



**HAL**  
open science

# Etude experimentale des proprietes electriques et dielectriques des materiaux argileux consolides

Laetitia Comparon

► **To cite this version:**

Laetitia Comparon. Etude experimentale des proprietes electriques et dielectriques des materiaux argileux consolides. Géophysique [physics.geo-ph]. Institut de physique du globe de paris - IPGP, 2005. Français. NNT: . tel-00135855

**HAL Id: tel-00135855**

**<https://theses.hal.science/tel-00135855>**

Submitted on 9 Mar 2007

**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.



Institut de Physique du Globe de Paris  
BRGM



# THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 24 Juin 2005  
pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat de l'Institut de Physique du Globe de Paris**

Spécialité : Géophysique Interne  
École doctorale : Sciences de la Terre

## **Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés**

par

**Laetitia COMPARON**

devant le jury composé de :

Gilles GRANDJEAN	.....	Examineur
Roger GUERIN	.....	Rapporteur
Patrick LEBON	.....	Examineur
Guy MARQUIS	.....	Rapporteur
Maria ZAMORA	.....	Directrice de thèse
Pierpaulo ZUDDAS	.....	Examineur

**IPGP Laboratoire des Géomatériaux - CNRS UMR 7046**



# Avant propos

Avant toute considération scientifique, je me dois de remercier un certains nombres de personnes qui m'ont accompagnée pendant ces quatre dernières années.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury :

Guy Marquis, de l'EOST, et M. Roger Guérin, de P6 (UMR Sisyphe), qui ont accepté d'être mes rapporteurs ; je les remercie beaucoup de l'intérêt qu'ils ont apporté à mon travail.

Pierpaulo Zuddas, de l'Université Lyon 1, Patrick Lebon, de l'Andra, et Gilles Grandjean, mon correspondant au BRGM depuis deux ans, qui ont bien voulu examiner mon travail.

Maria Zamora, ma directrice de thèse. Je profite de cet avant propos pour lui exprimer mes remerciements pour m'avoir accueillie dans son équipe, et m'avoir permis de mener à bien toutes les manip sur les argiles, même les plus salissantes, tout en me communicant sa bonne humeur. Merci également de m'avoir accordée tout son temps ces dernières semaines pour m'aider à accoucher du manuscrit que vous allez maintenant pouvoir attaquer.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Géomatériaux de l'IPGP. Je tiens donc à remercier son directeur lors de mon arrivée, M. Pascal Richet, de m'y avoir accueillie. Ce projet scientifique a été proposé et financé par le BRGM, et je tiens tout particulièrement à remercier M. Modaressi, Gilles Grandjean et Jean-Christophe Gourry, qui m'ont accueillie un an à Orléans dans l'équipe ARN, et qui m'ont aidée à orienter mon travail et trouver des collaborateurs. Mon travail de thèse a également bénéficié de l'aide de l'Andra, tant pratique (échantillons d'argilites, fournis dans le cadre du GdR ForPro 2000.III) que scientifique, et je remercie donc en particulier M. Patrick Lebon ses conseils avisés.

Je veux également remercier ici la société Argiles et Minéraux AGS et la société Süd Chemie, qui m'ont fait le don de quelques kilos (mais ô combien précieux) d'argiles de toutes sortes. Un grand merci à M. Fleureau de l'Ecole Centrale de Paris, de m'avoir initiée à la compaction. Je remercie tout particulièrement Gilles Ruffié du laboratoire PIOM (ENSCP, Bordeaux) de m'avoir fait visiter son laboratoire et de m'avoir permis de faire des mesures avec ses cellules, et Philippe Talbot et Patrick Queffelec du laboratoire LEST (Université de Brest), de m'avoir prêté, le temps de mes mesures, leur sonde coaxiale. Ces collaborations ont été plus que bien venues, et cette thèse n'aurait pas aboutis sans eux. Merci également aux différents ingénieurs et techniciens du BRGM et de l'IPGP qui m'ont prêté main forte quand

j'en avais besoin : Karim Mahiouz, Hubert Haas, Gérard Bienfait, Yves Gamblin, et j'en oublie...

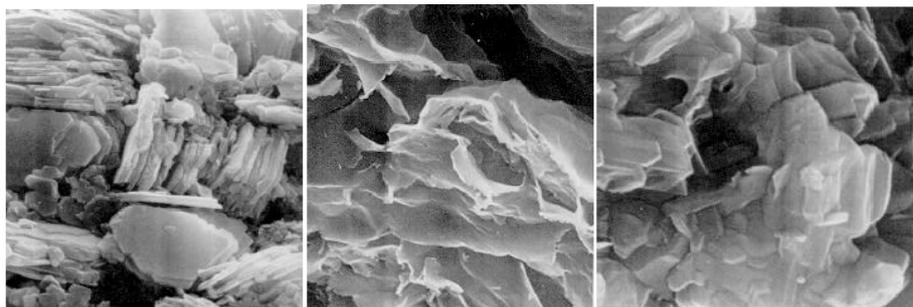
J'ai croisé également un certain nombre de personnes qui m'ont aidée à passer certaines étapes de ma réflexion. Je pense à Marc Fleury de l'IFP, pour les discussions sur le fonctionnement de mon cher Solartron et les dispositifs à quatre électrodes, Rossana Combes (Université de Marne la Vallée), Farid Juillot (LMCP), Stephan Borensztajn (LISE), qui m'ont aidé à analyser et imager mes argilites et argiles.

Je finirai par remercier mes deux équipes d'accueil, au BRGM et à IPGP, qui m'ont permis de passer des années de thèse agréables. A l'IPGP en particulier, merci à mes compagnons de route, ceux qui sont déjà partis, Estelle (mon mentor), Nico, Manue, Ali, Denis, Pascale, Wydia, Béa..., et ceux qui restent Rachel (toujours là pour me remonter le moral, et merci merci merci ...), Donatienne, les « garçons d'en face », Olivier, Fabien, Simon, mon voisin de bureau Clément (bien que râleur invétéré), Marwan, Stéphanie..., et ceux qui, bien que non Géomats, m'ont soutenue, Véro, Anne-Lise, Hélène...

Un clin d'oeil : merci aux bibliothécaires du BRGM et de Schlumberger, qui m'ont aidée dans ma longue quête bibliographique...

Et pour finir, merci à mes proches, qui m'ont supportée dans les moments de doute, et qui m'ont incité à aller jusqu'au bout de cette aventure.

Donc, voici mon histoire des argiles...



D'après Mitchell (1976)

# Sommaire

Remerciements	i
Introduction générale	1

---

---

## Chapitre 1 LES ARGILES

---

---

1	Introduction	11
2	Contexte général de l'étude	11
3	Les argiles	16
3.1	Généralités et définitions	16
3.1.1	Structure des minéraux argileux : terminologie	16
3.1.2	Structure et classification des minéraux argileux	19
3.1.3	Une argile non gonflante et une argile gonflante	24
3.2	Organisation des particules et de l'eau : porosité, effet de la compaction	28
3.2.1	Organisation des feuillets	28
3.2.2	Les différentes porosités	29
3.2.3	L'effet de la compaction	30
4	Conclusions	31

---

---

## Chapitre 2 LES PROPRIETES ELECTRIQUES : GENERALITES ET APPLICATION AU CAS DES ROCHES

---

---

1	Introduction	35
2	Conductivité électrique, permittivité diélectrique : nomenclature	35
2.1	Les équations de l'électromagnétisme	35

2.1.1	Les équations de Maxwell dans le domaine temporel	36
2.1.2	Les relations constitutives	36
2.2	Paramètres effectifs et paramètres intrinsèques	37
2.2.1	La densité totale de courant	37
2.2.2	Les paramètres effectifs	39
2.2.3	Les paramètres électriques mesurés	39
2.2.4	Les paramètres microscopiques	41
3	Conduction et polarisation : description physique des phénomènes	42
3.1	La conduction électrique	42
3.2	La polarisation diélectrique	43
4	Conduction électrique et la polarisation diélectrique dans un milieu poreux saturé	45
4.1	Les grains – la roche sèche	47
4.2	Les pores – la roche saturée	47
4.2.1	La porosité	47
4.2.2	L'eau dans les pores	49
4.2.3	Conduction des solutions	49
4.2.4	Polarisation de l'eau libre	50
4.2.5	Effet du degré de saturation en eau	51
4.2.6	Les interfaces solide/liquide	52
5	Conclusions	60

---



---

## Chapitre 3 MESURES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES SUR DES ARGILES : ETAT DE L'ART

---



---

1	Introduction	63
2	Milieus peu ou non argileux	63
3	Sables et grès argileux	66
3.1	Mesures à basses fréquences	66
3.2	Mesures à très hautes fréquences	66
3.3	Mesures en fonction de la fréquence	68
3.4	Effet de la saturation en eau	69
4	L'état de l'eau dans les argiles et les propriétés électriques et diélectriques	70
4.1	Mise en évidence des différents types d'eau	70

4.2	Réponse diélectrique de l'eau dans les argiles	72
4.2.1	Observations des processus de polarisation dans les systèmes argile/eau	72
4.2.2	Effet de la de la porosité et la teneur en eau	76
5	Conclusions	78

---



---

## Chapitre 4 THEORIES DE LA CONDUCTION ET DE LA POLARISATION

---



---

1	Introduction : classification des modèles	81
2	Modèles phénoménologiques et circuits électriques équivalents	82
2.1.	Formulations analytiques des spectres	82
2.1.1.	Permittivité diélectrique $\epsilon^*(\omega)$	82
2.1.2.	Conductivité électrique ( $\sigma^*$ )	88
2.1.3.	Expression générale de la conductivité électrique effective	89
2.1.4.	Application des modèles aux spectres de résistivité	89
2.1.5.	Contribution de la conductivité DC au spectre de permittivité complexe	90
2.2.	Circuits électriques équivalents	92
3	Les comportements « moyens » des roches	96
3.1	La conductivité DC : loi d'Archie	96
3.1.1	La loi d'Archie	96
3.1.2	Modèle de percolation	98
3.2	Constante diélectrique à haute fréquence	99
3.2.1	Relations empiriques	99
3.2.2	Formules volumétriques	99
3.2.3	Formules nées de la théorie du milieu effectif	102
3.3	Théorie des milieux effectifs et effet Maxwell-Wagner	103
3.3.1	La polarisation Maxwell-Wagner	104
3.3.2	Principe de la théorie du milieu effectif	106
3.3.3	Approximation non auto-cohérente	109
3.3.4	Approximation auto-cohérente ('EMA')	110
3.3.5	Approche auto-cohérente différentielle : formule de MWBH	111
3.3.6	Le modèle semi-empirique de Sen : approche auto-similaire	112
3.3.7	Extension au cas d'inclusions de forme ellipsoïdales	115

3.3.8 Conclusions	123
4 Les effets des interfaces	125
4.1 Effet de la rugosité des interfaces	125
4.1.1 Modèle de Le Méhauté et Crépy (1983)	125
4.1.2 Modèle de Wong (1987)	126
4.2 Les interfaces comme surfaces chargées : existence d'une conductivité de surface	127
4.2.1 Conductivité de surface	127
4.2.2 Modèles de Waxman et Smits (1968) et Vinegar et Waxman (1984)	128
4.2.3 Modèle d'eau double (Clavier et al., 1977)	132
4.2.4 Modèle de Bussian (1983)	132
4.2.5 Modèle de De Lima et Sharma (1990)	134
4.2.6 Modèle de Revil et al. (1998)	135
4.3 La polarisation des surfaces chargées : réponse fréquentielle	138
4.3.1 Le modèle de Schwarz (1962) : polarisation de la couche de Stern	140
4.3.2 Correction des modèles précédents par Schurr (1964)	143
4.3.3 Théorie GPLF (Gigantic Low Frequency Polarization) : polarisation de la partie diffuse de la double couche	144
5 Exemples d'application des modèles	149
5.1 De Lima et Sharma (1992) : étude de roches argileuses	150
5.2 Lesmes et Morgan (2001) : inversion de spectres de permittivité	152
5.2.1 Les mécanismes de polarisation	152
5.2.2 Résolution du problème direct	155
5.2.3 Résolution du problème inverse	157
5.3 Interprétation de données diélectriques de mélanges argile/eau par le modèle de Schwarz (Canan, 1999)	159
5.3.1 Conditions d'application du modèle de Schwarz (1962)	159
5.3.2 Modèle de relaxations multiples de Schwarz pour les mélanges montmorillonite/eau	160
5.3.3 Mise en œuvre du modèle de Schwarz	161
5.3.4 Résultats	162
5.3.5 Conclusion	165
6 Conclusions	166

