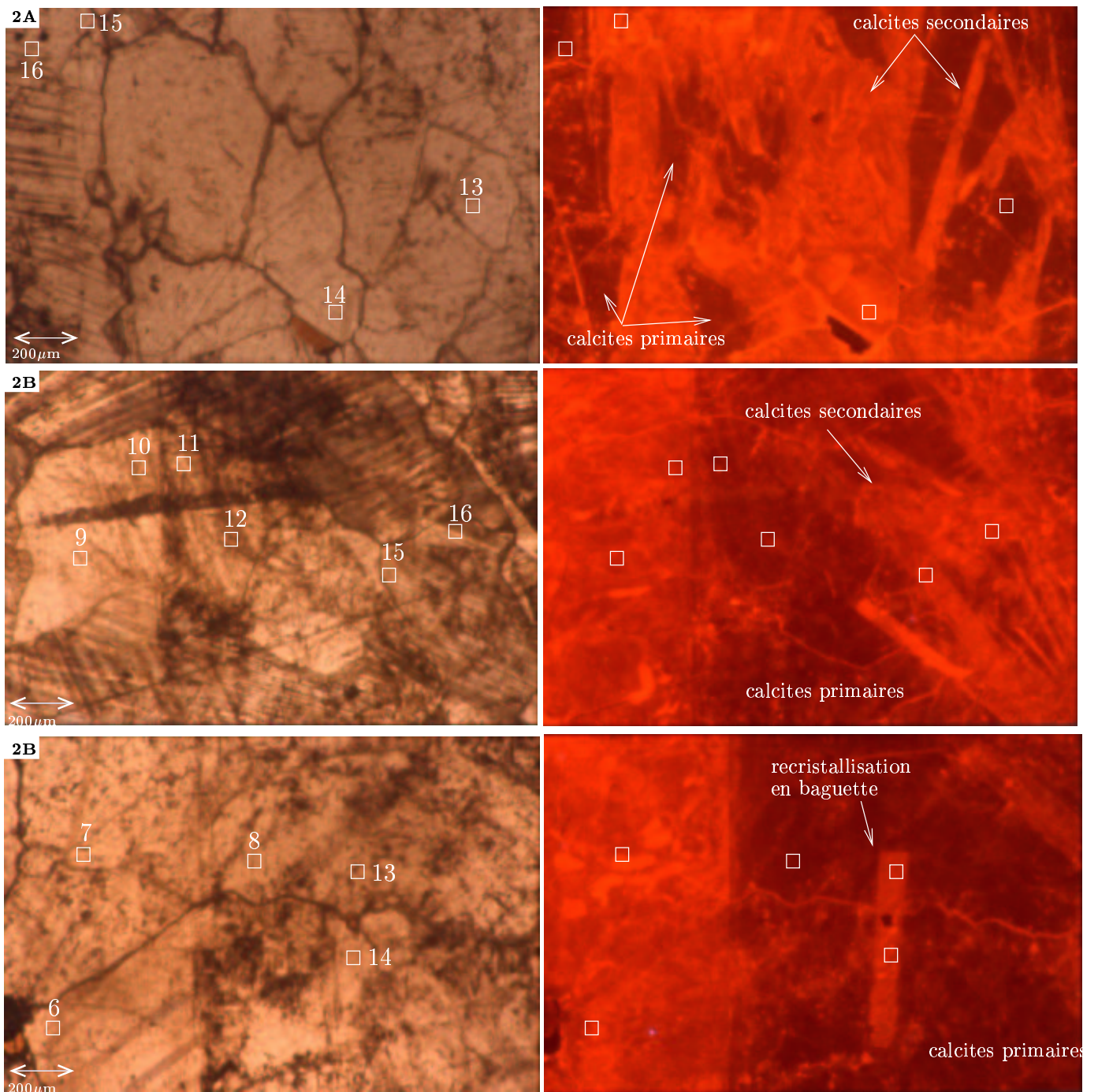
#### Cathodoluminescence

Peyaud (2002) a mis en évidence deux générations de calcites dans la faille principale, la première montrant une teinte de *CL* rouge sombre et la deuxième montrant une teinte de *CL* rouge clair. Les observations en *CL* effectuées dans la faille principale des deux lames 2A et 2B permettent de distinguer trois types de calcites dans la faille (Figs. 7.2, 7.3 et 7.4) :

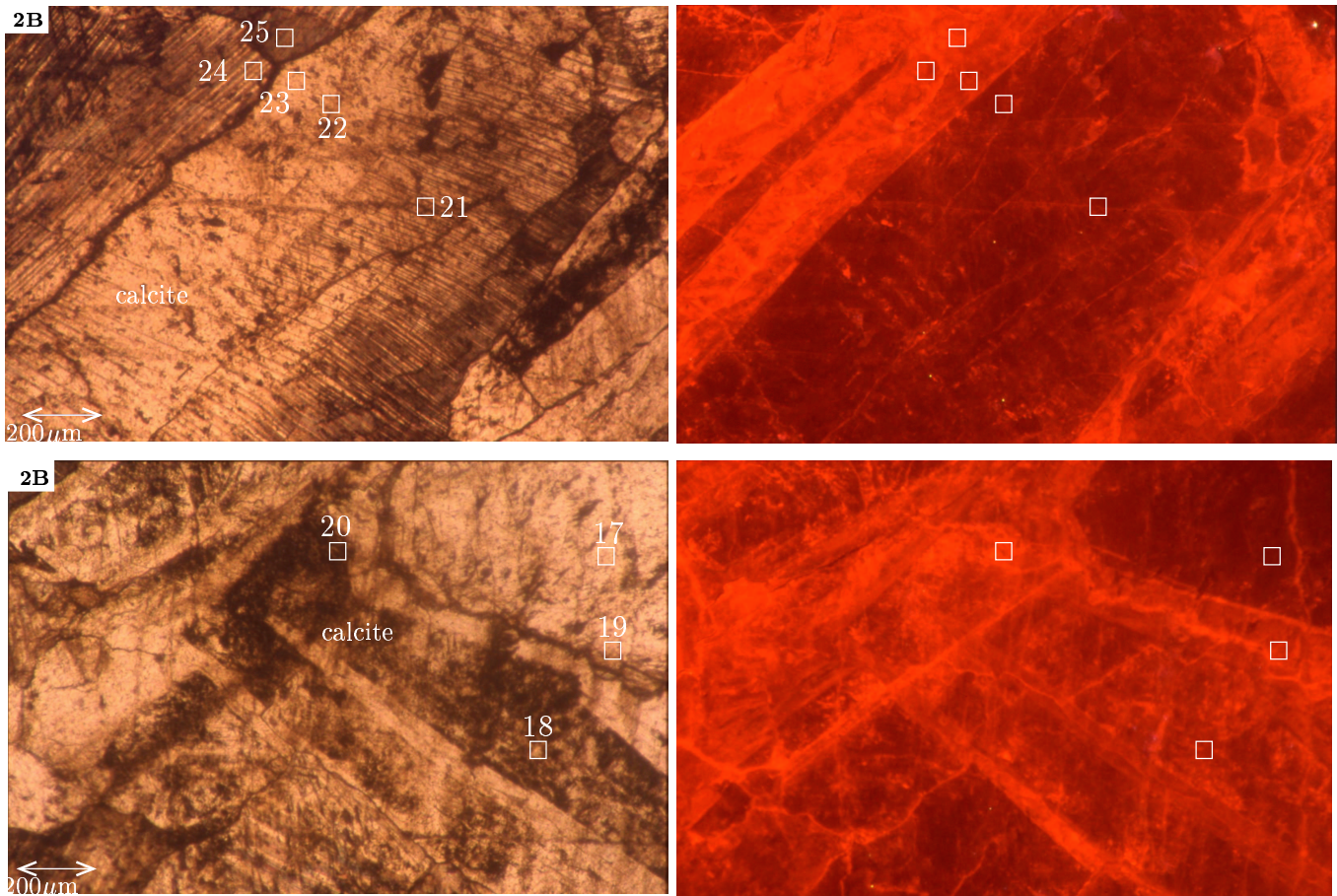
- la **première famille** est caractérisée par une **teinte de *CL* rouge**, elle est observée plutôt contre les épontes de la faille dans les calcites grenues ou palissadiques ;
- la **deuxième famille** a une **teinte orange** et est observée majoritairement au centre de la faille, sous forme de gerbes ou de fibres recoupant les calcites de la première famille. Ceci suggère que les calcites à luminescence orange sont postérieures aux calcites à luminescence rouge. Les limites entre les différentes zones de *CL* ne correspondent pas aux limites de grains apparues en lumière transmise.
- la **troisième famille** de calcites est observée dans les calcites de la lame 2A à proximité des épontes. Elles sont hétérogènes, avec des zones de teinte de *CL* rouge sombre



**Fig. 7.2:** Lame 2A - Fracture principale, **en haut** contact avec l'encaissant ; **au milieu et en bas** zone proche de l'éponte. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par *SIMS*.



**Fig. 7.3:** Lame 2A et 2B - Recrystallisations dans la partie centrale de la faille. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par *SIMS*.



**Fig. 7.4:** Lamé 2B - Recristallisations des calcites palissadiques. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par SIMS.

(première famille) et des zones de teinte de *CL* **orange foncé**. Ces recrystallisations ne montrent pas de morphologie en baguettes comme dans la zone centrale et la teinte de *CL* est plus foncée.

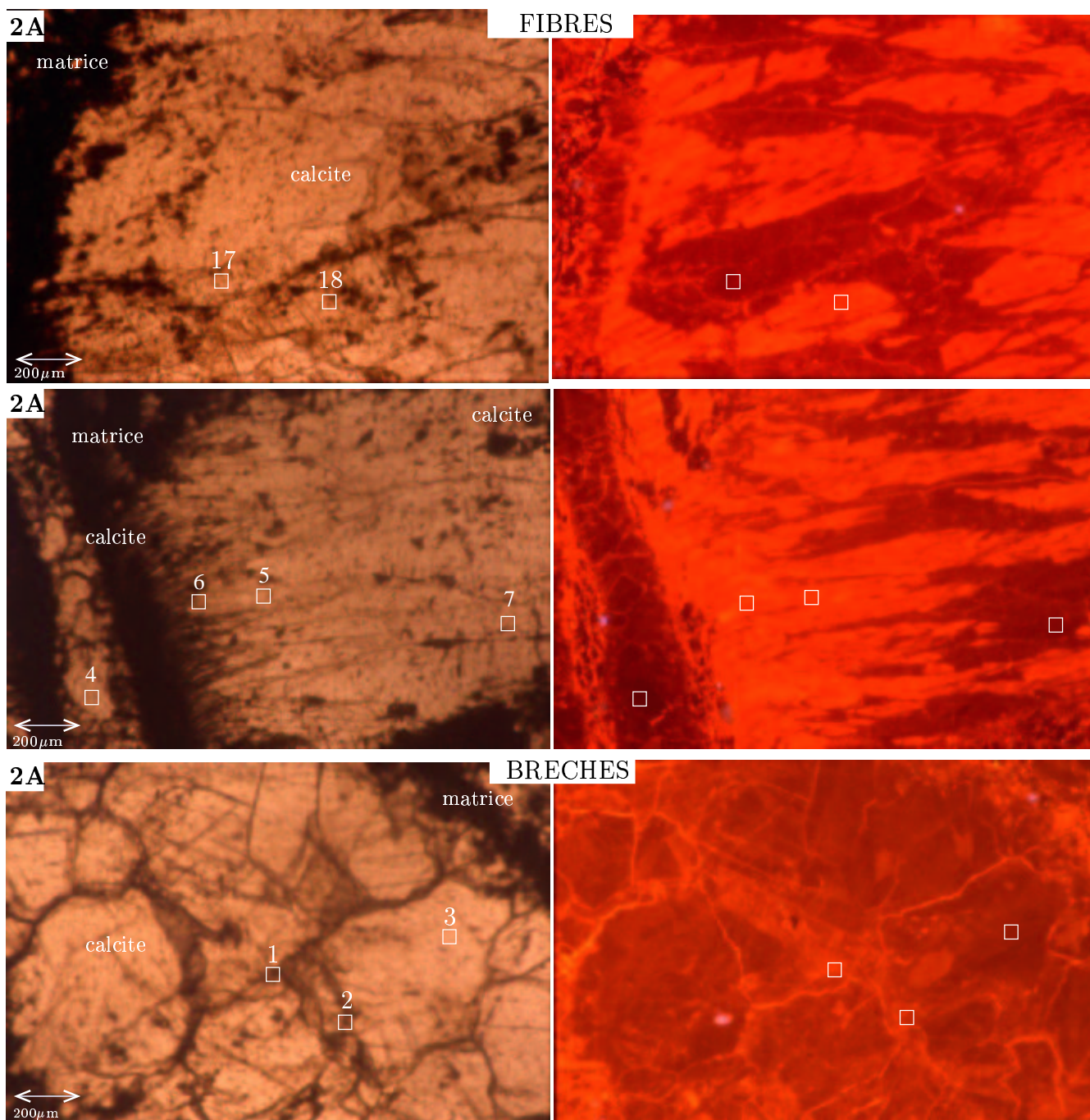
Les remplissages de sigmoïdes sous forme de calcites bréchiques montrent des teintes de *CL* rouges, tout comme la première famille de calcite décrite dans la faille. Des recrystallisations en baguette apparaissent avec une teinte de *CL* orange, tout comme la deuxième famille (Fig. 7.5). Les calcites fibreuses montrent deux teintes de *CL* rouge sombre et orange qui reflètent un zonage sectoriel lié au mode de cristallisation en *crack-seal* : les cristaux précipitent lors de l'ouverture du sigmoïde (Fig. 7.5).

### 7.1.2 Chimie des remplissages

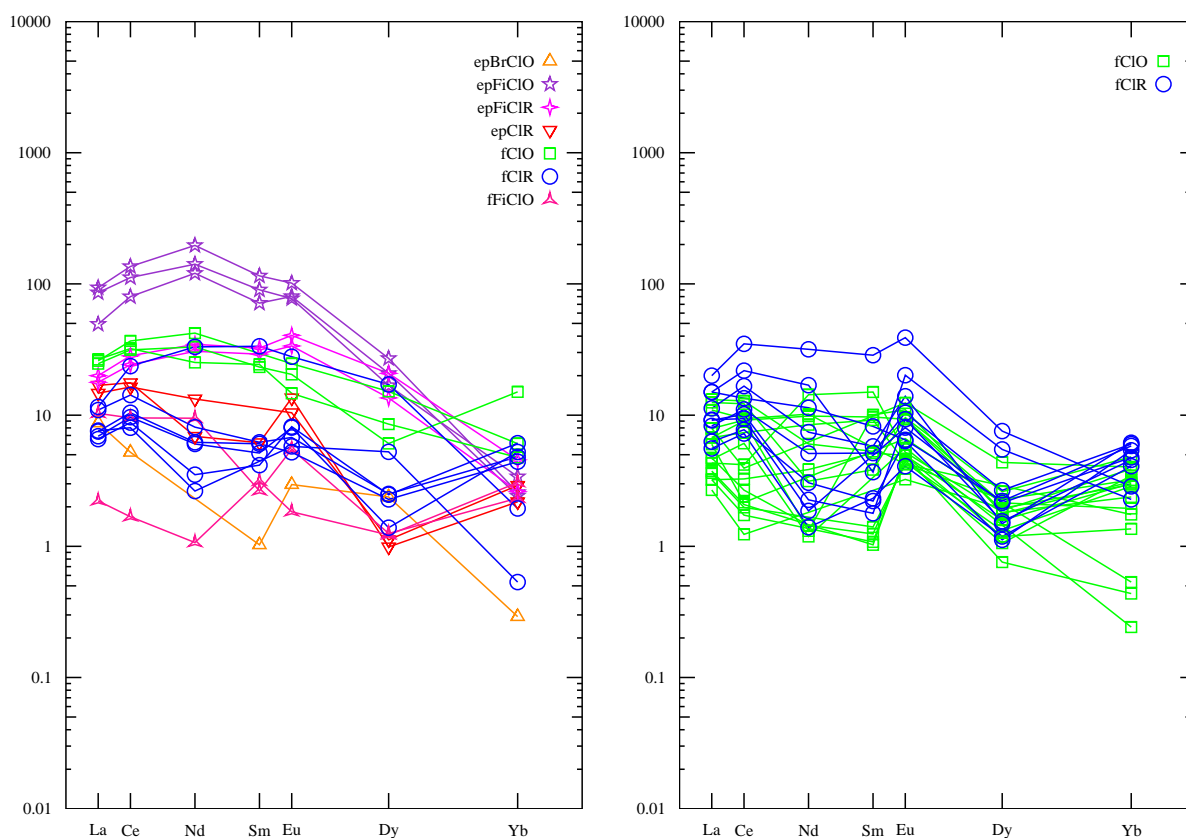
#### Faille principale

Les trois familles de calcites mises en évidence par *CL* sont analysées dans la faille principale de l'échantillon To799-2A (Tab. 7.1 et Fig. 7.6 gauche) :

- calcites grenues et palissadiques de *CL* rouge (fClR) : les spectres de *TR* sont peu fractionnés ( $(La/Yb)_n \geq 1$ ) et on observe un appauvrissement en La par rapport au



**Fig. 7.5:** Lame 2A - Zone de dommage, **en haut** sigmoïdes à remplissages fibreux, **en bas** sigmoïdes à remplissage bréchiq. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par *SIMS*.



**Fig. 7.6:** Spectres de TR normalisés aux chondrites pour la faille extensive. **À gauche :** échantillon 2A. **À droite :** échantillon 2B.

Ce. Les calcites sont pauvres en *TR* mais elles sont riches en Fe ( $\sim 14000$  ppm) et Mg ( $\sim 4500$  ppm) ;

- recristallisations de *CL* orange foncé (fClO) : les spectres de *TR* sont homogènes entre eux, ils sont plus fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 5$ ) que pour les calcites dont la *CL* est rouge. Les calcites sont légèrement appauvries en La par rapport à Ce et Nd, ce qui donne au spectre une forme légèrement bombée. Elles sont plus riches en *TR* que les calcites dont la *CL* est rouge et elles sont moins concentrées en Fe, Mg et Mn.
- gerbes recristallisées de *CL* orange (fFiClO) : les spectres de *TR* sont plats ou peu fractionnés et les calcites sont pauvres en *TR* (particulièrement Ce, Nd) et en Fe, Mg, Mn et Sr par rapport aux autres calcites.

L'étude de l'échantillon To799-2B permet de distinguer les calcites de *CL* rouge (fClO) des calcites de *CL* orange (fClR) (Tab. 7.2 et Fig. 7.6 droite) : dans les deux cas, les spectres de *TR* ne sont pas ou peu fractionnés, mais les calcites de teinte de *CL* orange sont plus pauvres en *TR* légères que les calcites de teinte de *CL* rouge, et particulièrement en Ce, Nd et Sm. Ces spectres sont à relier à ceux obtenus dans les recristallisations en gerbes (fFiClO) dans la faille principale de l'échantillon 2A. La calcite à spectre de *TR* présentant un bombement en *TR* moyennes n'apparaît pas dans cet échantillon.

Si l'on compare deux analyses effectuées dans le même cristal mais dans deux zones de *CL* différentes (To799-2A) : le point 15 correspond aux recristallisations en gerbe dans la zone centrale, tandis que le point 16 correspond à une calcite primaire (Fig. et Tab. 7.1). Les variations de composition apparaissent au niveau de Fe et Mn (point 15 enrichi en Mn et appauvri en Fe) mais pas en *TR*. De même, dans la lame 2B, les points Trn2B-10



et Trn2B-11 montrent les mêmes variations. Les calcites recristallisent donc à partir d'un fluide différent mais elles récupèrent le stock en *TR* des calcites initiales.

### Zone de dommage

Dans les sigmoïdes à remplissage de calcites bréchiques, les calcites ont essentiellement une teinte de *CL* rouge (epClR). Ces calcites ont un spectre de *TR* légèrement fractionné ( $(La/Yb)_n \sim 1$  à 5), elles sont pauvres en *TR* et riches en Mg et Fe. Elles peuvent donc être associées aux calcites de *CL* rouge de la faille principale. Une fibre recristallisée est apparue dans des teintes de *CL* orange (epBrClO). La largeur de cette recristallisation est inférieure à la dimension du faisceau primaire de la microsonde ionique, donc l'analyse effectuée (point 2 Fig. ) est mixte entre les deux familles de calcites.

Dans les sigmoïdes à remplissage de calcites fibreuses, les deux teintes de *CL* se traduisent par deux signatures différentes :

- les calcites de teinte de *CL* rouge epFiClR sont caractérisées par des spectres de *TR* légèrement fractionnés ( $(La/Yb)_n \sim 5$  à 10) et un appauvrissement en *TR* légères par rapport aux *TR* moyennes qui donne au spectre une forme bombée. Elles sont riches en Fe et Mg, dans les mêmes ordres de grandeur que les calcites de la faille dont la *CL* est rouge, alors que les spectres de *TR* sont plutôt compatibles avec les calcites de la faille dont la *CL* est orange ;
- les calcites de teinte de *CL* orange epFiClO se distinguent des autres calcites par leur fortes teneurs en *TR* légères, ce qui se traduit par un fractionnement entre *TR* légères et lourdes très marqué  $(La/Yb)_n > 20$ . L'appauvrissement en La est plus marqué et il entraîne un bombement plus important. Les teneurs en Fe, Mg, Mn et Sr sont les plus faibles.

L'appauvrissement en éléments mineurs explique la teinte de luminescence rouge sombre, il s'accompagne d'un enrichissement en *TR* légères, et vice versa. Ce zonage sectoriel reflète des phénomènes de cristallisation, un seul fluide a été enregistré ici, on retiendra pour la suite qu'il se traduit dans les calcites par un fractionnement marqué et un bombement en *TR* légères et moyennes.

### Synthèse

Les analyses effectuées dans les différentes familles de calcites identifiées par *CL* permettent de distinguer trois générations de calcites. Le comportement des *TR*, et en particulier des *TR* légères est discriminant pour différencier ces trois générations :

- les calcites cc1 correspondent aux calcites de fracture et aux calcites bréchiques dans la zone de dommage, leur teinte de *CL* est rouge et elles sont caractérisées par un spectre de *TR* peu fractionné, elles sont pauvres en *TR* et riches en Fe et Mg ;
- les calcites cc2 sont caractérisées par un spectre de *TR* plus fractionné, avec un bombement au niveau des *TR* moyennes, et des teneurs plus faibles en Fe, Mg et Mn ; elles apparaissent dans les sigmoïdes à remplissage de calcites fibreuses et dans les calcites de fracture de *CL* orange foncé ;
- les calcites cc3 correspondent aux recristallisations en gerbes dans la partie centrale de la faille, leurs spectres de *TR* sont très peu fractionnés et les calcites sont pauvres en *TR* et en Fe, Mg et Mn.

Les teneurs en Fe et Mg des calcites sont corrélées, formant une droite de mélange entre un pôle pauvre en Fe-Mg et riche en *TR* et un pôle riche en Fe-Mg et pauvre en *TR*. Mn

montre les tendances inverses, il est corrélé au Fe, avec un rapport Fe/Mn proche de 1. La corrélation confirme les teintes de luminescence observées. En ce qui concerne le Sr, les teneurs sont dispersées.

En terme de chronologie, les relations entre les différentes phases mises en évidence par *CL* montrent que les calcites de *CL* rouge sont antérieures aux autres cristallisations.

- Un premier épisode a entraîné le dépôt de ces calcites cc1 dans la faille principale et dans les sigmoïdes à remplissage bréchiqque de la zone de dommage. Les calcites correspondent au pôle riche en Fe-Mg et les spectres de *TR* sont plats.
- Le second épisode, cc2, est marqué par un fluide enrichi en *TR* qui interagit peu avec les calcites primaires et qui va entraîner la précipitation des calcites fibreuses dans les sigmoïdes de la zone de dommage et la recristallisation de certaines calcites primaires vers les bords de la faille. Les calcites sont marquées par des teneurs relativement faibles en Mn et un bombement au niveau des *TR* légères et moyennes apparaît. Cet épisode est surtout enregistré par la lame 2A, il n'apparaît pas dans la lame 2B.
- Les recristallisations en gerbe ou en baguettes cc3 qui sont observées par *CL* dans la partie centrale de la faille sont produites lors d'un épisode tardif, le fluide est riche en Mn et pauvre en Fe, les calcites qui précipitent récupèrent le "stock" en *TR* des calcites primaires. Ce type de recristallisation a été observée également dans les sigmoïdes à remplissage bréchiqque.

## 7.2 Fracture formée en contexte compressif (Pellenc)

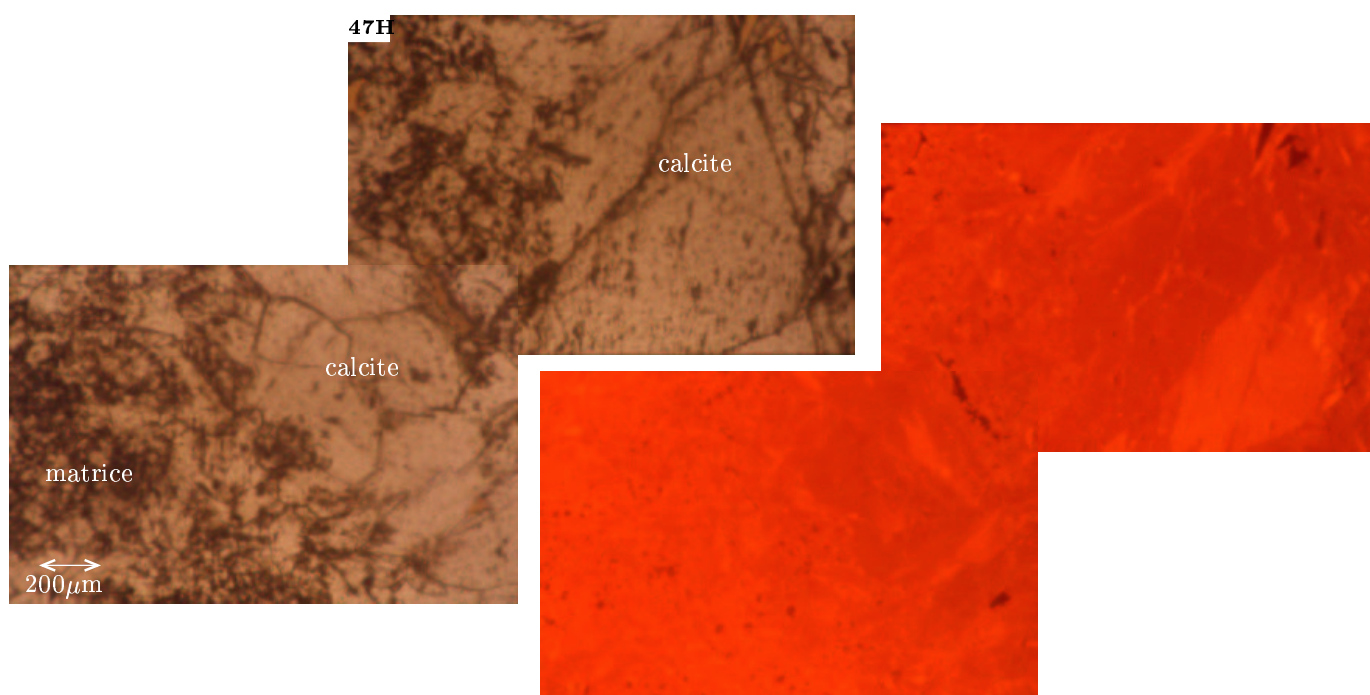
### 7.2.1 Pétrographie et structure des remplissages

La faille qui a été prélevée à Pellenc est une fracture inverse formée pendant l'épisode de compression Eocène. L'encaissant est affecté par un réseau de microfissures et des pyrites y sont observées (contre une éponte de la faille).

**Faille principale** : son ouverture est centimétrique et elle est tapissée de calcites en mosaïque de taille millimétrique. Elles sont homogènes en *CL*, présentant une teinte de *CL* rouge (Fig. 7.7). Un plan de cisaillement apparaît au centre de la faille, il est marqué par une zone cataclasique. Cette zone ne semble pas introduire de recristallisations significatives : en *CL* les calcites restent homogènes dans les teintes rouges.

**Microfissures** : l'encaissant aux épontes de la fracture est affecté par de nombreuses microfissures en réseau (ouverture moyenne de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres) colmatées par des calcites.

Le réseau de microfissures est connecté à une géode, mise en évidence par les observations en *CL* (Fig. 7.8) : des zonations de croissance circulaires apparaissent dans des teintes de *CL* orange à jaune et le centre de la géode a une teinte de *CL* rouge.



**Fig. 7.7:** Lame 47 H - Fracture principale. En haut : lumière transmise; en bas : Cathodoluminescence.

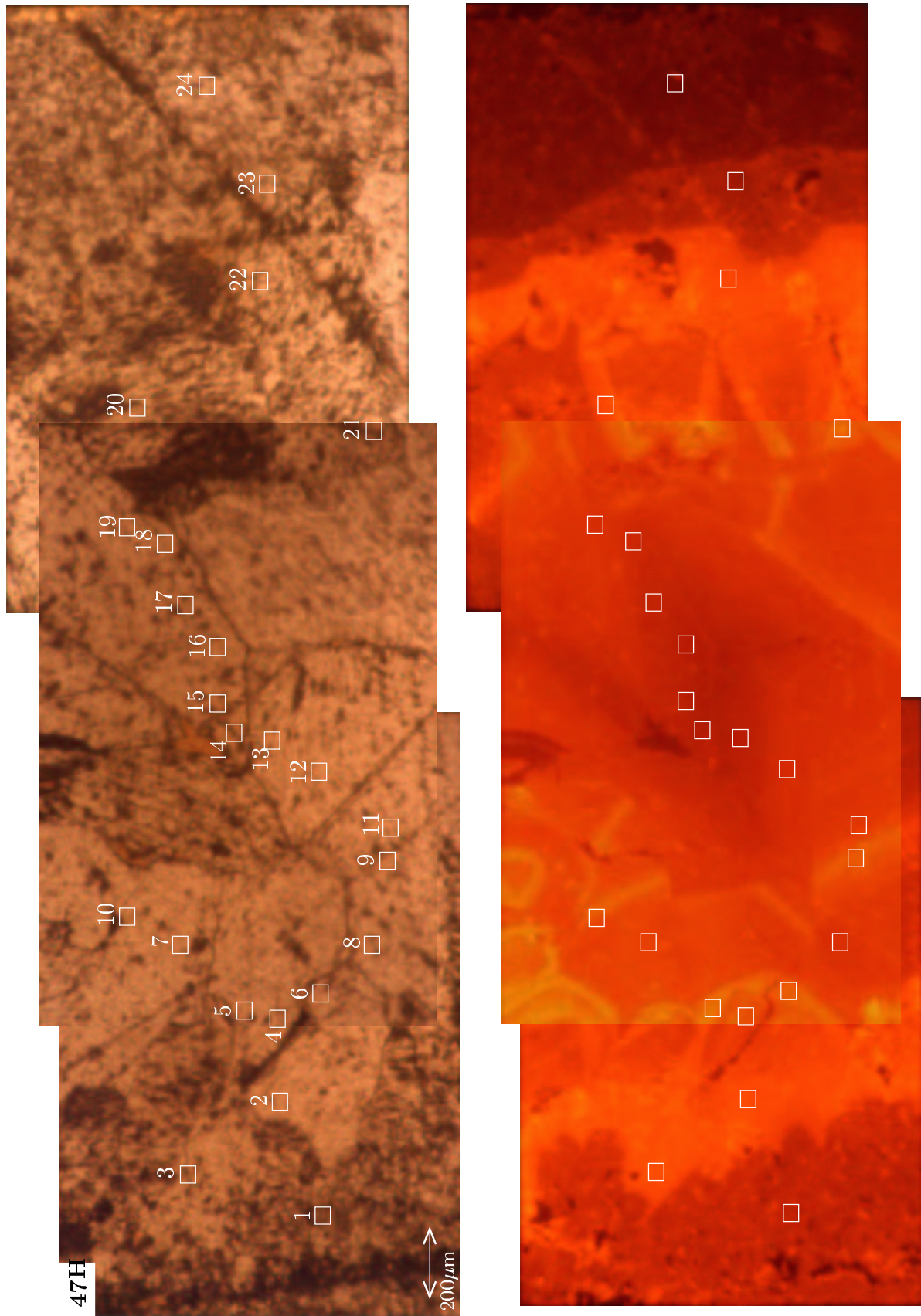
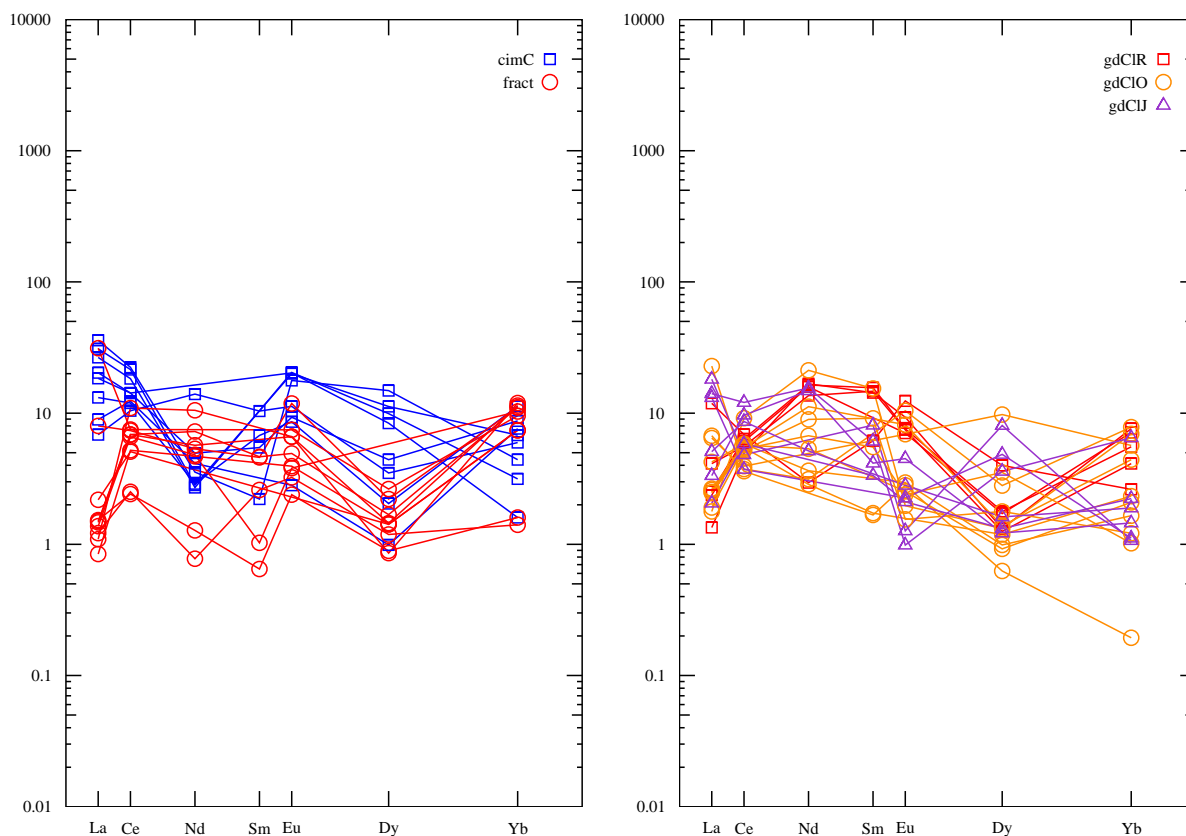


Fig. 7.8: Lame 47 H - Géode. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par SIMS.