---

---

## Chapitre 5 CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES

---

---

1	Introduction	171
2	La mesure de la permittivité diélectrique complexe : méthodes de mesures en laboratoire	171
2.1	Réalisation de mesures diélectriques large-bande	171
2.2	Les méthodes capacitives	173
2.2.1	Mesures d'impédance complexe par dispositifs à deux et quatre électrodes	173
2.2.2	Comparaison des techniques à deux et quatre électrodes	175
2.2.3	Exemples de dispositifs	178
2.3	La propagation libre	183
2.4	Cavités résonantes	185
2.5	La propagation guidée	187
2.5.1	Sonde coaxiale	188
2.5.2	Ligne à transmission et guide d'onde	189
2.6	Time Domain Reflectometry (TDR)	192
2.7	Conclusions	194
3	Méthodes de mesures mises en oeuvre pour les matériaux argileux de cette étude	196
3.1	Introduction	196
3.2	Mesures d'impédances 100Hz-1MHz : mise en oeuvre	198
3.2.1	Appareil de mesure d'impédance complexe	198
3.2.2	Dispositifs de mesure	204
3.3	Mesures hautes fréquences en cellule de capacité	209
3.3.1	Mise en oeuvre de la méthode	209
3.3.2	Précision des mesures	211
3.3.3	Résistance de contact	211
3.3.4	Résonance d'épaisseur	211
3.4	Mesures très hautes fréquences par sonde coaxiale	213

3.4.1	Mise en oeuvre de la méthode	213
3.4.2	Problème de la reproductibilité des mesures	213
3.5	Conclusions : interpolation des spectres	215

---



---

## Chapitre 6 **ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES D'ARGILES COMPACTEES**

---



---

1	Introduction	221
2	Protocole expérimental de fabrication des échantillons	222
2.1	Grandeurs décrivant l'échantillon compacté	222
2.2	Protocole de fabrication	223
2.2.1	Mélange poudre / fluide	223
2.2.2	Compaction des poudres humectées	223
2.3	Estimation de l'erreur sur la porosité et la saturation en eau	226
2.3.1	Echantillons pour les mesures à deux électrodes	226
2.3.2	Fabrication des pastilles pour les mesures en cellule capacitive	227
2.4	Caractérisation des poudres	227
3	Les échantillons fabriqués	229
4	Mesures électriques réalisées	232
4.1	Echantillons de kaolinite pure	232
4.2	Echantillons MX80/kaolinite	233
5	Résultats des mesures électriques et diélectriques	234
5.1	Kaolinite pure compactée	234
5.1.1	Effet de la fréquence de mesure	234
5.1.2	Effet de la porosité	238
5.1.3	Effet du degré de saturation en eau	239
5.1.4	Effet de la salinité du fluide de pore	241
5.1.5	Anisotropie de conductivité et de permittivité	241
5.2	Mélanges kaolinite et smectite MX80	243
5.2.1	Effet de la fréquence	243
5.2.2	Effet de la saturation en eau	246
5.2.3	Effet de la teneur en argile gonflante	248
5.2.4	Effet de la salinité du fluide	249
6	Discussion	250
6.1	Effet de la fréquence de mesure	250

6.2	Effet de la fréquence de mesure	252
6.2.1	Phénomènes de polarisation	252
6.2.2	Confrontation de nos données aux prévisions des modèles	253
6.3	Effet de la teneur en eau	263
6.3.1	Constante diélectrique à haute fréquence	263
6.3.2	Conductivité et constante diélectrique à basse fréquence	270
6.4	Effet de la compaction : anisotropie	272
6.5	Effet du type d'argile	277
6.6	Effet de la salinité du fluide de pore	278
6.7	Effet de la pyrite	283
7	Conclusions	284

---



---

## Chapitre 7 **ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES ARGILITES DU SITE M/HF (ANDRA)**

---



---

1	Introduction	289
1.1	Origine des échantillons	289
1.2	Description du matériau	291
1.3	Lithologie	294
1.4	Paramètres nécessaires à l'interprétation des mesures électriques	296
2	Caractéristiques minéralogiques	298
2.1	Composition minéralogique du Callovo-Oxfordien : données ERM	298
2.1.1	Espèces minérales présentes	298
2.1.2	Les minéraux argileux	298
2.1.3	Les phases non argileuses	299
2.1.4	Evolution de la minéralogie avec la profondeur	300
2.2	Composition minéralogique des échantillons de la série IPGP	302
3	Caractéristiques pétrophysiques des argilites	302
3.1	Etude de l'ERM	302
3.1.1	Porosité	302
3.1.2	Organisation du réseau poreux	304
3.1.3	Densité in situ et teneur en eau	306
3.1.4	Surface spécifique	307

3.2	Echantillons IPGP	307
3.2.1	Porosimétrie au mercure	308
3.2.2	Saturation en eau	311
4	L'eau dans les argilites	312
5	Densité surfacique de charges et conductivité de surface	313
5.1	Etude du laboratoire ERM	313
5.1.1	Capacité d'échange cationique (CEC)	313
5.1.2	Valeurs de référence des coefficients de diffusion dans les argilites	315
5.2	Echantillons de la série IPGP	315
5.2.1	Capacité d'échange cationique (CEC)	314
5.2.2	Densité surfacique de charges	316
6	Etude des propriétés électriques et diélectriques	318
6.1	Protocole expérimental	318
6.2	Méthodes de mesures	319
6.2.1	Mesures d'impédance par dispositif à deux électrodes (IPGP)	319
6.2.2	Mesures à fréquences intermédiaires sur pastilles (PIOM)	320
6.2.3	Mesures à hautes fréquences par sonde coaxiale (LEST)	321
6.3	Résultats	322
6.3.1	Spectres de conductivité et permittivité diélectrique	322
6.3.2	Mesures à fréquence fixe : domaine des basses fréquences	325
6.3.3	Mesures à fréquence fixe : domaine des hautes fréquences	327
6.4	Discussion	328
6.4.1	Spectres de conductivité et de permittivité	328
6.4.2	Mesures hautes fréquences à fréquence fixe	333
6.4.3	Mesures à fréquence fixe : 100 kHz	337
6.4.4	Anisotropie	340
6.4.5	Effet de la pyrite	343
7	Conclusion	344
	Conclusion générale et perspectives	347
	Références bibliographiques	351
	Annexes	365

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



**L**es matériaux argileux, argilites et bentonites compactées, sont envisagés comme barrières naturelles (site de Meuse/Haute Marne de l'Andra, par exemple), ou artificielles (projet FEBEX par exemple) pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité ; des matériaux riches en kaolinite sont quant à eux couramment employés comme couches imperméables des fonds de décharges. Tous ces matériaux ont été choisis pour leurs propriétés de sorption, de gonflement et de retard (coefficients de diffusion et de perméabilité faibles) des éléments radioactifs (radionucléides) ou des polluants. Par ailleurs, les argiles sont présentes partout à la surface de la terre, et sont donc des minéraux incontournables dans des domaines allant de l'exploitation pétrolière à l'étude des sols.

**L**'estimation (et le suivi dans le temps) de la teneur en eau des matériaux argileux en contexte de stockage est très importante, car elle permet d'avoir accès à des informations sur la désaturation et l'endommagement du milieu (après le creusement de galeries par exemple), et sur l'existence de zones privilégiées de transfert de fluide (zones fracturées). Les méthodes « traditionnelles » de mesure de la teneur en eau (prélèvements, sonde à neutron, tensiométrie) ne sont pas adaptées aux besoins de suivi dans le temps de sites de stockages. Les mesures électriques et diélectriques présentent dans ce cadre un certain nombre d'avantages, qui expliquent l'intérêt qu'on leur porte :

- ces techniques sont en général non destructives ;
- les mesures peuvent être renouvelées facilement dans le temps pour le suivi temporel de l'état du milieu ;
- les mesures fréquentielles peuvent apporter potentiellement une information plus large que le seul paramètre teneur en eau.

**L**'utilisation de ces techniques pour obtenir des informations sur les paramètres du milieu exploré suppose que l'on soit capable de relier les grandeurs mesurées in situ (conductivité électrique et permittivité diélectrique) à ces paramètres. Cela n'est pas une tâche facile car ces grandeurs dépendent d'un grand nombre de paramètres du milieu et de son environnement (composition minéralogique, teneur en eau, texture, type de fluide de pore, température, etc.). Afin de mieux interpréter les mesures électriques, et de faire le

lien entre les grandeurs mesurables et les paramètres du milieu, il est nécessaire de réaliser des expériences en laboratoire ou en site pilote, en conditions bien contrôlées, et de développer des modèles adaptés.

Dans la littérature, un grand nombre de modèles (empiriques et théoriques) existent, bien qu'il n'y ait à l'heure actuelle aucune théorie universelle de la conduction et de la polarisation dans une roche. Ces modèles ne sont pas directement adaptables aux argiles consolidées. Par ailleurs, il s'avère que l'on trouve assez peu de résultats d'expériences dans la littérature, en particulier sur les argiles compactées, et sur une large gamme de fréquences, permettant de vérifier les modèles développés.

'objectif principal de cette thèse est d'obtenir un jeu de données le plus complet possible sur les propriétés électriques des argiles consolidées. Ce travail a donc deux ambitions :

- 1) Apporter une contribution à la compréhension du comportement électrique et diélectrique des argiles, des différents processus physiques qui prédominent dans les matériaux fortement argileux et des paramètres qui contrôlent ce comportement;
- 2) Examiner la faisabilité d'une mesure de la teneur en eau (éventuellement l'estimation d'autres paramètres concernant l'état du milieu) par les mesures électriques et diélectriques dans les matériaux fortement argileux, en définissant les domaines fréquentiels les plus adaptés.

Afin de répondre à la question de la faisabilité de mesures électriques pour évaluer la teneur en eau des matériaux argileux compactés, nous avons réalisé une étude expérimentale en laboratoire de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et de la permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) des argiles en fonction du type d'argile, de la texture de l'échantillon, du degré de saturation, du type de fluide de pore, et de la fréquence de mesure.

Différents types d'échantillons ont été étudiés : des échantillons d'argilite naturelle, et des échantillons « synthétiques » d'argile compactée. Les argilites naturelles proviennent d'un forage du site de Meuse/Haute Marne de l'Andra et ont été données dans le cadre de l'action action 2000.III du GdR ForPro. Des échantillons de kaolinite et des mélanges kaolinite / montmorillonite ont été fabriqués, en contrôlant la teneur en eau et le degré de compaction, afin de travailler sur des matériaux aussi simples que possibles, les argilites

naturelles étant quant à elles des matériaux complexes par leur composition minéralogique et leur organisation structurale.



e mémoire s'articule autour de sept chapitres.

Le chapitre 1 présente le contexte de cette étude et les minéraux étudiés dans cette thèse, les minéraux argileux. Nous nous attachons à décrire leur structure et leurs propriétés physico-chimiques (propriétés des surfaces des argiles en particulier), et nous introduisons la notion d'organisation des matériaux argileux.

Dans le chapitre 2, nous rappelons la signification physique des paramètres qui font l'objet de cette étude, la conductivité électrique et la permittivité diélectrique. Puis nous rappelons que dans un milieu poreux, nous devons tenir compte de trois éléments : la matrice sèche, le fluide de pore et les interfaces solide/liquide, sièges de processus de polarisation et de diffusion particuliers. L'origine de ces processus est le déficit de charges en surfaces des minéraux argileux, qui donne lieu en particulier à la formation d'une double couche électrique, et qui confère à l'eau au voisinage de ces surfaces des propriétés physico-chimiques particulières.

Le chapitre 3 est une revue des études expérimentales qui existent dans la littérature sur différents milieux (milieux non argileux, milieux argileux, argiles pures). Différentes études ont mis en évidence l'influence des argiles sur les propriétés électriques du matériau par rapport à un matériau sans argile : ces études mettent en évidence l'influence de la conductivité de surface de ces minéraux sur la conductivité du matériau argileux, et des phénomènes de polarisation particuliers liés à l'eau adsorbée sur les surfaces de ces minéraux et aux doubles couches électriques.

Le chapitre 4 est une synthèse aussi complète que possible des différents modèles et théories pour la conduction électrique et la polarisation diélectrique dans le domaine fréquentiel allant du millihertz au gigahertz. Nous commençons par rappeler les fonctions analytiques et les modèles de circuits équivalents utilisés couramment pour décrire l'évolution de la conductivité et la permittivité diélectrique avec la fréquence de mesure. Puis nous présentons les théories physiques de la polarisation ; ces modèles concernent soit des processus de «volume» (conduction de surface et polarisation de type Maxwell-Wagner), soit des processus surfaciques, dus à la rugosité de surface, ou à la polarisation des doubles couches électriques autour de particules colloïdales. Trois exemples

d'application des ces théories pour différents types de matériaux (grès argileux, mélanges eau/argile) concluent ce chapitre.

Le chapitre 5 présente d'abord les différentes méthodes de mesure, en laboratoire, de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique, puis, plus en détails, les techniques qui ont été choisies pour cette étude, à savoir des mesures d'impédance complexe par un dispositif à deux électrodes (en laque d'argent ou acier inoxydable) pour la gamme de fréquences allant du hertz au mégahertz, des mesures de capacité complexe en cellule capacitive pour la gamme de fréquences allant de la centaine de kilohertz au gigahertz, et des mesures par sonde coaxiale pour la gamme de fréquences allant de la centaine de mégahertz à la dizaine de gigahertz. Ceci permet d'avoir accès aux propriétés des argiles sur une large gamme de fréquences ; mais aucune mesure n'a pu être faite à basse fréquence (fréquences inférieures au hertz).

Dans le chapitre 6, nous présentons l'étude expérimentale réalisée sur des échantillons synthétiques d'argile compactée. Dans ces échantillons, la teneur en kaolinite et en montmorillonite, la teneur en eau et le degré de compaction sont bien contrôlés. Nous avons pu mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur la réponse fréquentielle des argiles. L'anisotropie des propriétés, liée à l'organisation microstructurale des argiles consolidées, est également étudiée.

Le chapitre 7 présente l'étude expérimentale réalisée sur les échantillons d'argilites de Meuse/Haute-Marne de l'Andra. Les propriétés électriques et diélectriques de ces roches, dans toute la gamme de fréquences, sont corrélées aux propriétés de la roche, porosité, saturation en eau et densité de charge de surface. Nous verrons que ces propriétés sont anisotropes, et qu'elles dépendent de la structure à l'échelle microscopique du matériau.

Enfin, la dernière partie de ce mémoire conclut sur les principaux résultats de cette étude expérimentale et donne quelques perspectives à ce travail.

« La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier. »  
Antoine de Saint-Exupéry



## Chapitre 1

# **LES ARGILES**



# 1 Introduction

Les matériaux argileux, courants à la surface du globe, sont l'objet de nombreuses études, dans divers domaines (sciences des sols, exploration pétrolière, stockage de déchets). C'est pourquoi il y a grand besoin d'outils permettant leur caractérisation in situ. Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux méthodes électriques et diélectriques, qui donnent accès, indirectement, à l'information sur le milieu étudié. La première partie de ce chapitre donne un aperçu des différents domaines dans lesquels les argiles jouent un rôle important.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous rappellerons les notions essentielles concernant les minéraux argileux, et l'organisation des particules argileuses au sein du matériau. Les argiles ont une structure en feuillets, et possèdent une charge globale négative, compensée par des cations échangeables. Cette structure confère aux argiles des propriétés particulières : des surfaces spécifiques très importantes, des surfaces chargées, conférant à l'eau située au voisinage des argiles des propriétés physiques différentes de celles de l'eau libre. Certaines argiles (smectites) ont de plus des propriétés de d'hydratation, de gonflement et de dispersion particulières.

## 2 Contexte général de l'étude

L'étude des propriétés électriques (conductivité électrique et permittivité diélectrique) des milieux poreux, en fonction de la fréquence de mesure, permet de mettre en évidence différents processus de polarisation et de conduction. Le type de processus, son intensité, sa fréquence caractéristique, fournissent des informations sur les caractéristiques du milieu, comme sa porosité, sa teneur en eau, la conductivité du fluide, la densité de charge de surface des minéraux, la connectivité du réseau poreux, la rugosité des surfaces, etc.

Bien qu'il n'existe pas actuellement de loi universelle capable de décrire la conduction et la polarisation diélectrique dans les roches simples, tels que des grès sans argile ou des calcaires, un certain nombre d'études expérimentales sur des roches peu ou pas argileuses (par exemple Knight et Nur, 1987 ; Coutanceau-Montiel, 1989 ; Ruffet, 1993, Chelidze et Guéguen, 1999) ont apporté une avancée sur la compréhension de l'influence de

paramètres tels que la porosité, la nature du fluide de pore et la géométrie du réseau poreux sur ces phénomènes.

Par contre les propriétés électriques des argiles sont encore très peu connues. En effet, ces matériaux sont difficiles à manipuler et les données expérimentales sont très peu nombreuses. S'il existe des travaux sur des suspensions de particules colloïdales (Raythatha et Sen, 1986 ; Canan, 1999 ; Ishida et al., 2000 ; Dudley et al., 2003 ; Logsdon et Laird, 2004), et sur des grès argileux (de Lima et Sharma, 1992) ou sols argileux ou des mélanges sable/argile (Knoll, 1996 ; Denicol et Jing, 1998 ; Roberts et Wildenschild, 2002), les argiles consolidées ont été très peu étudiées jusqu'à présent.

La compréhension des processus de conduction et de polarisation dans les argiles est nécessaire, en dehors de la problématique du stockage de déchets, dans des domaines variés, allant de l'exploitation pétrolière au suivi hydrique des sols.

Dans le *domaine pétrolier*, la prise en compte du contenu en argile des roches réservoirs est un souci constant. En effet, les minéraux argileux, que l'on retrouve dans la plupart des formations sédimentaires, affectent fortement les propriétés diélectriques de la roche, mais aussi sa conductivité et sa perméabilité. Si la présence d'argile dans les roches réservoirs est mal prise en compte, les contenus en hydrocarbures, déduits des mesures électriques et diélectriques, peuvent s'avérer incorrects. Waxman et Smits (1968) ont été les premiers à montrer la nécessité de modifier la loi d'Archie (1942), reliant la conductivité de la roche à sa porosité et sa saturation en eau, pour l'adapter au cas des roches argileuses dans la gamme des salinités faibles à intermédiaires.

D'autres études se sont attachées à améliorer ce type de modèle pour des grès argileux (Clavier et al., 1977 ; Bussian, 1983 ; Sen et al., 1988 ; de Lima et Sharma, 1990, 1992 ; Revil et Glover, 1997). Raythatha et Sen (1986) se sont intéressés aux propriétés des minéraux argileux, lorsqu'ils sont sous forme de suspensions diluées. Ces auteurs ont montré que la polarisation électrochimique (Schwarz, 1962, Chew et Sen, 1982b) persiste jusqu'à des fréquences relativement élevées (MHz). L'effet électrochimique est dominant à basse salinité. Ce phénomène doit être pris en compte pour mieux interpréter les mesures diélectriques en forage et corriger la saturation en eau de l'effet des argiles.

Récemment, les mesures électriques et diélectriques ont été utilisées pour caractériser la mouillabilité des roches réservoir ; ce paramètre est très important pour estimer la capacité d'extraction des hydrocarbures (Bona et al., 1998, 2002 ; Moss et al., 2002). Les mesures électriques sont sensibles à la distribution des fluides dans le réseau poreux, et la réponse

de la roche sera différente selon que les surfaces des minéraux sont recouvertes d'un film d'eau (roche mouillable à l'eau) ou d'hydrocarbure (roche mouillable à l'huile). Les mesures électriques et diélectriques sont donc riches d'information pour caractériser les roches pétrolifères.

L'étude *des sols* demande elle aussi une bonne compréhension du comportement des argiles, qui sont des minéraux souvent majoritaires dans les sols. Le développement de sondes électriques ou diélectriques vise à améliorer l'estimation du contenu en eau des sols et à suivre dans le temps le mouvement de l'eau, afin de mieux gérer l'irrigation des cultures et l'utilisation des eaux de pluie (agriculture de précision). Ces sondes sont par exemple les sondes de réflectométrie en domaine temps (TDR), ou fréquentiel (FDR), les sondes de capacité, ou le radar géologique. La salinité et la teneur en argile influencent la détermination de la teneur en eau. Les argiles ont tendance à adsorber une partie de l'eau contenue dans le sol, et cette eau présente des propriétés différentes de l'eau libre. Si ces propriétés particulières et la fraction d'eau liée ne sont pas prises en compte, les teneurs en eau déduites des mesures de la permittivité diélectrique seront erronées. Par ailleurs, des conductivités DC (« direct current ») élevées (jusqu'à 0.2 S/m) ont été observées pour des argiles hydratées et des sols (Saarenketo, 1998 ; Ishida et al., 2000), alors qu'au contraire les argiles sèches ne sont pas conductrices. Ce n'est que récemment que la dépendance fréquentielle de la conductivité électrique pour ces matériaux a été étudiée (Logsdon et Laird, 2004), dans le cadre de l'exploitation des données TDR. La conductivité électrique complique l'analyse de la forme d'onde du signal TDR pour déterminer la permittivité diélectrique apparente. Elle contribue également à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, et conduit à une surestimation de la permittivité diélectrique apparente à basse fréquence (MHz). L'existence d'une conductivité électrique élevée a donc pour effet de rendre moins précise l'estimation de la teneur en eau. La prise en compte de la conductivité électrique est d'autant plus nécessaire pour les sondes capacitatives qui travaillent dans les domaines de fréquences allant du kilohertz au mégahertz.

La question du suivi des matériaux argileux *en condition de stockage* est récente, car jusqu'ici les travaux ont été consacrés à la sélection de formations hôtes pour les colis de déchets, à l'examen des propriétés thermiques, mécaniques et géochimiques de ces formations, à l'étude de barrières ouvragées, etc. Des études dans des laboratoires souterrains sont depuis peu réalisées, pour étudier en grandeur nature le comportement des

matériaux dans le temps, dans des conditions réalistes. Tous les pays producteurs d'énergie nucléaire sont acteurs de ces projets (France, Espagne, Suisse, Belgique, Suède, Japon, Canada, etc.). Différentes approches sont donc envisagées, on retrouve dans chaque cas deux problématiques. La première problématique concerne la roche hôte, qui peut être soit du granite (site du Grimsel en Suisse, site d'Äspö et Suède, URL du Canada par exemple), soit des argilites (site de Mont Terri en Suisse, site de Mol en Belgique, site de Meuse / Haute Marne de l'Andra en France). La seconde problématique est celle des barrières ouvragées. Il s'agit de matériaux argileux (de type bentonite), qui sont destinés à remplir les espaces entre les colis de déchets et la roche encaissante, et à retarder et minimiser l'arrivée des émissions de radionucléides dans la roche encaissante.

Nous présentons ici deux exemples d'études réalisées en laboratoire souterrain, dans lesquelles le BRGM, l'Andra, et l'IPGP sont impliqués.

Le projet européen FEBEX sur le site test du Grimsel (Suisse) est une expérience à grande échelle dont l'objectif est de faire la démonstration de la technologie de l'installation de barrières ouvragées (bentonite). La procédure expérimentale consiste à placer deux corps chauffants dans une section fermée de tunnel de 17m de long, qui est alors remplie de bentonite et scellée par un bouchon de béton. Le site de FEBEX a été instrumenté de façon extensive, afin de mesurer la température, la teneur en eau et les contraintes mécaniques dans la bentonite ainsi que dans la roche environnante. En 1996, il a été décidé d'installer un système Time Domain Reflectometry (TDR) pour mesurer la teneur en eau dans la bentonite ainsi que dans le granite encaissant. Le BRGM a été chargé d'étudier les signaux des sondes TDR, après 2 ans de mesures. Il a été montré la difficulté d'interpréter les mesures acquises : le modèle employé couramment pour relier la mesure diélectrique à la teneur en eau n'est pas satisfaisant, à moins de l'étalonner en reproduisant l'expérience FEBEX en laboratoire de manière contrôlée. Mais l'expérience FEBEX est un système aux propriétés physico-chimiques avec de très nombreux degrés de libertés pouvant varier sur de larges plages de valeurs. La simple détermination de la teneur en eau totale avec la technique simple de la NAGRA demande de très nombreux étalonnages. Enfin une dernière source d'erreur n'a pas été prise en compte pendant l'expérience FEBEX : la longueur et l'impédance des câbles coaxiaux alimentant les sondes varient avec la température. Or les signaux TDR (en particulier l'atténuation) sont largement influencés par ces modifications des conditions d'expérience, d'autant plus que la température varie le long du câble sur une gamme allant de 15°C à 90°C. Le BRGM a

proposé d'autres modèles pour extraire l'information sur le milieu des signaux TDR, mais il n'en reste pas moins qu'un étalonnage est nécessaire pour déterminer les propriétés des différentes phases du milieu (projet Tederar, Gourry, 2004)

Le laboratoire du Mont Terri (Suisse) est installé dans un tunnel traversant la formation des argiles à Opalinus. Un des nombreux projets d'étude menés dans ce laboratoire est l'étude de la zone endommagée par le creusement de tunnels, et de son évolution dans le temps. Kruschwitz et Yaramanci (2004) ont montré que la zone endommagée est très bien détectée par la mesure de la résistivité électrique complexe (méthode « SIP », Spectral Induced Polarization) le long des parois du tunnel. Ils expliquent l'augmentation de la résistivité, entre deux répétitions des mesures, par le dessèchement de la zone (des mesures en laboratoire sur échantillons d'argilites permettent d'obtenir une relation entre la résistivité et la saturation en eau), tandis que les variations de la phase sont reliées qualitativement à des variations de la géométrie de l'espace poreux (dus à des changements de l'état de contrainte). Contrairement à la sonde TDR, la tomographie électrique permet d'obtenir une information qui n'est pas locale (une fois installé, le TDR fournit une information sur le milieu dans son voisinage immédiat), elle n'est pas destructive, et peut être répétée dans le temps. Gibert et al. (2005) montrent que l'interprétation des mesures dans le tunnel du Mont Terri nécessite de prendre en compte l'anisotropie liée au fort litage de la formation ; dans certaines zones, à cause de l'existence de ce litage, les résistivités augmentent très fortement au cours du temps, car elles sont associées à une fracturation importante qui favorise la désaturation. Les mesures électriques donnent une mesure qualitative de l'état de fracturation et de saturation du milieu. Il manque néanmoins un aspect plus quantitatif, et il faut comprendre comment extrapoler ces résultats à des matériaux différents de l'argile à Opalinus.