**Fig. 7.9:** Spectres de TR normalisés aux chondrites pour l'échantillon Trn47H. **À gauche :** dans les calcites de la fracture principale et du ciment carbonaté des microfissures. **À droite :** dans la géode, gdCIR zonations rouges, gdCIO zonations orange, gdCIJ zonations jaunes.

## 7.2.2 Chimie des remplissages

### Fracture principale

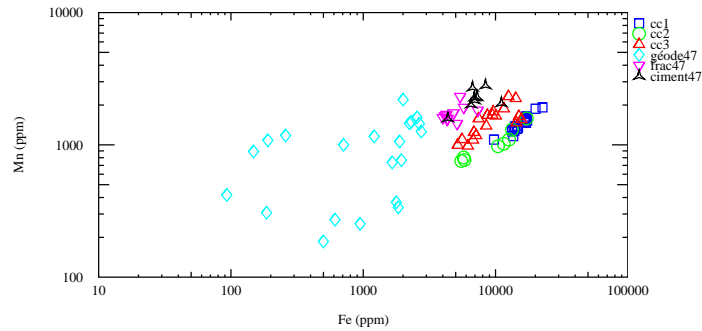
Un profil de la fracture a été effectué (points 3 à 12). Les calcites sont homogènes en éléments mineurs, il n'apparaît pas de corrélation particulière (Tab. 7.3). Les teneurs en Mn et Sr sont légèrement supérieures aux teneurs dans les calcites de faille extensive (autour de 1700 ppm en Mn, 700 ppm en Sr) alors que les teneurs en Fe sont plus faibles (5000 ppm en moyenne).

Les calcites sont pauvres en *TR* (moins de 10 fois les teneurs de référence dans les chondrites, Fig. 7.9). Les spectres de *TR* sont peu fractionnés et les teneurs en La sont variables, montrant un appauvrissement marqué en La par rapport au Ce dans la plupart des calcites mais on n'observe pas le bombement caractéristique des calcites cc2 décrites dans les échantillons 2A et 2B. Cette signature se rapprocherait davantage des calcites cc3.

### Microfissures

Les analyses effectuées dans le réseau de microfissures montrent que le ciment carbonaté est légèrement plus riche en Fe, Mg et Mn que les calcites de fracture.

Les spectres de *TR* sont également peu fractionnés, ils ont tendance à être plus enrichis



**Fig. 7.10:** Concentrations en Mn en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures de la région de Tournemire.

en La : ils montrent un fractionnement plus marqué que dans les calcites de fracture ( $(La/Yb)_n \geq 1$ ).

### Géode

La zone centrale, de *CL* rouge et les zonations circulaires, de teintes de *CL* orange et jaune ont pu être analysées. Les teneurs en éléments mineurs sont très dispersées (Tab. 7.4) :

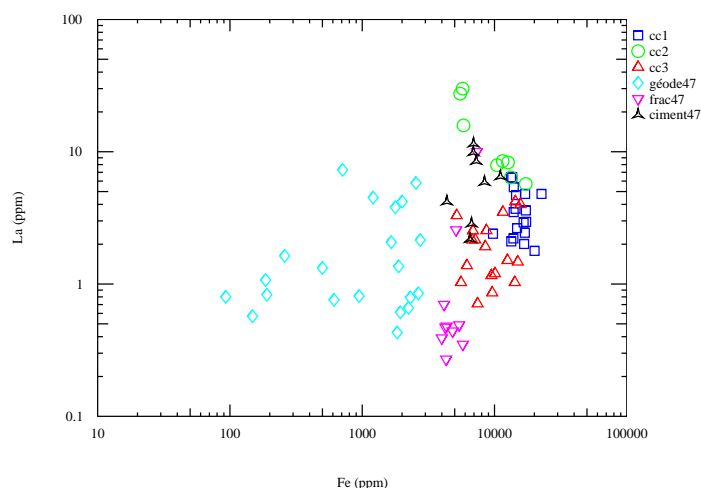
- plus la luminescence est intense vers le jaune, plus les teneurs en Mn sont élevées (283, 1015 et 1318 ppm en moyenne pour les zones de *CL* rouge, orange et jaune respectivement) ;
- les teneurs en Fe sont faibles ( $\sim 2000$  ppm), les calcites de *CL* orange et jaune étant légèrement plus riches que les calcites de *CL* rouge au centre ;
- les teneurs en Mg et Sr ne permettent pas de différencier les calcites.

Les calcites sont pauvres en *TR* (1 à 10 fois les teneurs dans les chondrites) et les spectres de *TR* sont peu fractionnés, avec des teneurs en La variables, montrant soit un appauvrissement du La par rapport au Ce, soit un enrichissement. Il apparaît que ces variations sont indépendantes de la teinte de *CL*, les spectres de *TR* sont homogènes quelle que soit la teinte de luminescence.

### Synthèse

Les calcites de la fracture Trn47H, formée en contexte compressif, montrent de faibles teneurs en Fe et des spectres de *TR* peu fractionnés. Ce type de signature pourrait correspondre au fluide tardif (cc3) identifié dans les fractures extensives, mais les teneurs en Fe et Mn sont très différentes. En revanche, la corrélation entre Mn et Fe pour les calcites de cette fracture et le ciment carbonaté des microfissures suggère un mélange entre un pôle enrichi (ciment carbonaté) et un pôle appauvri (calcites de fracture), ou peut-être une influence plus grande de l'encaissant dans les microfissures.

L'appauvrissement en Fe et surtout en Mn vers le centre de la géode explique les variations de *CL* observées. Ce type d'évolution des teneurs indique une cristallisation dans un milieu fermé, statique. On pourrait penser qu'il s'agit d'une cristallisation tardive déconnectée des fluides identifiés dans les fractures.



**Fig. 7.11:** Concentrations en La en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures de la région de Tournemire.

### 7.3 Synthèse des signatures géochimiques

Les calcites colmatant deux failles formées l'une en contexte extensif et l'autre en contexte compressif au sud de tunnel de Tournemire ont été étudiées en *CL* et par *SIMS*.

Les signatures chimiques en Fe, Mg, Mn et en *TR* dans les calcites de la faille principale et de la zone de dommage située aux épontes de la faille formée en contexte extensif (To799-2A et 2B) ont mis en évidence trois familles de calcites, et ont permis de distinguer trois épisodes distincts. La reconstitution de ces épisodes tient compte également des teintes de *CL* observées dans les différentes calcites :

1. Ouverture de la faille et formation de sigmoïdes (à remplissage bréchique) dans une zone de dommage aux épontes de la faille, cristallisation de calcites primaires cc 1 riches en Fe (*CL* rouge) et Mg et pauvres en *TR*, avec un spectre peu fractionné ;
2. Dissolution partielle de calcites primaires suivie de recristallisations de calcites cc 2 enrichies en Mn (*CL* orange) et en *TR* légères et moyennes (spectres bombés) dans la faille principale et précipitation de calcites fibreuses dans les sigmoïdes à remplissage fibreux de la zone de dommage ;
3. Ré-ouverture de la faille et circulation d'un fluide enrichi en Mn, précipitation dans la zone centrale de la faille de calcites cc 3 riches en Mn et pauvres en *TR* comme dans les calcites primaires.

Dans les sigmoïdes à remplissage fibreux, les calcites cc 1 ne sont pas observées, au contraire des sigmoïdes à remplissage bréchique qui sont colmatés par ces calcites cc 1. Il serait donc possible que ces sigmoïdes ne se soient pas formés en même temps, les sigmoïdes bréchiques étant antérieurs aux sigmoïdes fibreux.

Dans la faille formée en contexte compressif, les signatures chimiques des calcites sont homogènes dans la fracture principale, les calcites sont pauvres en *TR* (spectres peu fractionnés) et en Fe (*CL* rouge vif). Le ciment carbonaté qui a précipité dans un réseau de microfissures dans l'encaissant montre également un spectre de *TR* peu fractionné et les calcites sont plus riches en *TR* et en Mn.

Si l'on compare les calcites des deux fractures (To7992A-2B et To799-47H), il apparaît dans tous les cas une corrélation forte entre Fe et Mn, avec des rapports Fe/Mn qui varient en fonction du contexte de précipitation des calcites (Fig. 7.10). Trois groupes apparaissent : cc 1 et cc 2 (fracture extensive), cc 3 (fracture extensive) et les calcites de la fracture compressive.

Les analyses effectuées dans les calcites géodiques sont dispersées, confirmant que le fluide à l'origine des ces précipitations est tardif et déconnecté de l'histoire du massif. Pour les calcites de fracture, il apparaît trois tendances. Les calcites cc1 et cc2 sont les plus riches en Fe, avec un même rapport Fe/Mn, les calcites primaires étant plus riches en Fe et Mn. Ceci ne traduit pas l'évolution d'un même fluide car les spectres de *TR* et la nature pétrographique des minéraux les différencient. Les recristallisations en gerbes cc3 montrent une corrélation parallèle à la précédente, avec des teneurs en Fe inférieures et des teneurs en Mn légèrement supérieures. Enfin, une troisième corrélation apparaît pour l'échantillon To799-47H entre les calcites de fracture et le ciment carbonaté des microfissures. Cette dernière observation montre que les calcites de la fracture compressive et les calcites cc3 des failles extensives ne se sont pas formées à partir du même fluide. Cette distinction est confirmée par les teneurs en La en fonction des teneurs en Fe, où il apparaît que les calcites de fracture de To799-47H sont plus pauvres en *TR* (Fig 7.11).

Enfin, l'un des objectifs de cette étude consistait à comparer la mobilité des *TR* en fonction de la *CL* des calcites. Les spectres de *TR* de remplissages géodiques (échantillon To799-47H) de teinte de *CL* rouge à jaune sont homogènes, il n'y a pas de corrélation entre les *TR* et Fe (ou Mn). La dispersion des teneurs en La dans les calcites cc2 et cc3 dont la teinte de *CL* est orange confirme ce résultat (Fig. 7.11).



**Tab. 7.1:** Echantillon Trn2A, faille de Taulan. Zone de dommage à l'éponte : epBrClO, remplissage bréchique, *CL* orange; epFiClO, structure fibreuse, *CL* orange; epFiClR, structure fibreuse, *CL* rouge; epClR, remplissage bréchique, *CL* rouge. Faille : fClO, *CL* orange (recristallisation); fClR, *CL* rouge (primaire); fFiClO, *CL* orange (recristallisation fibreuse).

		Trn2A-2 epBrClO	Trn2A-5 epFiClO	Trn2A-6 epFiClO	Trn2A-18 epFiClO	Trn2A-3 epClR	Trn2A-4 epClR	Trn2A-7 epFiClR
Mg	ppm	4624	1532	1594	1621	4124	4308	4287
Mn	ppm	1484	803	768	755	1370	1318	1300
Fe	ppm	15356	5748	5834	5513	13983	14541	13318
Sr	ppm	235	154	134	151	291	252	208
La	ppm	2.79	30	15.8	27.5	5.4	4.7	6.4
Ce	ppm	4.1	107	63	88	13.9	12.9	22.3
Nd	ppm		114	70	82	4.0	7.7	20.1
Sm	ppm	0.19	21.3	13.2	16.7	1.14		6.0
Eu	ppm	0.21	7.2	5.7	5.5	0.96	0.74	2.88
Dy	ppm	0.72	8.2	6.3	5.1	0.30	0.34	6.3
Yb	ppm	0.06	0.53	0.50	0.70	0.45	0.60	0.94
		Trn2A-17 epFiClR	Trn2A-14 fFiClO	Trn2A-15 fFiClO	Trn2A-8 fClO	Trn2A-9 fClO	Trn2A-11 fClO	Trn2A-10 fClR
Mg	ppm	4791	1554	2412	4417	4563	3696	5177
Mn	ppm	1584	995	1579	1020	1096	977	1262
Fe	ppm	17233	5185	7453	11528	12654	10455	13394
Sr	ppm	183	188	126	281	261	242	140
La	ppm	5.7	3.3	0.71	8.5	8.3	7.9	2.10
Ce	ppm	19.1	7.5	1.32	25.3	28.9	24.7	6.9
Nd	ppm	17.8	5.5	0.62	14.6	24.5	19.2	2.04
Sm	ppm	5.4	0.49	0.58	4.5		4.3	0.77
Eu	ppm	2.39	0.39	0.13	1.04	1.75	1.45	0.58
Dy	ppm	4.1	0.38	0.37	2.59	4.6	1.84	0.75
Yb	ppm	0.54	0.48	0.63	0.98	1.25	3.1	1.26
		Trn2A-12 fClR	Trn2A-13 fClR	Trn2A-16 fClR	Trn2A-19 fClR	Trn2A-20 fClR		
Mg	ppm	4256	4347	4036	5147	4296		
Mn	ppm	1275	1318	1094	1635	1390		
Fe	ppm	13898	13968	9737	16964	14423		
Sr	ppm	150	144	126	161	250		
La	ppm	2.21	3.5	2.40	2.44	3.7		
Ce	ppm	7.6	11.2	8.2	6.3	18.6		
Nd	ppm	3.5	4.7	3.6	1.53	19.2		
Sm	ppm	0.95	1.15	1.12		6.2		
Eu	ppm	0.57	0.48	0.37	0.41	1.98		
Dy	ppm	0.42	0.76	0.69	1.59	5.2		
Yb	ppm	1.08	0.99	0.91	0.11	0.40		

**Tab. 7.2:** Echantillon Trn2B, faille de Taulan. Faille : fClO, *CL* orange; fClR, *CL* rouge (recristallisation fibreuse).

		Trn2B-3	Trn2B-4	Trn2B-6	Trn2B-7	Trn2B-9	Trn2B-10	Trn2B-13
		fClO	fClO	fClO	fClO	fClO	fClO	fClO
Mg	ppm	5690	3119	3094	2670	3898	4485	1935
Mn	ppm	1559	1681	1780	1674	2322	2246	1090
Fe	ppm	15717	9481	9620	8694	12525	14227	6768
Sr	ppm	218	43	158	322	155	175	419
La	ppm	4.0	1.16	0.86	2.54	1.51	1.03	2.16
Ce	ppm	9.6	1.56	0.97	3.1	2.11	1.36	7.1
Nd	ppm	1.82				0.84		0.76
Sm	ppm	0.71	0.26			0.23	0.20	1.86
Eu	ppm	0.68	0.30	0.23	0.88	0.32	0.35	0.78
Dy	ppm	0.79	0.69	0.59	1.32	0.32	0.48	0.54
Yb	ppm	0.99	0.66	0.61	0.83	0.71	0.62	0.64
		Trn2B-14	Trn2B-15	Trn2B-16	Trn2B-18	Trn2B-19	Trn2B-20	Trn2B-23
		fClO	fClO	fClO	fClO	fClO	fClO	fClO
Mg	ppm	1783	1814	1978	3796	2279	4465	3106
Mn	ppm	1099	982	1245	1471	1178	1640	1878
Fe	ppm	5576	6193	6874	14387	7151	15004	11588
Sr	ppm	142	472	329	229	287	203	164
La	ppm	1.03	1.38	2.53	4.2	2.16	1.47	3.5
Ce	ppm	2.57	3.3	7.2	10.1	5.8	4.8	7.4
Nd	ppm	2.23	8.3	5.7	3.5	4.9	0.69	5.9
Sm	ppm	0.95	2.78	1.79	0.98	1.70		
Eu	ppm	0.35	0.37	0.66	0.66	0.31	0.40	0.30
Dy	ppm	0.36	0.55	0.57	0.65	0.40	0.44	
Yb	ppm	0.28	0.49	0.80	0.40	0.59	0.05	0.36
		Trn2B-24	Trn2B-25	Trn2B-11	Trn2B-12	Trn2B-1	Trn2B-17	Trn2B-2
		fClO	fClO	fClR	fClR	fClR	fClR	fClR
Mg	ppm	2656	1975	5238	4243	5073	4338	6193
Mn	ppm	1657	1393	1874	1347	1163	1591	1920
Fe	ppm	10099	8524	20080	14813	13632	17260	22666
Sr	ppm	301	406	191	223	320	262	14.9
La	ppm	1.20	1.92	1.78	2.65	6.4	3.6	4.8
Ce	ppm	1.64	1.70	5.7	8.7	27.5	13.1	10.6
Nd	ppm			0.81	2.96	18.4	4.3	6.6
Sm	ppm	0.19		0.43	0.95	5.3	1.07	1.52
Eu	ppm	0.35	0.47	0.29	0.74	2.77	0.99	0.46
Dy	ppm	0.23	0.65	0.36	0.81	2.29	0.45	0.67
Yb	ppm	0.09	0.11	0.84	1.24	0.59	1.27	1.20
		Trn2B-21	Trn2B-22	Trn2B-5	Trn2B-8			
		fClR	fClR	fClR	fClR			
Mg	ppm	4648	4754	6473	5089			
Mn	ppm	1492	1526	1466	1562			
Fe	ppm	16579	17345	17037	16760			
Sr	ppm	218	231	233	175			
La	ppm	2.92	2.95	4.8	2.01			
Ce	ppm	8.0	7.4	17.2	6.1			
Nd	ppm	1.31	1.08	9.8	1.77			
Sm	ppm	0.33		0.68	0.41			
Eu	ppm	0.66	0.57	1.43	0.45			
Dy	ppm	0.47	0.65	1.66	0.34			
Yb	ppm	0.94	0.98	0.47	1.11			

**Tab. 7.3:** Echantillon Trn47h, fracture de Pelenc : cimC, ciment carbonaté; fract, coupe à travers la fracture.

		Trn47hN-13 cimC	Trn47hN-14 cimC	Trn47hN-15 cimC	Trn47hN-18 cimC	Trn47hN-19 cimC	Trn47hN-20 cimC
Mg	ppm	3830	2501	3043	4433	4615	3779
Mn	ppm	2708	1586	2018	2064	2811	2283
Fe	ppm	6711	4362	6530	11096	8413	6938
Sr	ppm	390	885	849	959	307	378
La	ppm	2.86	4.2	2.19	6.5	5.9	9.9
Ce	ppm	9.7	9.4	8.2	11.2	11.2	16.9
Nd	ppm	2.40	1.68	8.1	2.87		1.64
Sm	ppm		1.25	1.92	1.01		
Eu	ppm	0.20	0.61	0.80	0.66	1.44	1.42
Dy	ppm	0.30	0.62	1.06	1.34	2.54	3.4
Yb	ppm	1.57	2.33	1.23	1.80	0.33	1.40
		Trn47hN-21 cimC	Trn47hN-22 cimC	Trn47hN-3 fract	Trn47hN-4 fract	Trn47hN-5 fract	Trn47hN-6 fract
Mg	ppm	4516	4374	2876	3819	2611	2871
Mn	ppm	2167	2292	1917	2317	1741	1581
Fe	ppm	6952	7273	5760	5401	4815	4336
Sr	ppm	253	354	1034	157	796	862
La	ppm	11.5	8.5	0.35	0.49	0.44	0.48
Ce	ppm	17.6	14.4	8.6	1.90	5.2	5.4
Nd	ppm	2.06	1.57	6.1	0.74	2.79	4.2
Sm	ppm	0.41			0.12	0.19	0.86
Eu	ppm	1.26	1.45	0.47	0.17	0.27	0.35
Dy	ppm	4.5	3.0	0.44	0.27		0.51
Yb	ppm	0.91	0.65	2.35	0.33	2.12	2.28
		Trn47hN-7 fract	Trn47hN-8 fract	Trn47hN-9 fract	Trn47hN-10 fract	Trn47hN-11 fract	Trn47hN-12 fract
Mg	ppm	2541	3300	2496	2780	2282	2585
Mn	ppm	1448	1824	1652	1607	1558	1698
Fe	ppm	5128	7336	4147	3992	4311	4255
Sr	ppm	895	885	704	397	806	816
La	ppm	2.56	10.0	0.70	0.39	0.27	0.47
Ce	ppm	5.8	5.9	4.0	1.98	4.1	5.4
Nd	ppm	3.1			0.45	2.72	3.3
Sm	ppm	0.85			0.48		
Eu	ppm	0.84	0.53		0.23	0.28	0.47
Dy	ppm	0.67	0.80	0.43	0.36	0.43	0.26
Yb	ppm	2.28	1.97	1.53	0.29	1.52	2.46

**Tab. 7.4:** Echantillon Trn47h, géode à proximité de la fracture de Pellenc : gdCIR, géode, cathodoluminescence rouge; gdCIO, géode, cathodoluminescence orange; gdCIJ, géode, cathodoluminescence jaune.

		Trn47hG-13 gdCIR	Trn47hG-14 gdCIR	Trn47hG-15 gdCIR	Trn47hG-16 gdCIR	Trn47hG-17 gdCIR	Trn47hG-4 gdCIO
Mg	ppm	1541	885	1110	1199	1126	2381
Mn	ppm	337	186	253	272	368	418
Fe	ppm	1839	500	947	612	1779	93
Sr	ppm	676	710	699	710	812	424
La	ppm	0.43	1.32	0.81	0.76	3.8	0.80
Ce	ppm	3.9	4.4	5.0	4.8	5.4	4.1
Nd	ppm	9.7	7.9	9.5	9.2	1.71	5.2
Sm	ppm	2.65	2.72	2.89		1.14	1.69
Eu	ppm	0.66	0.53	0.54	0.50	0.88	0.11
Dy	ppm	0.40	0.38	0.54	0.52	1.21	0.54
Yb	ppm	1.57	0.85	1.14	1.47	0.54	0.25
		Trn47hG-7 gdCIO	Trn47hG-8 gdCIO	Trn47hG-11 gdCIO	Trn47hG-12 gdCIO	Trn47hG-18 gdCIO	Trn47hG-19 gdCIO
Mg	ppm	3988	4648	4332	1745	1354	5308
Mn	ppm	1492	1446	1061	765	735	1260
Fe	ppm	2311	2658	1886	1942	1657	2750
Sr	ppm	130	224	225	681	729	208
La	ppm	0.79	0.85	1.36	0.61	2.07	2.15
Ce	ppm	4.3	4.5	4.6	4.3	2.95	2.84
Nd	ppm	1.66	3.1	2.11	6.5	1.82	
Sm	ppm	0.32					0.31
Eu	ppm		0.18	0.21	0.58	0.74	0.20
Dy	ppm	0.36	0.28	0.30	0.42	0.85	0.19
Yb	ppm	0.48	0.43	0.34	0.91	1.61	0.04
		Trn47hG-2 gdCIO	Trn47hG-3 gdCIO	Trn47hG-22 gdCIO	Trn47hG-5 gdCIJ	Trn47hG-6 gdCIJ	Trn47hG-9 gdCIJ
Mg	ppm	2241	3490	2199	2113	4777	5179
Mn	ppm	890	1083	1000	307	1159	1176
Fe	ppm	148	190	711	186	1210	259
Sr	ppm	926	358	433	1012	643	223
La	ppm	0.57	0.83	7.3	1.07	4.5	1.63
Ce	ppm	7.2	4.2	3.1	7.6	9.5	6.8
Nd	ppm	12.3	3.9		8.6	9.0	2.99
Sm	ppm	2.85	1.02		0.77	1.13	
Eu	ppm	0.14	0.17	0.49	0.32	0.07	0.20
Dy	ppm	0.40	1.07	2.96	0.37	1.09	0.49
Yb	ppm	1.43	0.21	1.17	0.30	1.34	0.39
		Trn47hG-10 gdCIJ	Trn47hG-20 gdCIJ	Trn47hG-21 gdCIJ			
Mg	ppm	4256	3961	3895			
Mn	ppm	1454	2198	1614			
Fe	ppm	2237	2006	2548			
Sr	ppm	165	295	235			
La	ppm	0.66	4.2	5.8			
Ce	ppm	4.6	2.93	3.8			
Nd	ppm						
Sm	ppm	0.62		1.50			
Eu	ppm	0.15	0.16	0.09			
Dy	ppm	0.40	1.47	2.44			
Yb	ppm	0.46	0.23	0.22			



Quatrième partie

**Signatures de veines dans les Argiles  
à *Opalinus* du Mont Terri et du Nord  
de la Suisse**



## Chapitre 8

# Le tunnel du Mt Terri et le nord de la Suisse

---

<b>8.1</b>	<b>Présentation des sites</b>	<b>120</b>
8.1.1	Contexte géologique	120
	La région du Jura Suisse	120
	Le nord de la Suisse	121
8.1.2	Les Argiles à <i>Opalinus</i>	122
	Age et faciès	122
	Minéralogie	122
<b>8.2</b>	<b>Veines et fissures dans les Argiles à <i>Opalinus</i></b>	<b>123</b>
8.2.1	Contraintes sur les fluides poreux	123
8.2.2	Méthode d'analyse	124

---

La Suisse, par l'intermédiaire du NAGRA (*National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste*), exploite depuis 1984 le site test souterrain du Grimsel, dans le massif granitique de l'Aar (Centre Suisse). Parallèlement à ce projet, une station expérimentale pour l'étude du milieu argileux a été développée dans le tunnel du Mont-Terri, dans le canton du Jura. Sous l'égide de l'Office fédéral des eaux et de la géologie, ce projet est géré par le *Geotechnical Institute* de Bern, en Suisse et il fait l'objet de partenariats internationaux notamment avec l'ANDRA et l'IRSN en France. C'est à ce titre et dans le cadre du partenariat MINANDRA que nous avons pu étendre l'étude effectuée pour les calcites des fractures autour des Argilites du Callovo-Oxfordien de l'Est de la France, en collaboration avec le Dr. H.N. Waber, de l'Université de Bern.

Les expériences menées dans le laboratoire souterrain du Mont Terri ont pour but de récolter des informations sur les caractéristiques géologiques, hydrogéologiques, géochimiques et géotechniques d'une roche argileuse : les Argiles à *Opalinus*. L'objectif de ce projet est d'acquérir des connaissances permettant d'estimer la faisabilité et le degré de sûreté d'un dépôt final pour des déchets radioactifs ou chimiques. Ce laboratoire n'est pas destiné à un stockage, contrairement à la région du Zürcher Weinland (nord de la Suisse) qui a été retenue comme région potentielle pour la construction d'un dépôt géologique. Les Argiles à *Opalinus*, roche hôte de ce dépôt, sont donc également étudiées dans cette région, où l'activité géodynamique a été plus réduite.

L'étude minéralogique et géochimique de veines formées dans les Argiles à *Opalinus* du Mt Terri et du Nord de la Suisse indiquent que l'enregistrement de l'histoire diagénétique du massif pourrait être plus marqué dans le nord de la Suisse que dans le Mt Terri. Les





Fig. 8.1: Localisation du tunnel du Mont Terri en Suisse (source : NAGRA).

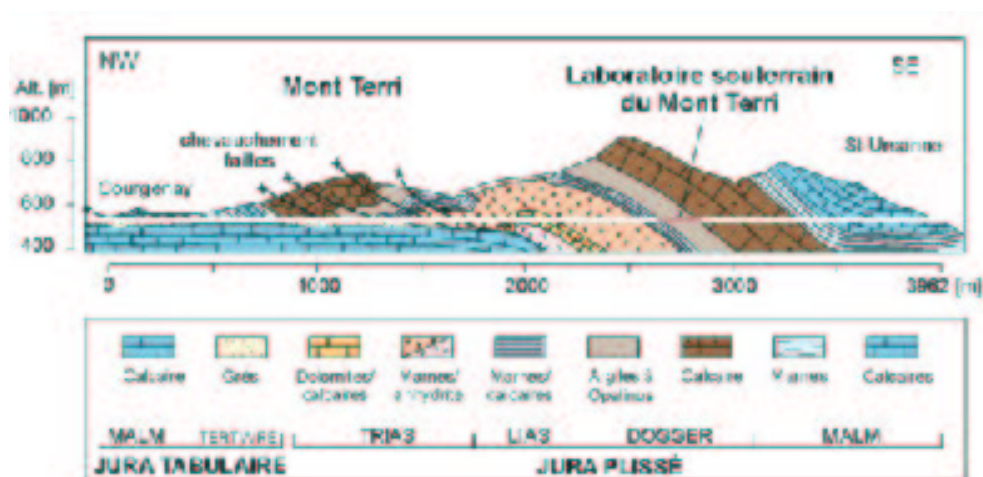


Fig. 8.2: Coupe géologique du Mont Terri traversé par le tunnel (source : NAGRA).

données isotopiques en oxygène suggèrent qu'il y a eu des interactions dans les veines avec un fluide différent de l'eau de mer. Nous tenterons donc d'apporter des informations supplémentaires sur la géochimie de ces minéralisations.

Nous présenterons tout d'abord le contexte géologique régional du Mont Terri et des Argiles à *Opalinus* du nord de la Suisse. Ensuite, nous verrons la géochimie et la minéralogie des discontinuités (d'après Waber et Schürch, 1999) et les apports de l'analyse géochimique ponctuelle sur ces objets.

## 8.1 Présentation des sites

### 8.1.1 Contexte géologique

#### La région du Jura Suisse

Le tunnel du Mont Terri est situé dans le Jura Suisse, entre St-Ursanne et Courgenay, au N-O de la Suisse (Fig. 8.1). Les régions du nord de la Suisse ont connu une activité tectonique intense au Tertiaire, lors de la formation du fossé Rhénan (Paléogène), puis de lors de sa subsidence synchrone de la remontée des Vosges et de la Forêt Noire (Miocène). Enfin, l'activité tectonique de la région s'est achevée avec la surrection des Monts du Jura à la fin du Miocène et pendant le Pliocène. La formation du fossé rhénan dans un contexte extensif a pu entraîner la réactivation de systèmes de fractures Paléozoïques. On peut ainsi

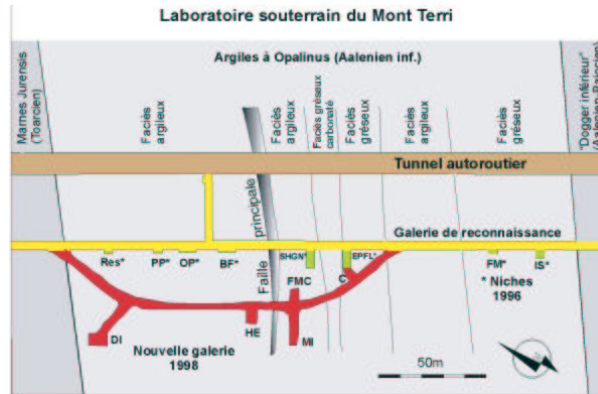


Fig. 8.3: Schéma du laboratoire expérimental (source : NAGRA).

s'attendre à retrouver des failles et des fractures ayant joué en contexte compressif lors de la surrection du Jura.

Le laboratoire souterrain du Mont Terri est développé dans le niveau des *Opalinus Clay* "OPA" traversé par le tunnel autoroutier, situé à  $\sim 2$  km au nord-est de St-Ursanne. Il traverse ainsi les formations sédimentaires du Malm, du Dogger, du Lias et du Trias supérieur, plissées en un vaste anticlinal d'axe NE-SO lors de la surrection du Jura au Miocène (Fig. 8.2).

La galerie de reconnaissance a été excavée en 1989, et des forages d'une longueur maximum de 30 m ont été effectués dans différentes directions, pour y réaliser des expériences *in situ*. Elle recoupe la formation des *Opalinus Clay* entre les distances 780 m et 1020 m depuis l'entrée du tunnel. Dans le contexte de l'*international Mont Terri project*, une nouvelle galerie de 177 m de longueur a été creusée en 1997-98 parallèlement à la galerie de reconnaissance, la "New Gallery" (Fig. 8.3).

C'est cette galerie qui est utilisée pour les investigations *in-situ* à long terme dans les Argiles à *Opalinus* dans le cadre de laboratoire souterrain pour le stockage de déchets radioactifs à vie longue. Cette nouvelle galerie est située dans le flanc sud de l'anticlinal du Mt Terri. Les caractéristiques structurales observées sont rattachées majoritairement à la formation des anticlinaux au Miocène.

### Le nord de la Suisse

La région du Zürcher Weinland (canton de Zürich) a été retenue par le NAGRA pour développer un site de stockage. Dans cette région, les sédiments sont subhorizontaux et les Argiles ont une épaisseur de 100 à 120 mètres, elles sont atteintes à une profondeur de 400 à 900 mètres sous la surface du sol. Ces terrains n'ayant pas été perturbés par une tectonique active depuis leur dépôt, ils remplissent toutes les conditions de sûreté d'un site de stockage. Les résultats de la campagne sismique montrent clairement l'absence de faille d'un rejet supérieur à 10 m (limite liée à la résolution de la méthode). Les valeurs de conductivité mesurées dans le forage de Benken sont proches ou inférieures aux limites de détection, c.-à-d. à environ  $10^{-13}$  m/s. Ces résultats, combinés aux connaissances acquises dans le tunnel du Mont Terri, ont permis la poursuite du projet. Des forages de reconnaissance effectués à Riniken, Weiach et Schafisheim ont montré que le litage des *Opalinus Clay* est horizontal à sub-horizontale. La séquence montre une puissance de :

- $\sim 120$  m à Riniken (331.1 à 450.9 m),

- ~ 80 m à Schafisheim (1000.6 à 1079.9 m) et
- ~ 110 m à Weiach (554.5 à 665.7 m).

La déformation est limitée à la compaction de ces roches très incompetentes. Les joints et fractures semblent être liées majoritairement à l'enfouissement et à la remontée de la pile sédimentaire dans le nord de la Suisse ou à la couverture du Jura. Ce dernier événement serait responsable de l'augmentation de la densité de zone cisailée dans les 30 m à la base des Argiles à *Opalinus* du forage de Riniken (Waber, 1999).

### 8.1.2 Les Argiles à *Opalinus*

#### Age et faciès

Les Argiles à *Opalinus* (*OPA*) reposent entre 500 et 800 mètres de profondeur, elles se sont déposées lors de l'Aalénien, c.-à-d. à la base du Dogger moyen, entre 180 et 178 Ma, et sont restées stables pendant plusieurs millions d'années. Elles forment une séquence de 80 à 120 mètres de puissance d'argiles et de marnes intercalées avec des lits et des lentilles sableuses ou calcaires. Elles sont encadrées par des shales et des shales marneux (Toarcien, mur de la couche) et des ensembles calcaires sableux (Aalénien et base du Bajocien, toit de la couche).

Des changements des conditions de sédimentation pendant le dépôt de la séquence ont entraîné des variations de faciès. Les forages de Riniken et Weiach sont très similaires : une augmentation des niveaux riches en carbonates et sables est observée au toit de la séquence. Ces niveaux sont absents du forage de Schafisheim. L'alternance de niveaux marneux et sableux caractérise la succession lithologique de la séquence dans ces forages (d'après rapports internes NAGRA) :

- *OPA* à marnes gréseuses
- *OPA* à niveaux calcaires pauvres en grès
- *OPA* riches en niveaux sableux
- *OPA* à niveaux carbonatés jaunes, pauvres en grès
- *OPA* riches en fossiles, pauvres en grès.

Au Mt Terri, on retrouve des alternances marno-sableuses, cinq lithologies ont été définies (d'après Thury, 1999) :

- shales marneux (schistes argileux) à lentilles de calcaire gréseux, de calcaire biogénique et de grès
- shales argileux et marneux
- shales marneux avec des lits gréseux et de calcaire bioturbé
- grès calcaire à lits calcaire bioturbés
- shales argileux et marneux et marnes bioturbées.

#### Minéralogie

Les minéralogies des *OPA* observées dans les forages et dans le tunnel du Mt Terri sont similaires, avec des variations mineures liées aux différents faciès décrits précédemment. D'autres variations telles que des enrichissements ponctuels en calcite, siderite ou pyrite sont liées à la présence de nodules.

La phase principale est constituée par des argiles, illite, interstratifiés illite/smectite, kaolinite, chlorite. Le quartz peut représenter jusqu'à 40 wt.% dans les faciès gréseux, et la calcite varie fortement (de quelques pourcents à 67% dans les niveaux riches en calcaire).

**Tab. 8.1:** Provenance et descriptif des fractures étudiées par *SIMS* (d'après Waber, 1999). TM = "tunnel meter" indique la localisation de la veine dans le tunnel de la nouvelle galerie.

Forage	Echantillon	Orientation	Minéralogie
<b>Mont Terri</b>			
Nouvelle Galerie	TM 10.8	sécante au litage	célestine
Nouvelle Galerie	TM 90	parallèle au litage	barytine
BIS B1	2.90 m	parallèle au litage	agrégat de calcite (majoritaire) et quartz (minoritaire)
<b>Nord de la Suisse</b>			
Weiach	WEI 637,77 m	parallèle au litage	calcite (majoritaire), quartz (minoritaire) et gypse en traces
Weiach	WEI 649,67 m	parallèle au litage	calcite (majoritaire), quartz (minoritaire) et gypse en traces
Schafisheim	SHA 1021.44 m	parallèle au litage	calcite et quartz en proportion équivalente
Riniken	RIN 336,20 m	parallèle au litage	calcite et quartz en proportion équivalente, gypse en trace

Les minéraux accessoires sont la pyrite, la sidérite, l'albite, le feldspath potassique et l'ankérite.

## 8.2 Veines et fissures dans les Argiles à *Opalinus*

### 8.2.1 Contraintes sur les fluides poreux

Les fissures observées dans les Argiles des forages du nord de la Suisse sont, pour la plupart, parallèles au litage. Elles sont rares au toit de la séquence et plus nombreuses à la base (0,15 à 0,18 fracture / m au toit, jusqu'à 3,5 fractures / m à la base du forage de Schafisheim, d'après Waber et Schürch, 1999). L'orientation des objets structuraux sont liés au chevauchement du Jura. Au Mt Terri, la fracturation est importante mais les fractures ont un pendage légèrement plus marqué que le litage de la roche encaissante. Toutes les veines qui y ont été rencontrées sont fermées (Waber et Schürch, 1999). L'épaisseur des fissures est généralement millimétrique mais les failles associées à la surrection du Jura peuvent être de largeur centimétrique.

Waber et Schürch (1999) ont analysé la minéralogie et la géochimie des remplissages des fissures pour contraindre la composition chimique des eaux des pores (inclusions fluides, rapports isotopiques de l'oxygène, du carbone et du strontium). Les minéraux secondaires colmatant les fissures sont majoritairement la calcite, accompagnés de quartz, de pyrite et de minéraux argileux. Les données isotopiques des calcites de fissure des forages profonds du nord de la Suisse semblent refléter l'histoire diagénétique de la roche encaissante. Il semble que cet enregistrement soit plus prononcé que dans les fissures du Mont Terri. Les valeurs du  $\delta^{18}O$  dans toutes les fissures sont systématiquement inférieures aux valeurs mesurées dans l'encaissant, ce qui indique une interaction significative avec un fluide différent de l'eau de mer. Au Mt Terri, le système a enregistré un épisode post-diagénétique, probablement lié à la formation du Jura. Le fluide initial a été dilué sans effacer complètement le signal isotopique de l'oxygène dans les ciments calcitiques ni dans les veines parallèles au litage formées pendant la diagénèse. Cet épisode serait enregistré par les minéralisations riches en baryum et strontium dans certaines veines. Une origine possible de ces fluides est l'expulsion de l'eau de formation des roches du Trias (sous-jacentes) lors du plissement de

l'anticlinal de Clairmont (situé au nord du tunnel du Mt Terri).

Des veines de célestine sont liées aux failles majeures SSW-NW, elles se développent surtout dans les shales silteux contenant des lentilles sableuses. Elles sont en équilibre avec les eaux souterraines des Argiles à *Opalinus* (Waber et Schürch, 1999).

Cette étude isotopique a pu être complétée pour certaines fissures par la caractérisation des concentrations en éléments mineurs et traces dans les calcites. Le tableau 8.1 récapitule les caractéristiques des fractures analysées par *SIMS* dans cette étude.

### 8.2.2 Méthode d'analyse

Les analyses des échantillons sont effectuées à la microsonde ionique *CAMECA IMS6F*, située au Centre d'Informatique Géologique de l'École des Mines de Paris. Nous analysons les concentrations en éléments mineurs (Mg, Mn, Fe, Sr) et en terres rares (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb) d'après le protocole analytique mis au point et décrit en première partie (chapitre 3).

Dans certaines veines, les phases carbonatées et silicatées sont regroupées en agrégats microcristallins, avec des phases souvent inférieures à 50  $\mu\text{m}$ . Au niveau des *TR*, la perturbation liée à la présence de quartz dans la zone balayée est minime (même si les émissivités des *TR* sont supérieures dans les silicates que dans les carbonates), on suppose que les concentrations en *TR* dans les quartz sont suffisamment faibles (de l'ordre de la ppt). Toutefois, l'homogénéité des zones analysées est contrôlée grâce à l'image ionique des éléments mineurs ( $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Mn}$  et  $^{88}\text{Sr}$ ) émis à la surface de l'échantillon, qui sont plus concentrés dans les carbonates que dans le quartz. De plus, le contrôle de l'intensité des ions secondaires émis à l'unité de masse 40 (calcium) permet de vérifier que la zone balayée est un carbonate : dans les carbonates, les intensités de coups varient peu autour de  $10^8$  coups/secondes, alors que si la zone balayée contient une autre phase, ces intensités peuvent diminuer autour de  $10^6$  ou  $10^7$  coups/secondes. Pour toutes les fissures, il est apparu que de fortes teneurs en barium créaient une interférence significative sur l'euporium, qui a donc été corrigé de cette interférence.

## Chapitre 9

# Étude des calcites de fissures dans les Argiles à *Opalinus*

---

<b>9.1</b>	<b>Discontinuités dans les Argiles à <i>Opalinus</i> du Mt Terri</b>	<b>125</b>
9.1.1	Minéraux de colmatage	125
9.1.2	Signature géochimique	126
<b>9.2</b>	<b>Discontinuités dans les Argiles à <i>Opalinus</i> des forages du Nord de la Suisse</b>	<b>126</b>
9.2.1	Forage de Schafisheim	126
	Minéraux de colmatage	126
	Géochimie	128
9.2.2	Forage de Weiach	128
	Minéraux de colmatage des deux échantillons	128
	Géochimie	128
9.2.3	Forage de Riniken	132
	Minéraux de colmatage	132
	Géochimie	132
<b>9.3</b>	<b>Synthèse des signatures géochimiques</b>	<b>133</b>
	Mont Terri	133
	Forages profonds	133
	Comparaison	134

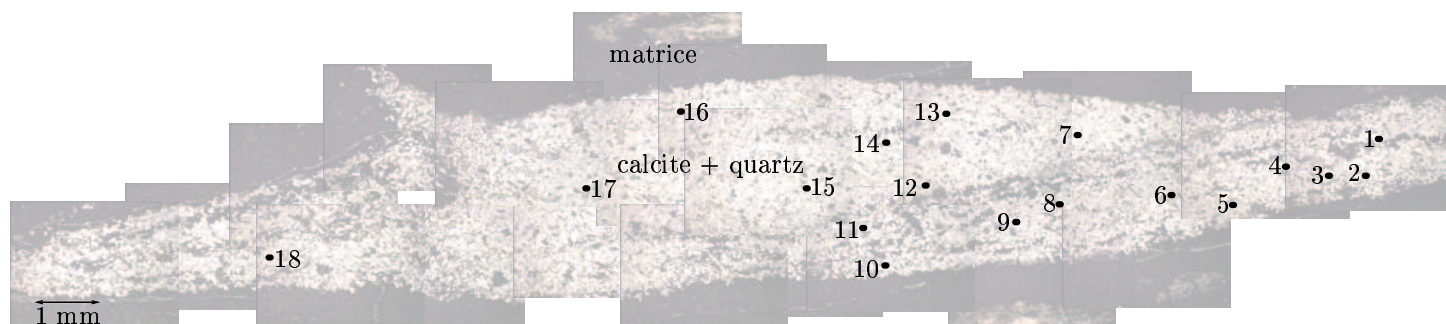
---

## 9.1 Discontinuités dans les Argiles à *Opalinus* du Mt Terri

### 9.1.1 Minéraux de colmatage

Les veines observées par Waber et Schürch (1999) dans les *OPA* du Mont Terri sont tapissées de calcite et de quartz, ou de barytine et de célestine. Les veines à barytine et à célestine sécantes au litage proviennent de la nouvelle galerie, les cristaux secondaires y sont palissadiques, signe d'une cristallisation lors de l'ouverture de la fissure.

L'échantillon provenant du forage **BIS B1**, prélevé à la profondeur 2,90 mètres par rapport au début du forage a pu être analysé, car les fissures qui s'y développent sont colmatées en partie par des calcites. La matrice est argileuse, formée majoritairement par la chlorite et les interstratifiés illite-smectite, et elle contient peu de carbonates (~ 20% d'après Waber et Schürch, 1999). Le litage est visible et des veines étroites (millimétriques) apparaissent parallèlement au litage. Elles sont colmatées par des microcristaux de quartz et de calcite,



**Fig. 9.1:** Images en lumière réfléchie d'un agrégat de quartz et calcites dans la lame mince effectuée dans l'échantillon BISB1-2,90m. Les microcristaux de la veine apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par *SIMS*.

de quelques dizaines de microns de longueur. En lumière réfléchie, les deux phases se différencient par un relief différent, plus positif pour le quartz que pour la calcite (Fig. 9.1).

### 9.1.2 Signature géochimique

Compte tenu de la présence des microcristaux de calcite et quartz dans les veines observées pour cet échantillon, la plupart des zones analysées étaient mixtes (images ioniques hétérogènes, intensité des ions secondaires émis pour le  $^{40}\text{Ca}$  comprises entre  $10^6$  et  $10^7$  coups/secondes). Les points 2, 12, 13, 15, 16 et 17 correspondent à des phases "pures" de carbonates.

Ces calcites sont riches en fer (en particulier les points 13 et 15) et en magnésium. Il n'apparaît pas de corrélation particulière entre les différents éléments mineurs (Tab. 9.1).

Les spectres de *TR* sont homogènes, le fractionnement est fort entre les *TR* légères et les *TR* lourdes ( $(\text{La}/\text{Yb})_n$  entre 20 et 30, *cf.* Fig. 9.2). Il n'y a pas d'anomalie en Ce ou Eu. Les calcites sont riches en *TR* ( $\sim 100$  fois les teneurs dans les chondrites pour les *TR* légères,  $\sim 10$  fois pour les *TR* lourdes).

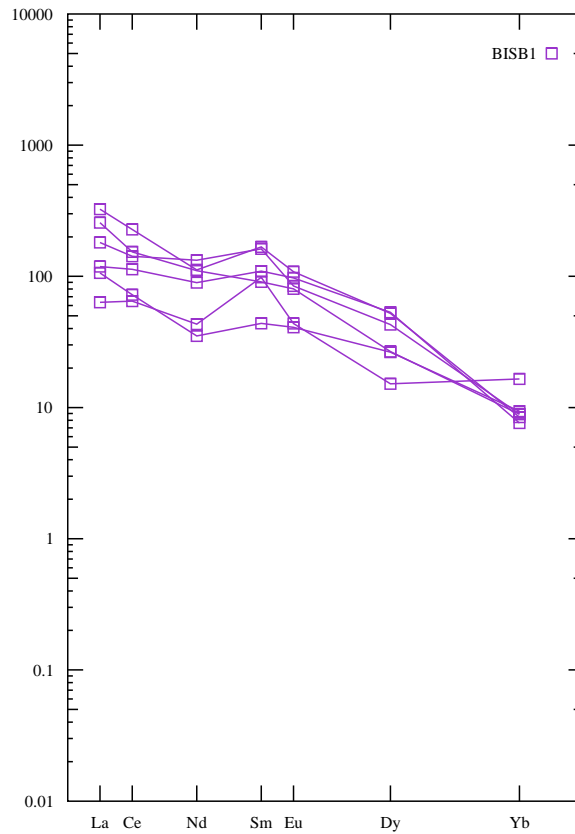
## 9.2 Discontinuités dans les Argiles à *Opalinus* des forages du Nord de la Suisse

La phase majoritaire observée dans les fissures développées dans les Argiles à *Opalinus* des forages profonds du nord de la Suisse est la calcite (Waber et Schürch, 1999). Elle peut être associée à des minéraux argileux, du quartz, de la célestine et du gypse (Tab. 8.1).

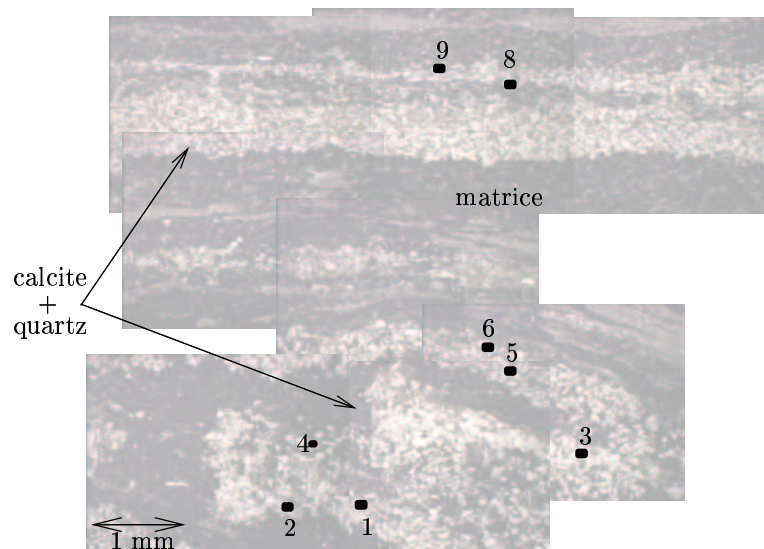
### 9.2.1 Forage de Schafisheim

#### Minéraux de colmatage

L'échantillon situé à la profondeur 1021,44 mètres dans le forage de Schafisheim montre des veines colmatées par des microcristaux de calcite et de quartz (quelques dizaines de micromètres) dans une matrice argileuse (illite + quartz) contenant moins de 10% de calcite (Waber et Schürch, 1999).



**Fig. 9.2:** Spectre de TR normalisé aux chondrites pour l'échantillon BIS B1 - 2,90 m, tunnel du Mont Terri.



**Fig. 9.3:** Images en lumière réfléchie de veine et agrégats tapissés de microcristaux de calcite et quartz, dans la lame mince effectuée dans l'échantillon SHA-1021,44 m. Les microcristaux de la veine apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par *SIMS*.



Des analyses ont été effectuées dans une veine parallèle au litage, épaisse de environ 500  $\mu\text{m}$ , et dans un agrégat de forme circulaire (Fig. 9.3).

### Géochimie

Pour cet échantillon, il n'a pas été possible d'analyser des phases de calcites pures. En effet, la taille des cristaux est inférieure à la zone balayée par le faisceau, et il semble que la majorité des cristaux soient du quartz et non de la calcite. Les images ioniques de  $^{44}\text{Ca}$  (moins abondant que le  $^{40}\text{Ca}$ ) ont permis de sélectionner quelques zones contenant majoritairement de la calcite. Le calcul des concentrations montre que les teneurs sont très largement surestimées. Il semble que les *TR* soient légèrement fractionnées, avec un enrichissement en *TR* légères par rapport aux *TR* lourdes. Compte tenu du caractère qualitatif des résultats, nous ne discuterons pas cet échantillon.

### 9.2.2 Forage de Weiach

#### Minéraux de colmatage des deux échantillons

Deux échantillons proviennent de ce forage, situés à 639,77 et 649,67 mètres de profondeur, dans la partie inférieure de la couche des Argiles à *Opalinus*. Ils correspondent à des fissures formées parallèlement au litage, d'épaisseur millimétrique à centimétrique, colmatées par des calcites. Ces deux fissures peuvent contenir également du gypse (synchrone de la calcite d'après Waber et Schürch, 1999) et des argiles sont insérées dans la partie centrale. L'encaissant des fractures est constitué majoritairement par du quartz, de l'illite et de la kaolinite.

A la profondeur 639,77 mètres, deux veines parallèles au litage sont tapissées de calcites palissadiques (Fig. 9.4 haut). Au microscope, il est apparu que, vers les épontes, les cristaux ont tendance à se courber et le clivage des cristaux de calcites peut devenir visible. Plus on se rapproche de l'éponte, plus les calcites sont grenues. Entre les deux fractures, les veines subhorizontales forment des lentilles entrecoupées de matrice argileuse. Les calcites semblent alors former des "chevrons".

A la profondeur 649,67 mètres, la veine est également subhorizontale, parallèle au litage. La phase de remplissage de la fracture est majoritairement la calcite, mais un cristal riche en baryum est observé contre l'éponte de la veine. Les calcites sont palissadiques, et leurs clivages sont visibles. La taille des cristaux diminue vers le centre de la fracture, où des argiles sont insérées entre les cristaux de calcite (Fig. 9.4 bas).

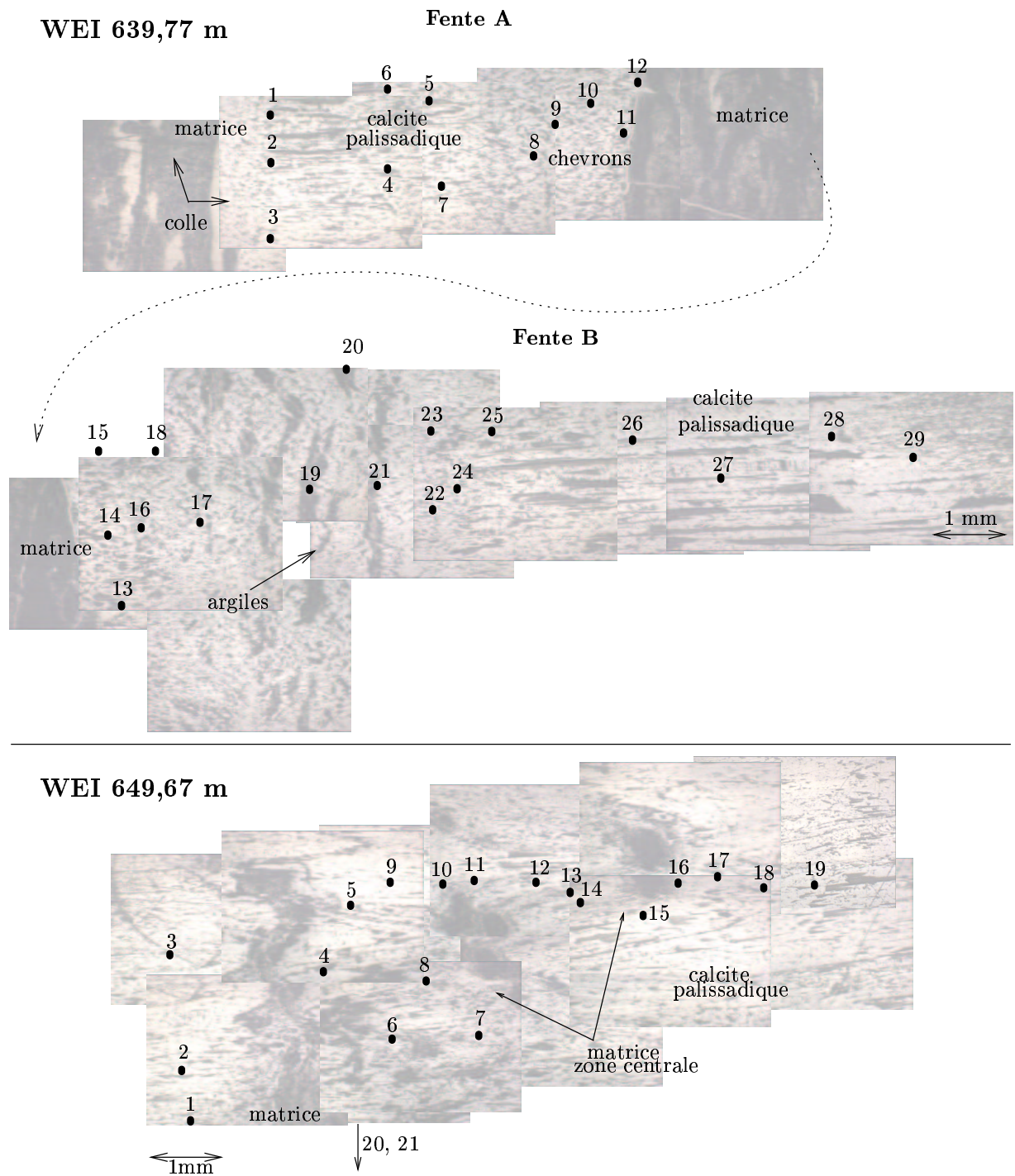
### Géochimie

À 639,77 mètres Plusieurs morphologies ont été observées dans les deux fissures A et B. On distingue ainsi :

fente A : les deux épontes, fAep1 et fAep2, les calcites en chevrons fAchev et les calcites palissadiques au centre de la fissure fAcent,

fente B : l'éponte fBep1, les lentilles et les chevrons contre l'éponte fBchev et fBlens et les calcites palissadiques au centre de la fissure, fBcent.

Les calcites qui ont cristallisé au centre des fissures sont palissadiques, perpendiculaires aux épontes. Les spectres de ces calcites sont homogènes dans les fissures A et B, avec un fractionnement très faible entre les *TR* légères et moyennes ( $(La/Sm)_n \leq 1$ ) et un fractionnement plus prononcé pour les *TR* lourdes ( $(La/Yb)_n \sim 20$ ). Certains spectres montrent même un fractionnement très marqué pour La et Ce par rapport au Nd, donnant



**Fig. 9.4:** Images en lumière réfléchie des deux veines parallèles au litage observées dans les échantillons WEI-639,77 m (en haut) et WEI-649,67 m (en bas). Les calcites apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par *SIMS*.

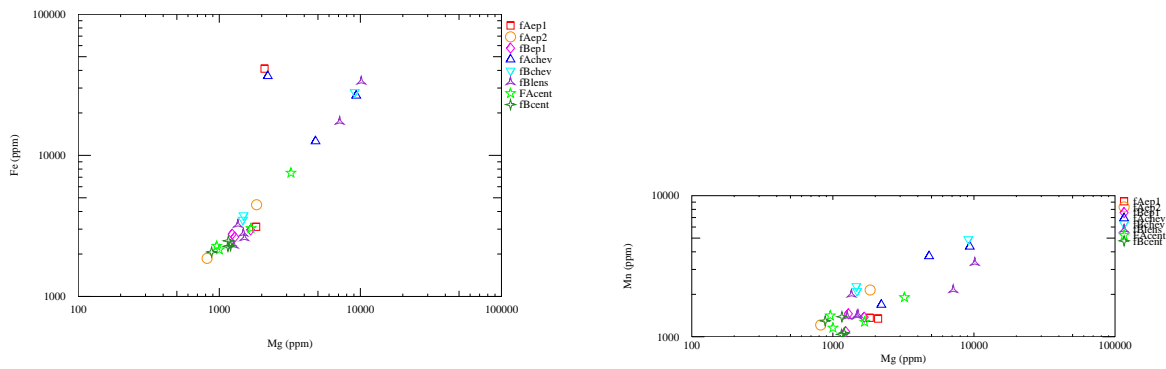


Fig. 9.5: Concentrations en Fe et Mn par rapport à Mg dans les calcites des veines de l'échantillon WEI639,77.

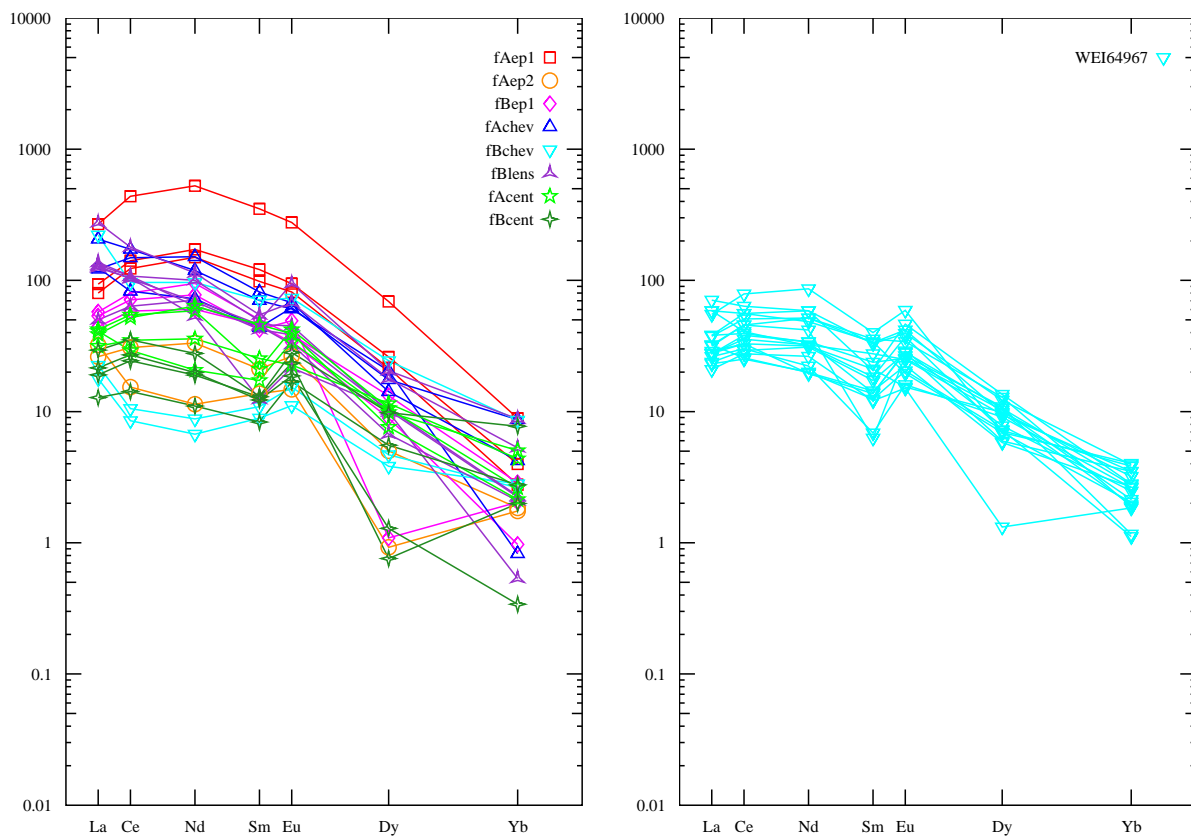


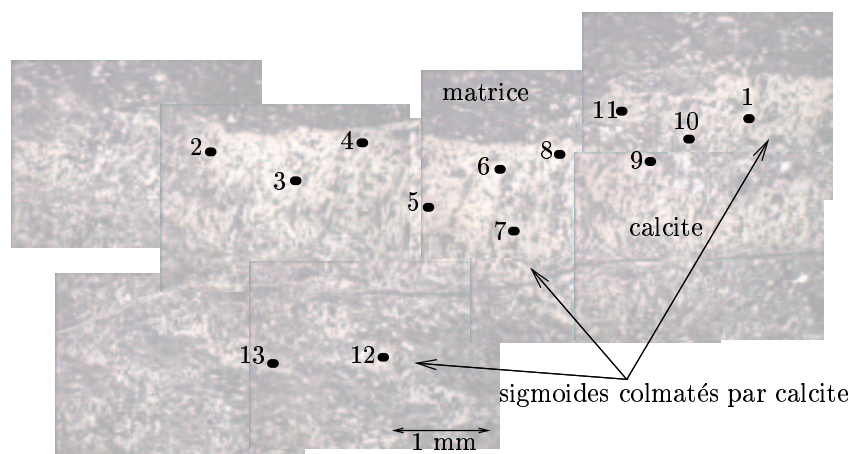
Fig. 9.6: Spectres de TR normalisés aux chondrites pour l'échantillon WEI63977. À gauche dans les fissures à 639,77 m ; à droite dans la fissure à 649,67 m. La légende des symboles est celle des tableaux 9.2 et 9.3.

une forme bombée au spectre. Les calcites centrales sont homogènes en Sr et il apparaît une corrélation entre Fe et Mg et entre Mn et Mg (Fig. 9.5).

Les calcites qui se sont formées dans les lentilles ou dans les zones en chevrons ont des signatures légèrement différentes : on observe à la fois des calcites dont les signatures sont proches de celles des calcites palissadiques, et à la fois des calcites enrichies en Fe, Mg et Mn avec un fractionnement en *TR* beaucoup plus prononcé entre les *TR* légères et lourdes ( $(La/Yb)_n > 30$ ) et entre les *TR* légères et moyennes ( $(La/Sm)_n \sim 4$ ). En règle générale, ces calcites sont plus riches en *TR* légères que les calcites palissadiques. Les zones 16 et 18 font exception (pauvres en *TR* légères et en Fe).

Aux épontes supérieures des fissures (éponte 1 de A et B), les calcites sont riches en *TR* légères (même ordre de grandeur que les calcites des lentilles). Le spectre de *TR* montre un fractionnement faible entre *TR* légères et moyennes ( $(La/Sm)_n \leq 1$ ) et un fractionnement plus marqué pour les *TR* lourdes ( $20 < (La/Yb)_n < 30$ ). Ce type de fractionnement est similaire à celui qui est décrit pour les calcites centrales (forme bombée), avec un enrichissement en *TR* dans les calcites des épontes. Les teneurs en mineurs sont homogènes en Fe, Mn et Mg avec les calcites centrales palissadiques, les concentrations en Sr sont en revanche plus dispersées, comme dans les lentilles et chevrons. Les calcites analysées aux points 11 et 12 (fAep2) proviennent de l'éponte 2 de la fente A (Fig. 9.4) et ne présentent pas les mêmes signatures géochimiques : elles sont appauvries en *TR* par rapport aux autres analyses effectuées aux épontes.

À 649,67 mètres Un profil a été effectué perpendiculairement à la fissure. Les spectres de *TR* sont homogènes, avec un fractionnement faible entre *TR* légères et moyennes ( $(La/Sm)_n \sim 2$ ) et un fractionnement plus prononcé pour les *TR* lourdes ( $(La/Yb)_n \sim 20$ ). Ces spectres de *TR* rappellent ceux décrits pour les calcites palissadiques des fissures à 639,77 m. Comme pour les fissures à 639,77 m, les teneurs en Fe et Mg sont corrélées, avec un rapport différent des calcites à 639,77 m. Les teneurs en Sr sont dispersées (Tab. 9.3). La corrélation entre Mn et Mg n'est, en revanche, pas autant marquée pour cet échantillon.



**Fig. 9.7:** Images en lumière réfléchie d'un agrégat de quartz et calcites dans la lame mince effectuée dans l'échantillon RIN-336,20 m. Les microcristaux de la veine apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par SIMS.

### 9.2.3 Forage de Riniken

#### Minéraux de colmatage

L'échantillon provenant du forage de Riniken est situé à la profondeur 336,20 mètres. Deux types de fissuration apparaissent :

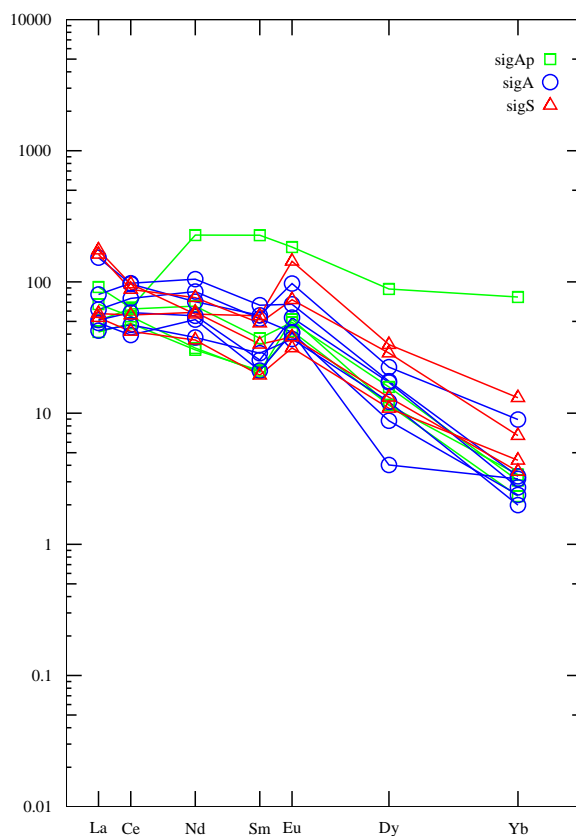
- des veines subhorizontales, colmatées par des microcristaux de quartz et calcite en proportion équivalente, de dimension inférieure à  $50 \mu\text{m}$  ;
- des sigmoïdes de longueur millimétrique et d'épaisseur quelques centaines de micromètres, colmatés par des calcites de dimension réduite mais dont l'axe d'allongement est perpendiculaire à l'axe du sigmoïde (Fig. 9.7). L'un des sigmoïdes est bordé par des pyrites.

L'encaissant est constitué par un assemblage de quartz, illite et kaolinite (Waber et Schürch, 1999).

#### Géochimie

De même que dans le forage de Schafisheim, les dimensions des microcristaux de calcite dans les agrégats de quartz et de calcite n'ont pas permis d'effectuer des analyses. En revanche, les sigmoïdes qui sont observées dans cet échantillon ont pu être caractérisés : des analyses ont été effectuées dans le grand sigmoïde principal sigA, dans ce sigmoïde et à proximité de pyrites sigAp et enfin dans de petits sigmoïdes sigS (Fig. 9.7).

Au niveau des éléments mineurs, on retrouve le même type de corrélation entre Fe et Mg que celle mise en évidence dans le forage de Weiach, les calcites étant ici légèrement plus enrichies en Mg (Tab. 9.4). Les spectres de TR sont homogènes, même si on observe des variations des teneurs en La ( $(La/Sm)_n$  proche de 10 ou inférieur ou égal à 1). Le fractionnement entre TR légères et lourdes est fort ( $(La/Yb)_n < 20$ ). Un point montre un enrichissement en TR lourdes.