Le laboratoire souterrain de Bure en Meuse / Haute Marne (Andra) a été en partie achevé au début de l'année 2005, et dans les niches ainsi creusées dans la formation argileuse cible (à plus de 450m de profondeur) sont prévues des expériences similaires à celles du Mont Terri. L'étude réalisée dans cette thèse sur des échantillons provenant de ce site sera donc très utile pour interpréter les résultats des expériences in situ.

## 3 Les argiles

### 3.1 Généralités et définitions

Le terme d'argile peut désigner soit le minéral argileux lui-même, soit une roche composée pour l'essentiel de ces minéraux argileux.

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, se présentant en très petits cristaux, en plaquettes hexagonales ou parfois en fibres. Leur structure est identifiable par diffraction des rayons X.

Les matériaux argileux, contenant en proportion variable ces minéraux argileux, se retrouvent un peu partout à la surface de la terre. Du fait de leur mode de genèse, qui est le plus souvent la pédogenèse et l'altération d'horizons, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Les sols en particulier sont des matériaux argileux, dont la minéralogie dépend du climat, de la nature des matériaux sources, de la topographie et de la végétation.

Des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté. Ces matériaux sont alors utilisés dans de nombreux secteurs d'activités (céramique, porcelaine...).

#### 3.1.1 Structure des minéraux argileux : terminologie

Pour présenter les éléments de base relatifs à la structure et à la classification des argiles nous nous référons aux travaux classiques de Grim (1968) et de Caillère et al. (1982),

Les minéraux argileux, comme les micas, appartiennent au groupe des phyllosilicates, c'est-à-dire, qu'il s'agit de minéraux silicatés se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet élémentaire résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique. Ces cavités sont toujours associées de manière homogène et de façon planaire, conduisant à l'individualisation des couches qui sont ainsi soit tétraédriques, soit octaédriques.

La structure des argiles est complexe et nécessite, pour être décrite, de bien définir certains termes propres aux argiles (voir figure 1-1). Un *plan* correspond à un plan d'atomes. Une *couche* est formée par l'empilement de plans associés (par exemple les argiles sont formées de couches tétraédriques et octaédriques). Un *feuillet* est empilement

articulé de couches. Par exemple, un feuillet 1/1 est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ; un feuillet 2/1 est composé d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'*espace interfoliaire* est l'espace qui se trouve entre les feuillets. Il peut être vide mais il contient le plus souvent des cations, secs ou hydratés, des groupes hydroxylés ou des couches d'hydroxyles. Enfin, une *unité structurale* est l'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.

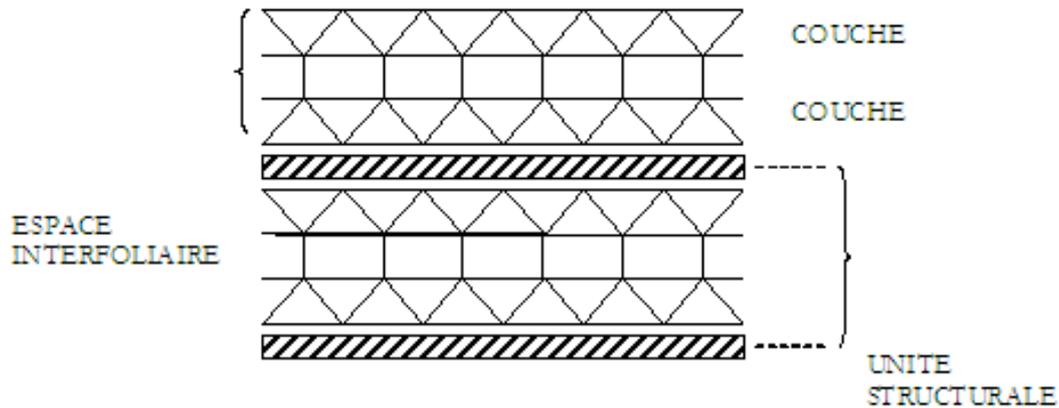


Figure 1-1 : Schématisation des différents termes propres aux argiles. D'après Caillière et al. (1982)

La *couche tétraédrique* (figure 1-2) est formée de silice tétraédrique, c'est-à-dire d'un cation  $\text{Si}^{4+}$  entouré de quatre anions  $\text{O}^{2-}$ , qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents. Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche. Le bilan des charges positives et négatives présentes dans cette structure n'est pas neutre. En effet, chaque tétraèdre est formé d'un cation  $\text{Si}^{4+}$  et de trois anions  $\text{O}^{2-}$  qui forment la base du feuillet et qui appartiennent aussi à un tétraèdre adjacent, et d'un quatrième anion  $\text{O}^{2-}$  qui lui n'est pas partagé. Le bilan des charges est alors :  $4 + 3 \times (-2)/2 + (-2) = -1$ . L'électroneutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence d'ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton  $\text{H}^+$  sur certains  $\text{O}^{2-}$  (Mitchell, 1976). L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,63 Å.

La *couche octaédrique* (figure 1-2) est formée de cations  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  entourés de six groupements hydroxyle  $\text{OH}$ . Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs,

et forment une couche plane. Le bilan des charges présentes dans le feuillet est de +3 pour le cation  $Al^{3+}$  et -1 pour le groupement hydroxyle, mais chaque  $OH^-$  est partagé avec trois cations, ce qui donne :  $+3 + 6 \times (-1)/3 = +1$ . Pour atteindre l'électroneutralité, seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation  $Al^{3+}$  ; on parle alors de couche di-octaédrique de gibbsite. Dans le cas du cation  $Mg^{2+}$ , lorsque tous les sites sont occupés, la couche est neutre ; c'est la structure tri-octaédrique de brucite (Mitchell, 1976). La couche octaédrique a une épaisseur de 5,05 Å.

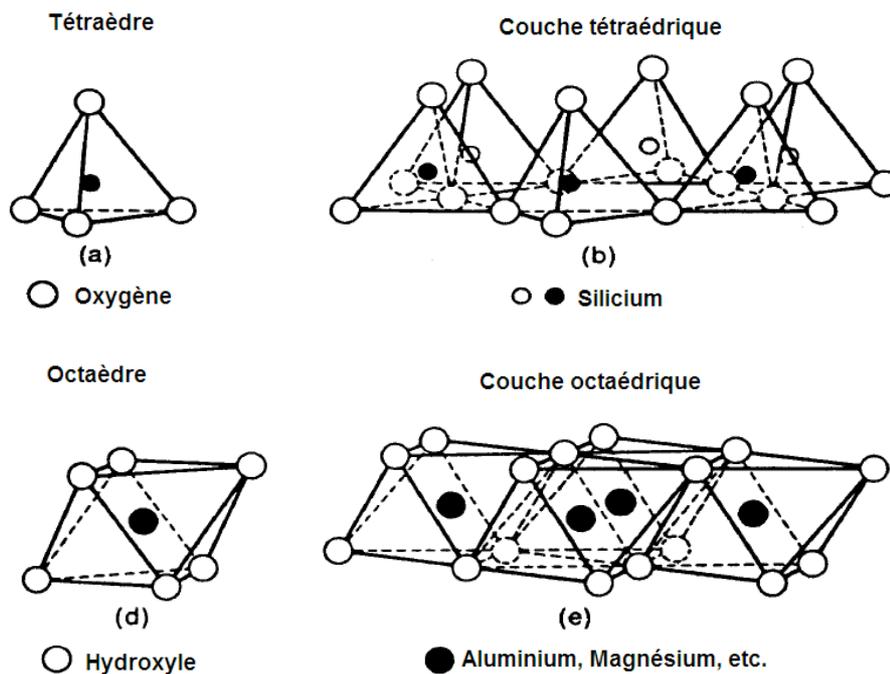


Figure 1-2 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou magnésium ainsi que de leur agencement en couches. D'après Grim (1968).

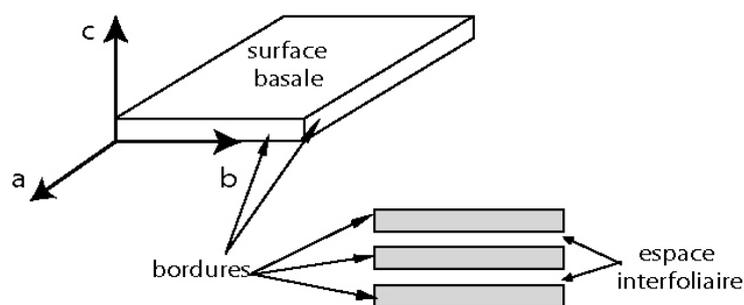


Figure 1-3 : Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, et les espaces interfoliaires. D'après Viallis-Terrisse (2000).

Des couches tétraédriques (T) et des couches octaédriques (O) forment des feuillets, séparés les uns des autres par des espaces interfoliaires pouvant contenir des molécules d'eau et des ions (figures 1-3 et 1-4). L'ensemble d'un feuillet et d'un espace interfoliaire est une unité structurale. Ces unités s'agencent alors entre elles pour former des particules argileuses (figure 1-3). La liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique se fait par l'intermédiaire du quatrième oxygène de la silice tétraédrique, qui appartient aussi à un octaèdre du feuillet octaédrique.

### 3.1.2 Structure et classification des minéraux argileux

La structure des minéraux argileux est donc caractérisée par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques (couche T de  $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$ ), et de couches octaédriques (couche O à base d'octaèdres de brucite  $\text{Mg} (\text{OH})_2$  ou de gibbsite  $\text{Al} (\text{OH})_3$ ). Les feuillets sont de type TO ou TOT, et entre eux se placent différents cations  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Leurs épaisseurs sont, selon les cas, de 0,7 nm, 1 nm, 1,2 nm ou 1,4 nm.

Les minéraux argileux peuvent être classés en différents groupes selon le type de feuillets et le type d'empilement. On distingue deux grands groupes (figure 1-4) :

- les argiles 1:1 caractérisées par des empilements de feuillets TO ;
- les argiles 1:2 caractérisées par des empilements de feuillets TOT.

Parmi les minéraux argileux, on peut citer :

◆ La **kaolinite**  $\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ , à feuillets de 0,7 nm, à deux couches. Elle est fréquente dans les roches argileuses résiduelles ou détritiques, provenant de l'altération de roches acides riches en feldspaths (granites par exemple).

◆ L'**illite**  $\text{K}_x\text{Al}_2 [\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$ , à feuillets de 1 nm, à trois couches. Ses caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas, d'où l'existence d'intermédiaires illite-mica blanc ; c'est le minéral le plus commun des argiles.

◆ La **glauconite**  $(\text{K},\text{Na})_2 (\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_4 [\text{Si}_6 (\text{Si},\text{Al})_2 \text{O}_{20}] (\text{OH})_4$ , à feuillets de 1 nm, composant la glauconie.

◆ Les **smectites**, avec par exemple la **montmorillonite** et la **beidellite**, à teneurs variables en Na, Al, Fe, Mg, en feuillets à trois couches, de 1,4 nm, valeur qui varie en fonction de la teneur en eau.

◆ Les **interstratifiés** (minéraux argileux interstratifiés) sont formés par alternance, plus ou moins régulière, de feuillets de natures différentes (par exemple illite-montmorillonite, illite-chlorite, etc.).

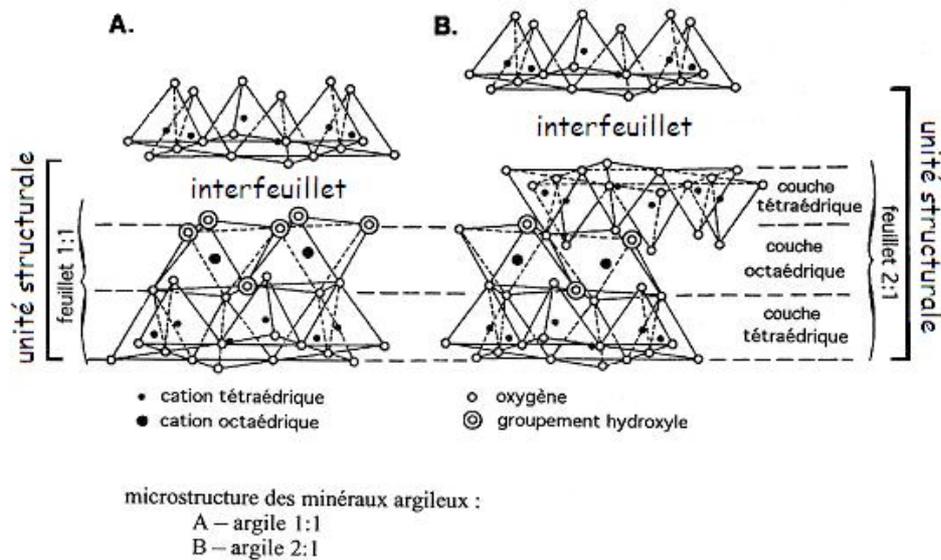


Figure 1-4 : La microstructure des minéraux argileux de type 1:1 et 2:1. D'après Grim (1968)

◆ La **vermiculite** est proche des smectites, mais chauffée augmente beaucoup de volume (jusqu'à 20 fois) et s'exfolie en filaments (ou vermicules).