**Fig. 9.8:** Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les calcites de l'échantillon RIN 336,20 mètres.

## 9.3 Synthèse des signatures géochimiques

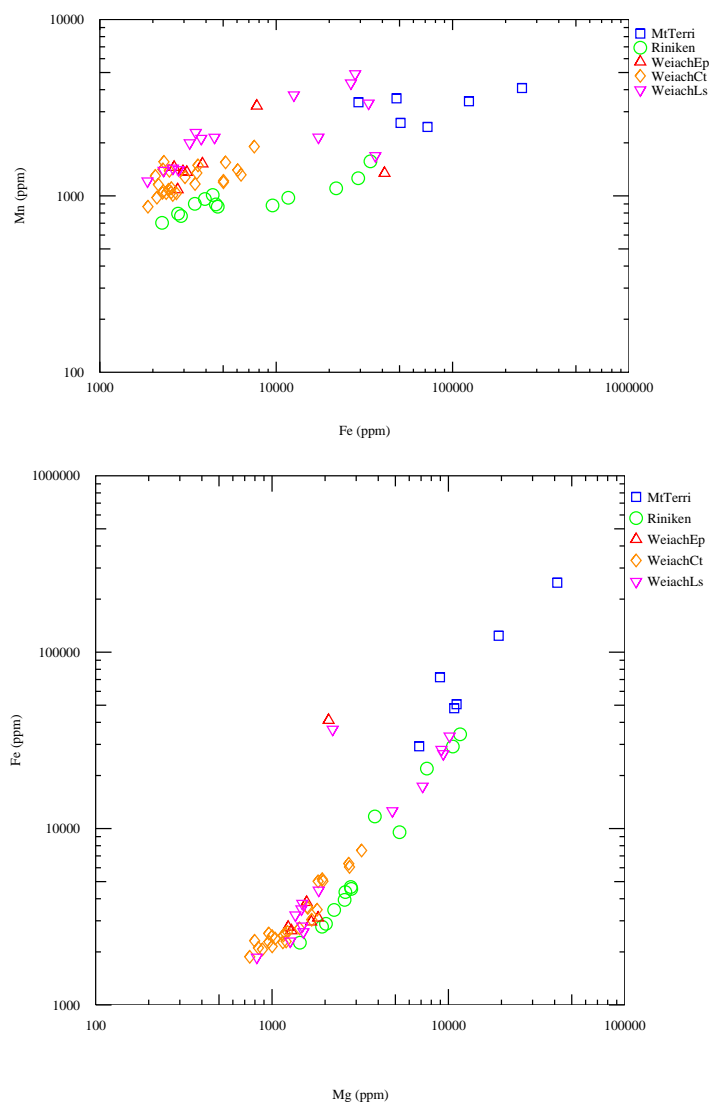
### Mont Terri

Les fissures formées dans les *OPA* du Mt Terri sont colmatées par des agrégats microcristallins de calcite et de quartz. Les calcites sont enrichies en Fe, Mg et Mn par rapport aux calcites des forages profonds. Les spectres de *TR* sont fortement fractionnés, avec un enrichissement en *TR* légères par rapport aux *TR* lourdes. Les signatures en *TR* pourraient indiquer une influence de l'encaissant.

### Forages profonds

Dans les forages profonds, plusieurs types de fissures apparaissent :

- dans le forage de Schafisheim, des veines parallèles au litage sont colmatées par des agrégats de calcite et de quartz (leur dimension n'a pas permis de connaître précisément la composition chimique des calcites) ;
- dans le forage de Weiach, les fissures sont également parallèles au litage, leur épaisseur est centimétrique et trois types de calcites ont été identifié :
  - au centre des fissures, les calcites palissadiques montrent une corrélation Mg - Fe à rapport Fe/Mg constant, les spectres de *TR* sont peu ou pas fractionnés entre *TR* légères et moyennes et très fractionnés en *TR* lourdes ;
  - aux épontes des fissures, les teneurs en éléments mineurs sont semblables aux calcites centrales, les spectres de *TR* montrent le même fractionnement mais les calcites



**Fig. 9.9:** Concentrations en Mn en fonction des concentrations en Fe et en Fe en fonction des concentrations en Mg dans les fissures étudiées au Mt Terri et dans les forages du nord de la Suisse.

sont enrichies en *TR* légères ;

- dans les lentilles et chevrons, on observe une évolution continue entre des calcites pauvres en Mg-Fe et dont les spectres sont peu fractionnés et des calcites dont la chimie est proche des calcites centrales.
- dans le forage de Riniken, on observe des veines colmatées par des agrégats de calcite et de quartz (non analysable), et des sigmoïdes centimétriques colmatés par des calcites palissadiques : les teneurs en Fe et Mg sont corrélées. Les spectres de *TR* sont peu fractionnés en *TR* légères et moyennes par rapport aux *TR* lourdes, dans les mêmes ordres de grandeur que dans les fissures du forage de Weiach.

### Comparaison

Les teneurs en Mn et Fe permettent de distinguer les calcites des différents forages (Fig. 9.9). Il apparaît que :

Tab. 9.1: Echantillon BISB1 - 2,90 m, tunnel du Mont Terri.

		BISB1-12	BISB1-13	BISB1-15	BISB1-16	BISB1-17	BISB1-2
Mg	ppm	6827	41390	19290	11124	8961	10785
Mn	ppm	3393	4084	3437	2592	2460	3573
Fe	ppm	29280	247495	123748	50714	72039	48063
Sr	ppm	226	513	529	750	532	333
La	ppm	58	104	34	20.3	38	82
Ce	ppm	112	179	57	51	89	121
Nd	ppm	77	65	20.4	25.1	52	64
Sm	ppm	30	31	8.1	18.2	20.3	16.8
Eu	ppm	6.0	7.7	2.9	3.1	6.9	5.7
Dy	ppm	13.0	15.8	8.0	4.6	16.1	8.1
Yb	ppm	1.84	1.74	1.93	3.4	1.57	1.83

- les calcites du Mt Terri (BISB1) sont les plus enrichies en Fe et Mn ;
- les calcites du forage de Riniken sont les plus pauvres en Fe et Mn, et les données sont dispersées à cause des teneurs en Fe ;
- les calcites centrales des fissures de Weiach sont homogènes, tandis que les calcites qui ont cristallisé aux épontes et dans les lentilles sont plus dispersées.

Pour toutes les calcites des fissures, Fe et Mg sont fortement corrélés (Fig. 9.9). Les teneurs en Mn montrent la même tendance avec Mg, alors que les teneurs en Sr sont dispersées.

Cependant, cette corrélation n'est pas identique dans tous les forages : les rapports Fe/Mg sont les plus forts dans les calcites des fissures du Mt Terri et les plus faibles dans celles du forage de Riniken.

Les spectres de  $TR$  montrent des fractionnements variables. Les calcites du Mont Terri sont plus fractionnées que les calcites des veines des forages profonds. Dans ces dernières, c'est surtout le fractionnement  $(La/Sm)_n$  qui reflète la signature de la calcite : La peut être appauvri par rapport à Ce, Nd et Sm et donner une forme bombée au spectre.



**Tab. 9.2:** Echantillon WEI63977, forage de Weiach à 639.77m : fAep1, fente A éponte 1 ; fAep2, fente A éponte 2 ; fBep1, fente B éponte 1 ; fAchev, fente A chevrons ; fBchev, fente B chevrons ; fBlens, fente B lentilles ; FAcent, fente A centre ; fBcent, fente B centre.

		WEI63977-1 fAep1	WEI63977-2 fAep1	WEI63977-3 fAep1	WEI63977-11 fAep2	WEI63977-12 fAep2	WEI63977-13 fBep1
Mg	ppm		1826	2094	1839	820	1234
Mn	ppm	3235	1362	1345	2145	1213	1086
Fe	ppm	7767	3115	41113	4464	1861	2762
Sr	ppm	639	211	196	259	117	102
La	ppm	86	25.6	30	10.3	8.4	14.2
Ce	ppm	345	97	111	12.1	24.2	46
Nd	ppm	305	87	100	6.6	19.3	35
Sm	ppm	65	18.2	22.4	2.54	3.9	8.4
Eu	ppm	19.6	5.8	6.7	1.05	1.88	2.39
Dy	ppm	20.9	6.5	7.9	0.28	1.52	2.71
Yb	ppm	1.83	0.57	0.82	0.36	0.38	0.20
		WEI63977-14 fBep1	WEI63977-15 fBep1	WEI63977-8 fAchev	WEI63977-9 fAchev	WEI63977-10 fAchev	WEI63977-16 fBchev
Mg	ppm	1289	1669	4811	2207	9343	1485
Mn	ppm	1456	1376	3728	1687	4358	2112
Fe	ppm	2640	2961	12596	36461	26517	3757
Sr	ppm	130	115	157	216	147	235
La	ppm	18.4	17.1	39	66	40	7.2
Ce	ppm	63	56	117	136	65	8.3
Nd	ppm	55	45	88	69	42	5.1
Sm	ppm	9.3	7.8	15.1	13.0	8.1	2.02
Eu	ppm	2.73	3.5	4.8	4.3	4.4	1.09
Dy	ppm	4.0	0.33	4.3	6.2	5.3	1.42
Yb	ppm	0.59	0.42	0.87	0.17	1.79	0.54
		WEI63977-17 fBchev	WEI63977-18 fBchev	WEI63977-19 fBlens	WEI63977-20 fBlens	WEI63977-21 fBlens	WEI63977-22 fBlens
Mg	ppm	9123	1468	1355	7136	1268	1482
Mn	ppm	4916	2285	1995	2148	1391	1406
Fe	ppm	28064	3496	3233	17347	2299	2795
Sr	ppm	164	245	105	515	209	158
La	ppm	71	5.7	16.0	88	40	42
Ce	ppm	76	6.7	50	141	82	85
Nd	ppm	56	3.9	41	66	31	37
Sm	ppm	13.1	1.65	8.5	10.1	2.29	8.3
Eu	ppm	5.2	0.79	3.2	4.8	1.53	2.31
Dy	ppm	7.4	1.16	3.00	5.4	3.2	2.04
Yb	ppm	1.77	0.58	0.11	1.09	0.47	0.43
		WEI63977-23 fBlens	WEI63977-24 fBlens	WEI63977-4 FAcent	WEI63977-5 FAcent	WEI63977-6 FAcent	WEI63977-7 FAcent
Mg	ppm	1505	10152	1679	959	1002	3222
Mn	ppm	1433	3349	1276	1412	1158	1901
Fe	ppm	2594	33368	3040	2278	2147	7513
Sr	ppm	185	161	215	229	211	249
La	ppm	41	44	13.5	10.1	12.4	13.1
Ce	ppm	81	85	43	27.5	41	23.0
Nd	ppm	40	58	34	20.8	37	12.0
Sm	ppm	7.8	9.1	3.9	4.7	8.5	3.2
Eu	ppm	2.73	6.7	3.0	1.61	2.78	2.41
Dy	ppm	3.1	6.2	3.2	3.5	2.31	2.99
Yb	ppm	0.46	1.81	0.54	0.90	0.44	1.04
		WEI63977-26 fBcent	WEI63977-27 fBcent	WEI63977-28 fBcent	WEI63977-29 fBcent		
Mg	ppm	883	1159	1202	1152		
Mn	ppm	1297	1388	1062	1040		
Fe	ppm	2067	2480	2292	2265		
Sr	ppm	235	296	298	238		
La	ppm	4.1	6.9	9.4	6.1		
Ce	ppm	11.2	21.3	27.7	19.2		
Nd	ppm	6.4	11.5	16.1	11.0		
Sm	ppm	1.54	2.27	2.42	2.39		
Eu	ppm	1.20	1.33	2.00	1.66		
Dy	ppm	1.68	0.39	2.97	0.23		
Yb	ppm	0.57	0.07	1.59	0.41		

Tab. 9.3: Echantillon WEI64967, forage de Weiach à 649.67m : calcites palissadiques.

		WEI64967-1	WEI64967-10	WEI64967-11	WEI64967-12	WEI64967-14	WEI64967-16
Mg	ppm	1801	797	1928	1942	1001	2722
Mn	ppm	1167	1559	1549	1216	1082	1317
Fe	ppm	3469	2311	5160	5027	2456	6320
Sr	ppm	281	197	308	268	222	301
La	ppm	12.2	12.0	18.8	10.3	7.4	18.8
Ce	ppm	44	40	32	20.2	19.8	44
Nd	ppm	34	30	18.4	11.5	11.6	28.1
Sm	ppm	3.8	6.6	3.4	2.66	2.30	6.3
Eu	ppm	3.3	2.42	2.64	1.59	1.45	1.39
Dy	ppm	4.1	3.9	2.17	1.76	2.20	2.10
Yb	ppm	0.58	0.39	0.79	0.55	0.23	0.83
		WEI64967-17	WEI64967-18	WEI64967-19	WEI64967-2	WEI64967-20	WEI64967-21
Mg	ppm	1042	1224	747	1432	837	958
Mn	ppm	1036	1012	868	1033	978	1047
Fe	ppm	2380	2591	1874	2718	2108	2541
Sr	ppm	222	226	225	267	232	235
La	ppm	10.1	10.3	6.7	17.6	7.6	8.9
Ce	ppm	36	36	21.7	62	23.0	28.0
Nd	ppm	24.3	29.9	15.3	50	18.0	18.7
Sm	ppm	1.16	6.2	2.24	7.4	3.2	5.1
Eu	ppm	1.89	2.97	1.07	4.2	1.99	1.77
Dy	ppm	3.3	2.95	0.40	2.09	1.81	2.86
Yb	ppm	0.24	0.40	0.38	0.42	0.72	0.72
		WEI64967-4	WEI64967-5	WEI64967-6	WEI64967-7	WEI64967-8	WEI64967-9
Mg	ppm	1190	1825	1595	1571	2750	1582
Mn	ppm	1105	1195	1350	1522	1399	1488
Fe	ppm	2545	5016	3549	3823	6055	3602
Sr	ppm	245	266	323	324	217	324
La	ppm	8.8	12.2	9.2	8.9	22.6	8.4
Ce	ppm	30.0	31	25.9	25.9	50	23.7
Nd	ppm	19.8	19.6	11.3	18.3	34	12.9
Sm	ppm	4.4	2.57	2.54	3.9	6.1	1.27
Eu	ppm	1.81	2.01	2.06	1.09	2.8	1.14
Dy	ppm	3.1	3.2	2.36	2.99	3.7	2.75
Yb	ppm	0.44	0.57	0.51	0.66	0.81	0.54

Tab. 9.4: Echantillon RIN336, forage de Riniken : sigAp, grande sigmoïde près pyrite; sigA, grande sigmoïde; sigS, autres petites sigmoïdes.

		RIN33620-8 sigAp	RIN33620-9 sigAp	RIN33620-10 sigAp	RIN33620-11 sigAp	RIN33620-2 sigA	RIN33620-3 sigA	RIN33620-4 sigA
Mg	ppm	1922	2022	5287	15950	7548	2251	2579
Mn	ppm	793	769	882	1148	1104	902	959
Fe	ppm	2779	2886	9535	15358	21877	3458	3944
Sr	ppm	304	353	377	754	530	352	291
La	ppm	16.3	13.3	21.7	29.3	49	16.4	25.7
Ce	ppm	49	38	43	50	76	46	77
Nd	ppm	38	17.6	18.2	132	41	32	61
Sm	ppm	6.9	3.9	3.8	42	10.3	4.7	12.3
Eu	ppm	3.5	3.0	3.7	13.1	6.9	3.8	4.8
Dy	ppm	4.8	3.5	3.5	26.8	6.8	5.2	5.3
Yb	ppm	0.63	0.70	0.48	15.8	1.84	0.56	0.68
		RIN33620-5 sigA	RIN33620-6 sigA	RIN33620-7 sigA	RIN33620-12 sigS	RIN33620-13 sigS	RIN33620-14 sigS	RIN33620-16 sigS
Mg	ppm	2604	1438	3826	10594	2796	11653	2816
Mn	ppm	1011	703	975	1259	868	1570	894
Fe	ppm	4364	2255	11701	29169	4663	34229	4548
Sr	ppm	405	306	449	364	220	403	398
La	ppm	13.6	19.7	15.6	52	18.4	56	17.1
Ce	ppm	37	59	31	69	44	76	33
Nd	ppm	21.9	49	30	44	34	33	20.9
Sm	ppm	5.3	9.7	3.9	9.0	6.2	10.2	3.6
Eu	ppm	2.61	2.93	2.9	5.2	2.7	10.2	2.23
Dy	ppm	3.7	1.22	2.65	8.7	4.0	10.1	3.3
Yb	ppm	0.41	0.65	0.49	1.39	0.74	2.70	0.90



**Cinquième partie**

**Synthèse et interprétation**



## Chapitre 10

# Modélisation du comportement des Terres Rares dans les fluides

---

<b>10.1 Introduction à la modélisation</b> . . . . .	<b>141</b>
10.1.1 Interactions fluides–roches . . . . .	142
10.1.2 Complexation des Terres Rares : synthèse bibliographique . . . . .	142
<b>10.2 Modélisation du milieu naturel</b> . . . . .	<b>149</b>
10.2.1 Présentation du code de calcul CHES . . . . .	149
10.2.2 Caractérisation de l'encaissant . . . . .	149
Calcaires . . . . .	150
Argilites . . . . .	150
<b>10.3 Spéciation des Lanthanides</b> . . . . .	<b>153</b>
10.3.1 Dans une eau en équilibre avec les Calcaires . . . . .	154
10.3.2 Dans une eau en équilibre avec les Argilites . . . . .	154
10.3.3 Le rôle des phosphates . . . . .	159
10.3.4 Conclusions et ouverture sur la discussion . . . . .	162

---

## 10.1 Introduction à la modélisation

Les études qui ont été menées sur les remplissages de fractures ou de fissures formées dans des encaissants calcaires ou marneux ont montré des signatures contrastées, et notamment au niveau des Terres Rares (*TR*) : les spectres de *TR* des calcites sont soit fortement fractionnés, soit faiblement. Un fractionnement fort est comparable aux signatures observées dans les roches sédimentaires, donc peut s'expliquer par le “pouvoir tampon” de l'encaissant sur le fluide à partir duquel les calcites ont cristallisé. Les processus pouvant expliquer un faible fractionnement sont en revanche méconnus et il existe peu (ou pas) de référence à un tel fractionnement.

Le transfert des éléments chimiques dans un milieu va dépendre des interactions entre la phase immobile (roche) et la phase mobile (fluide) contenant les éléments. Ces **interactions fluide – roche** sont régies par des lois physico-chimiques faisant appel à la thermodynamique et la cinétique chimique. Un des objectifs de la modélisation géochimique est de comprendre les interactions à l'origine des compositions chimiques contrastées observées dans certaines calcites de fracture. Il faut pour cela déterminer la spéciation des *TR* dans le milieu aqueux, avant de comprendre comment les espèces ioniques simples

ou complexes sont incorporées dans la phase solide. L'outil utilisé est le code de calcul géochimique CHESS (van der Lee, 1997).

### 10.1.1 Interactions fluides-roches

Quels sont les divers facteurs qui peuvent intervenir dans **la migration et la disponibilité** des éléments dans les roches? Lorsque l'on parle de migration, ceci implique de tenir compte de la chimie et du transport de l'élément dans le système. Pour cela, il faut distinguer les :

**paramètres physiques** décrivant le transport : diamètre des particules d'argiles, espace interfoliaire pour les minéraux argileux, diamètre des ions capables d'intégrer -ou pas- une structure cristalline ;

**mécanismes géochimiques** : complexation des ions (spéciation), réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, de précipitation-dissolution et d'adsorption ;

**mécanismes radiologiques** chaînes de décroissance et filiation radioactive.

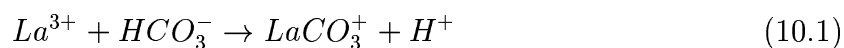
Ces paramètres permettent de définir l'état de l'ion dans le système, c.-à-d. si l'ion est incorporé dans la phase solide ou dans la phase liquide et comment il peut être transporté. La disponibilité d'un élément dépend de la composition chimique initiale du fluide, et par là on sous-entend les espèces aqueuses que l'élément est capable de former avec les éléments présents dans le fluide, et de la capacité qu'aura cet ion à précipiter ou à former des complexes en solution. Enfin, les réactions de cinétique peuvent jouer un rôle important.

Lorsque l'on veut modéliser les variations de composition chimique d'un minéral, dans notre étude la calcite, il faut tenir compte de la spéciation des ions qui peuvent intégrer sa structure, donc de la disponibilité réelle des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  mais aussi  $\text{Ln}^{3+}$ . Les réactions chimiques qui peuvent se produire dans les eaux sont gouvernées par les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution, et non par les concentrations élémentaires absolues. L'équation de conservation de masse, qui correspond à la somme des concentrations des différentes espèces chimiques contenant l'élément, traduit la notion de spéciation dans un fluide : le calcul de la spéciation d'un élément permet de décrire la répartition des différentes espèces chimiques qui le contiennent, en fonction des paramètres physico-chimiques de la solution (Eh, pH, P, T).

### 10.1.2 Complexation des Terres Rares : synthèse bibliographique

La base de données utilisée par CHESS, qui dérive de EQ3.6 (Wolery, 1992), n'a pas été validée de façon exhaustive sur de nombreuses études. Ceci justifie une recherche bibliographique pour compléter les données si nécessaire, et avoir une idée de la variabilité des données disponibles. CHESS utilise la méthode des composantes de base pour exprimer les équations de formation - dissociation des complexes. La recherche bibliographique a donc porté sur les constantes de formation, aussi appelées constantes de stabilité (car la constante exprime la stabilité relative d'une espèce).

Avant de comparer les constantes il faut tenir compte de la composante de base utilisée : dans le cas des complexes avec les phosphates et les carbonates, les équilibres sont écrits dans CHESS en fonction de l'espèce de base  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  respectivement, dans le sens de la formation du complexe. Reprenons les réactions de formation - dissociation des espèces prises en compte dans la formation du complexe  $\text{LaCO}_3^+$  :



$$\log(k_1) = -3,212$$



$$\log(k_2) = 10,3288$$



$$\log(k_3) = \log(k_1) + \log(k_2) = 7,108$$

La valeur  $\log(k_3)$  calculée à partir des données disponibles dans CHESS est compatible avec celle proposée par Millero (1992) (soit 6,82 cf. Tab. 10.2). Les tableaux 10.1 à 10.4 présentent les valeurs des constantes de stabilités pour les complexes formés avec les sulfates, les fluorures, les chlorures, les carbonates, les phosphates et les hydroxydes. En grisé apparaissent les valeurs utilisées.

Les valeurs des constantes de formation utilisées dans la modélisation proviennent de différentes sources : Cantrell et Byrne (1987, carbonates, force ionique 0.68), Brookins (1989, pour les Ln), Wood (1990, état de l'art), Byrne *et al.* (1991, phosphates), Millero (1992, données extrapolées à partir du modèle d'interaction ionique de Pitzer pour sulfates, carbonates, phosphates, chlorures, fluorures, hydroxydes), Byrne et Kim (1993, rôle des phosphates) et Diakonov (1998 a et b, hydroxydes de Ln).

**Sulfates** Les complexes sulfatés les plus étudiés sont  $Ln(SO_4)^+$  et  $Ln(SO_4)_2^-$ . Les différents auteurs obtiennent des résultats comparables (Tab. 10.1). Il apparaît que les complexes  $Ln(SO_4)^+$  ( $\log K = 3.59$  à  $3.67$ , avec une valeur forte pour le Dy à  $3.83$ ) sont plus stables que  $Ln(SO_4)_2^-$  ( $4.90$  à  $5.42$ ), ces derniers étant minoritaires dans les eaux souterraines naturelles (ce qui n'est pas le cas dans les environnements acides miniers, d'après Worall, 2001). Il n'y a pas de fractionnement fort entre les *TR* légères et lourdes, les constantes augmentent du La au Sm puis diminuent jusqu'au Lu.

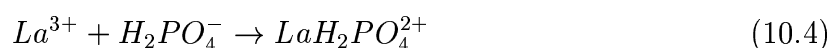
**Fluorures** Les complexes fluorés sont moins décrits dans les études de spéciation sur les eaux naturelles, car les concentrations en  $F^-$  sont faibles, mais les complexes formés avec les Ln sont plus stables que les complexes sulfatés (Tab. 10.1). Le complexe le plus étudié est  $LnF^{2+}$ , et il apparaît un fractionnement continu des *TR* lourdes aux *TR* légères, les complexes de *TR* lourdes étant les plus stables (d'après Millero, 1991).

**Chlorures** Tout comme les complexes sulfatés, les complexes chlorurés montrent des résultats homogènes, avec des valeurs des logarithmes des constantes de formation comprises entre 0,48 et 0,23 du La au Lu (Tab. 10.1). Il est apparu un écart pour les complexes  $LnCl_2^+$  entre les mesures répertoriées par Brookins (1989) et celles présentes dans CHESS. Les constantes de stabilité utilisées par Brookins sont semblables pour toutes les *TR*. Les complexes formés avec des *TR* légères seront plus stables que ceux formés avec des *TR* lourdes. Cette différence avec les complexes fluorés vient de leur caractère électrostatique, alors que les complexes chlorés se forment par échange d'ions, c.-à-d. qu'ils sont capables de former des liaisons covalentes. Du fait que les *TR* légères ont un rayon ionique plus grand et qu'elles sont plus polarisées que les *TR* lourdes, elles sont plus aptes à accepter des liaisons de type covalentes.



Carbonates Lee et Byrne (1993) montrent l'importance de la complexation par les carbonates dans les eaux océaniques pour les *TR*. Malgré de nombreuses études réalisées sur la spéciation des *TR* avec les ions carbonates ou bicarbonates, un schéma simple n'est pas facile à caractériser, en raison notamment du lien direct avec le *pH* et la  $P_{CO_2}$ . Les données établies par Cantrell et Byrne (1987) présentent une synthèse de la complexation des *TR* par les ions carbonates (et oxalates). Wood (1990) montre les variations qui peuvent affecter la complexation des carbonates avec l'euporium, en fonction de l'activité des ions carbonate en solution et surtout du *pH*, à 25°C. On n'a pas utilisé ici les données de Dumonceau et al. (1979) sur les constantes de formation des tétracarbonatolanthanidates  $Ln(CO_3)_4^{5-}$ , ceux-ci n'étant stables qu'à des valeurs du *pH* plus basiques que celles qui sont susceptibles d'être rencontrées dans notre cas.

Phosphates Les études qui ont été effectuées sur la complexation des *TR* avec les phosphates ont mis en évidence que le complexe majoritaire est  $LnH_2PO_4^{2+}$  aux *pH* des eaux naturelles. Les valeurs des constantes sont homogènes, avec des valeurs de  $\log K$  comprises entre 1.28 et 1.84 pour des forces ioniques de 0,2 à 0,7M. Les constantes recalculées (Tab. 10.3) pour les complexes  $Ln_2PO_4^{2+}$  traduisent le changement de composante de base dans l'écriture des réactions de formation des complexes. Par exemple pour La :



$$\log(k_1) = 9,7417$$



$$\log(k_2) = -7,2054$$



$$\log(k_3) = \log(k_1) + \log(k_2) = 2,5363$$

La valeur ainsi recalculée est proche de celle calculée par Millero ( $\log(k) = 2,50$  cf. Tab. 10.3).

Hydroxydes Les constantes thermodynamiques proposées par Wood (1990) pour  $LaOH^{2+}$ ,  $SmOH^{2+}$  et  $LuOH^{2+}$  sont du même ordre de grandeur que celles indiquées dans CHES (log  $K_h = -8.5, -7.9$  et  $-7.6$  respectivement). Les complexes  $Ln(OH)_2^+$  sont définis dans la base de données chess.tdb pour les *TR* moyennes et lourdes, il n'existe pas de valeur pour le La par exemple.

Exemple de spéciation dans les eaux naturelles : Wood (1990) propose d'utiliser les constantes de stabilité des complexes formés avec les *TR* pour modéliser la spéciation de l'euporium trivalent dans les eaux naturelles en fonction du *pH* et des concentrations initiales en ligands. Les complexes testés susceptibles de se former avec les *TR* sont les complexes fluorés, sulfatés, carbonatés, phosphatés et hydroxylés. Les complexes formés avec les chlorures ou les nitrates sont peu stables et n'apparaissent pas comme des ligands potentiellement dominants. Pour des *pH* neutres à faiblement basiques, domaines de *pH* des roches sédimentaires les complexes carbonatés sont majoritaires.

source	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Ln(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup></b>														
Millero	3,21	3,29	3,27	3,26	3,28	3,37	3,25	3,20	3,15	3,16	3,15	3,07	3,06	3,01
Wood	3,62	nd	3,62	3,65	nd	3,67	3,66	3,63	3,83	3,60	3,59	3,60	3,59	3,60
chess.tdb	3,643	-3,687	-3,687	3,643	3,643	3,643	-3,687	nd	3,643	3,5697	3,5697	3,5697	3,5697	3,5697
<b>Ln(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>														
Wood	5,29	nd	4,92	5,15	nd	5,42	5,20	5,13	5,03	4,90	5,05	5,15	5,18	5,39
Brookins	5,29	5,27	nd	5,10	5,20	5,41	5,21	nd	4,80	4,90	5,10	nd	5,20	5,30
chess.tdb	5,1	nd	4,9	nd	5,2	5,4693	5,1	5,00	5,00	4,9	5,00	5,1	5,1	5,3
<b>LnCl<sup>2+</sup></b>														
Millero	0,29	0,31	0,32	0,32	0,30	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,28	0,27	0,16	-0,03
Wood	0,48	0,47	0,44	0,40	0,36	0,34	0,33	0,32	0,31	0,30	0,26	0,25	0,24	0,23
Brookins	0,8	0,8	nd	0,8	0,8	0,8	0,8	nd	0,8	0,8	0,8	nd	0,7	0,5
chess.tdb	0,3086	0,3086	0,3086	0,3086	0,3086	0,3086	0,3086	0,2353	0,2353	0,2353	0,3086	0,2353	0,162	-0,0579
<b>LnCl<sub>2</sub><sup>+</sup></b>														
Brookins	-0,29	1,19	nd	-0,29	-0,29	0,99	-0,29	nd	-0,29	-0,29	-0,29	nd	-0,29	-0,29
chess.tdb	-0,0425	0,0308	0,0308	0,0308	-0,0425	-0,0425	-0,0425	-0,0425	-0,0425	-0,0425	-0,0425	-0,0425	-0,2624	-0,6289
<b>LnF<sup>2+</sup></b>														
Millero	3,12	3,28	3,48	3,56	3,58	3,63	3,75	3,85	3,89	3,95	3,98	3,99	4,02	4,05
Wood	3,72	3,86	4,06	4,14	4,17	4,24	4,36	4,47	4,51	4,57	4,59	4,61	4,63	4,66
Brookins	3,60	4,00	nd	3,99	4,02	4,09	4,30	nd	4,36	4,42	4,44	nd	4,48	4,51
chess.tdb	3,8556	4,2221	4,2221	4,3687	4,3687	-1,3487	4,5886	4,6619	4,6619	4,7352	4,7352	4,8085	4,8085	4,8085
<b>LnF<sub>2</sub><sup>+</sup></b>														
Wood	6,84	7,30	nd	7,27	nd	7,96	8,27	7,25	nd	nd	7,53	nd	nd	7,78
chess.tdb	6,685	7,2714	7,3447	7,5646	7,6379	7,7112	7,9311	8,151	8,151	8,2976	8,2976	8,3709	8,3709	8,4442
<b>LnF<sub>3</sub><sup>0</sup></b>														
Wood	10,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chess.tdb	8,7081	9,5144	9,661	9,8809	10,0275	10,1741	10,4673	10,6872	10,7605	10,9071	10,9071	10,9804	11,0537	11,0999

**Tab. 10.1:** Valeurs des constantes de stabilités à 25°C pour la complexation des lanthanides avec les sulfates, le chlore et le fluor, d'après la littérature (nd = non défini par l'auteur) et dans la base de données du modèle géochimique chess.

source	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>LnCO<sub>3</sub><sup>+</sup></b>														
Millero	6,82	6,95	7,03	7,13	7,30	7,37	7,44	7,50	7,55	7,59	7,63	7,66	7,67	7,70
Millero recalculé	-3,5088	-3,3788	-3,2988	-3,1988	-3,0288	-2,9588	-2,8888	-2,8288	-2,7788	-2,7388	-2,6988	-2,6688	-2,6588	-2,6288
Cantrell et Byrne	nd	5,4099	nd	nd	nd	5,8494	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,1643	nd
Wood (I=3)	nd	7,56	nd	nd	nd	8,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,31	nd
Brookins	6,16	6,78	nd	6,72	6,86	6,83	7,29	nd	7,17	7,23	7,32	nd	7,60	7,57
chess.tdb	-3,212	-2,9284	-2,7722	-2,6256	-2,479	-2,4057	-2,479	-2,4057	-2,3324	-2,2591	-2,1858	-2,1125	-2,0392	-2,0392
<b>Ln(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>														
Millero	11,31	11,50	11,65	11,80	12,11	12,24	12,39	12,52	12,65	12,77	12,88	13,00	13,08	13,20
Millero recalculé	-9,3476	-9,1576	-9,0076	-8,8576	-8,5476	-8,4176	-8,2676	-8,1376	-8,0076	-7,8876	-7,7776	-7,6576	-7,5776	-7,4576
Cantrell et Byrne	nd	9,2648	nd	nd	nd	10,0253	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10,8796	nd
Wood (I=0,7)	nd	nd	nd	nd	nd	10,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Wood (I=0,5)	nd	nd	nd	nd	nd	7,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Wood	nd	12,19	nd	nd	nd	12,96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,81	nd
chess.tdb	-8,8576	-8,1576	-8,1076	-8,0576	-7,8576	-8,3993	-7,5576	-7,5576	-7,4576	-7,3576	-7,2576	-7,1576	-7,0576	-6,8576
<b>LnHCO<sub>3</sub><sup>2+</sup></b>														
Millero	2,02	1,95	1,89	1,83	1,75	1,60	1,72	1,71	1,72	1,73	1,76	1,79	1,84	1,90
Cantrell et Byrne	nd	1,4914	nd	nd	nd	1,1461	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,3979	nd
Wood	nd	2,42	nd	nd	nd	2,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,33	nd
chess.tdb	1,9923	1,919	1,919	1,8457	1,7724	1,6258	1,6991	1,6991	1,6991	1,6991	1,7724	1,7724	1,8398	1,919

**Tab. 10.2:** Valeurs des log des constantes de stabilités à 25°C ( $\log \beta$ ) pour la complexation des lanthanides avec les carbonates. Les valeurs des forces ioniques  $I$  sont indiquées lorsque l'auteur le précisait.

source	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>LnHPO<sub>4</sub><sup>+</sup></b>														
Millero	4,87	4,98	5,08	5,18	5,35	5,42	5,49	5,54	5,60	5,64	5,68	5,71	5,73	5,75
chess.tdb	5,1	5,2	5,4	5,4	5,2	5,7	nd	5,8	5,8	5,8	5,9	5,9	6,0	6,0
<b>Ln(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup></b>														
Millero	8,17	8,34	8,50	8,66	8,96	9,10	9,24	9,37	9,49	9,62	9,73	9,84	9,95	10,05
chess.tdb	8,4	8,7	8,9	9,1	9,4	9,6	9,6	9,7	9,8	9,9	10,0	10,1	10,2	10,3
<b>LnH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>														
Millero	2,50	2,43	2,37	2,31	2,23	2,21	2,20	2,19	2,20	2,21	2,24	2,27	2,32	2,38
Millero recalculé	9,7054	9,6354	9,5754	9,5154	9,4354	9,4154	9,4054	9,3954	9,4054	9,4154	9,4454	9,4754	9,5254	9,5854
chess.tdb	9,7417	9,6684	9,595	9,5152	9,4484	9,4484	9,4484	9,3751	9,3751	9,4484	9,4484	9,4484	9,5217	9,595
<b>LnPO<sub>4</sub><sup>0</sup> (aqueux)</b>														
Byrne (I=0.1)	nd	9,73	nd	nd	nd	nd	10,59	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Byrne (I=0)	nd	11,33	nd	nd	nd	nd	12,19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup></b>														
chess.tdb	-7,0437	-6,1437	-5,5635	-5,1437	-4,2437	-3,9837	-3,9437	-3,6437	-3,4437	-3,3437	-3,2437	-3,0437	-2,7437	-2,7437

**Tab. 10.3:** Valeurs des log des constantes de stabilités à 25°C ( $\log \beta$ ) pour la complexation des lanthanides avec les phosphates, d'après. Les valeurs des forces ioniques  $I$  sont indiquées lorsque l'auteur le précisait.

source	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>LnOH<sup>2+</sup></b>														
Millero	5,10	5,60	5,60	5,67	5,81	5,83	5,79	5,98	6,04	6,01	6,15	6,19	6,22	6,24
Wood	-8,5	nd	nd	nd	-7,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-7,6
Brookins	5,50	5,70	nd	6,00	6,10	6,20	6,00	nd	6,00	6,00	6,10	nd	6,30	6,40
chess.tdb	-8,6405	-8,4206	-8,274	-8,1274	-7,9808	-7,9075	-7,9065	-7,8342	-7,8342	-7,7609	-7,7609	-7,6876	-7,6143	-7,6143
<b>LnOH<sub>2</sub><sup>+</sup></b>														
Brookins	10,6	10,9	nd	11,1	11,4	11,4	11,6	nd	11,8	11,9	12,1	nd	12,2	12,3
<b>LnOH<sub>3</sub></b>														
Brookins	14,6	15,6	nd	15,5	16,2	16,4	16,8	nd	17,3	17,4	17,8	nd	17,9	18,3
<b>LnOH<sub>4</sub><sup>-</sup></b>														
Brookins	17,2	18,4	nd	18,9	20,3	20,7	21,6	nd	22,5	22,6	23,4	nd	23,3	24,2
<b>LnO<sub>4</sub><sup>+</sup></b>														
Brookins	3,64	3,59	nd	3,64	3,67	3,59	3,66	nd	3,62	3,59	3,59	nd	3,59	3,52

**Tab. 10.4:** Valeurs des constantes de stabilités à 25°C pour la complexation des lanthanides avec les hydroxydes.

## 10.2 Modélisation du milieu naturel

L'objectif de la modélisation est de comprendre la spéciation des *TR* dans des fluides en équilibre avec le milieu naturel (argiles ou calcaires) afin de tenter d'expliquer les signatures en *TR* mesurées dans les calcites. Pour cela, la démarche suivie consiste à :

1. caractériser le milieu :
  - encaissant à partir de la minéralogie,
  - solution en équilibre avec l'encaissant ;
2. introduire les lanthanides et observer leur spéciation
  - en solution,
  - dans la phase solide.

La phase solide étant la même dans les deux milieux (la calcite est supposée à l'équilibre), on suppose que les processus pouvant les différencier interviennent avant l'incorporation des complexes dans le solide.

### 10.2.1 Présentation du code de calcul CHESS

CHESS - CHEMical Equilibrium of Species and Surfaces - est un modèle mathématique dédié aux systèmes géochimiques, développé pour la simulation de la chimie d'une eau naturelle ou artificielle (van der Lee, 1997). Ce modèle simule l'état d'équilibre de la solution en prenant en compte de nombreuses espèces aqueuses, gazeuses, minérales et des colloïdes organiques ou inorganiques. Ainsi, il permet :

- le calcul de spéciation d'une solution ;
- la prise en compte des réactions d'oxydo-réduction ;
- les réactions de dissolution / précipitation et de complexation de surface (adsorption, échange ionique...);
- la simulation de chemins réactionnels tels que le titrage, la lixiviation et le mélange de deux solutions;
- la dépendance vis à vis de la température ;
- la prise en compte des colloïdes.

JCHESS est une interface graphique de CHESS permettant notamment de visualiser différents types de diagrammes (de type Pourbaix, de solubilité, de type Piper, etc). La fonction "analyseur de la base de données" de JCHESS permet d'interagir directement avec les différentes bases de données internationales. Il est donc possible d'utiliser la base de données modifiée pour les lanthanides.

### 10.2.2 Caractérisation de l'encaissant

L'équilibre entre une solution et l'encaissant va dépendre de plusieurs paramètres. Pour définir une solution, il faut tenir compte des conditions d'oxydo-réduction et acido-basiques ( $Eh$ ,  $pH$ ), de la composition en ions majoritaires et de la minéralisation (*Total Dissolved Solid* ou  $[Cl^-]$ ). Nous effectuerons ces modélisations dans le contexte des séries argilo-calcaires de l'est du Bassin Parisien, autour du laboratoire souterrain développé par l'ANDRA : la couche hôte des Argilites du Callovo-Oxfordien est entourée par des niveaux calcaires (calcaire oolitique du Bathonien au mur de la couche hôte) et marno-calcaires (calcaires récifaux de l'Oxfordien supérieur et moyen et alternance marno-calcaire à la transition Oxfordien moyen - inférieur, au toit de la couche hôte).

### Calcaires

Dans un premier temps, la caractérisation de l'encaissant calcaire est réalisée pour le cas d'un assemblage minéralogique binaire calcite / dolomite. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus par la simulation sont comparés avec les concentrations chimiques des eaux interstitielles mesurées dans le kimmeridgien, l'Oxfordien et le Bathonien.

Solution en équilibre avec un assemblage calcite + dolomite Le milieu calcaire est caractérisé par un assemblage de carbonates calcite et dolomite. Les mesures de calcimétrie et la caractérisation minéralogique par diffraction aux rayons X montrent que les calcaires de la base de l'Oxfordien moyen contiennent plus de 95% de carbonates et la fraction restante correspond à des phases silicatées (Rousset, 2001, Référentiel géologique ANDRA, 2001). Dans la simulation, ces phases en trace (quartz, feldspath, argiles) sont négligées et le système est caractérisé par un assemblage à 90% de calcite et 10% de dolomite (Tab. 10.5). Le  $pH$  à l'équilibre est proche de 8,25. On peut estimer que ce milieu est faiblement réducteur. Bien évidemment, les ions majoritaires sont le calcium et les carbonates ( $\pm Mg$ ). Les données d'entrée sont résumées dans le tableau 10.5.

**Tab. 10.5:** Résumé des paramètres physico-chimiques introduits dans le code CHES pour modéliser une solution en équilibre avec l'assemblage calcite + dolomite.

$pH$	Eh	ions (mg/l)	Minéralogie
8,28	410 mV	HCO <sub>3</sub> (60mg/l), Ca (18,7 mg/l) Mg (0,7 mg/l)	calcite 90%   dolomite 10%

Eaux interstitielles des formations aquifères du site MHM Quatre formations aquifères sont définies à proximité du laboratoire souterrain : dans le Kimméridgien, dans les niveaux poreux HP4 et HP7 de l'Oxfordien et dans le Bathonien. Les eaux de ces formations aquifères ont été analysées et ces compositions chimiques serviront d'état initial pour la modélisation (d'après les données présentées dans le tome 3 du référentiel ANDRA 2001 pour le site de la Meuse - Haute Marne, 2001).

Ces concentrations montrent que les niveaux poreux analysés dans le Kimméridgien et l'Oxfordien ont un chimisme similaire, différent du Dogger. Les teneurs en fluor varient fortement entre les deux niveaux poreux de l'oxfordien, et ces teneurs sont relativement importantes.

L'état d'équilibre de l'eau de formation du Kimméridgien indique une eau légèrement acide ( $pH_{\text{équilibre}}=6,57$ ) dans laquelle les phases minérales proches de la saturation sont le diaspore, la boehmite, la kaolinite, la muscovite (= illite), la gibbsite et le quartz. L'équilibre du système carbonates est défini grâce à l'alcalinité qui, dans les calcaires, reflète les concentrations en ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Pour les calculs de spéciation des *TR*, cette démarche a été également appliquée aux niveaux poreux de l'Oxfordien et du Dogger.

### Argilites

Si la minéralogie des calcaires est relativement simple, il n'en est pas de même pour le milieu argileux. Avec le développement de projets de laboratoire souterrain pour le stockage de déchets radioactifs à vie longue, le milieu argileux a suscité l'attention des modélisateurs depuis les dix dernières années. Deux modèles font référence :

**Tab. 10.6:** Compositions chimiques des eaux interstitielles des formations aquifères du site de Meuse - Haute Marne dans les forages EST206, EST203, EST201 et MSE101 (d'après Référentiel Géologique ANDRA 2001) utilisées en entrée de la modélisation. Les concentrations sont en mg/L sauf pour B, Fe et Al exprimées en  $\mu\text{g/L}$ .

Elément (mg/L)	Kimméridgien 35-36 m (EST206)	Oxfordien		Dogger 650-740 m (MSE101)
		hp7 - 130 m (EST203)	hp4 - 240 m (EST201)	
Na	54.6	57.5	118	1497
Mg	95.8	74.5	58.7	167.4
Ca	43.4	41.2	33	172.4
K	17.5	15	12.5	28.7
NH <sub>4</sub>	2.23	1.68	1.83	4
SO <sub>4</sub>	164	238	186	856
Cl	29	25	91	1350
NO <sub>3</sub>	0.2	0.1	≤0.1	0.4
Alcalinité	8.05	5.62	5.76	5.7
F	3.4	4.3	0.6	5.8
Sr	8.7	6.5	3.21	14.9
Si	3.51	5.14	1.35	15.3
Br	≤0.1	0.5	0.3	6.4
B ( $\mu\text{g/L}$ )	1090	245	212	1297
Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	≤10	≤10	≤10	1.92
Al ( $\mu\text{g/L}$ )	7	13	21	≤0.03
Salinité	983	801		4473

- équilibre à long terme avec le cortège minéral, y compris les minéraux AlSi (feldspaths, kaolinite) (Beaucaire *et al.*, 2000) ;
- équilibre avec les minéraux à cinétique rapide (carbonates, hydroxydes) en tenant compte des ions échangeables des argiles (Bradbury et Baeyens, 1998).

La minéralogie des Argilites correspond à un assemblage d'interstratifiés (illite-smectite), de carbonates, de silice, de pyrite (Tab. 10.7). Le  $pH$  est contrôlé par la proportion en carbonates et par les alumino-silicates (propriétés d'échange ionique des argiles). Si la proportion en carbonates par rapport aux interstratifiés est peu importante, le  $pH$  sera proche de 7 (7.2 au Mt Terri) et vice versa (7.9 à Tournemire en France, 8.1 à Mol en Belgique). Dans l'est, le  $pH$  peut être estimé entre 7.4 et 7.8 (De Windt, communication personnelle). Le milieu est réducteur, entre -170 et -220 mV. Les ions majoritaires sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et probablement les sulfates mais leur détermination est complexe (mesures *in situ* perturbées par la contamination en oxygène dissous). Cette détermination est l'un des enjeux pour les modélisateurs. Les teneurs en  $\text{Cl}^-$  sont également un paramètre important car cet élément est conservatif (Patriarche, 2001). De là vient la nécessité de fixer sa teneur : dans l'est, les concentrations obtenues par pressage permettent d'estimer la composition de l'eau interstitielle, soit entre 1000 et 1500 mg/L (Jacquot, 2002 et Référentiel ANDRA, 2001).

**Tab. 10.7:** Résumé des paramètres physico-chimiques globaux pris en compte pour modéliser l'équilibre solution / encaissant argileux.

$pH$	Eh	ions	Minéralogie
7 à 8	-170 à -220 mV	Na Cl (SO <sub>4</sub> )	carbonates, I-S, silice, pyrite...



La modélisation de la solution en équilibre avec les Argilites est donc très complexe, et ne fait pas l'objet de ce travail. Deux types de solutions ont été utilisées pour la modélisation :

cas 1 : utilisation des résultats de la modélisation adoptée par l'ANDRA pour l'estimation de la composition des eaux interstitielles des Argilites du Callovo-Oxfordien (résultats préliminaires BRGM, d'après Jacquot 2002) ;

cas 2 : utilisation des données mesurées directement sur les carottes de forage ANDRA.

Les concentrations initiales utilisées pour les deux cas dans CHESS sont exprimées en molalité ( $\text{mol}/\text{kg}_{\text{eau}}$ ) et en mg/L dans le tableau 10.8 : les concentrations dans les deux modèles utilisés sont du même ordre de grandeur pour les ions majeurs  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ . La principale distinction porte sur les teneurs en sulfates, plus fortes dans le deuxième cas.

Tab. 10.8: Paramètres physico-chimiques utilisés pour modéliser le milieu des Argilites.

Elément	Cas 1		Cas 2	
	(mg/L)	(molal)	(mg/L)	(molal)
Cations				
$\text{Na}^+$	1128	$5.02 \cdot 10^{-2}$	879	$3.91 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ca}^{2+}$	337.7	$8.62 \cdot 10^{-3}$	243.85	$6.2249 \cdot 10^{-3}$
$\text{K}^+$	46.63	$1.22 \cdot 10^{-3}$	9.56	$0.2501 \cdot 10^{-3}$
$\text{Mg}^{2+}$	163	$6.86 \cdot 10^{-3}$	124.7	$5.2489 \cdot 10^{-3}$
$\text{Sr}^{2+}$	-	-	18.2	$2.1253 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}^{2+}$	-	-	0.031	$2.3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}^{2+}$	7.0	$1.28 \cdot 10^{-4}$	0.2	$0.0366 \cdot 10^{-4}$
$\text{SiO}_2(\text{aq})$	55.3	$9.42 \cdot 10^{-4}$	14.77	$0.3014 \cdot 10^{-4}$
$\text{Al}^{3+}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-8}$	0.3	$1138 \cdot 10^{-8}$
$\text{Mn}^{2+}$	-	-	0.036	$6.7 \cdot 10^{-7}$
Anions				
$\text{Cl}^-$	2436	$7.03 \cdot 10^{-2}$	1119	$3.229 \cdot 10^{-2}$
$\text{SO}_4^{2-}$	472.3	$5.03 \cdot 10^{-3}$	1594	$16.97 \cdot 10^{-3}$
$\text{HCO}_3^-$	153.6	$2.6 \cdot 10^{-3}$	67.7	$1.135 \cdot 10^{-3}$
$\log(p_{\text{CO}_2})$	-2.10		-2.95	
$p_{\text{CO}_2}$	$7.94 \cdot 10^{-3}$		$1.12 \cdot 10^{-3}$	
$pH$	7.12		7.4	
Eh (mV)	-171		-	

Cas 1 L'estimation proposée est le résultat préliminaire du modèle réalisé pour l'ANDRA par Jacquot (2002) pour caractériser la composition chimique des eaux de pores des Argilites. Des expériences sont effectuées sur une carotte représentative des Argilites entre 460 et 490 mètres. Les mesures de capacité réductrice totale, porosité "géochimique", minéralogie, CEC et isothermes d'adsorption, anions lessivables et  $p_{\text{CO}_2}$  permettent aux auteurs de simuler l'état redox, le rapport eau - roche, les phases à l'équilibre, la population cationique échangeable, les constantes d'échanges, les anions conservés et le système carbonate. Plusieurs modèles sont réalisés, ils tiennent compte de différents assemblages minéralogiques et de différentes estimations de la concentration en sulfates. Il en ressort que l'assemblage minéral n'a pas autant d'influence que les variations de la teneur en sulfates.

**Cas 2** Dans ce cas, les concentrations élémentaires utilisées sont obtenues par pressage direct sur les carottes des forages du site de l'est (Référentiel ANDRA, 2001). La spéciation de cette solution a été calculé par CHESS avant d'introduire les lanthanides. Le  $pH$  permet de connaître la fugacité de  $CO_2(g)$  à l'équilibre ( $1.12 \cdot 10^{-3}$  soit  $\log(p_{CO_2}) = -2.95$ ). Les réactions de précipitation - dissolution sont autorisées, afin de connaître la paragenèse théorique à l'équilibre avec la solution. Avec un  $pH$  de 7.4, le système est réducteur ( $Eh = -185$  mV) et les minéraux qui sont proches de l'équilibre (ou de la saturation) sont la dolomite, la barytine, la gibbsite, l'hématite et la strontianite. Si l'on ajoute du quartz à la solution initiale, une smectite(Fe,Mg) précipite également, et l'hématite est remplacée par la pyrite<sup>1</sup>. Dans cet équilibre, il apparaît que la calcite est sous-saturée (indice de saturation -0.5). Pour la précipiter, il est nécessaire d'imposer l'espèce minérale calcite en équilibre avec la solution initiale aux dépens des ions bicarbonates. L'assemblage minéralogique qui apparaît alors est : pyrite + quartz + calcite + muscovite (illite) + nontronite-Ca (smectite) + dolomite. Ces tests montrent que la solution utilisée est, en première approximation, proche de l'équilibre avec l'assemblage minéralogique observé dans les Argilites.

### 10.3 Spéciation des Lanthanides

Les comportements de trois  $TR$  ont été étudiés plus en avant :

- le lanthane La pour tenter de différencier la spéciation dans le milieu calcaire et celle dans le milieu argileux,
- le néodyme Nd pour comparer sa spéciation à celle du La,
- le dysprosium Dy en tant que  $TR$  lourde, à titre comparatif également.

L'attention se portera particulièrement sur le comportement géochimique de La et Nd, pour tenter de comprendre mieux les phénomènes à l'origine du fractionnement en La par rapport au Nd observé dans certaines calcites de fracture. On pourra élargir aux autres  $TR$  trivalentes, y compris pour l'Eu qui est présent sous sa forme oxydée dans les conditions définies ci-dessus pour les deux milieux, même si le domaine de l' $Eu^{2+}$  est proche (voir partie I, Fig. 2.2).

Dans les deux milieux géologiques, les concentrations en phosphates ne sont pas disponibles. Les simulations seront donc d'abord effectuées sans tenir compte des phosphates. Dans un deuxième temps, le minéral hydroxylapatite est introduit en quantité suffisante pour qu'il soit à l'équilibre et que des phosphates interviennent en solution.

Les trois éléments ont été introduits dans les deux systèmes caractérisés précédemment, en quantité supérieure aux concentrations dans l'eau de mer (ordre de la dizaine de pmol/kg d'après Michard, 1989) mais compatible avec les teneurs mesurées dans l'encaissant, soit  $1 \cdot 10^{-9}$  molal. Pour le Dy qui est moins abondant que le Nd et le La (1 ordre de grandeur), il a été testé des concentrations inférieures. Il ressort que, si la concentration totale introduite dans le modèle est divisée d'un facteur 2 par rapport au Nd et au La, les courbes de stabilité des espèces en solution sont divisées d'autant, sans changement dans les proportions. On peut représenter la spéciation des trois  $TR$  dans un diagramme molalité/ $pH$  avec la molalité exprimée en échelle linéaire ou en échelle logarithmique. Ces diagrammes sont obtenus directement grâce à JCHESS, en faisant varier le  $pH$  de 4 à 12. On s'intéressera surtout à l'intervalle de  $pH$  compris entre 7 et 8, c.-à-d. dans les conditions des séries sédimentaires.

<sup>1</sup>L'apparition de la pyrite est liée au franchissement de sa limite de stabilité entre  $Eh = -185$  et  $-193$  mV

### 10.3.1 Dans une eau en équilibre avec les Calcaires

Solution en équilibre avec un assemblage calcite + dolomite La figure 10.1 présente les trois diagrammes de spéciation obtenus dans le cas de l'assemblage minéralogique calcite + dolomite.

Les spéciations de La et Nd sont similaires, avec une forte dominance des espèces carbonatées aux  $pH$  7 à 8. Dy suit la même tendance, avec des pics décalés vers les  $pH$  acides ( $\simeq 0,5$  unité  $pH$ ) et l'espèce bicarbonatée est minoritaire (Fig. 10.1). Ce décalage s'explique par les variations des constantes de stabilité des complexes (Tab. 10.2).

À  $pH$  acide ( $\leq 4,5$ ) l'espèce majoritaire est l'ion trivalent sous sa forme simple. Lorsque le  $pH$  augmente, l'espèce  $\text{LnH}(\text{CO}_3)^{2+}$  apparaît. Cette espèce est majoritaire dans le cas du La entre  $pH=5,1$  et  $5,5$  (maximum 45% à  $pH=5,25$ ). La proportion de cette espèce diminue pour Nd (maximum 35% à  $pH=5,25$ ) et est inférieure à 20% pour Dy (où elle n'est jamais majoritaire). Lorsque le  $pH$  se rapproche de 6, c'est  $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$  qui domine, jusqu'à  $pH=6,4$  pour La et Nd,  $pH=6$  pour Dy. Aux  $pH$  neutres et faiblement basiques, l'espèce  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  domine très largement (100% à partir de  $pH$  8).

Les oxydes et hydroxydes de Ln apparaissent pour des  $pH$  supérieurs à 10.

Eau de formation des formations aquifères du site MHM Les eaux de formation du Kimmeridgien et des niveaux poreux HP4 et HP7 de l'Oxfordien présentent des faciès chimiques proches (les sulfates sont les anions les plus concentrés, et les cations majoritaires sont  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , Tab. 10.6). Les eaux de formation du Dogger sont plus concentrées et les ions majoritaires sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Pour comprendre la spéciation des trois  $TR$  à  $pH$  acide (Fig. 10.2, 10.3 et 10.4), revenons sur les teneurs en fluor. Elles sont homogènes dans les eaux de formation du Kimmeridgien, du niveau poreux HP7 de l'Oxfordien et dans le Dogger (3,4 à 5,8 ppm), au contraire du niveau poreux HP4 de l'Oxfordien qui en contient très peu (0,6 ppm). Pour le La, à  $pH$  acide l'espèce majoritaire est  $\text{La}^{3+}$  et on constate que les complexes  $\text{LaSO}_4^+$  et  $\text{LaF}^{2+}$  sont présents en proportion égale dans le niveau poreux HP7 (soit 28%), ou en proportion très proche dans le Kimméridgien et le Dogger. Dans le niveau poreux HP4, où les teneurs en fluor sont très faibles, le complexe  $\text{LaF}^{2+}$  est en revanche négligeable ( $\simeq 5\%$ ). Pour le Nd et le Dy, les fluorures sont de forts complexants et les complexes  $\text{NdF}^{2+}$  et  $\text{DyF}^{2+}$  seront majoritaires à  $pH$  acide dans les niveaux poreux du Kimmeridgien, du Dogger et HP7 (50, 44 et 50% respectivement).

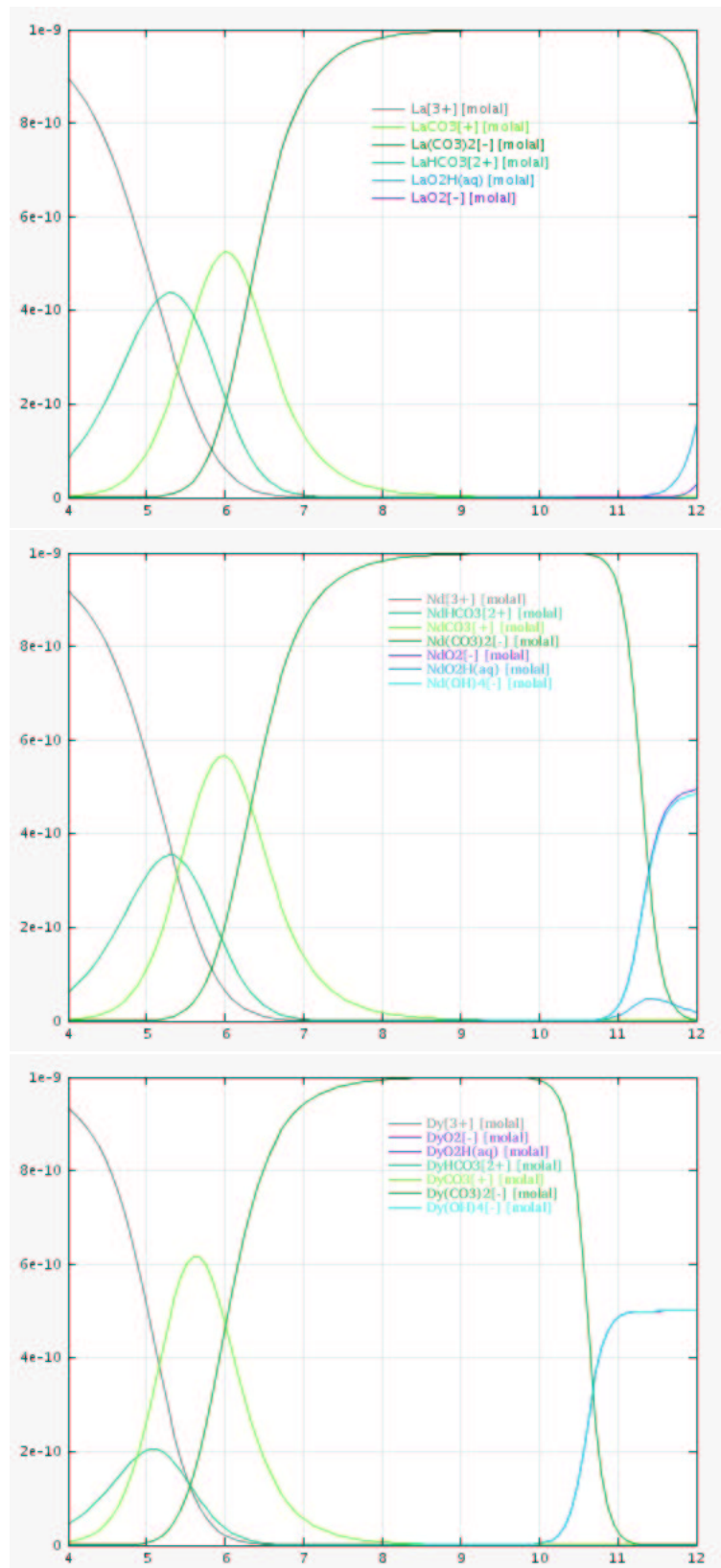
À partir de  $pH$  7, quel que soit le niveau poreux considéré, les complexes majoritaires sont les monocarbonates puis les dicarbonates pour des  $pH$  plus basiques (Fig. 10.2, 10.3 et 10.4). Par exemple, dans les eaux de formation du Kimméridgien,  $\text{LaCO}_3^+$  est majoritaire entre  $pH=7$  et  $8,9$  (max. 75% à  $pH=8,1$ ) puis  $\text{La}(\text{CO}_3)_2^-$  est majoritaire jusqu'à  $pH=10,6$  (max. 80% à  $pH=10$ ). Les tendances sont similaires pour Nd et Dy.

Les oxydes et hydroxydes de Ln apparaissent pour des  $pH$  supérieurs à 10.

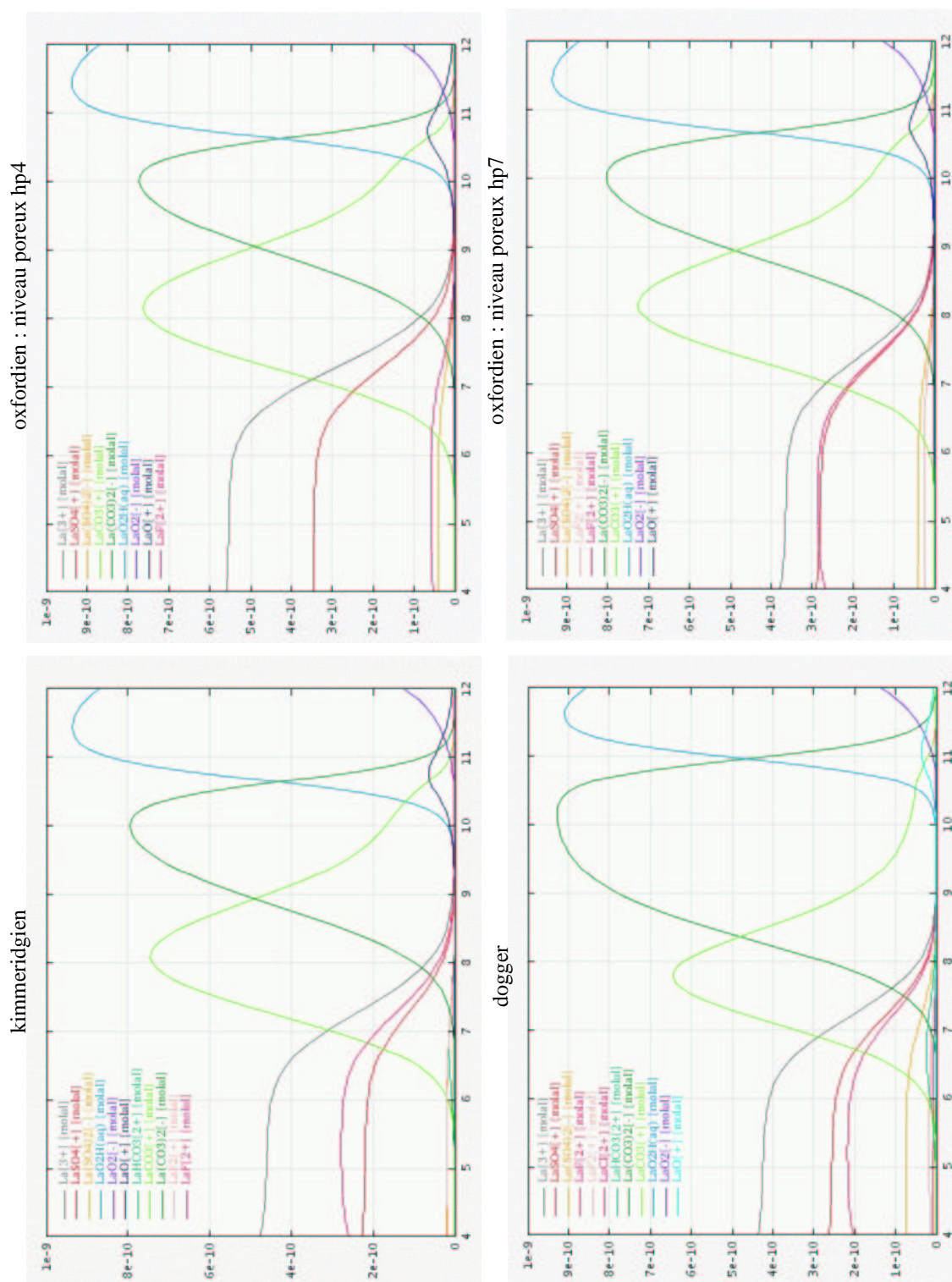
### 10.3.2 Dans une eau en équilibre avec les Argilites

Cas 1 Les diagrammes de spéciation pour les trois  $TR$  sont présentés figure 10.5.

À  $pH$  acide et neutre, les ions simples  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$  sont très largement majoritaires (plus de 70%). Aux  $pH$  neutres à faiblement basiques, ce sont les ions carbonates  $\text{LaCO}_3^+$ ,  $\text{NdCO}_3^+$  et  $\text{DyCO}_3^+$  qui sont majoritaires (plus de 60%). La transition de l'ion simple

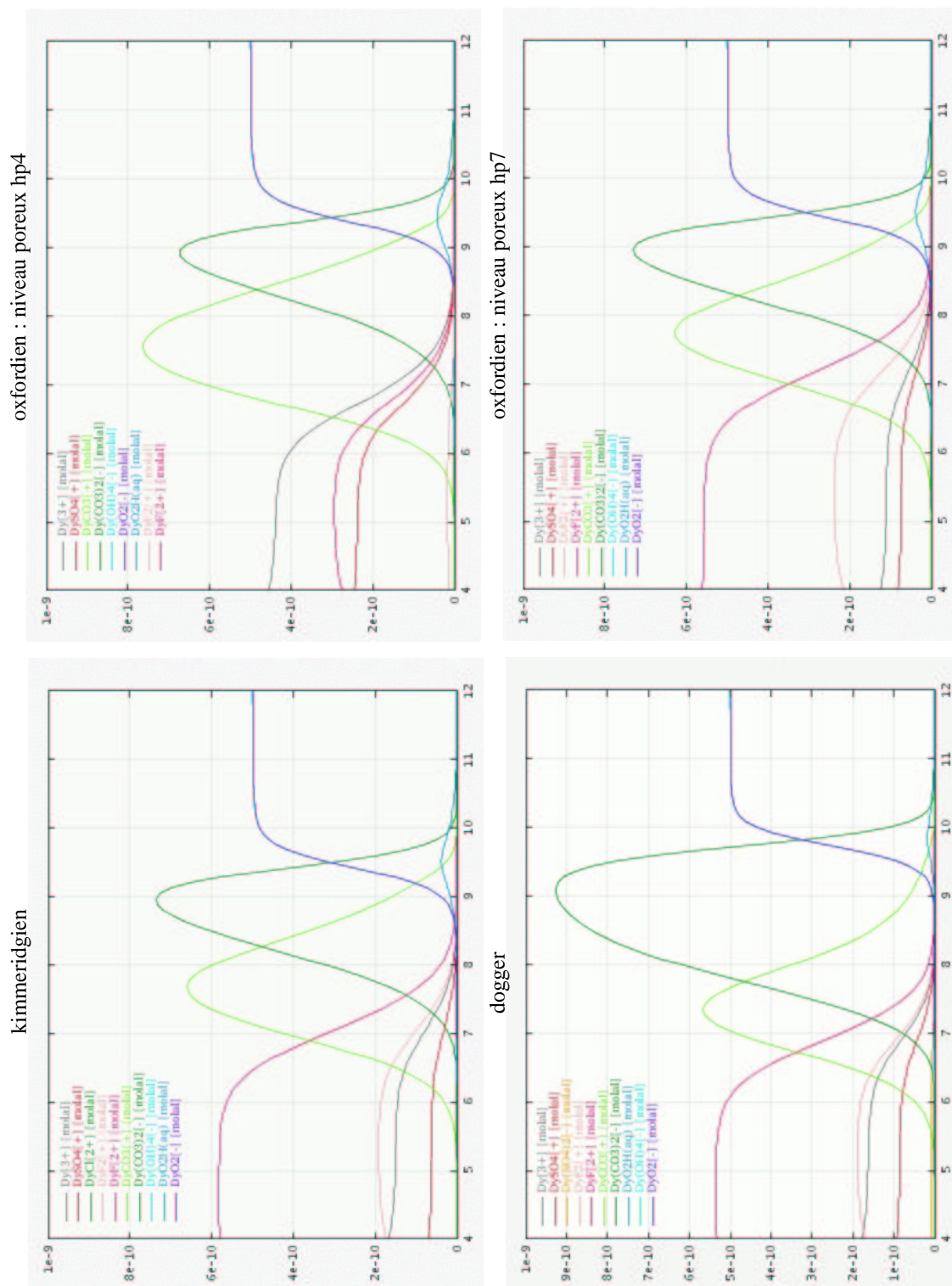


**Fig. 10.1:** Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La, Nd et Dy, dans une eau calculée en équilibre avec l'assemblage calcite-dolomite. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale).



**Fig. 10.2:** Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La dans les eaux interstitielles des niveaux poreux kimmeridgien, oxfordien et dogger. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale).





**Fig. 10.4:** Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour Dy dans les eaux interstitielles des niveaux poreux kimmeridgien, oxfordien et dogger. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale).

à l'ion carbonate se produit pour des  $pH$  faiblement basiques :  $pH= 8.1$  pour La, **7.75** pour Nd et **7.4** pour Dy. Il apparaît donc une réduction du domaine de stabilité de l'ion simple du La au Dy, qui est directement reliée aux variations des constantes de stabilité des carbonates (Tab. 10.2).

Les complexes formés avec les ions bicarbonates apparaissent autour du  $pH= 9$  et ne sont jamais majoritaires (proportions maximales  $\simeq 20\%$ ).