◆ La **chlorite** présente des feuillets de 1,4 nm à trois couches ; les intermédiaires avec les smectites et les vermiculites sont les **chlorites gonflantes**, à feuillets d'épaisseurs variables.

La figure 1-5 montre la classification des différents minéraux argileux. La figure 1-6 décrit la structure de trois minéraux différents : la kaolinite, l'illite et la smectite.

L'empilement des plans d'anions oxygène O ou hydroxyle OH délimitent des cavités tétraédriques et octaédriques de volume défini. Des cations de nature différente mais de taille voisine peuvent se localiser dans les diverses cavités sans apporter de modification fondamentale à la structure. On parle alors de substitution isomorphes car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées :

- les cavités tétraédriques peuvent être remplies par des cations tels que  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ;

- les cavités octaédriques, qui sont plus grandes, sont occupées soit par des cations trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), soit par des cations divalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou même  $Li^{2+}$ ).

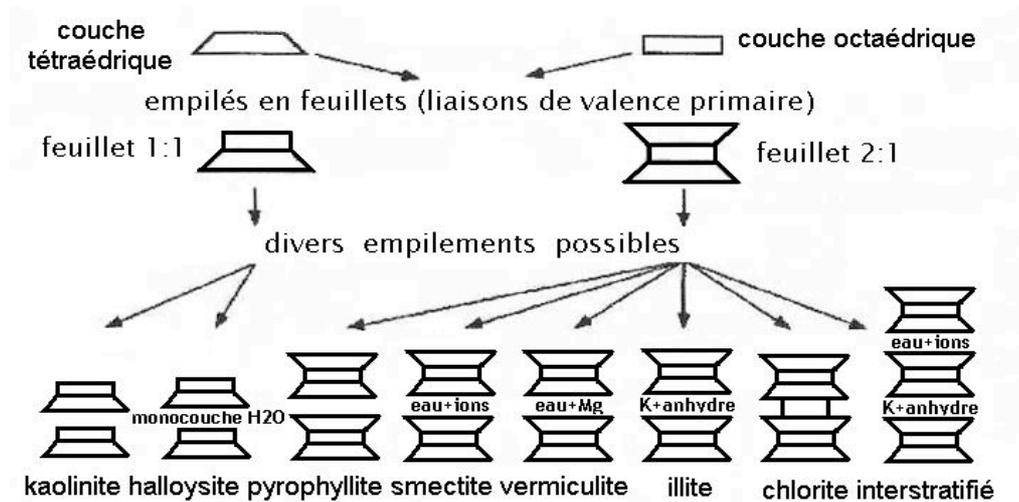


Figure 1-5 : Classification des différents minéraux argileux par leur structure. D'après Grunberger, (1995).

Lorsque la substitution dans l'une ou l'autre couche concerne des cations de rayon ionique similaire, mais de charge différente, le maintien de l'électroneutralité de l'édifice implique l'existence d'une compensation des charges. Celle-ci peut apparaître soit au sein des feuillets, qui de ce fait restent neutres, soit à l'extérieur des feuillets, et dans ce cas, les feuillets deviennent chargés et la compensation des charges est notamment réalisée par l'intermédiaire de divers cations métalliques.

Il existe des espèces sans substitutions et à feuillets neutres : le talc, la pyrophyllite. Mais la plupart des espèces présentent des substitutions tétraédriques ou octaédriques, voire les deux simultanément, ce qui conduit à des feuillets chargés avec compensation de charges par l'intermédiaire de cations interfoliaires. L'électronégativité des feuillets, qui est à l'origine de la présence de cations adsorbés, est donc une caractéristique fondamentale des argiles, variant suivant les groupes de minéraux argileux (Bailey, 1980). Les cations adsorbés forment la « double couche électrochimique » des argiles.

La charge du feuillet ( $z$ ) devient alors un paramètre fondamental. Elle est mesurée par unité structurale, et varie de 0 pour les kaolinites à 2 pour certains micas. Par ailleurs, les bords des cristallites possèdent aussi des charges localisées, car ils correspondent nécessairement à des ruptures de liaisons. Cette deuxième cause de charge surfacique est

importante dans le cas des argiles qui possèdent peu ou pas de substitutions isomorphes, comme les kaolinites. La charge des tranches des cristallites dépendra du pH (Ekka et Fripiat, 1957). En milieu acide, les ions  $O^{2-}$  des bords des feuillets seront liés à des protons  $H^+$ , les tranches des cristallites seront formées de groupements hydroxyles et seront chargées positivement. En milieu basique, les bords des cristallites seront composés d'ions  $O^{2-}$ , ce qui entraînera localement une charge négative. La présence de charges locales sur les bords des cristallites va influencer sur la structure des agrégats d'argile, en créant des contacts plat-tranche entre cristallites selon le pH ou les ions présents dans la solution (Van Olphen, 1962).

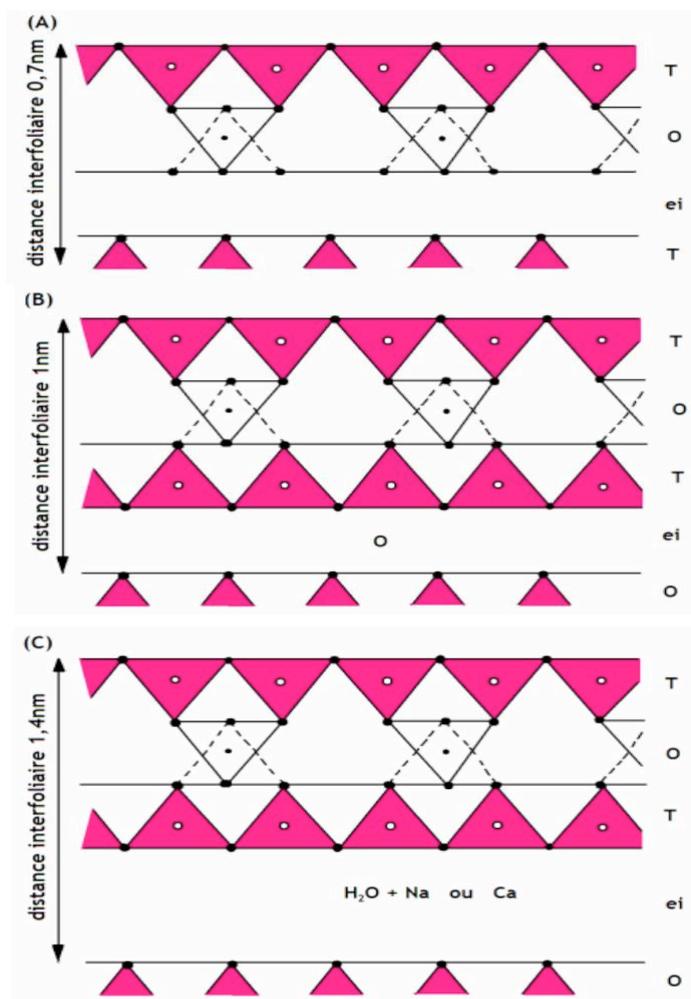


Figure 1-6 : Représentation schématique des structures des minéraux (projection sur un plan perpendiculaire aux feuillets) – **A** : kaolinite. – **B** : illite – **C** : montmorillonite O=couche d'octaèdres d'atomes d'oxygène avec un aluminium au centre ; T=couche de tétraèdres d'atomes d'oxygène avec un silicium au centre ; ei=espace interfoliaire où peuvent se placer divers cations. D'après G. Millot (1964).

### *Les ions compensateurs*

Les cations (Ca, Mg, H, K, or Na) adsorbés à la surface des cristallites, assurant l'électroneutralité, peuvent être remplacés, par d'autres cations, lorsque l'argile est mise au contact de solutions aqueuses. Ce remplacement s'effectue au profit de cations ayant la plus petite taille ou la plus haute valence, mais il suffit d'utiliser des solutions de concentration élevée pour remplacer n'importe quel cation par un autre. Un paramètre chimique important d'un minéral argileux est alors la capacité d'échange cationique (CEC), mesurant le nombre de cations nécessaires à neutraliser la particule d'argile dans son ensemble (la CEC est la masse d'ions adsorbés pour 100 g d'argile). La CEC est mesurée en milli-équivalent pour 100 g (meq/100g) d'argile sèche. Elle varie de quelques meq/100g pour les kaolinites à 150 meq/100g pour certaines smectites.

Pour les minéraux 2:1, il faut alors distinguer deux cas. Le premier cas correspond à la famille des illites et des argiles micacées potassiques : le potassium est le cation compensateur de charge. Il est situé entre les feuillets, à l'aplomb de deux cavités hexagonales de couches de silice situées face à face. Il est sous forme anhydre. Pour ces minéraux, la superposition des feuillets est pratiquement réalisée au contact et de manière parfaitement ordonnée. Le potassium interfoliaire ne participe alors pas à la capacité d'échange de cations de l'argile.

Les cations en solution dans le fluide sont eux hydratés, et certains vont se fixer à la surface des feuillets pour obtenir leur électroneutralité. Les liaisons sont alors de valence secondaire (liaisons hydrogène, liaisons de Van Der Waals), et ces cations peuvent être remplacés par d'autre ; ce sont eux qui interviennent dans la CEC. Dans le deuxième cas, celui de la famille des smectites et des vermiculites, les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets provoque leur écartement. En fonction de l'importance de la charge, on distingue les vermiculites ( $z > 0,6$ ), pour lesquelles l'empilement des feuillets est semi régulier, des smectites ( $z < 0,6$ ) se caractérisant par un empilement désordonné.

Il est important de noter que dans le cas des argiles expansibles (vermiculites et smectites), tous les cations sont échangeables et que, dans ces conditions, la capacité d'échange doit être proportionnelle à la charge du feuillet (si on néglige les charges en bordure de feuillets).

Patchett (1975) observe une corrélation entre la CEC et la surface spécifique  $S_m$  (aire des surfaces internes par unité de volume) :  $CEC = \alpha_e \cdot S_m$ , où  $\alpha_e$  est la densité de charges surfaciques équivalente.

#### *Liaisons chimiques :*

Comme on l'a vu, les minéraux argileux possèdent plusieurs niveaux d'organisation : les cristallites sont formés d'un empilement de feuillets, eux-mêmes formes de couches, et les cristallites sont à leur tour assemblées en agrégats. A ces différents niveaux d'organisation correspondent des types de liaisons chimiques différentes.

A l'intérieur des feuillets et entre deux feuillets successifs d'une couche, les liaisons inter atomiques sont des liaisons de valence primaire partiellement ioniques et partiellement covalentes ; ce sont des liaisons très fortes. Les liaisons entre couches et entre la surface des feuillets et les ions ou molécules d'eau adsorbés sont des liaisons de valence secondaire entre 10 et 100 fois moins fortes que les liaisons interfoliaires ; il s'agit de liaisons hydrogène et de liaisons de Van Der Waals :

- les liaisons hydrogène sont dues à la polarité du groupement O-H. Le groupement se comporte comme un dipôle, O étant le pôle négatif et H et pôle positif. Les liaisons hydrogène s'établissent alors entre les pôles positifs et les pôles négatifs, reliant ainsi les couches entre elles, soit directement par des liaisons entre les groupements O-H des feuillets, soit par l'intermédiaire de molécules d'eau.
- les liaisons de Van Der Waals sont dues à des interactions entre dipôles permanents et dipôles induits. Ces liaisons sont en moyennes moins fortes que les liaisons hydrogène, mais leur rayon d'action est plus important. Elles sont à l'origine des attractions entre couches et entre cristallites (Marshall, 1964).

### 3.1.3 Une argile non gonflante et une argile gonflante

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés électriques de matériaux argileux, et nous avons choisi en particulier deux argiles de référence : une kaolinite très pure et, parmi les argiles de type 2:1, nous avons choisi une montmorillonite sodique (Wyoming). Les propriétés physico-chimiques de ces deux argiles sont très différentes (structure, CEC, surface spécifique). De plus, contrairement à la kaolinite, la montmorillonite est une argile gonflante. Dans cette section nous allons regarder de plus près les propriétés de ces deux minéraux.

(a) *La kaolinite*

De nombreuses études ont été menées sur le sous-groupe des kaolinites, sur leur structure (Brindley, 1949 par exemple), par caractérisation par diffraction X, sur leur genèse, leur morphologie et leurs propriétés physico-chimiques (Cases et al., 1982).