Pour les  $pH$  les plus basiques, les complexes hydroxylés dominent.

**Cas 2** La solution initiale utilisée dans ce cas diffère principalement de la précédente par la teneur en sulfates :  $[SO_4^{2-}]_{\text{cas 1}} = 5.03 \cdot 10^{-3}$  mol/l et  $[SO_4^{2-}]_{\text{cas 2}} = 16.97 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Cette augmentation des teneurs en sulfates s'accompagne d'une diminution des teneurs en  $Cl^-$  (environ un facteur 2). Ces deux tendances vont entraîner une modification de la spéciation de La, Nd et Dy à  $pH$  acide ( $< 7$ ). **Les fortes teneurs en sulfates entraînent la dominance des complexes  $LaSO_4^+$ ,  $NdSO_4^+$  et  $DySO_4^+$  par rapport aux ions simples** (plus de 40%). Les complexes  $La(SO_4)_2^-$ ,  $Nd(SO_4)_2^-$  et  $Dy(SO_4)_2^-$  jouent un rôle non négligeable (25, 18 et 10% respectivement). Cette observation confirme l'importance de ce paramètre dans les résultats des simulations des Argilites.

**Entre les  $pH$  7 et 8, l'espèce majoritaire est le complexe monocarbonaté ( $LaCO_3^+$ ,  $NdCO_3^+$  et  $DyCO_3^+$ ).**

Lorsque le  $pH$  augmente, les espèces dicarbonatées succèdent aux complexes monocarbonatés, alors qu'ils n'apparaissent pas dans la modélisation du cas 1.

À  $pH$  très basique on retrouve les complexes hydroxylés.

### 10.3.3 Le rôle des phosphates

Les mesures des eaux interstitielles des roches autant que les modèles simulés ne tiennent pas compte des teneurs en phosphates (non mesurées *in situ* et les minéraux phosphatés de Ln ne sont pas introduits dans la modélisation car ce sont des phases peu solubles). Or il semble que les phosphates présentent des affinités avec les *TR* au même titre que les carbonates (voir Tab.10.2 et 10.3). Dans les eaux douces, les phosphates interviennent lorsque le rapport  $[HPO_4^{2-}]/[HCO_3^-]$  est supérieur à  $1 \cdot 10^{-3}$  (Byrne *et al.*, 1991). Johannesson *et al.* (1996) montrent que le rôle des phosphates est négligeable dans les eaux souterraines car les phosphates forment des complexes préférentiellement avec  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ , ce qui entraîne une disponibilité réduite pour les *TR*. Si cette affinité n'est pas prise en compte, alors les phosphates de *TR* entrent en compétition avec les carbonates de *TR*. Les produits d'activité des ions trivalents avec les phosphates  $PO_4^{3-}$  dans les océans montrent que les eaux océaniques sont saturées en phosphates à partir de 300 mètres et que les phosphates qui se forment piègent les *TR* (Byrne et Kim, 1993). Il apparaît ainsi que les concentrations en phosphates et carbonates, ajoutées au  $pH$ , doivent être considérées comme les paramètres essentiels requis pour comprendre les distributions des *TR*.

Le rôle que peut jouer les phosphates dans la spéciation des *TR* a été testé. L'hydroxyapatite est introduite en quantité suffisante pour être à l'équilibre avec chaque solution. L'état d'équilibre permet de connaître la concentration des ions  $HPO_4^{2-}$  en solution pour les différents cas (Tab. 10.9).

L'introduction des espèces phosphatées ne modifie pas la spéciation de La, Nd et Dy dans les calcaires, ni dans le cas des eaux interstitielles mesurées à partir des échantillons de forage des Argilites (cas 2). Dans les eaux de formation du Kimmeridgien et du niveau poreux HP7 de l'Oxfordien, l'espèce  $LnPO_4(aq)$  est présente mais très minoritaire pour des  $pH= 7.5$  à 8 ( $\leq 10\%$ ). En revanche, les complexes phosphatés vont jouer un rôle important



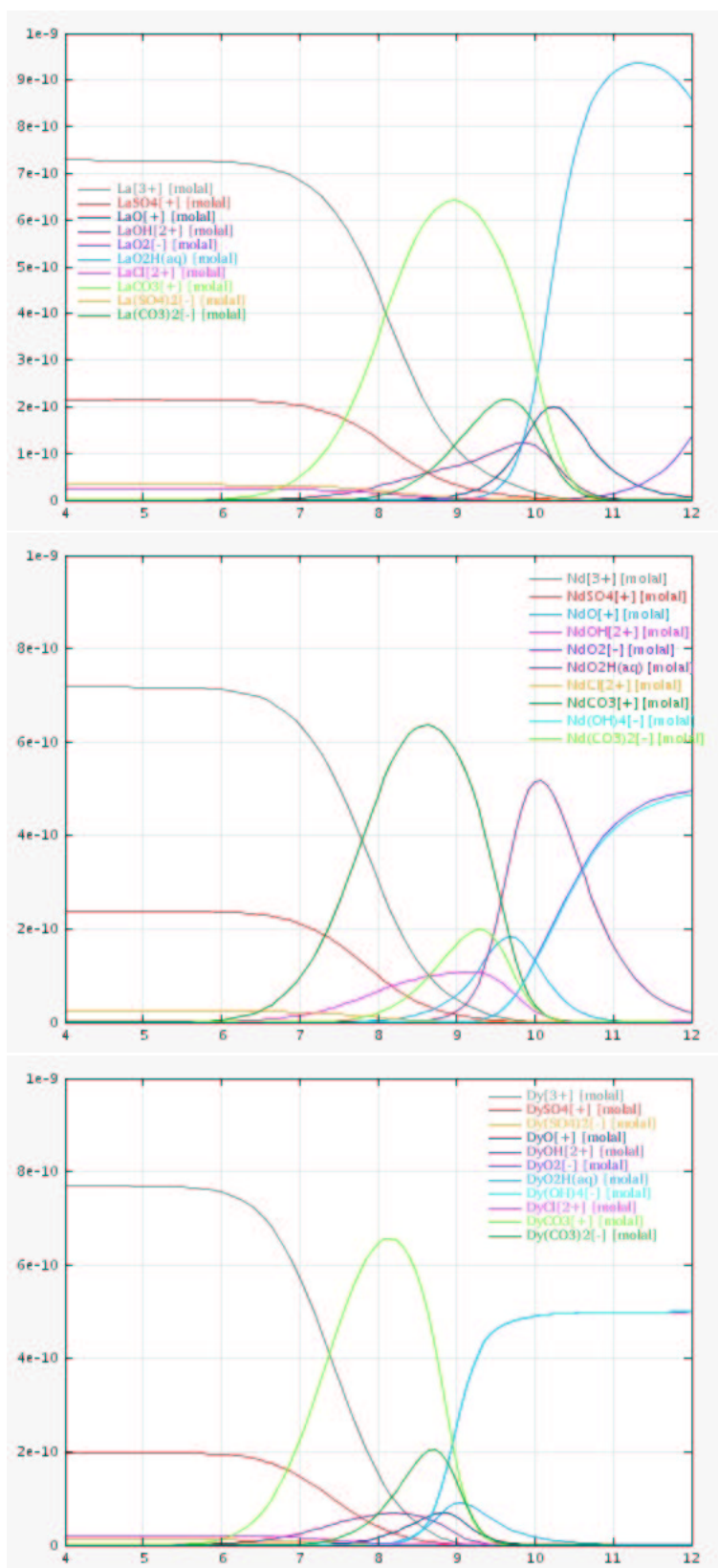
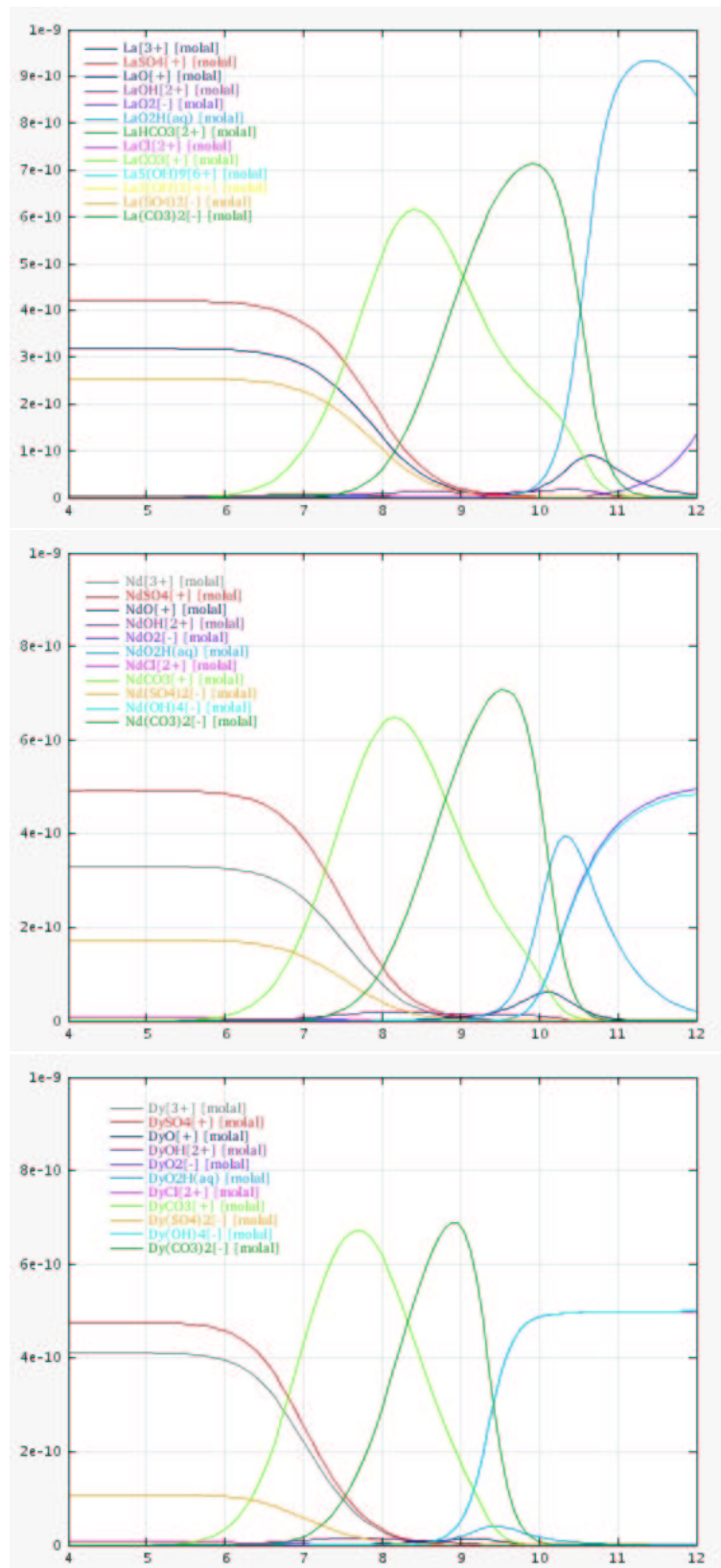


Fig. 10.5: Argilites, cas 1 : Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La, Nd et Dy dans une eau interstitielle modélisée pour les Argilites du Callovo-Oxfordien. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale).



**Fig. 10.6:** Argilites, cas 2 : Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La, Nd et Dy dans une eau interstitielle mesurée à partir des carottes ANDRA. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale).

**Tab. 10.9:** Concentrations des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  à l'équilibre avec l'hydroxylapatite dans les différentes solutions initiales utilisées pour modéliser les milieux calcaires et argileux (en g/L).

Modèle utilisé	Concentrations	
	molal	g/L
<b>Calcaire</b>		
calcite/dolomite	$1,969 \cdot 10^{-6}$	$1,847 \cdot 10^{-4}$
kimmeridgien	$8,976 \cdot 10^{-7}$	$8,422 \cdot 10^{-5}$
oxfordien hp7	$7,402 \cdot 10^{-7}$	$6,945 \cdot 10^{-5}$
oxfordien hp4	$6,334 \cdot 10^{-7}$	$5,942 \cdot 10^{-5}$
dogger	$1,364 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
<b>Argilites</b>		
cas1	$4,022 \cdot 10^{-6}$	$3,774 \cdot 10^{-4}$
cas2	$2,485 \cdot 10^{-6}$	$2,331 \cdot 10^{-4}$

dans la spéciation des *TR* (Nd et Dy) dans la solution modélisée par Jacquot (2002) pour les Argilites (cas 1). La spéciation de La n'est pas modifiée. Pour Nd et Dy, les complexes phosphatés apparaissent à tout *pH*. Entre *pH*=7 et 8,5 il apparaît clairement une compétition entre  $\text{NdPO}_4(\text{aq})$  et  $\text{NdCO}_3^+$  (Fig. 10.7). La figure 10.7 (bas) montre les espèces dominantes entre *pH*= 6 et 10, et il apparaît que  $\text{Nd}^{3+}$  est majoritaire jusqu'à 7,75, puis  $\text{NdPO}_4(\text{aq})$  entre *pH*= 7,75 et 8,05 et enfin  $\text{NdCO}_3^+$  jusqu'à *pH*=9,6. Cette compétition n'apparaît pas pour Dy :  $\text{DyPO}_4(\text{aq})$  est largement majoritaire dans la gamme de *pH* 7 à 9 (Fig. 10.8). Si l'on augmente très fortement les teneurs en  $\text{HPO}_4^{2-}$  (ordre de 1g/L) il apparaît que les complexes phosphatés seront très majoritaires. Ces tests sont qualitatifs (concentrations non réalistes) mais ils permettent de montrer l'importance du rapport phosphates / carbonates mentionné par Byrne *et al.*(1991).

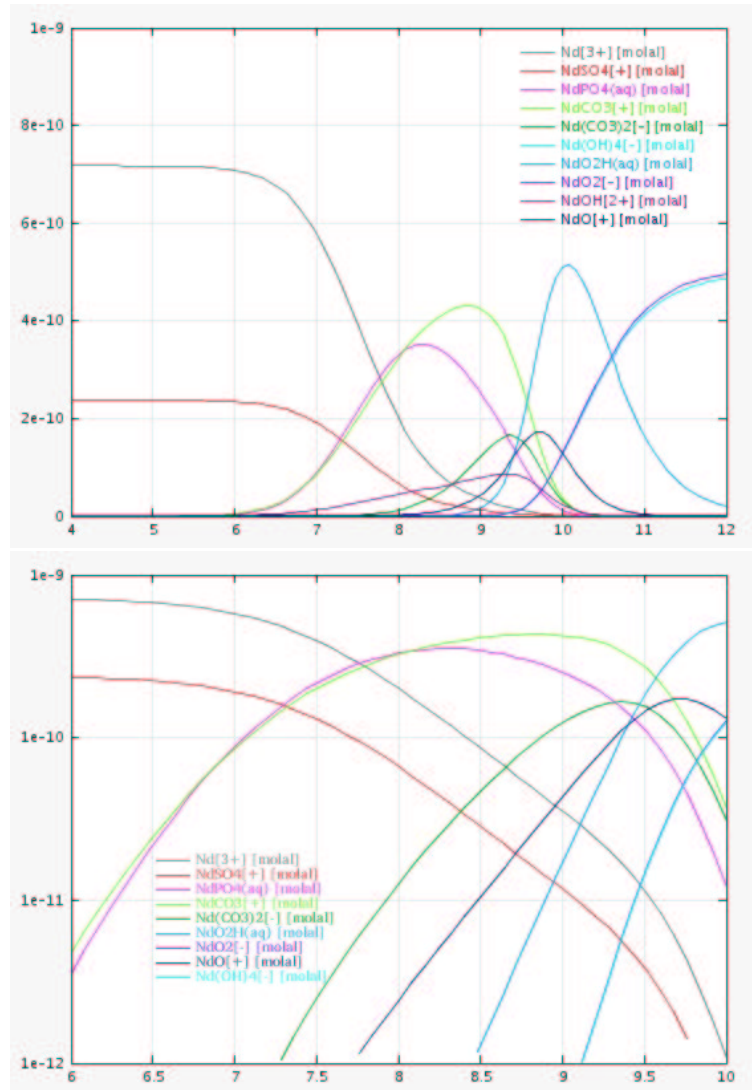
### 10.3.4 Conclusions et ouverture sur la discussion

Plusieurs solutions en équilibre avec les milieux calcaires et argileux ont été décrites et testées avant de calculer la spéciation des lanthanides en solution :

- pour les calcaires, les simulations utilisent
  - soit une solution en équilibre avec l'assemblage calcite + dolomite,
  - soit les données chimiques des eaux interstitielles des formations calcaires, disponibles pour 4 niveaux poreux (Kimmeridgien, Oxfordien HP4 et HP7 et Dogger). Ces eaux de formation ont des faciès proches ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ );
- pour les Argilites, la solution initiale reflète
  - soit le résultat du modèle développé par Jacquot (2002) pour l'eau interstitielle des Argilites du Callovo-Oxfordien,
  - soit la composition chimique d'une eau interstitielle obtenue par pressage sur carotte.

Le faciès chimique de ces deux solutions est  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^- \pm \text{SO}_4^{2-}$ .

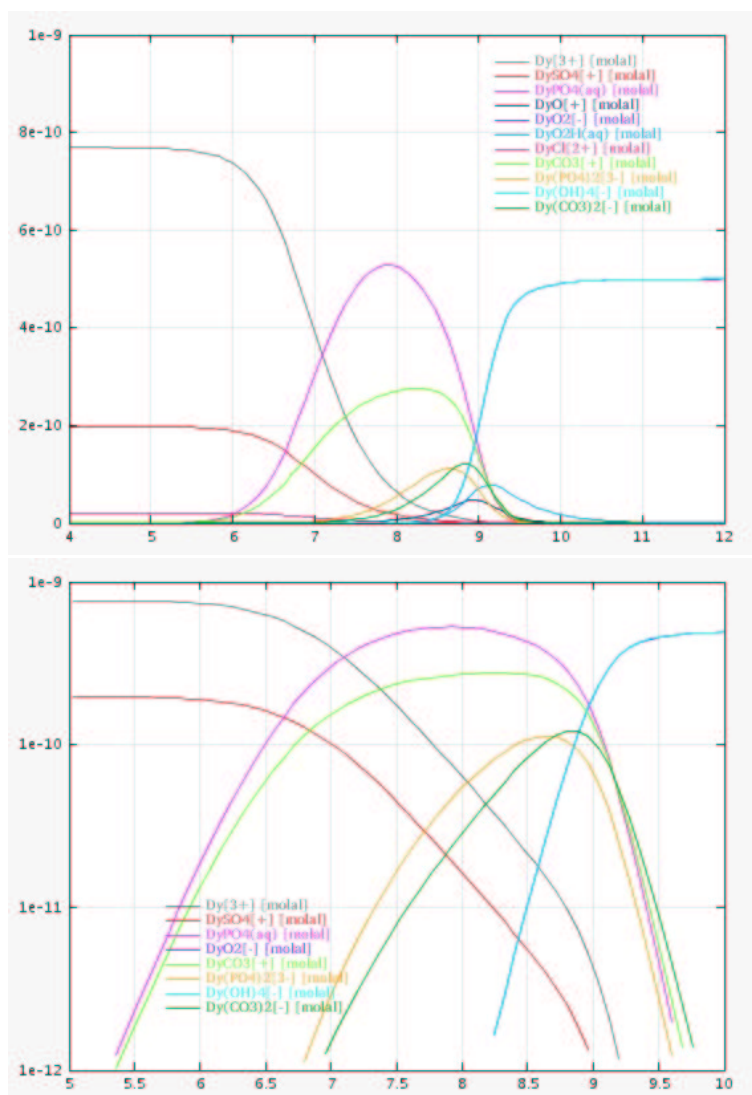
Les simulations qui ont été réalisées dans cette étude ont concerné la spéciation du lanthane, du néodyme et du dysprosium dans la phase liquide, en considérant que la phase solide à l'équilibre est dans les deux cas la calcite. Les calculs de spéciation ont été effectués pour des teneurs en La, Nd et Dy de  $1 \cdot 10^{-9}$  moles/l, soit quelques ppm en



**Fig. 10.7:** Diagrammes de spéciation du Nd molalité/ph dans une eau interstitielle modélisée par Jacquot (2002). **En haut :** en échelle linéaire, l'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). **En bas :** en échelle logarithmique.

solution. Il n'est pas apparu de variations dans la spéciation de La, Nd ou Dy lorsque l'on modifie la concentration totale. En revanche, des variations apparaissent entre les différentes simulations lorsque les teneurs des ions majeurs sont modifiées dans la solution initiale : les variations les plus importantes sont apparues à  $pH$  acide pour les calcaires (effet des teneurs en fluor) et pour les argilites (effet des teneurs en sulfates). Aux  $pH$  basiques, les espèces hydroxylées sont majoritaires quel que soit le milieu étudié.

- Dans les calcaires, la spéciation de La, Nd et Dy est homogène, les espèces monocarbonatées et dicarbonatées sont majoritaires entre les  $pH$  7 et 8. La proportion entre les différents complexes dépend des teneurs en ions  $\text{HCO}_3^-$  ou de la  $p\text{CO}_2$ . À noter l'influence de la teneur en sulfates et en fluor pour la spéciation à  $pH$  acide.
- Dans les argilites, les calculs de spéciation de La, Nd et Dy montrent que les ions simples et les complexes carbonatés formés avec les  $TR$  sont largement majoritaires pour des  $pH$  neutres à faiblement basiques. La spéciation de La, Nd et Dy dans les



**Fig. 10.8:** Diagrammes de spéciation du Dy molalité/ph dans une eau interstitielle modélisée par Jacquot (2002). **En haut** : en échelle linéaire, l'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). **En bas** : en échelle logarithmique.

deux cas étudiés diffèrent en fonction des teneurs en sulfates ( $pH$  acides) et de la  $pCO_2$  (présence de  $Ln(CO_3)_2^-$  à  $pH$  faiblement basique dans le cas 2).

On peut donc en conclure que, **aux  $pH$  rencontrés dans le milieu sédimentaire calcaire ou argileux, c.-à-d. entre  $pH$  7 et 8, l'espèce dominante est l'ion simple ou le complexe monocarbonaté  $LaCO_3^+$ ,  $NdCO_3^+$  ou  $DyCO_3^+$ , quelle que soit la solution initiale** (fig. 10.2 à 10.6). Ceci est en accord avec les résultats de Johannesson *et al.*(1996) sur la spéciation des *TR* dans les eaux souterraines.

Toutes les solutions testées pour caractériser les milieux calcaires et argileux ne tiennent pas compte des teneurs en phosphates, alors que les études antérieures montrent que ces phosphates peuvent complexer fortement les *TR* (Wood, 1990, Byrne et Kim, 1993 et Johannesson *et al.*, 1996). Pour chaque cas, la composition chimique de la solution a été recalculé en présence d'hydroxylapatite, afin de connaître la teneur en  $HPO_4^{2-}$  à l'équilibre.

La spéciation de La, Nd et Dy a ensuite été recalculée dans la solution contenant les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Les complexes phosphatés ne modifient pas la spéciation de La, Nd, Dy dans les calcaires et dans les eaux de formation des Argilites. Si ces complexes sont présents, leur influence est négligeable (cas des niveaux poreux du Kimmeridgien et de l'Oxfordien HP7). Dans le cas des eaux interstitielles modélisées dans les Argilites par Jacquot (2002), les phosphates jouent un rôle important qui est différent pour La, Nd et Dy. Entre les  $pH$  7 et 8,5 on observe :

- aucune influence sur la spéciation du La ;
- une compétition entre les carbonates et les phosphates (cas de Nd : compétition entre  $\text{NdPO}_4(\text{aq})$  et  $\text{NdCO}_3^+$ ) ;
- une dominance des phosphates (cas de Dy :  $\text{DyPO}_4(\text{aq})$  majoritaire).

Ces tests permettent de conclure que, d'une manière générale, **les phosphates peuvent intervenir et modifier significativement la spéciation des  $TR$  intermédiaires et lourdes, et que les  $TR$  légères sont peu ou pas affectées**. Une compétition apparaît entre les complexes phosphatés et carbonatés (à des  $pH$  neutres), montrant l'importance des teneurs relatives entre phosphates et carbonates dans la solution initiale. Cette compétition peut entraîner une modification de la disponibilité des  $TR$  intermédiaires et lourdes pour former des complexes avec les carbonates. Le fait que ce sont les  $TR$  intermédiaires et lourdes qui sont concernées par cette compétition favorise plutôt un enrichissement en  $TR$  légères dans la calcite.

Les simulations de la spéciation de La, Nd et Dy dans des solutions supposées représentatives des milieux calcaires et argileux ne permettent pas de mettre en évidence un comportement distinct pour le lanthane par rapport au néodyme et au dysprosium. Les distinctions qui ont pu être faites entre ces trois  $TR$  reflètent les modifications des propriétés thermodynamiques des  $TR$  légères à lourdes (*cf.* constantes de stabilités des complexes formés par les  $TR$ ). La limite de ces simulations vient du fait que ces éléments sont présents en traces dans la solution, et ils seront affectés par le comportement de l'élément majeur avec lequel ils présentent des affinités géochimiques (le calcium pour les lanthanides dans la calcite).

Ce résultat montre que les lois thermodynamiques régissant la spéciation des  $TR$  dans les milieux naturels ne permettent pas d'expliquer la diversité des compositions chimiques observées dans les calcites (fractionnements faible à très prononcé). Il n'apparaît pas de comportement distinct entre La et Nd permettant d'expliquer les variations en La observées dans certaines calcites de fracture. Il faudra donc faire intervenir un autre phénomène :

- soit les calcites enregistrent la chimie du fluide initial, non tamponné par l'encaissant, donc d'origine extérieure ;
- soit des phénomènes de coprécipitation ou d'adsorption entraînent le piégeage des  $TR$  légères (et plus particulièrement du lanthane) et modifient leur disponibilité lors de la précipitation de la calcite.

Cette dernière hypothèse peut être testée si l'on s'intéresse à la spéciation de La, Nd et Dy dans la phase solide. En effet, nous avons considéré que la calcite est à l'équilibre avec les différentes solutions, et que les deux systèmes se différencient avant précipitation, mais il est possible que certaines espèces minérales précipitent et entraînent une partie des  $TR$  présentes en solution. Une perspective à court terme serait de définir les minéraux sursaturés dans les différentes simulations, sachant que les minéraux qui sont pris en compte sont des pôles purs. Les résultats préliminaires suggèrent que les phases sursaturées ne contiennent pas de  $TR$  et il n'apparaît pas de distinction entre La, Nd ou Dy. Cette étude de la spéciation des  $TR$  dans la phase solide est compliquée par le fait que les  $TR$  sont des éléments traces dans les calcites, et que leurs coefficients de partition sont mal définis

(voir par exemple Terakado et Masuda, 1988, pour un essai de calcul des coefficients de partage des  $TR$  dans la calcite en fonction des concentrations en  $TR$  dans la solution initiale). Si l'on raisonne en terme de rayon ionique, les lanthanides  $Ln^{3+}$  se substituent au  $Ca^{2+}$  dans le réseau de la calcite, et il est donc possible de calculer une solution solide théorique entre deux pôles purs, de la calcite à un carbonate de lanthane, de néodyme ou de dysprosium (Shannon, 1976, Kretz, 1982, Zhong et Mucci, 1995). L'élaboration d'un tel système permettrait en outre de tenir compte de l'influence des ions majeurs en solution ( $Mg^{2+}$  ou  $Sr^{2+}$  par exemple) qui sont plus concentrés et qui, en incorporant facilement la structure de la calcite, entraînent une diminution de la disponibilité du site octaédrique pour les éléments traces (Reddy et Nancollas, 1976).

# Chapitre 11

## Discussion

Ce travail de thèse a été initialisé dans l'objectif d'utiliser la signature géochimique en *TR*, Mn, Fe, Mg et Sr de minéraux secondaires tapissant des fractures pour identifier les fluides dans à partir desquels ces minéraux ont précipité et donc d'évaluer les paléotransferts de fluide qui ont pu affecter une formation peu perméable. Notre attention a particulièrement porté sur la caractérisation des signatures géochimiques de calcite de fracture dans le contexte de laboratoire souterrain développé par l'ANDRA dans la couche des Argilites du Callovo-Oxfordien, dans l'est de la France. Cette étude a été complétée, à titre comparatif, par l'analyse de calcite tapissant deux failles formées dans les Argilites du Toarcien à proximité du tunnel de Tournemire (sud de la France) et de calcites de veines formées dans les Argiles à *Opalinus* dans le tunnel du Mont Terri (Suisse) et dans des forages profonds au nord de la Suisse.

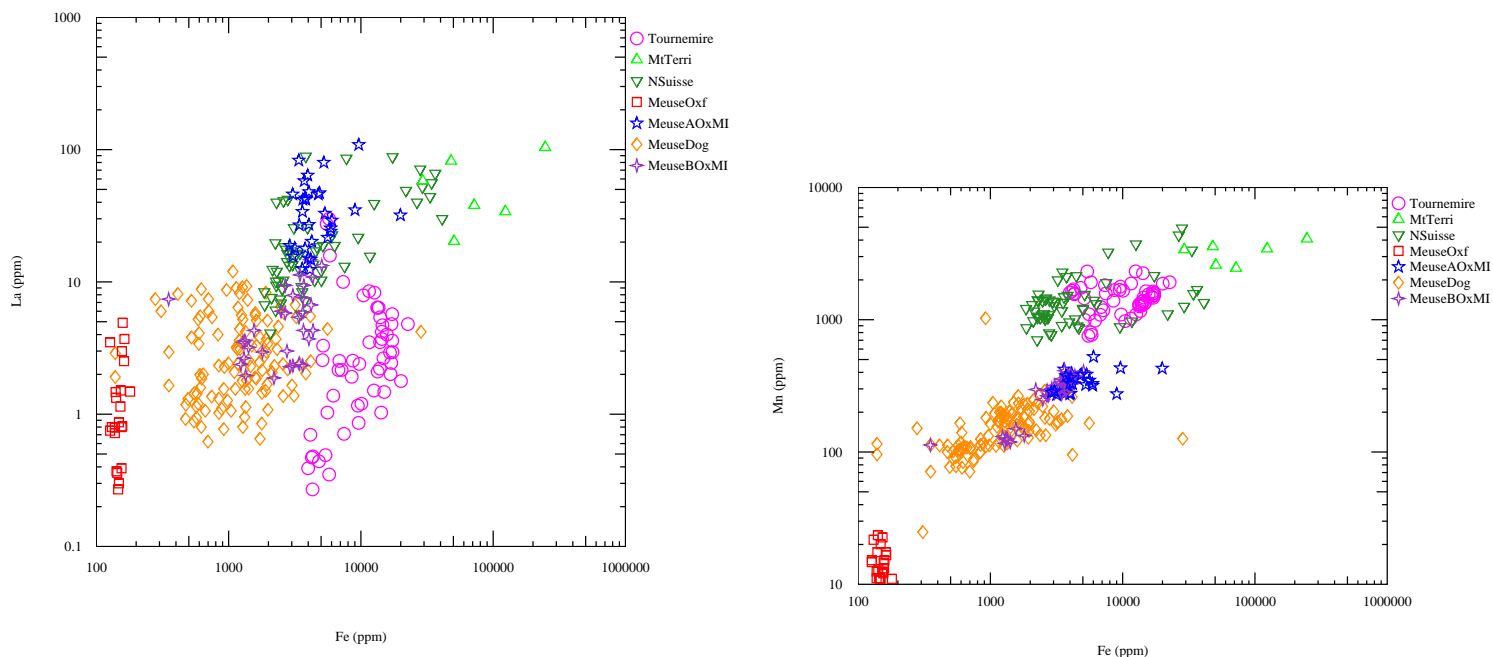
Une méthodologie a été mise au point pour l'analyse des éléments mineurs et traces dans les calcites par spectrométrie de masse à ions secondaires *SIMS*. Cette méthode a permis de mesurer *in-situ* les teneurs en Mg, Mn, Fe, Sr, et en *TR* La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy et Yb directement dans les cristaux de calcite des fractures. Les spectres de *TR*, normalisés aux chondrites, ont pu être ainsi directement reliés aux distributions des teneurs en Mg, Mn, Fe et Sr dans les calcites, à l'échelle du cristal, de la fracture et également à l'échelle du forage lorsque cela était possible. Les figures 11.1 et 11.2 permettent de résumer les différentes familles géochimiques observées.

Les signatures sont apparues contrastées, notamment au niveau des *TR*. La spéciation des *TR* dans des solutions en équilibre avec les encaissants calcaires et argileux a été calculée afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques à l'origine de ces contrastes.

### **Calcite de failles formées dans les Argilites du Toarcien dans la région de Tournemire**

Deux failles provenant de la région de Tournemire ont été étudiées, l'une formée en contexte extensif et l'autre en contexte compressif. Ces deux fractures ont été prélevées au niveau des localités de Taulan et Pellenc par Peyaud (2002). Des observations en cathodoluminescence ont montré que deux générations de calcites ont précipité dans la fracture formée en contexte extensif, des calcites primaires ayant été partiellement remplacées par des calcites recristallisées en gerbe (Peyaud, 2002). Les remplissages de la fracture formée en contexte compressif sont plus homogènes et n'indiquent pas les mêmes types de recristallisations (Peyaud, 2002). Dans ce travail, les calcites de deux échantillons de la faille extensive et un échantillon de la faille compressive ont été observées en cathodoluminescence pour retrouver les zones identifiées par Peyaud (2002). Ces remplissages ont été





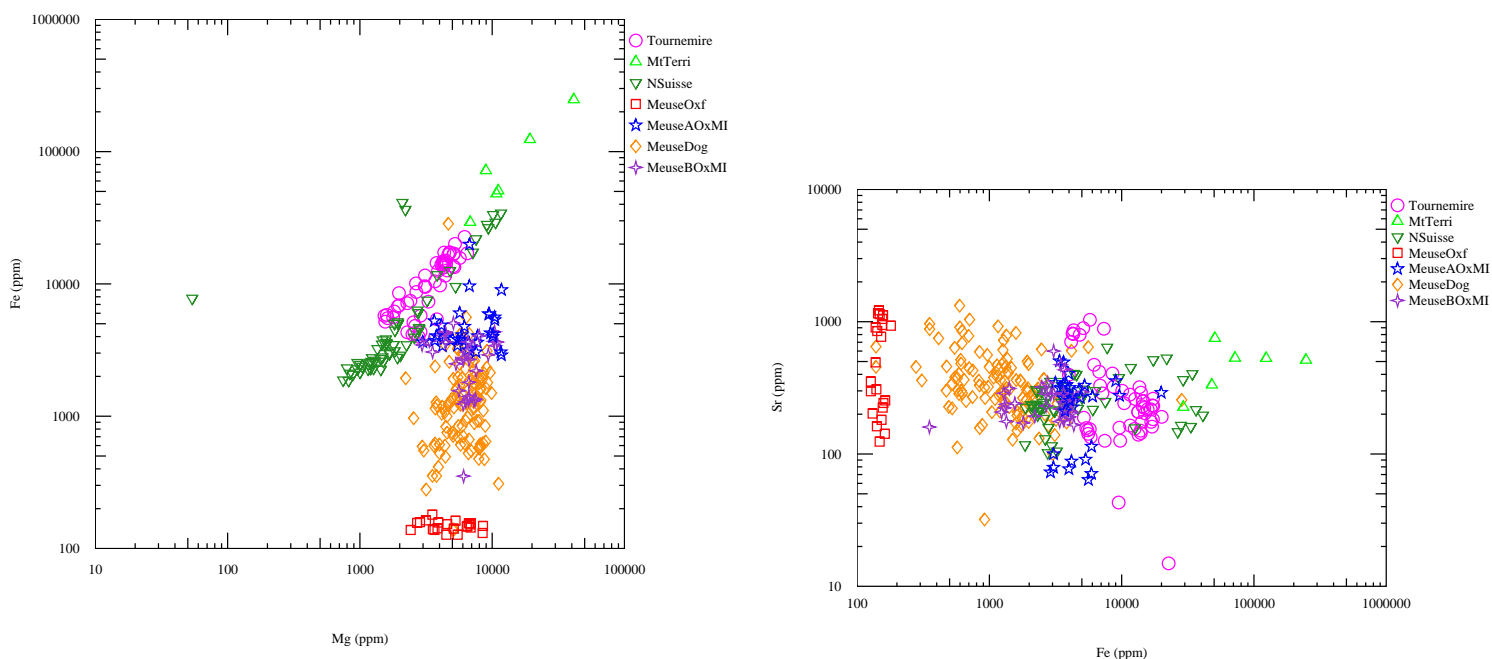
**Fig. 11.1:** Concentrations en La (gauche) et Mn (droite) en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures : dans les Argilites du Toarcien de Tournemire (Tournemire) ; dans les Argiles à *Opalinus* du tunnel du Mt Terri (MtTerri) et des forages profonds du nord de la Suisse (NSuisse) ; dans les calcaires oxfordiens (MeuseOxf) et bathoniens (MeuseDog) du site de l'est et dans les alternances marno-calcaires au toit de l'Oxfordien inférieur et à la base de l'Oxfordien moyen (MeuseAOxMI - type A et MeuseAOxMI - type B).

analysées par *SIMS*.

Les calcites de la fracture formée en contexte compressif sont homogènes en *CL*, avec des teintes rouge vif. Leurs signatures montrent des spectres de *TR* peu fractionnés, avec des teneurs en lanthane faibles ( $\leq 10$  ppm). Ces spectres rappellent ceux des calcites de type B identifiés pour le site de la Meuse. Les teneurs en Mn sont élevées ( $\sim 2000$  ppm). À proximité de la fracture, une géode a été observée par *CL*, avec des zonations montrant des teintes de *CL* du rouge au jaune. Les teintes de cathodoluminescence et les spectres de *TR* sont indépendants. Les teneurs des calcites géodiques indiquent une évolution en système fermé, probablement dans un fluide tardif.

Les calcites colmatant la fracture extensive montrent des signatures géochimiques variées, qui suggèrent trois générations de calcites distinctes :

- la première génération de calcites cc1 est caractérisée par une teinte de *CL* rouge sombre, ses teneurs en Fe et Mg sont élevées tandis que ses teneurs en *TR* sont faibles. Les spectres de *TR* sont peu (ou pas) fractionnés. Ces calcites précipitent dans la fracture principale et dans des sigmoïdes à remplissage bréchique dans la zone de dommage à l'éponte de la faille. Cette génération peut être assimilée aux calcites primaires identifiées par Peyaud (2002) ;
- la seconde génération cc2 est caractérisée par un enrichissement en *TR* légères et moyennes par rapport aux calcites cc1, malgré un appauvrissement en lanthane par rapport au cérium et au néodyme qui entraîne une forme bombée au spectre. Ces calcites précipitent dans la fracture principale et elles sont accompagnées du dépôt



**Fig. 11.2:** Concentrations en Fe en fonction du Mg (gauche) et Sr en fonction de Fe (droite) dans les calcites des fractures : dans les Argilites du Toarcien de Tournemire (Tournemire) ; dans les Argiles à *Opalinus* du tunnel du Mt Terri (MtTerri) et des forages profonds du nord de la Suisse (NSuisse) ; dans les calcaires oxfordiens (MeuseOxf) et bathoniens (MeuseDog) du site de l'est et dans les alternances marno-calcaires au toit de l'Oxfordien inférieur et à la base de l'Oxfordien moyen (MeuseAOxMI - type A et MeuseAOxMI - type B).

de calcites fibreuses dans d'autres sigmoïdes de la zone de dommage ;

- des recristallisations en gerbe dans la zone centrale de la fracture montrent des teintes de *CL* orange, contrastées par rapport aux calcites cc1 et cc2. Elles sont enrichies en Mn et très appauvries en *TR*, avec un spectre de *TR* plat. Ceci suggère qu'elles ont cristallisé à partir d'un fluide enrichi en Mn, tout en conservant le stock de *TR* des calcites primaires.

La corrélation Fe - Mn dans les calcites cc1 et cc2 pourrait suggérer une dilution entre un pôle enrichi et un pôle appauvri. Cependant, les courbes de *TR* et les observations pétrographiques montrent qu'il s'agit de deux générations distinctes.

Pour élargir ces résultats à l'ensemble des Argilites du Toarcien de Tournemire, une étude plus approfondie des fractures située dans le tunnel de Tournemire permettrait de mieux contraindre les générations de remplissage des fractures, et de discuter les relations qui peuvent exister entre les fluides identifiés dans ces deux fractures et les phases tectoniques d'extension et de compression qui les ont créées. En effet, l'analyse géochimique des calcites des fractures montrent qu'il y a eu au moins trois fluides distincts qui ont circulé dans la fracture formée en contexte extensif, et un fluide différent a été identifié dans la fracture compressive. On pourrait alors également tenir compte des percolations d'eaux météoriques ou marines entre le Crétacé moyen et la fin du Paléocène qui ont affecté la région de Tournemire : des circulations karstiques profondes anté Paléocène (fini Crétacé) ont été observées à plus de 200 mètres sous l'actuelle surface des plateaux (Peybernes *et al.* en cours). Il peut y avoir des événements géologiques qui n'ont laissé que peu de traces et qui peuvent nous échapper, mais que certains indices pourraient mettre à jour.

### Calcites de fissures dans les Argiles à *Opalinus* dans le tunnel du Mont Terri et les forages profonds du nord de la Suisse

Des veines qui se sont formées dans les Argiles à *Opalinus* ont été étudiées dans les formations argileuses du tunnel du Mont Terri et des forages profonds de Schafisheim, Weiach et Riniken. L'analyse des éléments mineurs et traces dans les calcites qui colmatent ces veines complète l'étude géochimique des mêmes veines effectuée par Waber et Schürch (1999).

Au Mont Terri, l'échantillon étudié provient du forage BIS-B1. Des veines parallèles au litage sont colmatées par des agrégats de microcristaux de calcite et quartz. Les grains qui ont pu être analysés montrent des calcites riches en *TR*, avec des spectres fractionnés rappelant le type A décrit pour le site de l'est. Ces calcites sont très riches en Fe (ce sont les plus riches sur l'ensemble des analyses effectuées dans ce travail de thèse). Par analogie aux calcites de type A du site de l'est, on pourrait interpréter leur signature par le transfert du fluide interstitiel expulsé des argiles lors de la compaction / fissuration, donc des interactions locales, d'origine diagénétique.

Dans le forage de Schafisheim, le même type de colmatage qu'au Mont Terri est observé, mais la dimension des cristaux n'a pas permis de faire des analyses.

Trois signatures distinctes ont été identifiées dans les calcites des veines du forage de Weiach, qui ont pu être reliées à une morphologie cristalline particulière. Il a été possible de distinguer :

1. des calcites palissadiques au centre des fractures, pauvres en Mn et Fe, peu fractionnées en *TR* légères et moyennes et très fractionnées en *TR* lourdes (forme bombée du spectre),
2. des calcites situées vers les épontes avec des signatures proches des calcites palissadiques mais elles sont enrichies en *TR* légères,
3. des calcites cristallisées dans des lentilles, leurs signatures sont variables entre des calcites pauvres en Mg-Fe et peu fractionnées et des calcites proches des calcites palissadiques.

À Riniken, des veines parallèles au litage sont colmatées par des agrégats de calcite et de quartz comme à Schafisheim et au Mont Terri, mais elles n'ont pas pu être analysées. Des sigmoïdes sont colmatés par des calcites fibreuses, qui sont légèrement fractionnées en *TR*, avec un enrichissement des *TR* légères par rapport aux *TR* lourdes.

Toutes ces calcites montrent une corrélation Fe-Mn et Mg-Fe, qui permettent de distinguer les calcites des veines formées dans les différents forages. La corrélation Mg-Fe observée dans les calcites n'est pas la même dans tous les forages, les rapports Fe/Mn varient et permettent de distinguer les forages entre eux et avec les calcites du Mont Terri. Dans les lentilles, le rapport *eau/roche* diminue par rapport au centre des fissures, car la surface de l'encaissant en contact avec le fluide augmente, favorisant les interactions entre le fluide et l'encaissant. Le fait que l'on observe dans les lentilles une évolution entre un "pôle" enrichi (en Mg et Fe notamment, mais également en *TR*) et un "pôle" plus appauvri indiquerait que l'on y enregistre la signature d'un fluide plus ou moins à l'équilibre avec l'encaissant. Aux épontes, les teneurs en éléments mineurs sont homogènes avec les calcites centrales et ce sont les spectres de *TR* qui sont discriminants : les calcites sont très enrichies en *TR*, le La est fortement fractionné par rapport au Nd et le fractionnement

---

entre *TR* légères et *TR* lourdes est fort. Si l'ouverture de la fissure et la précipitation des calcites sont synchrones, ces calcites reflètent le fluide qui a circulé initialement, avec très peu de traces de l'interaction avec l'encaissant, d'après le spectre de *TR*. À Riniken, la cristallisation des calcites perpendiculairement à l'axe d'allongement du sigmoïde suggère que la précipitation est synchrone à l'ouverture. Les spectres de *TR* sont homogènes et malgré des variations dans le fractionnement en La, ils ne permettent pas de distinguer plusieurs familles de calcites. En revanche, la corrélation entre Fe et Mg indiquerait, comme pour les calcites du forage de Weiach, l'influence d'un fluide plus ou moins à l'équilibre avec l'encaissant.

D'une manière générale, il apparaît que le comportement géochimique de ces calcites ne peut être résolu en utilisant un seul paramètre, il faut combiner les analyses en *TR* à celles des autres éléments. Les analyses isotopiques  $\delta^{18}O$  de ces mêmes fractures ont montré un mélange entre un fluide provenant de l'encaissant et un fluide d'origine météorique (Waber et Schürch, 1999), par exemple, à 639,77 m dans le forage de Weiach,  $\delta^{18}O_{\text{encaissant}}=27,22\text{‰v-SMOW}$  et  $\delta^{18}O_{\text{fracture}}=18,14\text{‰v-SMOW}$ . La composante météorique apparaît également à Riniken ( $\delta^{18}O_{\text{fracture}}=19,25\text{‰v-SMOW}$ ). En revanche, dans le forage de Schafisheim et dans le tunnel du Mt Terri (forage BIS B1) cette composante est moins marquée et l'influence d'une eau marine est plus nette. Ces mesures sont effectuées sur les roches totales : elles ne peuvent donc pas être comparées directement aux résultats ponctuels, mais il est intéressant de remarquer que les spectres de *TR* de l'échantillon BIS B1 montrent une forte influence de l'encaissant. Et dans le forage de Weiach où la corrélation Mg - Fe est très marquée, les spectres de *TR* montrent l'effet d'un fluide externe tamponné par l'encaissant. Ce fluide est caractérisé par un fractionnement faible entre *TR* légères et moyennes ( $(La/Sm)_n \leq 1$ ) et un fractionnement plus prononcé pour les *TR* lourdes.

#### Calcites de fractures et fissures dans les formations sédimentaires du Site de l'Est

La géochimie des fractures pour le site de l'est (Meuse - Haute Marne) a été étudiée dans les formations calcaires et marneuses du forage ANDRA HTM102, situé à proximité de l'aplomb du site du laboratoire souterrain. Les fractures ont été prélevées dans les formations calcaires et marno-calcaires de l'Oxfordien et du Bathonien encadrant la couche hôte, dans les alternances de lits marneux et calcaires et dans les argilites noires à nodules calcaires au toit de l'Oxfordien inférieur. Deux signatures ont pu être mises en évidence dans les calcites, au niveau des teneurs en *TR* et des teneurs en Mn et Fe. Mg et Sr ont tendance à se comporter de façon antithétique et leurs teneurs sont dispersées (2000 à 10000 ppm en Mg et 60 à 1200 ppm en Sr). Même si deux signatures contrastées peuvent être décrites, il existe une variabilité des fractionnements en *TR* entre deux extrêmes. Les deux types de signatures sont :

- **type A** : les spectres de *TR* sont très fractionnés, avec un enrichissement en *TR* légères par rapport aux *TR* lourdes :  $(La/Yb)_n$  varie entre 20 et 70. Les teneurs en Fe et Mn sont fortes et homogènes,  $\sim 5000$  ppm de Fe et  $\sim 300$  ppm de Mn. Ces calcites sont rencontrées dans les fractures formées au toit de l'Oxfordien inférieur (alternances marno-calcaires et argilites noires à nodules calcaires).
- **type B** : les spectres de *TR* sont peu fractionnés :  $(La/Yb)_n$  varie de moins de 1 à 10. Un appauvrissement variable en lanthane par rapport au cérium et/ou au néodyme donne au spectre une forme bombée. Les teneurs en Mn et Fe sont très variables entre

- les calcites des fractures formées dans les alternances marno-calcaires (teneurs relativement homogènes, légèrement plus faibles que les calcites de type A dans les mêmes fractures),
- les calcites des fractures formées dans les calcaires bathoniens (il existe une corrélation entre Mn et Fe montrant un pôle enrichi proche des calcites des alternances marno-calcaires et un pôle appauvri),
- les calcites des fractures formées dans les calcaires de l'Oxfordien supérieur et moyen, très appauvries en Mn et Fe.

Ces signatures sont différentes des signatures mesurées dans les oolithes et le ciment matriciel.

La particularité des fractures formées dans les alternances de lits argileux et calcaires est que les cristaux de calcite montrent soit un fractionnement en  $TR$  fort (type A) soit un fractionnement plus faible, intermédiaire entre les types A et B.

Le fractionnement continu des calcites de type A est caractéristique des spectres normalisés aux chondrites pour la plupart des roches crustales et sédimentaires. Les spectres de  $TR$  obtenus pour les encaissants directs des fractures montrent un fractionnement fort entre  $TR$  légères et lourdes. Les spectres de type A ont un fractionnement similaire. Ceci suggère que les calcites ont enregistré la signature de l'encaissant, elles ont précipité dans un fluide à l'équilibre vis-à-vis des minéraux de l'encaissant. Lors du dépôt de ce type de sédiments, les  $TR$  sont soit directement adsorbées sur les minéraux argileux, soit de façon plus importante encore présentes sous forme de tout petits nuclei de minéraux accessoires (e.g. phosphates) accompagnant des argiles. Deux phénomènes conduisent au même résultat : soit la calcite précipite directement à partir de ce fluide dans la fracture, soit pendant la diagenèse les  $TR$  se reconcentrent dans les phases accessoires recristallisant (type phosphates, par exemple rhabdophane) et les fluides expulsés durant cet épisode (ou des fluides ultérieurement en équilibre avec la roche) seront saturés vis-à-vis de ces phases. Dans les deux cas, la calcite précipitant dans des fissures enregistre une signature similaire à celle de la roche.

En revanche, les faibles fractionnements (type B) observés dans les calcites des fractures formées dans les encaissants calcaires ne correspondent pas à ceux de l'encaissant calcaire : les spectres de  $TR$  des encaissants calcaires des fractures sont fractionnés et, même si les teneurs sont plus faibles dans les calcaires que dans les argilites, ce fractionnement est similaire dans les deux types de roches. Les analyses en roche totale montrent cependant que les terres rares sont moins diluées que des éléments comme l'aluminium, lorsqu'on compare les calcaires micritiques les plus purs et les argilites marneuses (tableaux 5.14–5.15). Si l'on suppose que les phases accessoires détritiques porteuses de terres rares sont corrélées aux minéraux argileux dans les roches détritiques fines, ceci implique qu'une partie majeure des terres rares des calcaires est portée par une autre phase que les phases détritiques, cette autre phase ne pouvant être que la calcite. Par ailleurs, le contraste observé entre la signature des calcites de fracture de type B et celle des oolithes et du ciment matriciel montre qu'il n'y a pas eu héritage simple des teneurs en terres rares entre matrice *s.l.* et calcite de fracture. Le fractionnement observé doit donc résulter des phénomènes de dissolution/reprécipitation ayant conduit à la formation des calcites dans les fractures.

- Lors de l'acquisition des signatures géochimiques des solutions aqueuses, la dissolution

---

de la calcite de la micrite formant l'aquifère se fait de façon incongruente pour les éléments en traces tant que ceux-ci sont sous-saturés.

- Il peut se produire un premier fractionnement lors du transport des terres rares en solution, car les complexes de *TR* lourdes étant plus stables en solution que les complexes de *TR* légères, ces dernières auront tendance à quitter plus facilement la solution (par exemple par adsorption sur des phases accessoires des calcaires ou néoformées sur les parois de l'aquifère, par exemple hydroxydes de fer ou argiles). Ceci entraîne un appauvrissement du fluide en La, puis Ce puis Nd, suivant les valeurs des constantes de stabilité des complexes.
- Enfin, lors de la précipitation de la calcite dans la fracture, il peut y avoir fractionnement entre les terres rares par effet cristalochimique, se superposant à l'effet de la stabilité des complexes. Malheureusement, les coefficients de partage entre calcite et solution aqueuse sont encore mal connus, de sorte qu'il n'est pas possible de quantifier précisément cet effet.

Les milieux confinés discutés ici excluent le transport des terres rares sous forme détritique. Néanmoins, la présence de colloïdes ne peut être exclue ; or ceux-ci peuvent jouer un rôle important dans le transport des lanthanides. Cependant, l'étude du traçage des terres rares dans les eaux de la nappe alluviale de la Loire (Leborgne et al., en préparation) montre que le spectre de la roche initiale est conservé lorsque les colloïdes jouent un rôle majeur, mais ne l'est plus lorsqu'ils sont absents. Ces données suggèrent que, dans le cas décrit ici, les colloïdes ne jouent pas de rôle, probablement en liaison avec le caractère déjà très confiné des aquifères au niveau où ils sont étudiés ici.

Les différents fractionnements observés entre les spectres de terres rares des deux encaissants calcaires et ceux des calcites des fractures apparaît comme une conséquence d'un laps de temps entre acquisition des signatures géochimiques des solutions aqueuses par dissolution, et fossilisation de ces signatures par précipitation des phases solides. En d'autres termes, le milieu dans lequel se sont formées ces fractures de type B apparaît comme relativement "ouvert", avec possibilité de déplacement des solutions. *A contrario*, le milieu encaissant les fractures de type A apparaît comme un milieu beaucoup plus clos dans lequel les évidences de déplacement de matière se restreignent à des déplacements à courte distance.

Ces processus peuvent être reliés au signal isotopique de l'oxygène de calcites de fracture. En effet, le  $\delta^{18}O$  des calcites de certaines des fractures décrites dans cette étude a été analysé par Buschaert (2001). Les analyses des éléments mineurs et traces dans les calcites ont été effectuées à proximité des cratères formés précédemment par l'analyse à la microsonde *IMS1270* (CRPG). Cela permet une comparaison directe. Les valeurs des  $\delta^{18}O$  des calcites de fracture sont comprises entre 16,12 et 20,09 ‰v-SMOW à 136 m et entre 19,26 et 22,39 ‰v-SMOW à 196 m. Ces valeurs montrent un mélange entre la signature marine de l'encaissant sédimentaire et un fluide extérieur. Dans la fracture à 356,10 m, les valeurs des  $\delta^{18}O$  sont comprises entre 20,88 et 22,54 ‰v-SMOW, montrant que l'influence de l'encaissant est plus importante, et donc que celle du fluide extérieur diminue. La signature d'une microgéode de calcite (fossiles recristallisés) à 371 m de profondeur est interprétée comme plus marine ( $\delta^{18}O \simeq 23$  ‰v-SMOW ; Buschaert, 2001). Ceci confirme que le pouvoir tampon de l'encaissant argileux se marque d'autant plus que la profondeur augmente vers le centre de la formation argileuse, c.-à-d. quand la proportion de lits ou

nodules calcaires diminue.

Cet équilibrage par l'encaissant se traduit dans les calcites des fractures formées dans les niveaux marneux par une augmentation des teneurs en Mn, Fe et Mg et un fractionnement prononcé pour les spectres de *TR*. À l'inverse, lorsque les niveaux sont plus calcaires, l'influence de l'encaissant diminue et les calcites sont appauvries en *TR* légères et les spectres sont peu fractionnés. Ces calcites peu fractionnées en *TR* sont également moins concentrées en Mg, Fe et Mn et il existe une corrélation entre les faibles teneurs dans les calcites et les faibles teneurs dans l'encaissant : les calcaires oxfordiens sont beaucoup moins riches en ces éléments que les calcaires bathoniens. Dans l'encaissant, les teneurs en Mn sont portées par les calcites. Le rapport 1 :1 entre les calcites de fracture et l'encaissant montre que le Mn des calcites de fracture est issu des calcites de l'encaissant : le coefficient de partage entre le fluide diagénétique et la calcite de l'encaissant est conservé pour les calcites de fracture. Pour le Fe, le système est plus complexe : deux corrélations apparaissent, l'une pour l'Oxfordien et l'autre pour le Bathonien, avec des teneurs en Fe dans les calcites de fractures inférieures aux teneurs dans leur encaissant.

On pourrait supposer que la signature des calcites en éléments mineurs est héritée de fluides primaires, expulsés des calcaires lors de la diagénèse, selon le même mécanisme décrit dans les niveaux plus argileux. Pour expliquer les faibles teneurs en *TR*, qui seraient alors liées à un équilibrage tardif, il faudrait faire intervenir des mécanismes d'échanges ioniques ou de substitution, peu probables dans les gammes de températures que ces formations calcaires et argileuses ont subi (inférieures à 50°C).

De plus, les compositions chimiques des eaux interstitielles obtenues par pressage dans les niveaux poreux de l'Oxfordien et du Bathonien montrent que les eaux de formation sont moins concentrées dans l'Oxfordien que dans le Bathonien. Si le temps de résidence des eaux de formation des niveaux poreux est suffisamment long, on peut estimer que ces eaux sont à l'équilibre vis-à-vis des minéraux de l'encaissant. Elles en reflètent donc les teneurs. Le fait que l'appauvrissement en Fe et Mn dans l'Oxfordien par rapport au Bathonien apparaisse également au niveau des calcites de fractures suggère que les fluides qui percolent à travers les aquifères s'équilibrent avec les minéraux de l'encaissant plutôt qu'ils n'imposent des conditions chimiques qu'ils importeraient de l'extérieur du système. Pour en savoir plus, il serait intéressant de connaître les concentrations en *TR* de ces eaux interstitielles, afin de savoir si elles sont reliées avec les spectres de *TR* peu fractionnés des calcites de fractures.

Afin de comprendre les mécanismes pouvant expliquer les contrastes observés, les spéciations du lanthane, du néodyme et du dysprosium ont été calculées avec **CHES** dans des solutions en équilibre avec les minéraux des encaissants calcaires et argileux. La spéciation dans la phase solide n'a pas été étudiée, car dans les deux cas l'espèce minérale à l'équilibre est la calcite.

Deux cas ont été testés pour chaque encaissant. Dans les gammes de *pH* des roches sédimentaires (7 à 8), on observe que, quelle que soit la solution à l'équilibre, la spéciation de La, Nd ou Dy dépend des carbonates : les complexes monocarbonatés ou dicarbonatés sont largement majoritaires et il n'y a pas d'espèces de base susceptibles de former des complexes plus stables limitant l'incorporation de certaines *TR* (notamment La) dans la calcite. Ceci a été nuancé par l'introduction d'ions phosphates en solution, qui peuvent entrer en compétition avec les ions carbonates pour former des complexes avec les lanthanides. Toutefois, les calculs de spéciation montrent que cette influence intervient pour des teneurs en phosphates relativement fortes, et est significative pour les *TR* moyennes (Nd) et lourdes (Dy) et non pour les *TR* légères (La).

---

Il est apparu que les calculs de spéciation des *TR* en solution ne suffisent pas pour expliquer les fractionnements observés. L'extension de ces calculs en tenant compte de la spéciation dans la phase solide est une perspective de ce travail. Le problème majeur pour modéliser la précipitation de la calcite avec des éléments traces est que les coefficients de partage entre les *TR* et la calcite ne sont pas connus, il ne semble pas exister de données cohérentes disponibles.

La comparaison entre les teneurs des calcites de fractures et celles dans les roches encaissantes a montré que le Mn des calcites de fracture est hérité des calcites de l'encaissant, avec des coefficients de partage identiques. De plus, la spéciation des *TR* dans des solutions en équilibre avec les encaissants argileux et calcaires ne permet pas d'expliquer les variations observées dans les calcites. Ceci indiquerait que les calcites ont enregistré des processus qui ont lieu "en amont" de la spéciation des *TR* en solution, donc au niveau de la source du fluide à partir duquel les calcites cristallisent. Les hétérogénéités observées notamment par imagerie ionique au sein même des cristaux confirment qu'il s'agit d'un processus hors équilibre, *a priori* local, le fluide n'ayant pas eu le temps de s'équilibrer. Ce déséquilibre s'applique directement aux cristaux de calcite des fractures formées dans les alternances de marnes et de calcaires, dans lesquels les spectres de *TR* sont fortement ou faiblement fractionnés.

#### **Le mot de la fin...**

Pour conclure, ce travail de thèse a montré que la compréhension des générations successives de minéraux secondaires qui peuvent tapisser les fractures passe par l'analyse couplée des teneurs en Fe, Mn, Mg ou Sr avec les spectres de *TR*. Les analyses *in-situ* dans les fractures ont permis de mettre en évidence des signatures géochimiques contrastées, qui n'apparaissent pas avec des méthodes plus globales. L'interprétation de ces signatures est complexe, d'autant plus que ces minéraux ne peuvent être datés *in-situ* dans les fractures mais elle permet de distinguer des populations géochimiques.

Les deux fractures formées en contexte extensif et compressif dans les Argilites du Toarcien de Tournemire sont tapissées de plusieurs générations de calcites qui ont cristallisé dans des fluides distincts. Dans la faille extensive, trois générations de calcite ont été mises en évidence d'après les distributions des éléments mineurs et traces dans les calcites, couplées aux observations en cathodoluminescence. Dans la fracture compressive, les cristaux de calcite ont précipité dans un fluide probablement distinct des trois épisodes mentionnés précédemment. Pour élargir les résultats obtenus à l'échelle régionale ou au contexte de formation des failles, l'étude de fractures provenant du tunnel de Tournemire est nécessaire.

Les calcites des veines formées dans les Argiles à *Opalinus* montrent également des signatures contrastées. Les teneurs en Fe sont les plus fortes qui ont été analysées dans ce travail. Des calcites palissadiques au centre des fractures montrent des signatures distinctes des cristaux qui ont précipité vers les épontes ou dans des lentilles. Les variations des teneurs en Fe et Mn principalement, mais aussi les spectres de *TR* suggèrent que des calcites ont pu précipiter dans un fluide plus ou moins à l'équilibre avec l'encaissant.

Dans les fractures du forage HTM102 (site de l'est, France), des signatures distinctes ont été observées. Le pouvoir tampon de l'encaissant sur le fluide à partir duquel les cristaux précipitent a été mis en évidence. L'étude de la spéciation des *TR* dans des solutions en équilibre avec des calcaires et des argiles a montré que les processus à l'origine des variations de compositions chimiques dans les cristaux pouvaient se produire au niveau



de la source du fluide. Les calcites de fracture ont précipité à partir de la solution de l'aquifère correspondant, et la fossilisation de ces solutions par ces calcites n'a eu lieu que parce qu'un épisode de fracturation (d'origine tardif) leur a permis de s'exprimer.

**Sixième partie**

**Annexes**



## Annexe A

# Prélèvements : description sommaire et numérotation

Afin de faciliter les comparaisons, la numérotation utilisée dans ce manuscrit tient compte de la profondeur de l'échantillon dans le forage HTM102 mais ne suit pas nécessairement les numéros définis lors du prélèvement par l'ANDRA. Les numéros "HTM" correspondent aux références des carottes avant et après notre prélèvement. Chaque carotte "père" est scindée en 2 "fils". Sur les 2, l'un est conservé par l'ANDRA et l'autre est prélevé pour l'étude, c'est ce dernier numéro qui est bien sûr indiqué dans ce tableau. Le tableau suivant liste ces différentes numérotations, ainsi que la description rapide des différents échantillons.

N° HTM		Cotes (m)		N° lame z (cm)	Encaissant	Remplissage fracture	
père	fil	toit	mur			morphologie	minéralogie
<b>Bathonien</b>							
01328	02930	502.93	502.98	<b>50297</b>	calcaire à forte dominance micritique	fente principale recoupée par un réseau secondaire postérieur	calcite
				<b>50295</b>		fractures recoupées par des stylolites	calcite
01326	02933	502.72	502.80	<b>50274</b>	calcaire à forte dominance micritique, apparition oolites	e=1mm, agrégat	calcite
01326	02936	502.38	502.60	<b>50256</b>	calcaire oolitique	e=1mm, élargissement jusqu'à 2mm	calcite, clivages visibles
				<b>50248</b>		oolites inclus ou contournés par fracture	calcite
				<b>50241</b>		en réseau, coquilles redissoutes ds la fracture	calcite
01326	02939	501.98	502.08	<b>50205</b>	calcaire oolitique	e=1mm	calcite
02365	02942	488.65	488.76	<b>48870</b>	calcaire oolitique avec lits plus argileux	e <sub>principale</sub> =1mm, réseau connecté sur principale, oolites inclus ou contournés	calcite
02650	02945	486.50	486.57	<b>48653</b>	calcaire oolitique riche en carbonate	bords diffus, oolites inclus ou contournés	calcite
02649	02948	484.98	485.04	<b>48503</b>	calcaire oolitique	intersection de 2 fractures	calcite
				<b>48500</b>		intersection l=2.5mm	
				<b>48499</b>		intersection l=6mm	
02563	02950	483.81	483.92	<b>48388</b>	calcaire oolitique	fracture épaisse, 3mm	calcite clivages visibles
				<b>48382</b>		même fracture, décalée par un stylolite	clivages de calcite visibles
02563	02951	483.69	483.81	<b>48377</b>	calcaire oolitique	e=1 à 2mm max, en réseau	calcite
<b>Callovien inférieur</b>							
80634	02958	471.88	471.98	<b>47193</b>	calcaire bioconstruit	cavité fossile	carbonate

A suivre...

## Chapitre A. Prélèvements : description sommaire et numérotation

Suite...

père	fil	toit	mur	z (cm)		morphologie	minéralogie
02352	02960	471.82	471.88	<b>47185</b>	calcaire bioconstruit	cavité fossile	carbonate
<b>Argilites : Callovien moyen et supérieur, Oxfordien inférieur</b>							
01194	02964	454.24	454.30	<b>45427</b>	marnes verdâtres		
80597	02967	440.32	440.42	<b>44035</b>	banc plus compacté, composante calcaire plus importante		
02143	02971	427.07	427.14	<b>42710</b>	argilites noires		
00985	02975	400.30	400.36	<b>40033</b>	argilites noires		
02910	02979	386.92	386.97	<b>38694</b>	argilites silteuses		
<b>Oxfordien inférieur</b>							
00835	02982	365.35	365.50	<b>36545</b>	argilites noires avec nodules calcaires	cavité fossile formant une géode	calcite, calcédoine, quartz
				<b>36511</b>		géode	calcite, calcédoine, quartz
02348	02985	364.77	364.85	<b>36480</b>	argilites noires avec nodules calcaires	coquilles	calcite + calcédoine
80748	02987	364.69	364.72	<b>36470</b>	argilites noires avec nodules calcaires	coquilles	calcite + calcédoine
02619	02989	363.07	363.30	<b>36315</b>	argilites noires avec nodules calcaires, proximité du niveau de bentonite <sup>1</sup>	fente aveugle en forme de V, avec la pointe vers une partie calcaire et l'autre extrémité à la limite d'une zone argileuse	calcite
00814	02992	361.00	361.12	<b>36100</b>	argilites noires	carotte fendue au niveau de la fracture, e<1mm	calcite
00814	02993	360.87	361.00	<b>36098</b>	argilites noires avec nodules calcaires	e<1mm, fracture perpendiculaire au litage	calcite
02570	02995	351.01	351.29	<b>35117</b>	alternance argilites et marnes	e=≤1mm	calcite
				<b>35103</b>	alternance argilites et marnes	même fente, à l'extrémité	calcite
00773	02997	350.42	350.69	<b>35046</b>	alternance argilites et marnes	e=≤1mm	calcite
80618	02999	342.73	342.76	<b>34275</b>	alternance argilites, marnes et calcaires bioconstruits	coquilles	
02916	80771	340.45	340.55				
00699	80775	336.89	337.00	<b>33695</b>	alternance argilites, marnes et calcaires bioconstruits	fente aveugle, l=2cm, e <sub>max</sub> =2mm	calcite
02906	80777	333.25	333.57	<b>33355</b>	alternance...	fracture fine, quelques centaines de microns, mais cristaux non conservés sur la lame	
				<b>33346</b>	même fracture		
<b>Oxfordien moyen et supérieur</b>							
02306	80780	214.51	214.93	<b>21482</b>	calcaires bioconstruits à forte influence micritique	fracture principale e=1mm, 1 relai observé	calcite
				<b>21476</b>	même fracture		calcite
				<b>21465</b>	même fracture		calcite
02721	80784	102.72	103.04	<b>10290</b>	calcaires récifaux beige	fracture principale e=1mm, réseau de fractures secondaires connectées	calcite
				<b>10274</b>	calcaires récifaux beige	même fracture	

<sup>1</sup> décrit par Pellenard *et al.*, 1999

# Bibliographie

- . Aytougoudal, M., C., B. M., and Cathelineau, M. (1996). Paléothermicité des calcaires de l'est de la France : forage de la haute marne (circfontaine en ornois). Technical report, ANDRA.
- . Beaucaire, C., Pitsch, H., Toulhoat, P., Motellier, S., and Louvat, D. (2000). Regional fluid characterisation and modelling of water-rock equilibria in the boom clay formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Applied Geochemistry*, 15 :667–686.
- . Boullier, A.-M., Buatier, M., Coquinot, Y., Dubois, M., Gaviglio, P., Gratier, J.-P., Hellmann, R., Potdevin, J.-L., and Renard, F. (2001). Modifications à long terme des propriétés hydromécaniques des roches des sites de stockage. In *Bilan à mi-parcours du GdR FORPRO et programmes de recherche en laboratoire souterrain*.
- . Bradbury, M. and Baeyens, B. (1998). A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(5) :783–795.
- . Brookins, D. G. (1989). *Aqueous geochemistry of Rare Earth Elements.*, volume 21 of *Reviews in Mineralogy*, chapter In : Geochemistry and mineralogy of REE, pages 201–225. Miner. Soc. Am.
- . Buschaert, S. (2001). *Origine, âge et processus physico-chimiques des circulations de fluides dans les fractures : Exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard, Est)*. PhD thesis, ANDRA.
- . Byrne, R. H. and Kim, K.-H. (1993). Rare earth precipitation and coprecipitation behavior : The limiting role of  $\text{PO}_4^{3-}$  on dissolved rare earth concentrations in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3) :519–526.
- . Byrne, R. H., Lee, J. H., and Bingler, L. S. (1991). Rare earth element complexation by  $\text{PO}_4^{3-}$  ions in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 :2729–2735.
- . Cantrell, K. J. and Byrne, R. H. (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3) :597–605.
- . Clauer, N. (2001). Quelle diagenèse dans la cible callovo-oxfordienne de l'est du bassin de Paris. In *Bilan à mi-parcours du GdR FORPRO et programmes de recherche en laboratoire souterrain*.
- . Collectif (1997). Etude d'impact, état de référence et analyse de l'impact sur les eaux superficielles et les eaux souterraines. Technical Report B RP OANT 97-002, BRGM-ANDRA.
- . Collectif (1999). Référentiel géologique du site de Meuse / Haute-Marne. Technical Report ARP ADS 99-005 (5 tomes), ANDRA.
- . Collectif (2001a). Laboratoire de recherche souterrain Meuse Haute-Marne. Lot 2 - forages de suivi de perturbations. Rapport de synthèse. Technical Report BRP OANT 01-010, ANDRA.
- . Collectif (2001b). Laboratoire de recherche souterrain Meuse Haute-Marne. Lot 3 - forages d'investigation géologique complémentaire. Rapport de synthèse. Technical Report DRP OANT 01-022, ANDRA.
- . Condie, K. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust ; contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104 :1–37.
- . Corriera, M. and Maury, R. (1975). Effets thermiques, minéralogiques et chimiques de l'intrusion d'un dyke basaltique dans le toarcien des Causses. *Bulletin du Centre de Recherche, Pau, SNPEA*, 9(2) :245–259.
- . Denniston, R. F., Shearer, C. K., Layne, G. D., and Vaniman, D. T. (1997). SIMS analyses of minor and trace element distributions in fracture calcite from Yucca Mountain, Nevada, USA. *GCA*, 61(9) :1803–1818.
- . Diakonov, I., Ragnarsdóttir, K., and Tagirov, B. (1998a). Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides : II.  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ , and  $\text{Y}$ -hydroxides. comparison of thermochemical and solubility data. *Chem. Geol.*, 151 :327–347.
- . Diakonov, I., Tagirov, B., and Ragnarsdóttir, K. (1998b). Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides : I.  $\text{La}(\text{OH})_3(\text{s})$  and  $\text{Nd}(\text{OH})_3(\text{s})$ . comparison of thermochemical and solubility data. *Radiochim. Acta*, 81 :107–116.
- . Dumonceau, J., Bigot, S., Treuil, M., Faucherre, J., and Fromage, F. (1979). Détermination des constantes de formation des tétracarboxylates lanthanidiques. *Revue de Chimie Minérale*, 16 :583–592.
- . Elie, M. and Landais, P. (1996). Détermination de la paléotempérature du callovo-oxfordien de la haute marne. Technical Report B RP OCRE 96-003, ANDRA.
- . Fortin, P. (1989). *Mobilisation, fractionnement et accumulation des Terres Rares lors de l'altération latéritique de sédiments argilo-sableux du Bassin de Curitiba (Brésil)*. Mémoire des sciences de la terre n°10, Ecole des Mines de Paris.
- . Haskin, L. A. and Gehl, M. A. (1966). The rare earth distribution in sediments. *Journal of Geophysical Research*, 67 :507–509.