D'un point de vue cristallographique, les kaolinites sont composées d'empilements de feuillets 1:1 reliés entre eux par des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de la base de la couche tétraédrique et les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyle de la couche octaédrique du feuillet suivant, et par des liaisons de Van Der Waals. Ces liaisons entre feuillets sont suffisamment fortes pour empêcher tout gonflement par adsorption d'eau interfoliaire, l'épaisseur des unités structurales étant constant à 7,14 Å.

La CEC des kaolinites est très faible, comprise en général entre 3 et 15 meq/100 g, et l'existence de substitutions isomorphes au sein du minéral est discutée. La faible électronégativité responsable de la CEC provient probablement à la fois de quelques substitutions isomorphes et des charges électriques localisées aux bords des cristaux. En effet, aux faibles valeurs de pH, les bords des particules sont chargés, et aux valeurs de pH élevées, lorsque les bords des particules possèdent des charges locales négatives, la CEC augmente.

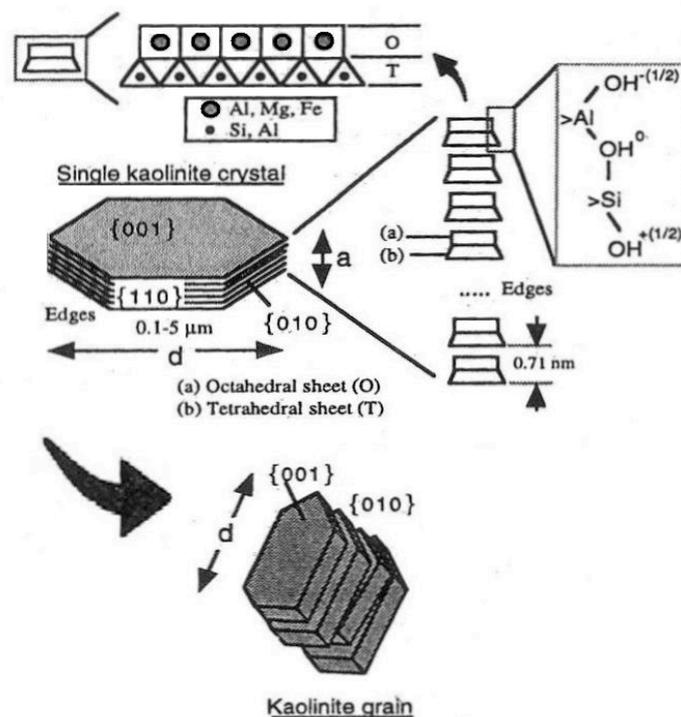


Figure 1-7 : Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite. D'après Revil et Leroy (2001).

Les particules de kaolinite se présentent typiquement sous forme de plaquettes hexagonales d'environ 1  $\mu\text{m}$  de long et 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, ce qui correspond à plus de cent couches empilées les unes sur les autres (figure 1-7). Ces dimensions peuvent varier beaucoup en fonction du degré de cristallisation de la kaolinite. La présence de liaisons fortes entre les feuillets va empêcher tout gonflement et tout clivage ou rupture des cristallites pour des contraintes effectives inférieures à 100 MPa. Une autre conséquence importante de la forte cohésion des couches, ainsi que de la grande taille des particules, est la faible surface spécifique, de l'ordre de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  développée par les kaolinites.

#### *(b) La montmorillonite*

La montmorillonite fait partie des smectites dioctaédriques. Elle présente majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique : typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer. La charge négative, conséquence des substitutions isomorphes, des imperfections au sein du réseau cristallin, et de la présence de liaisons rompues en bordure des particules ou de la présence d'hydroxyles structuraux en surface, est nommée charge permanente ( $\sigma_0$ ), et vaut environ 7  $\text{me}/\text{\AA}^2$ . Cette charge est compensée par l'adsorption de cations sur les surfaces des minéraux, essentiellement le sodium et le calcium. La littérature rapporte des valeurs de capacité d'échange cationique (mesurées à pH neutre) comprises entre 85 et 160  $\text{meq}/100\text{g}$ .

#### *Hydratation et gonflement*

À l'état anhydre, les feuillets argileux sont accolés les uns aux autres, mais ils s'écartent en présence d'eau (gonflement), ce qui rend accessibles les surfaces basales, initialement en contact. L'ensemble des surfaces basales des minéraux de montmorillonite est la surface interne du matériau ; elle est de l'ordre de 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , alors que la surface externe ne représente qu'environ 80  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette dernière correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets. Pour une pression relative donnée, l'écartement des feuillets et l'hydratation des surfaces internes dépendent de la nature des cations compensateurs.

Lorsqu'une particule de montmorillonite est en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau, les molécules d'eau pénètrent entre les couches, ce qui provoque une augmentation

de l'espacement basal. C'est le gonflement inter-couche. Deux mécanismes sont invoqués :

- les cations dans la zone inter-couche deviennent hydratés et la forte énergie d'hydratation est capable de compenser les forces d'attraction de Van der Waals entre les couches (van Olphen, 1977) ;
- l'eau qui pénètre n'hydrate pas les cations entre les couches, mais est adsorbée sur les surfaces à oxygène en formant des liaisons hydrogène (van Olphen, 1977).

Norrish (1954) a observé que l'eau qui entre d'abord dans les positions entre couches est le résultat de l'hydratation des ions, puis l'eau forme des couches distinctes dont le nombre augmente jusqu'à 4. La première couche de molécules d'eau est un réseau hexagonal.

L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre-ions, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau. En effet, le gonflement continu des smectites résulte d'un compromis entre les forces répulsives et osmotiques, et les forces attractives entre les feuillets. Si les contre-ions sont fortement adsorbés sur chaque surface en vis-à-vis, l'attraction entre les feuillets est alors suffisante pour contrer le gonflement osmotique.

Le gonflement des smectites sous l'effet de l'adsorption d'eau se produit en trois étapes successives :

(1) La première étape du gonflement est appelée communément « gonflement cristallin ». Dans cette phase, la quantité d'eau peut augmenter jusqu'à 0.5 g H<sub>2</sub>O/g d'argile, et l'espacement basal augmente de 9.5Å (argile sèche) à environ 20Å (pour 4 couches de molécules d'eau).

Ce gonflement initial résulte de l'hydratation des surfaces internes et des cations de l'interfeuillet. Le gonflement cristallin dépend des types de cations présents dans l'inter-couche. Pour des cations monovalents, le degré de gonflement est directement lié à l'énergie d'hydratation du cation.

(2) Dans la deuxième étape, l'argile continue à absorber de l'eau en augmentant de volume. Pour passer de la première phase de gonflement à la seconde phase, l'énergie d'hydratation des cations doit être suffisante pour compenser les barrières de potentiel dues aux forces d'attraction électrostatiques. Lorsque plusieurs couches d'eau se sont formées entre les feuillets, ce sont les forces osmotiques, dues aux relativement fortes concentrations ioniques dans les interfeuillets, qui sont alors responsables du gonflement

continu du matériau. La deuxième étape du gonflement est qualifiée d'osmotique ou libre. Vers 30Å, les ions forment une double couche diffuse. Norrish (1954) montre que l'espacement inter-couche varie linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la concentration de l'électrolyte. L'intercepte (21Å) correspond à l'espacement maximum du gonflement cristallin, indépendant de la concentration de l'électrolyte.

Il existe une relation entre le gonflement maximum et l'index de gonflement : plus l'index de gonflement est élevé et plus le gonflement est important. L'index de gonflement est défini par :  $i_g = u \epsilon_r / z^2$ , où  $u$  = énergie d'hydratation ;  $z$  = valence des cations ;  $\epsilon_r$  = permittivité diélectrique relative de l'eau.

(3) La troisième étape du gonflement correspond à la formation d'un gel thixotrope.

Les expériences de gonflement effectuées sur des Na-montmorillonites ont montré que le gonflement de la montmorillonite présente une hystérésis très marquée, et qui dépend du pH et du traitement chimique. L'étude effectuée par Foster (1953) sur douze Na-montmorillonites différentes, de CEC similaires, a mis en évidence une corrélation entre la substitution isomorphe octaédrique et le gonflement. Le gonflement augmente dans l'ordre suivant des cations compensateurs : Ba < Ca < Mg < Cs < NH<sub>4</sub> < Rb < K < Na < Li.

Par contre, aucune corrélation entre le gonflement et la CEC n'a été observée.

## 3.2 Organisation des particules et de l'eau : porosité et effet de la compaction

### 3.2.1 Organisation des feuillets

Les cristallites élémentaires de minéraux argileux, décrites précédemment, vont à leur tour s'organiser pour former le matériau argileux. La structure du matériau organisé dépendra de la composition minéralogique et de la forme des cristallites, de la composition de l'eau interstitielle et des conditions auxquelles le milieu a été soumis.

De nombreuses études ont été faites sur les associations de particules dans les suspensions d'argile (Van Olphen, 1977), qui correspondent à l'état initial du milieu sédimentaire. Le volume des particules de ces suspensions varie suivant les types d'argiles, les électrolytes présents dans l'eau et leur concentration ; cela signifie qu'il existe différentes structures dues aux variations des propriétés de surface (charges, interactions fluide/particules et particules/particules). Van Olphen (1977) distingue quatre

cas (figure 1-8) suivant que les particules sont dispersées, agrégées face à face, floculées (les particules étant alors en contact bord/bord ou bord/face), ou défloclées (pas de contact entre les particules). Ces différents types d'arrangements présents au sein des suspensions se retrouvent ensuite dans les argiles compactées et sont décrites par Collins et Mac Gown (1974) en tenant compte de plusieurs niveaux structuraux : les cristallites, les particules s'arrangent en agrégats, et parfois même, les agrégats peuvent s'arranger en assemblages.

À ces niveaux d'organisation correspondent quatre niveaux de porosité (figure 1-9) : a) porosité intra-particule entre deux cristallites ; b) porosité intra-agrégat ; c) porosité intra-assemblage ; d) porosité inter-assemblage.

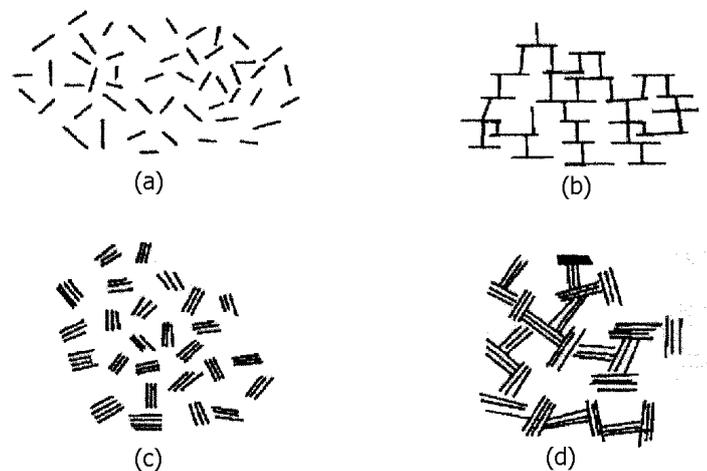


Figure 1-8 : Différents types de particules d'argile en suspension : (a) : dispersées, (b) : dispersées, floclées, (c) : agrégées, (d) : agrégées, floclées. D'après Van Olphen (1977).

Mitchell (1993) recense de nombreux termes utilisés dans la littérature pour qualifier les différents types d'unité structurale : tactoïdes, paquets, livres, structure en château de carte, etc. Cette diversité révèle la diversité même des argiles, mais également la difficulté d'observer des milieux formés de particules de moins de 2  $\mu\text{m}$  et d'eau sans les perturber.

### 3.2.2 différentes porosités

L'examen de ces différentes porosités est nécessaire à la compréhension des mécanismes et processus qui ont lieu à différents niveaux structuraux dans le matériau, puisque chaque porosité est associée à un type d'eau ayant des propriétés différentes (Stepkowska, 1990).

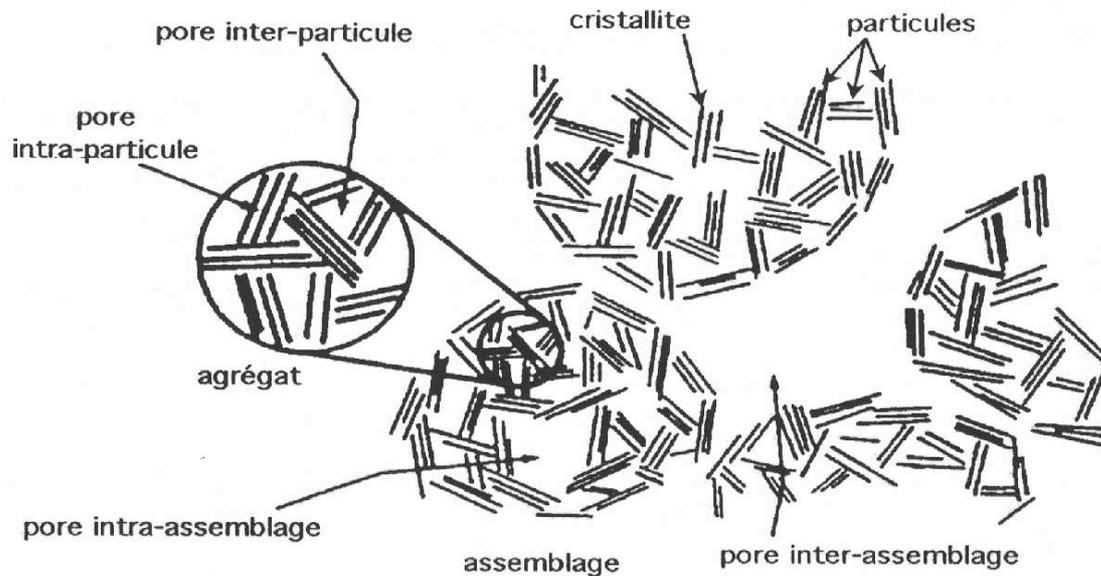


Figure 1-9 : Description des différents niveaux de porosité. D'après Griffiths et Joshi (1990).