- . Jacquot, E. (2002). Estimation préliminaire de la composition des eaux interstitielles des argilites du callovo-oxfordien. Technical report, ANDRA.
- . Jeandel (1993). Concentration and isotopic composition of Nd in the south atlantic ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 117 :581-591.
- . Johannesson, K. H., Stetzenbah, K. J., Hodge, V. F., and Lyons, W. B. (1996). Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters : Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planetary Science Letters*, 139 :305-319.
- . Jones, A. P., Wall, F., and Williams, C. T., editors (1996). *Rare Earth minerals : Chemistry, origin and ore deposits.*, volume 7 of *The Mineralogical Society Series*. Chapman and Hall.
- . Landais, P. and Elie, M. (1997). Utilisation de la géochimie organique pour la détermination du paléoenvironnement et de la paléothermicité dans le callovo-oxfordien du site de l'est de la France. In *Etude de l'Est du Bassin Parisien, Actes des Journées Scientifiques CNRS/ANDRA, Bar-le-Duc*.
- . Lavastre, V., Godon, A., and Javoy, M. (2001). Diagenetic and post-diagenetic exchanges between minerals and fluids in the clayey/silty/carbonated callovo-oxfordian rock from east of Paris basin. In *J. Conf. Abs.*, volume 6, page 39.
- . Mathieu, R., Pagel, M., Clauer, N., De Windt, L., Cabrera, R., and Boisson, J.-Y. (2000). Paleocirculations in shales, mineralogical and geochemical study of calcite veins from the tournemire tunnel site (Aveyron, France). *European Journal of Mineralogy*, 12 :377-390.
- . Michard, G. (1989). *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud.
- . Millero, F. J. (1992). Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 :3123-3132.
- . Odin, G. S. (1994). Geological time scale. *Compte-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 318 série II :59-71.
- . Patriarche, D. (2001). *Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- . Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 :3533-3539.
- . Pellenard, P., Deconick, J. F., Marchand, D., Thierry, J., Fortwengler, D., and Vigneron, G. (1999). Contrôle géodynamique de la sédimentation argileuse du callovo-oxfordien moyen dans l'est du bassin de Paris : influence eustatique et volcanique. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 328 :807-813.
- . Peyaud, J.-B. (2002). *Diagenèse et transferts en milieu argileux fracturé : l'argilite de Tournemire (Aveyron, France)*. PhD thesis, Université d'Orsay-Paris Sud.
- . Peybernes, B., Ciszak, R., Bruxelles, L., Simon-Coinçon, R., and Seranne, M. (2002). travaux en cours. non publiés.
- . Reeder, R. (1983). Crystal chemistry of the rhomboedral carbonates. *Reviews in Mineralogy*, 11 :1-47.
- . 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*. PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- . Rousset, D. and Clauer, N. (2001). Le callovo-oxfordien du bassin de Paris : signatures géochimiques sédimentaires et diagénétiques. In *Bilan à mi-parcours du GdR FORPRO et programmes de recherche en laboratoire souterrain*.
- . Savard (1995). Cathodoluminescence at low Fe and Mn concentrations : a SIMS study of zones in natural calcites. *Journal of Sedimentary Research*, A65(1) :xx.
- . Surma, F., Geraud, Y., and Zamora, M. (2001). Evolution de la porosité des calcaires et des argilites du site de l'est : apport de la porosimétrie par injection de mercure (volume poreux total et piégé, diamètres d'accès). In *Bilan à mi-parcours du GdR FORPRO et programmes de recherche en laboratoire souterrain*.
- . Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985). *The continental crust : its composition and evolution*. Blackwell, Oxford.
- . van der Lee, J. (1997). *Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.
- . Vincent, B. (2001). *Sédimentologie et géochimie de la diagenèse des carbonates. Application au Malm de la bordure Est du Bassin de Paris*. PhD thesis, Université de Dijon.
- . Waber, H. N. and Schürch, R. (1999). Opalinous clay : fracture mineralogy and geochemistry as constraints on porewater composition. Interner Bericht 99-58, Nagra.
- . Wildeman, A. B. and Haskin, L. (1965). Rare earth elements in ocean sediments. *Journal of Geophysical Research*, 70 :2905-2910.
- . Wolery, T. (1992). *EQ3/6 : a software for geochemical modelling of aqueous systems : package overview and installation guide (v. 7)*. Lawrence Livermore National Laboratory.
- . Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. i. review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82 :159-186.
- . Yan, X. P., Kerrich, R., and Hendry, M. J. (2001). Distribution of the REE in porewaters from a clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Chemical Geology*, 176 :151-172.

# Table des figures

2.1	Structure de la calcite : système rhomboédrique. A gauche : groupe cristallographique ponctuel $\bar{3}m$ ; à droite : représentation de la maille rhomboédrique de la calcite. . . . .	8
2.2	Diagramme de spéciation Eh/pH de Eu dans l'eau. Le domaine de stabilité de $\text{Eu}^{2+}$ est indiqué en vert. . . .	11
2.3	Teneurs en Terres Rares dans les chondrites C1 et dans la croûte continentale ( <i>PAAS</i> et <i>NASC</i> - symboles vides) et Spectres de Terres étendus dans la croûte continentale normalisés aux chondrites (symboles pleins). . . . .	13
3.1	Schéma simplifié IMS 6F. Fc cage de Faraday ; FE fentes en énergie ; Fs fentes de sortie ; Fe fentes d'entrée ; ESA secteur électrostatique ; Dcp diaphragme de champ ; Dct diaphragme de contraste ; Dd diaphragme de discrimination en masse ; Li lentilles d'immersion ; PBMF primary beam mass filter. . . . .	16
3.2	Photographies de la microsonde ionique <i>CAMECA IMS 6F</i> du CIG. . . . .	17
3.3	Principe de l'interaction entre le faisceau primaire et les atomes de la matrice, création des ions secondaires. . . . .	17
3.4	Spectre de masse centré autour de la masse 55,935 dans la calcite de référence ccA24. Le pic principal est attribué à l'ion complexe $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ , il interfère l'ion simple $^{56}\text{Fe}$ . . . . .	19
4.1	Carte géologique de l'Est du Bassin de Paris autour du site du laboratoire souterrain. . . . .	34
4.2	Diagramme triangulaire Quartz+Feldspaths / Carbonates / Argiles des échantillons du forage HTM 102, réalisé par Rousset (2002). . . . .	35
4.3	Spectres de TR de l'encaissant normalisés aux chondrites (d'après Rousset, 2002). . . . .	38
4.4	Photos en lumière naturelle des morceaux de carottes prélevés dans le forage ANDRA HTM 102. . . . .	45
4.5	Distribution des fractures prélevées sur le forage HTM102. . . . .	46
5.1	Localisation des fractures dans les calcaires de l'Oxfordien supérieur et moyen. . . . .	48
5.2	Images des lames minces 10278 ( <b>en haut</b> ) et 21465 ( <b>en bas</b> ) en lumière réfléchie. La calcite apparaît en blanc et la matrice en gris. Les rectangles correspondent aux analyses <i>SIMS</i> , le point 1 est le moins profond. . . . .	49
5.3	Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 102 m ( <b>haut - gauche</b> ), 214 m ( <b>haut - droite</b> ) et à 136 et 196 m ( <b>en bas</b> ). . . . .	54
5.5	Images de la lame mince 33695 en lumière réfléchie. La calcite apparaît en blanc, la frange silicatée en gris clair et la matrice en gris. Les bords des calcites sont surlignés en pointillés. Le rectangle rouge montre la zone étudiée par <i>CL</i> . . . . .	55
5.6	Images en lumière transmise ( <b>à gauche</b> ) et en <i>CL</i> ( <b>à droite</b> ) de la bordure de la fracture 33695. Les rectangles blancs correspondent aux analyses <i>SIMS</i> . . . . .	55
5.7	Spectres de TR normalisés aux chondrites pour la fracture 33695. . . . .	56
5.8	Images ioniques d'une coupe de la fracture 33695 pour $^{44}\text{Ca}$ , $^{24}\text{Mg}$ , $^{54}\text{Fe}$ , $^{55}\text{Mn}$ et $^{88}\text{Sr}$ . Dimension d'une image : 250*250 $\mu\text{m}$ . Rouge = intensité des ions secondaires maximale, bleu marine = intensité d'ions secondaires minimale. . . . .	57
5.9	Localisation des fractures dans les calcaires du Bathonien. . . . .	58
5.10	Images des lames minces <b>48382 à gauche</b> et <b>48870 à droite</b> en lumière réfléchie. La fracture apparaît en blanc et la matrice en gris. Les rectangles noirs correspondent aux points d'analyses effectués dans cette section. <b>48382</b> : décalage de la fracture par un stylolite en noir au centre. Le rectangle rouge désigne le bord de la fracture qui a été observé en <i>CL</i> . <b>48870</b> : calcites de fractures, oolithes et ciments matriciels. . . . .	59
5.11	Images des lames minces <b>50248 à gauche</b> et <b>50295 à droite</b> en lumière réfléchie. La calcite apparaît en blanc et la matrice en gris. Les rectangles noirs correspondent aux points d'analyses <i>SIMS</i> effectués dans cette section. . . . .	60
5.12	Page suivante : Images en lumière transmise ( <b>à gauche</b> ) et en cathodoluminescence ( <b>à droite</b> ) de la lame mince 48382. Les rectangles blancs correspondent aux zones analysées par <i>SIMS</i> . <b>A</b> : la flèche indique la pointe du cristal qui a été remplacée par une phase de même teinte que les joints de grains. <b>B</b> : à l'intérieur de la fracture, un microcristal luminesce en orange, il est entouré de sparites en rouge. <b>C</b> : zone située au bord de la fracture, désignée par la flèche rouge sur l'image en lumière réfléchie. Cette zone est située contre l'éponte de la fracture. Les flèches en blanc désignent le cristal partiellement remplacé par la calcite néoformée (au centre) et une calcite recristallisée de <i>CL</i> orange (flèche de droite). <b>D</b> : de l'autre côté du stylolite par rapport aux zones précédentes. Les calcites sparitiques apparaissent en rouge, sauf aux joints de grains et dans la pointe d'un cristal qui luminesce en orange vif. . . . .	61
5.13	Images ioniques d'une coupe de la fracture 50248 pour $^{24}\text{Mg}$ , $^{88}\text{Sr}$ et $^{89}\text{Y}$ . Dimension d'une image : 250*250 $\mu\text{m}$ . Rouge = intensité des ions secondaires maximale, bleu marine = intensité d'ions secondaires minimale. . . . .	63
5.14	Schéma de l'intersection des fractures F1 et F2 situées entre 484,98 et 485,04 mètres. . . . .	64



**TABLE DES FIGURES**

5.15 Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 483 m (sp77, sp82clO, sp82clR, sp88, <b>haut - gauche</b> ), 485 m (spF1-99-00-03, spF2-99-00-03, <b>haut - droite</b> ), 486 m ( <b>bas - gauche</b> ) et à 488 m ( <b>bas - droite</b> ). . . . .	68
5.16 Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures 50205 frac05, 50241 frac41, 50248 frac48 et frac48clO, 50256 frac56, 50274 frac74, 50295 frac95, 50297 frac97 et pour les oolithes ool des encaissants de ces fractures. . . . .	69
5.17 Localisation des fractures dans les alternances marno-calcaires de l'Oxfordien inférieur. . . . .	72
5.18 Images en lumière réfléchie de la fracture située à 350,52m. Les bords de la fracture sont surlignés (pointillés) et la calcite apparaît en clair. Les zones analysées sont représentées par les rectangles noirs. . . . .	73
5.19 Images en lumière transmise ( <b>à gauche</b> ) et en <i>CL</i> ( <b>à droite</b> ) de l'échantillon 35046, fracture à 350 m. Les flèches indiquent les cratères creusés lors des analyses <i>SIMS</i> . . . . .	74
5.20 Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 350 m ( <b>haut - gauche</b> ), 351 m ( <b>haut - droite</b> ) et à 356 m ( <b>bas</b> ). . . . .	78
5.22 Images en lumière réfléchie de la fracture à 363,15 m. Les bords de la fracture sont surlignés (pointillés) et la calcite apparaît en clair. Les zones analysées sont représentées par les rectangles noirs. . . . .	79
5.23 Images ioniques d'une coupe de la fracture 36315 pour <sup>44</sup> Ca, <sup>24</sup> Mg, <sup>54</sup> Fe, <sup>55</sup> Mn et <sup>88</sup> Sr. Dimension d'une image : 250*250 μm. Rouge = intensité des ions secondaires maximale, bleu marine = intensité d'ions secondaires minimale. . . . .	79
5.24 Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les fractures à 360 et 363 m. . . . .	80
5.25 Spectres de <i>TR</i> des encaissants des fractures du forage HTM102. . . . .	81
5.26 Teneurs en Mn (gauche) et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (droite) dans les calcites de fracture en fonction des teneurs mesurées dans l'encaissant. cOxf : calcaire de l'Oxfordien, cmOxf : marno-calcaire à la base de l'Oxfordien moy., cmOxf : marno-calcaire au toit de l'Oxfordien inf., mcOxf : alternances marnes/calcaires au toit de l'Oxfordien inf., mCalOxf : marnes du Callovo-Oxfordien, cBath : calcaire du Bathonien. . . . .	85
5.27 Concentrations en La (gauche) et Mn (droite) en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures regroupées d'après le type de spectre (A ou B) et l'encaissant (calcaires de l'Oxfordien, du Bathonien, calcaire marneux, alternance marno-calcaire, marnes) du forage HTM102. . . . .	86
5.28 Spectres de <i>TR</i> des calcites des fractures prélevées dans l'Oxfordien supérieur et moyen (Oxf), dans l'Oxfordien inférieur (OxfMIA - type A et OxfMIB - type B) et dans le Dogger (Dogg) du forage HTM102. . . . .	87
6.1 Carte géologique simplifiée de la région de Tournemire (sud-ouest du massif des Grands Causses) d'après IRSN. Les sites d'échantillonnage des failles présentées dans ce travail sont soulignés. . . . .	92
6.2 Coupe géologique simplifiée autour du tunnel de Tournemire (massif des Grands Causses) d'après IPSN. 3 grands ensembles peuvent être définis : une couche inférieure formée de roches calcaires et dolomies (Hettangien, Sinémurien, Carixien), une couche intermédiaire argileuse (Domérien, Toarcien et Aalénien inf.) et une couverture calcaire et dolomitique (Aalénien sup., Bajocien, Bathonien). . . . .	93
6.3 Schéma de la distribution des fractures dans les forages réalisés autour du tunnel désaffecté. . . . .	94
7.1 Schéma de la lame 2A représentant les structures observées dans la faille extensive prélevée à Taulan. . . . .	98
7.2 Lame 2A - Fracture principale, <b>en haut</b> contact avec l'encaissant ; <b>au milieu et en bas</b> zone proche de l'éponte. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par <i>SIMS</i> . . . . .	99
7.3 Lame 2A et 2B - Recristallisations dans la partie centrale de la faille. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par <i>SIMS</i> . . . . .	100
7.4 Lame 2B - Recristallisations des calcites palissadiques. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par <i>SIMS</i> . . . . .	101
7.5 Lame 2A - Zone de dommage, <b>en haut</b> sigmoïdes à remplissages fibreux, <b>en bas</b> sigmoïdes à remplissage bréchique. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par <i>SIMS</i> . . . . .	102
7.6 Spectres de TR normalisés aux chondrites pour la faille extensive. <b>À gauche</b> : échantillon 2A. <b>À droite</b> : échantillon 2B. . . . .	103
7.7 Lame 47 H - Fracture principale. En haut : lumière transmise ; en bas : Cathodoluminescence. . . . .	106
7.8 Lame 47 H - Géode. Les rectangles blancs correspondent aux analyses par <i>SIMS</i> . . . . .	107
7.9 Spectres de TR normalisés aux chondrites pour l'échantillon Trn47H. <b>À gauche</b> : dans les calcites de la fracture principale et du ciment carbonaté des microfissures. <b>À droite</b> : dans la géode, gdCIR zonations rouges, gdCIO zonations orange, gdCIJ zonations jaunes. . . . .	108
7.10 Concentrations en Mn en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures de la région de Tournemire. . . . .	109
7.11 Concentrations en La en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures de la région de Tournemire. . . . .	110
8.1 Localisation du tunnel du Mont Terri en Suisse (source : NAGRA). . . . .	120
8.2 Coupe géologique du Mont Terri traversé par le tunnel (source : NAGRA). . . . .	120
8.3 Schéma du laboratoire expérimental (source : NAGRA). . . . .	121
9.1 Images en lumière réfléchie d'un agrégat de quartz et calcites dans la lame mince effectuée dans l'échantillon BISB1-2,90m. Les microcristaux de la veine apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par <i>SIMS</i> . . . . .	126
9.2 Spectre de TR normalisé aux chondrites pour l'échantillon BIS B1 - 2,90 m, tunnel du Mont Terri. . . . .	127
9.3 Images en lumière réfléchie de veine et agrégats tapissés de microcristaux de calcite et quartz, dans la lame mince effectuée dans l'échantillon SHA-1021,44 m. Les microcristaux de la veine apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par <i>SIMS</i> . . . . .	127

9.4	Images en lumière réfléchie des deux veines parallèles au litage observées dans les échantillons WEI-639,77 m (en haut) et WEI-649,67 m (en bas). Les calcites apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par SIMS. . . . .	129
9.5	Concentrations en Fe et Mn par rapport à Mg dans les calcites des veines de l'échantillon WEI639,77. . . . .	130
9.6	Spectres de TR normalisés aux chondrites pour l'échantillon WEI63977. <b>À gauche</b> dans les fissures à 639,77 m ; <b>à droite</b> dans la fissure à 649,67 m. La légende des symboles est celle des tableaux 9.2 et 9.3. . . . .	130
9.7	Images en lumière réfléchie d'un agrégat de quartz et calcites dans la lame mince effectuée dans l'échantillon RIN-336,20 m. Les microcristaux de la veine apparaissent en gris clair. Les rectangles correspondent aux zones analysées par SIMS. . . . .	132
9.8	Spectres de TR normalisés aux chondrites pour les calcites de l'échantillon RIN 336,20 mètres. . . . .	133
9.9	Concentrations en Mn en fonction des concentrations en Fe et en Fe en fonction des concentrations en Mg dans les fissures étudiées au Mt Terri et dans les forages du nord de la Suisse. . . . .	134
10.1	Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La, Nd et Dy, dans une eau calculée en équilibre avec l'assemblage calcite-dolomite. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). . . . .	155
10.2	Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La dans les eaux interstitielles des niveaux poreux kimmeridgien, oxfordien et dogger. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). . . . .	156
10.3	Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour Nd dans les eaux interstitielles des niveaux poreux kimmeridgien, oxfordien et dogger. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). . . . .	157
10.4	Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour Dy dans les eaux interstitielles des niveaux poreux kimmeridgien, oxfordien et dogger. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). . . . .	158
10.5	Argilites, cas 1 : Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La, Nd et Dy dans une eau interstitielle modélisée pour les Argilites du Callovo-Oxfordien. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). . . . .	160
10.6	Argilites, cas 2 : Diagrammes de spéciation molalité/ph (échelle linéaire) pour La, Nd et Dy dans une eau interstitielle mesurée à partir des carottes ANDRA. L'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). . . . .	161
10.7	Diagrammes de spéciation du Nd molalité/ph dans une eau interstitielle modélisée par Jacquot (2002). <b>En haut</b> : en échelle linéaire, l'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). <b>En bas</b> : en échelle logarithmique. . . . .	163
10.8	Diagrammes de spéciation du Dy molalité/ph dans une eau interstitielle modélisée par Jacquot (2002). <b>En haut</b> : en échelle linéaire, l'axe des ordonnées peut être lu comme un pourcentage ( $y_{max}$ =concentration totale). <b>En bas</b> : en échelle logarithmique. . . . .	164
11.1	Concentrations en La (gauche) et Mn (droite) en fonction des concentrations en Fe dans les calcites des fractures : dans les Argilites du Toarcien de Tournemire (Tournemire) ; dans les Argiles à <i>Opalinus</i> du tunnel du Mt Terri (MtTerri) et des forages profonds du nord de la Suisse (NSuisse) ; dans les calcaires oxfordiens (MeuseOxf) et bathoniens (MeuseDog) du site de l'est et dans les alternances marmo-calcaires au toit de l'Oxfordien inférieur et à la base de l'Oxfordien moyen (MeuseAOxMI - type A et MeuseAOxMI - type B). . . . .	168
11.2	Concentrations en Fe en fonction du Mg (gauche) et Sr en fonction de Fe (droite) dans les calcites des fractures : dans les Argilites du Toarcien de Tournemire (Tournemire) ; dans les Argiles à <i>Opalinus</i> du tunnel du Mt Terri (MtTerri) et des forages profonds du nord de la Suisse (NSuisse) ; dans les calcaires oxfordiens (MeuseOxf) et bathoniens (MeuseDog) du site de l'est et dans les alternances marmo-calcaires au toit de l'Oxfordien inférieur et à la base de l'Oxfordien moyen (MeuseAOxMI - type A et MeuseAOxMI - type B). . . . .	169



# Liste des tableaux

2.1	Lanthanides trivalents : numéro atomique (Z) et rayon ionique (en nm) pour un site de coordinence VI et VIII.	9
2.2	Teneurs de référence utilisées pour les normalisations des lanthanides dans les chondrites C1 et dans la croûte continentale (données <i>NASC</i> et <i>PAAS</i> d'après Taylor, 1985).	12
3.1	Interférences principales sur les éléments mineurs dans la calcite, sur les Terres Rares légères et moyennes dans la calcite. Les <i>TR</i> lourdes (à partir masse 155) sont interférées par les oxydes de <i>TR</i> légères.	21
3.2	Description des calcites "standards".	22
3.3	Concentrations moyennes dans les calcites "standards", valeurs de travail (ppm).	22
3.4	Acquisition des profils en profondeur : offset, durée d'acquisition, temps d'attente et poids atomique de chaque ion analysé. Temps moyen d'une acquisition : 15 minutes.	23
3.5	Valeurs des taux de formation des oxydes $R_{ox+}$ pour les Terres Rares, mesurés dans des minéraux de <i>TR</i> .	24
3.6	Bilan des analyses effectuées sur les échantillons provenant de la région de Tournemire (France) et du tunnel du Mont Terri (Suisse) et de forages de Weiach, Schafisheim, Riniken (Suisse). Source DUOPLASMATRON, faisceau $O^-$ , diaphragme de L4 200 $\mu m$ , de champ 400 $\mu m$ et de contraste 400 $\mu m$ .	24
3.7	Bilan des analyses effectuées sur les échantillons du forage HTM102 (Meuse/Haute Marne, France). Source DUOPLASMATRON, faisceau $O^-$ , diaphragme de L4 200 $\mu m$ , de champ 400 $\mu m$ et de contraste 400 $\mu m$ .	27
4.1	Succession stratigraphique dans le laboratoire.	33
5.1	Echantillons 10278–10294, forage HTM102 à 102.78 et 102.94m : sp78, calcite de fracture à 10278 ; sp94, calcite de fracture à 10294 ; ool, oolithe inclus dans la fracture.	50
5.2	Echantillons HTM2526–2536, forage HTM102 à 134m et 196m : fr196, calcite de fracture à 19600 ; fr136, calcite de fracture à 13600.	51
5.3	Echantillons 21465–21476, forage HTM102 à 214.65 et 214.76m : sp65, calcite de fracture à 21465 ; sp76, calcite de fracture à 21476 (1).	51
5.4	Echantillon 33695, forage HTM102 à 336.95m : dol, dolomite automorphe en bord de fracture ; frac, calcite de fracture à 33695 ; lMgFrac, calcite de fracture pauvre en Mg à 33695 ; ool, oolithe dans la matrice (1).	53
5.5	Echantillons 48377–48382–48388, forage HTM102 à 483.77, 483.82 et 483.88m : sp77, calcite de fracture à 48377 ; matr, calcite de l'encaissant ; sp82clO, calcite dans la fracture, interstitielle, cathodoluminescence orange ; sp82clR, calcite de fracture à 48382, grands cristaux, cathodoluminescence rouge ; ool, oolithe en bord de fracture ; sp88, calcite de fracture à 48388 (1).	65
5.6	Echantillons 48499–48500–48503, forage HTM102 à 484.99, 485.00 et 485.03m : spF1-99, calcite de fracture F1 à 48499 ; ool, oolithe en bordure de fracture ; spF2-99, calcite de fracture F2 à 48499 ; spM99, calcite à la jonction des fractures à 48499 ; spF1-00, calcite de fracture F1 à 48500 ; spF2-00, calcite de fracture F2 à 48500 ; spM00, calcite à la jonction des fractures à 48500 ; spF1-03, calcite de fracture F1 à 48503 ; spF2-03, calcite de fracture F2 à 48503 ; spM03, calcite à la jonction des fractures à 48503 (1).	66
5.7	Echantillon 48653, forage HTM102 à 486.53m : frac, calcite limpide dans la fracture à 48653 ; recr, calcite près de fragment recristallisé en travers de la fracture (1).	67
5.8	Echantillon 48870, forage HTM102 à 488.70m : frac, calcite de fracture à 48870 ; ool, oolithe inclus ou en bordure de fracture (1).	67
5.9	Echantillons 50205–41–48–56–74–95–97, forage HTM102 à 502.05, 502.41, 502.48, 502.56, 502.74, 502.95 et 502.97m : frac05, calcite de fracture à 50205 ; frac41, calcite de fracture à 50241 ; frac48, calcite de fracture à 50248 ; frac48clO, calcite de fracture à 50248, grain à cathodoluminescence orange ; frac56, calcite de fracture à 50256 ; frac74, calcite de fracture à 50274 ; frac95, calcite de fracture à 50295 ; frac97, calcite de fracture à 50297 ; ool, oolithe.	70
5.10	Echantillons 35046–35052, forage HTM102 à 350.46 et 350.52m : frA46, calcite de fracture, type A à 35046 ; frB46, calcite de fracture, type B à 35046 ; lMgfrB46, calcite de fracture pauvre en Mg, type B à 35046 ; frA52, calcite de fracture, type A à 35052 ; frB52, calcite de fracture, type B à 35052.	75
5.11	Echantillons 35103–35117, forage HTM102 à 351.03 et 351.17m : frA03, calcite de fracture, type A à 35103 ; frB03, calcite de fracture, type B à 35103 ; frA17, calcite de fracture, type A à 35117 ; frB17, calcite de fracture, type B à 35117.	75
5.12	Echantillon 35610, forage HTM102 à 356.10m : frA10, calcite de fracture, type A à 35610 ; frB10, calcite de fracture, type B à 35610.	76
5.13	Echantillons 36098–36315, forage HTM102 à 360.98 et 363.15m : frA98, calcite de fracture, type A à 36098 ; frB98, calcite de fracture, type B (?) à 36098 ; frA15, calcite de fracure, type A à 36315 (1).	77

5.14	Analyses en roche totale d'échantillons du sondage HTM102 : cOxf, calcaire Oxfordien moyen oolithique-récifal, encaissant des fractures Bc200 ; cmOxf, calcaire marneux Oxfordien moyen, encaissant des fractures Bcm ; cmOxfI, alternances calcaires/marnes Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Aacm ; mcOxfI, marnes à nodules calcaires Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Am ; mCaIOxf, argilites Callovo-Oxfordien ; cBath, calcaire oolithique Bathonien, encaissant des fractures Bc500 (1) . . . . .	83
5.15	Analyses en roche totale d'échantillons du sondage HTM102 : cOxf, calcaire Oxfordien moyen oolithique-récifal, encaissant des fractures Bc200 ; cmOxf, calcaire marneux Oxfordien moyen, encaissant des fractures Bcm ; cmOxfI, alternances calcaires/marnes Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Aacm ; mcOxfI, marnes à nodules calcaires Oxfordien inférieur, encaissant des fractures Am ; mCaIOxf, argilites Callovo-Oxfordien ; cBath, calcaire oolithique Bathonien, encaissant des fractures Bc500 (1) . . . . .	84
6.1	Liste des échantillons décrits par Peyaud (2002) et utilisés pour cette étude. Les sites sont indiqués sur la carte géologique, figure 6.1. . . . .	95
6.2	Concentrations en éléments mineurs dans la calcite, déterminés en poids d'atomes, en fonction de la teinte de cathodoluminescence détectée (d'après Peyaud 2002). NL = calcite non luminescente. . . . .	96
7.1	Echantillon Trn2A, faille de Taulan. Zone de dommage à l'éponte : epBrClO, remplissage bréchiq, CL orange ; epFiClO, structure fibreuse, CL orange ; epFiClR, structure fibreuse, CL rouge ; epClR, remplissage bréchiq, CL rouge. Faille : fClO, CL orange (recristallisation) ; fClR, CL rouge (primaire) ; fFiClO, CL orange (recristallisation fibreuse). . . . .	112
7.2	Echantillon Trn2B, faille de Taulan. Faille : fClO, CL orange ; fClR, CL rouge (recristallisation fibreuse). . . . .	113
7.3	Echantillon Trn47h, fracture de Pelenc : cimC, ciment carbonaté ; fract, coupe à travers la fracture. . . . .	114
7.4	Echantillon Trn47h, géode à proximité de la fracture de Pelenc : gdClR, géode, cathodoluminescence rouge ; gdClO, géode, cathodoluminescence orange ; gdClJ, géode, cathodoluminescence jaune. . . . .	115
8.1	Provenance et descriptif des fractures étudiées par SIMS (d'après Waber, 1999). TM = "tunnel meter" indique la localisation de la veine dans le tunnel de la nouvelle galerie. . . . .	123
9.1	Echantillon BISB1 - 2,90 m, tunnel du Mont Terri. . . . .	135
9.2	Echantillon WEI63977, forage de Weiach à 639.77m : fAep1, fente A éponte 1 ; fAep2, fente A éponte 2 ; fBep1, fente B éponte 1 ; fAchev, fente A chevrons ; fBchev, fente B chevrons ; fBlens, fente B lentilles ; FAcent, fente A centre ; fBcent, fente B centre. . . . .	136
9.3	Echantillon WEI64967, forage de Weiach à 649.67m : calcites palissadiques. . . . .	137
9.4	Echantillon RIN336, forage de Riniken : sigAp, grande sigmoïde près pyrite ; sigA, grande sigmoïde ; sigS, autres petites sigmoïdes. . . . .	137
10.1	Valeurs des constantes de stabilités à 25°C pour la complexation des lanthanides avec les sulfates, le chlore et le fluor, d'après la littérature (nd = non défini par l'auteur) et dans la base de données du modèle géochimique chess. . . . .	145
10.2	Valeurs des log des constantes de stabilités à 25°C (log $\beta$ ) pour la complexation des lanthanides avec les carbonates. Les valeurs des forces ioniques $I$ sont indiquées lorsque l'auteur le précisait. . . . .	146
10.3	Valeurs des log des constantes de stabilités à 25°C (log $\beta$ ) pour la complexation des lanthanides avec les phosphates, d'après. Les valeurs des forces ioniques $I$ sont indiquées lorsque l'auteur le précisait. . . . .	147
10.4	Valeurs des constantes de stabilités à 25°C pour la complexation des lanthanides avec les hydroxydes. . . . .	148
10.5	Résumé des paramètres physico-chimiques introduits dans le code CHESS pour modéliser une solution en équilibre avec l'assemblage calcite + dolomite. . . . .	150
10.6	Compositions chimiques des eaux interstitielles des formations aquifères du site de Meuse - Haute Marne dans les forages EST206, EST203, EST201 et MSE101 (d'après Référentiel Géologique ANDRA 2001) utilisées en entrée de la modélisation. Les concentrations sont en mg/L sauf pour B, Fe et Al exprimées en $\mu\text{g/L}$ . . . . .	151
10.7	Résumé des paramètres physico-chimiques globaux pris en compte pour modéliser l'équilibre solution / encaissant argileux. . . . .	151
10.8	Paramètres physico-chimiques utilisés pour modéliser le milieu des Argilites. . . . .	152
10.9	Concentrations des ions $\text{HPO}_4^{2-}$ à l'équilibre avec l'hydroxylapatite dans les différentes solutions initiales utilisées pour modéliser les milieux calcaires et argileux (en g/L). . . . .	162