- *La porosité interfoliaire* : seules les molécules polaires ont accès à l'espace interfoliaire, dont la largeur est comprise entre 2 et 10Å. Ces molécules constituent l'eau d'hydratation des cations. Elle est influencée par le champ électrique et est fortement liée ; ses propriétés sont par conséquent très différentes de celles de l'eau libre, car elle est moins mobile. Certains auteurs affirment que cette eau est susceptible de se déplacer le long des surfaces des feuillets, mais pas dans une direction perpendiculaire (Stepkowska, 1990).

- *La porosité intra-agrégats* : c'est la porosité qui existe entre les piles de feuillets adjacents dans les particules primaires. Cette porosité est aussi appelée porosité lenticulaire ou microporosité. Les doubles couches diffuses se développent dans ces pores. L'eau qui forme en partie les couches diffuses est aussi adsorbée et ne peut se pas détacher de l'argile, sauf si la distance à la particule est suffisamment importante.

- *La porosité inter-agrégats* : dans ces pores (de dimensions supérieures à 0.002 µm), l'eau est retenue par des forces de capillarité, et elle est appelée eau « externe », par opposition à l'eau contenue dans le reste de la porosité, appelée eau interne.

### 3.2.3 L'effet de la compaction

Le degré de compaction est un paramètre important, car de lui dépend l'indice des vides de l'échantillon, et donc la porosité. L'état final des échantillons (densité apparente,

porosité, orientation des particules) dépend de la granulométrie, de la composition du matériau (type d'argile, présences de minéraux non argileux), de la contrainte appliquée, et du type de compaction effectuée (compaction naturelle ou en cellule œdométrique par exemple).

La figure 1-10 illustre, pour une kaolinite, l'effet de la compaction sur l'orientation des particules. Vasseur et al. (1995) ont observé le réarrangement des particules lors d'une déformation compressive. La réorientation des particules a un effet important sur la taille des rayons d'accès aux pores, car la distance entre les particules a tendance à diminuer.

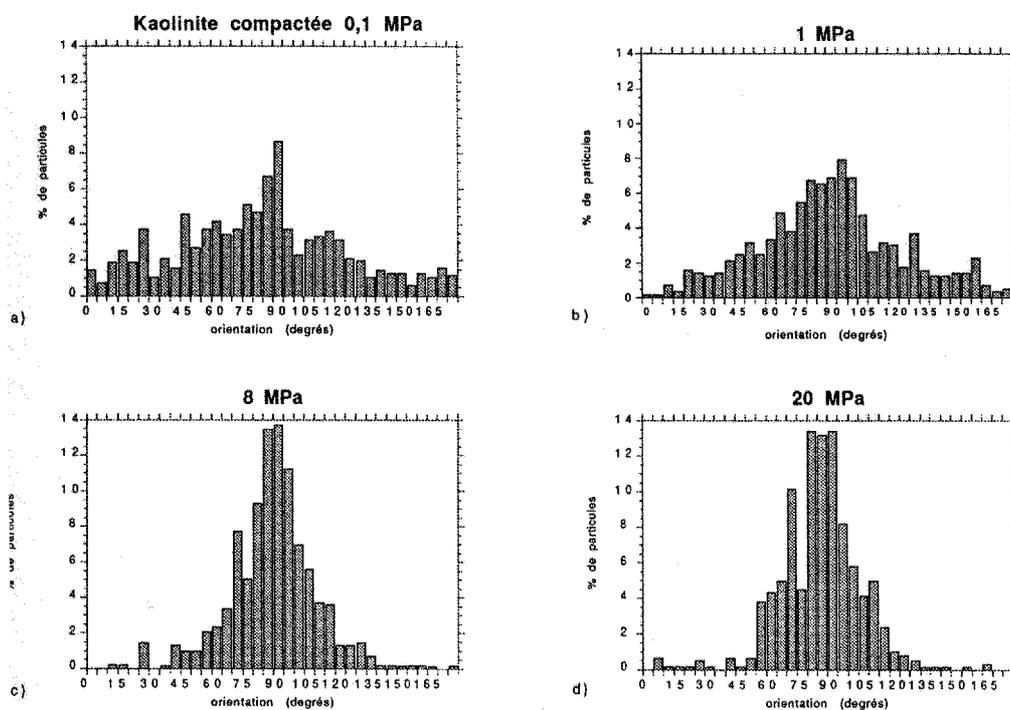


Figure 1-10 : Histogramme du nombre de particules de kaolinite en fonction de leur direction d'orientation. (a) compaction à 0,1 MPa, (b) compaction à 1 MPa, (c) compaction à 8 MPa, (d) compaction à 20 MPa. D'après Grunberger (1995).

## 4 Conclusions

Nous avons vu la structure des différents minéraux argileux, et en particulier celle de la kaolinite et celle de la montmorillonite, deux argiles dont nous étudierons les propriétés électriques au chapitre 6. La structure même des argiles leur confère leurs propriétés particulières : une charge électrique négative de surface, particulièrement importante pour

les argiles de types smectite, une surface spécifique élevée, et dans le cas de la montmorillonite, la capacité de gonflement par hydratation.

L'organisation du matériau argileux, découlant en partie de la structure en feuillets de ces minéraux, donne lieu à plusieurs types de porosités, en fonction des différentes échelles d'organisation des minéraux (cristallites, particules, agrégats, assemblages). Par ailleurs, lors de la compaction d'un matériau argileux, les particules sont susceptibles d'acquérir une orientation préférentielle, ce qui modifie la structure du matériau, et peut jouer un rôle important sur ses propriétés physiques macroscopiques.

## Chapitre 2

# **LES PROPRIETES ELECTRIQUES : GENERALITES ET APPLICATION AU CAS DES ROCHES**



# 1 Introduction

Ce chapitre présente un certain nombre de notions importantes sur la conduction électrique et la polarisation diélectrique dans les roches. Nous commençons par introduire les paramètres qui peuvent être obtenus par les mesures électriques (la conductivité et la permittivité diélectrique), les relations qui les lient aux ondes électromagnétiques, et les phénomènes physiques dont ils sont l'expression.

Les principaux mécanismes de la conduction et de la polarisation sont ensuite brièvement expliqués ; ils sont dus à la réponse des différents types de charges du milieu (électrons, ions, molécules dipolaires) à l'application d'un champ électrique. Dans une roche saturée, il faut tenir compte des propriétés électriques et diélectriques de la matrice (grains secs), de celles du fluide de pore (électrolyte), mais aussi des phénomènes physiques qui ont lieu aux interfaces solide/fluide, tels que la conduction de surface, les processus d'échange d'ions et la polarisation des ions de la double couche électronique.

## 2 Conductivité électrique, permittivité diélectrique : nomenclature

### 2.1 Les équations de l'électromagnétisme

La propagation d'un courant électrique ou d'une onde électromagnétique dans un matériau dépend de ses propriétés électriques et magnétiques. Ces propriétés sont la conductivité électrique, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique. Des relations entre ces différentes propriétés et les champs électromagnétiques ont été établies par Maxwell (1881). Les équations de Maxwell sont complétées par des relations constitutives impliquant des paramètres complexes, dépendant de la fréquence, qui représentent les propriétés électromagnétiques microscopiques des matériaux. Ces relations sont examinées en profondeur dans tous les livres traitant de l'électromagnétisme.

Dans la suite, les lettres minuscules représentent des fonctions du temps tandis que les lettres majuscules représentent des fonctions de la fréquence (domaine de Fourier).

### 2.1.1 Les équations de Maxwell dans le domaine temporel

A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, Maxwell (1881) a proposé, pour décrire le comportement macroscopique des champs électromagnétiques en terme de source de ces champs, le système d'équations suivant:

$$\operatorname{div} \vec{d} = q_V \quad (\text{loi de Gauss}) \quad (2-1)$$

$$\operatorname{div} \vec{b} = 0 \quad (\text{non existence de charges magnétiques isolées}) \quad (2-2)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{e} = -\frac{\partial \vec{b}}{\partial t} \quad (\text{loi de Faraday}) \quad (2-3)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{h} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{d}}{\partial t} \quad (\text{extension de la loi d'Ampère}) \quad (2-4)$$

où :  $\vec{d}$  [C/m<sup>2</sup>] est déplacement diélectrique,  $\vec{b}$  [Wb/m<sup>2</sup>] l'induction magnétique,  $\vec{e}$  [V/m] le champ électrique,  $\vec{h}$  [A/m] le champ magnétique,  $\vec{j}$  [A/m<sup>2</sup>] la densité de courant électrique due au déplacement des charges libres, et  $q_V$  [C/m<sup>3</sup>] la densité volumique de charges. Ces paramètres sont des fonctions du temps et de l'espace.

Les équations de Maxwell (2-1 à 2-4) reconnaissent deux sources pour le champ électrique : une distribution de charges électriques et une distribution de courant.

### 2.1.2 Les relations constitutives

Bien que les champs  $\vec{d}$  et  $\vec{b}$  apparaissent dans deux des équations précédentes, les équations de Maxwell ne sont pas entièrement déterminées : elles ne peuvent pas être résolues sans information additionnelle. Une façon d'apporter cette information est de supposer des relations constitutives entre la densité de courant et le champ électrique, le déplacement diélectrique et le champ électrique, l'induction magnétique et le champ magnétique.

En principe, ces relations peuvent prendre n'importe quelle forme ; seule l'expérimentation peut les valider. Une forme possible, déductible de considérations atomiques, et cohérente avec la plupart des observations expérimentales, est (dans le domaine de Fourier) :

$$\vec{J} = \sigma^*(x, y, z, \omega, E, T, P, \dots) \vec{E} \quad (\text{loi d'Ohm}) \quad (2-5)$$

$$\vec{D} = \epsilon^*(x, y, z, \omega, E, T, P, \dots) \vec{E} \quad (2-6)$$

$$\vec{B} = \mu^*(x, y, z, \omega, H, T, P, \dots) \vec{H} \quad (2-7)$$

Les facteurs de proportionnalité  $\sigma^*$ ,  $\epsilon^*$  et  $\mu^*$  (paramètres constitutifs) sont appelés respectivement : la conductivité électrique [S/m], la permittivité diélectrique [F/m] et la perméabilité magnétique [H/m]. Ils dépendent en particulier de la position dans l'espace (x,y,z), de la fréquence de l'onde électromagnétique ( $\omega$ ), de l'intensité du champ E ou H, de la température (T), de la pression (P), ainsi que d'autres paramètres de moindre importance.

Le symbole « \* » indique que ces paramètres sont généralement des grandeurs complexes.

Si l'on fait les hypothèses suivantes :

- le matériau est isotrope et homogène par rapport aux propriétés électromagnétiques ;
- toutes les relations constitutives sont linéaires ;
- la perméabilité magnétique de tous les matériaux est indépendante de la fréquence et est égale à la perméabilité magnétique du vide ( $\mu_0$ ) ;

on peut écrire les relations constitutives (équations 2-5 à 2-7) sous la forme suivante :

$$\vec{J} = \sigma^*(\omega) \vec{E} = [\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)] \vec{E} \quad (2-8)$$

$$\vec{D} = \epsilon^*(\omega) \vec{E} = [\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)] \vec{E} \quad (2-9)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2-10)$$

Les parties réelles et imaginaires de la conductivité électrique complexe ( $\sigma^*$ ) et de la permittivité diélectrique complexe ( $\epsilon^*$ ) sont notées (') et (") respectivement, et les signes associés sont choisis de telle sorte que les valeurs des paramètres, déterminés expérimentalement, soient strictement positifs. On peut noter que les parties réelles et imaginaires dépendent de la fréquence ; ceci est nécessaire pour les systèmes causaux mettant en jeu des paramètres complexes (Fuller et Ward, 1970).

## 2.2 Paramètres effectifs et paramètres intrinsèques

### 2.2.1 La densité totale de courant

Dans la pratique, on a accès à la densité de courant totale  $\vec{J}_t$ , qui est la somme de deux contributions :

(1) la densité de courant de conduction,  $\vec{J}_c$ , directement proportionnelle au champ électrique **E** selon la loi d'Ohm :

$$\vec{J}_C = \sigma^* \vec{E} \quad (2-11)$$

La conductivité électrique,  $\sigma^*$  [S/m], est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (i^2 = -1) \quad (2-12)$$

$\sigma'$  représente le transfert d'énergie par migration des charges (conduction ohmique), tandis que  $\sigma''$  représente la dissipation due à la vitesse finie des porteurs de charges et aux différentes pertes par dispersion (réactions chimiques ou pertes thermiques).

(2) la densité de courant de déplacement,  $\vec{J}_D$ , qui est la dérivée de l'induction électrique  $\vec{D}$  (équations de Maxwell) ; elle s'écrit :

dans le domaine temporel

$$\vec{j}_D = \frac{d\vec{d}}{dt} \quad (2-13a)$$

et dans le domaine fréquentiel :

$$\vec{J}_D = i\omega \vec{D} \quad (2-13b)$$

L'induction électrique est directement proportionnelle au champ électrique  $\vec{E}$  via la relation constitutive suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon^* \vec{E} \quad (2-14)$$

$$\vec{J}_D = i\omega \varepsilon^* \vec{E} \quad (2-15)$$

La permittivité diélectrique,  $\varepsilon^*$ , [F/m] est une grandeur complexe qu'on peut écrire sous la forme :

$$\varepsilon_d^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2-16)$$

$\varepsilon'$  représente le transfert d'énergie par les courants de déplacement, tandis que  $\varepsilon''$  correspond à la perte d'énergie due au retard de la polarisation.

Par ailleurs, chaque élément de diélectrique constituant le milieu étudié se comportant comme un dipôle électrostatique, on définit le vecteur polarisation électrique  $\vec{P}_e$  [C/m<sup>2</sup>], comme le moment dipolaire total par unité de volume. Dans ce cas on a la relation suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_e \quad (2-17)$$

où  $\vec{D}$  est le déplacement électrique,  $\vec{E}$  le champ électrique, et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide ( $\epsilon_0 = 8,8541 \cdot 10^{-12}$  F/m).

Dans le cas des diélectriques linéaires et isotropes, les vecteurs polarisation et champ électriques sont liés par :

$$\vec{P}_e = \epsilon_0 X_e \vec{E} \quad (2-18)$$

où  $X_e$  est la *susceptibilité électrique* [sans dimension], liée à la permittivité diélectrique du milieu,  $\epsilon$ , par :  $X_e = \epsilon/\epsilon_0 - 1$

### 2.2.2 Les paramètres effectifs

La densité totale de courant est donnée par la loi d'Ampère dans le domaine fréquentiel :

$$\begin{aligned} \vec{J}_t &= [\sigma^*(\omega) + i\omega\epsilon^*(\omega)]\vec{E} = \{[\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)] + i\omega[\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)]\}\vec{E} \\ \vec{J}_t &= \left\{ \underbrace{[\sigma'(\omega) + \omega\epsilon''(\omega)]}_{\sigma'_{eff}(\omega)} + i\omega \underbrace{\left[\epsilon'(\omega) + \frac{\sigma''(\omega)}{\omega}\right]}_{\epsilon'_{eff}(\omega)} \right\} \vec{E} \end{aligned} \quad (2-19)$$

L'équation 2-19 montre que lorsqu'on mesure la densité totale de courant à l'échelle macroscopique, on mesure d'une part une densité de courant en phase avec le champ électrique appliqué ; elle lui est proportionnelle via une conductivité électrique effective  $\sigma'_{eff}$  (quantité réelle) ; et on mesure d'autre part une densité de courant en quadrature par rapport au champ électrique, et qui lui est proportionnelle via une permittivité diélectrique effective  $\epsilon'_{eff}$  (quantité réelle).

Les paramètres intrinsèques ne peuvent a priori pas être déterminés individuellement par des mesures expérimentales :  $\sigma'$  et  $\epsilon''$ , et  $\sigma''$  et  $\epsilon'$  sont mesurés par seulement deux paramètres indépendants.

### 2.2.3 Les paramètres électriques mesurés

On dispose de paramètres intensifs pour représenter les résultats de mesures électriques complexes (paramètres de la roche) :

(1) la permittivité diélectrique efficace,  $\epsilon_{eff}^*$ , avec une partie réelle  $\epsilon_{eff}'(\omega)$  et une partie imaginaire  $\epsilon_{eff}''(\omega)$  telles que :

$$\varepsilon_{\text{eff}}^*(\omega) = \varepsilon_{\text{eff}}'(\omega) - i \varepsilon_{\text{eff}}''(\omega) \quad (2-20)$$

(2) la permittivité diélectrique relative (également appelée constante diélectrique) efficace,  $\kappa_{\text{eff}}^*$ , avec une partie réelle  $\kappa_{\text{eff}}'(\omega)$  et une partie imaginaire  $\kappa_{\text{eff}}''(\omega)$  :

$$\kappa_{\text{eff}}^*(\omega) = \varepsilon_{\text{eff}}^*(\omega) / \varepsilon_0 = \kappa_{\text{eff}}'(\omega) - i \kappa_{\text{eff}}''(\omega) \quad (2-21)$$

(3) la conductivité efficace,  $\sigma_{\text{eff}}^*$ , avec une partie réelle,  $\sigma_{\text{eff}}'(\omega)$ , et une partie imaginaire,  $\sigma_{\text{eff}}''(\omega)$  :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{eff}}^*(\omega) &= \sigma_{\text{eff}}'(\omega) + i \sigma_{\text{eff}}''(\omega) \\ \sigma_{\text{eff}}^*(\omega) &= i \omega \varepsilon_{\text{eff}}^*(\omega) \end{aligned} \quad (2-22)$$

(4) la résistivité efficace réelle,  $\rho_{\text{eff}}'(\omega)$ , et imaginaire,  $\rho_{\text{eff}}''(\omega)$  :

$$\rho_{\text{eff}}^*(\omega) = 1 / \sigma_{\text{eff}}^*(\omega) \quad (2-23)$$

(5) la tangente de pertes,  $\tan \delta$ , définie par :

$$\tan \delta = \varepsilon_{\text{eff}}'' / \varepsilon_{\text{eff}}' = \sigma_{\text{eff}}'' / \sigma_{\text{eff}}' \quad (2-24)$$

La tangente de pertes comprend les pertes diélectriques et les pertes ohmiques.

(6) L'angle de phase ( $\phi$  [°]) entre le champ électrique  $\mathbf{E}$  et la densité de courant  $\mathbf{J}$  est la différence entre  $\delta$  et  $90^\circ$  :

$$\phi = \delta - 90 \quad (2-25)$$

On dispose de plus de grandeurs *extensives* associées à ces paramètres, qui sont, pour un échantillon de longueur  $l$  et de section  $s$  :

(1) l'impédance complexe  $Z^* = Z' + Z''$

$Z'$  est la résistance de l'échantillon

$Z''$  est la réactance de l'échantillon

Elle s'exprime en fonction de la résistivité de la roche :

$$Z^* = \frac{\rho^* l}{s} \quad (2-26)$$

(2) l'admittance complexe  $Y^* = Y' + Y'' = 1/Z^*$  (2-27)

$Y'$  est la conductance de l'échantillon

$Y''$  est la susceptance de l'échantillon

(3) la capacité,  $C$  [F]. Elle s'exprime en fonction de la permittivité diélectrique de la

$$\text{roche : } C = \frac{\varepsilon^* s}{l} \quad (2-28)$$

Les données (conductivité, permittivité diélectrique, résistivité, etc.) sont représentées sous formes de spectres (en fonction de la fréquence, ou le plus souvent en fonction du logarithme de la fréquence) ; ou sous forme de diagramme d'Argand, qui est le graphe de la partie imaginaire d'un paramètre en fonction de sa partie réelle.

#### 2.2.4 Les paramètres microscopiques

Les deux paramètres macroscopiques « effectifs »,  $\sigma_{eff}$  et  $\epsilon_{eff}$ , sont donc les paramètres réellement obtenus expérimentalement. On voit donc qu'il est impossible, dans le cas général, et sans autre hypothèse, de séparer les effets de la conduction de ceux de la polarisation diélectrique, et donc de connaître la conductivité et la permittivité diélectrique microscopiques. Toutefois, dans le cas de roches simples comme les grès, et lorsqu'on travaille à hautes fréquences, on fait souvent l'approximation que la conductivité est réelle et constante, égale à la conductivité basse fréquence, « Direct Current »,  $\sigma_{DC}$  (Fuller et Ward, 1970 ; Guéguen et Palciauskas, 1992 ; Sherman, 1988). Dans ce cas :

$$\begin{aligned}\sigma_{eff}(\omega) &= \sigma_{DC} + \omega \epsilon''(\omega) \\ \epsilon_{eff}(\omega) &= \epsilon'(\omega)\end{aligned}\quad (2-29)$$

Dans le cas général, si la roche étudiée se comporte de façon linéaire, on peut écrire les relations (non linéaires) de Kramers-Kronig, ou relations de Hilbert (voir annexe A1), déduites de la causalité du phénomène de polarisation (Landau et Lifshitz, 1960 ; Fuller et Ward, 1970). On obtient donc deux relations supplémentaires (système 2-30) liant la conductivité réelle et la conductivité imaginaire d'une part, et la permittivité diélectrique réelle et la permittivité diélectrique imaginaire d'autre part :

$$\begin{aligned}\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} &= \frac{2}{\pi} \nu P \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon''(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} d\nu \\ \epsilon''(\omega) &= -\frac{2}{\pi} \omega P \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon'(\nu) - \epsilon_{\infty}}{\omega^2 - \nu^2} d\nu\end{aligned}\quad (2-30)$$

où : P = valeur principale de l'intégrale (exclusion du point singulier  $\nu = \omega$ )

Ces relations s'appliquent également aux quantités effectives.

Le problème ainsi défini est un système à 4 inconnues ( $\sigma'$ ,  $\sigma''$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) et 4 équations, qu'il est possible de résoudre en théorie. Cependant, dans la pratique, les relations de Kramers-Kronig font intervenir des intégrales sur l'ensemble des fréquences, ce qui rend la

résolution numérique peu aisée. Les relations de Kramers-Kronig sont plus souvent employées pour estimer la linéarité des systèmes en géophysique ou en électrochimie (Liu et Kosloff, 1981 ; Macdonald et Urquidi-Macdonald, 1985 ; Jaggar et Fell, 1988).

### 3 Conduction et polarisation : description physique des phénomènes

Les propriétés électriques et diélectriques décrivent la capacité qu'ont les charges à se déplacer dans un milieu lorsqu'une force externe est appliquée. On distingue deux types de mouvement : celui des charges libres (décrit par la conductivité électrique) et celui des charges liées (décrit par la permittivité diélectrique).

#### 3.1 La conduction électrique

Dans la plupart des roches, la conduction est essentiellement électrolytique ; elle dépend en particulier de la quantité et de la salinité du fluide contenu dans le réseau poreux, ainsi que de la géométrie de ce réseau. La matrice elle-même est généralement isolante et ne participe pas à la conduction.

Une conductivité secondaire, électronique, peut cependant exister si la roche contient des impuretés comme des oxydes ou des sulfures ; dans ce cas, des réactions électrochimiques localisées aux interfaces solide/liquide, provoquent des transferts de charges (Olhoeft, 1985). Les interfaces solide/liquide sont également le siège de diffusion (dite conduction faradique) : c'est un type de conduction particulier, caractérisé par une relaxation, fréquemment observé dans les phénomènes diélectriques. La distance de diffusion,  $d$ , est proportionnelle à la racine carrée du rapport [coefficient de diffusion / fréquence]. La diffusion est possible dans les roches pour des fréquences entre  $10^{-4}$  et  $10^6$  Hz.

Olhoeft (1985) classe les matériaux en fonction du type de conduction :

- *Conducteurs métalliques* : ce sont des matériaux ayant une distribution uniforme de la valence des électrons, qui ne sont pas liés fortement ou associés à un atome particulier.
- *Non conducteurs* : dans ces matériaux, les électrons sont piégés au voisinage des atomes à cause de barrières d'énergie très élevées entre les atomes. La plupart des roches et des minéraux sont non conducteurs ; on peut les séparer en trois catégories :

- *isolants* : les barrières d'énergie sont si élevées que les électrons sont très rarement des porteurs de charge ;
- *semi conducteurs* : il s'agit des matériaux dont les barrières d'énergie sont légèrement supérieures à l'énergie disponible par activation thermique à température ambiante. A plus haute température, les électrons peuvent devenir suffisamment activés pour passer ces barrières. A plus basse température, le transport de charges se fait si les barrières d'énergie sont abaissées par la présence d'impuretés dans le matériau ;
- *électrolytes* : il s'agit de matériaux qui peuvent se dissocier en ions de charges opposées, lorsqu'ils sont dissous dans une solution aqueuse par exemple.

## 3.2 La polarisation diélectrique

Un processus de polarisation correspond au déplacement des particules chargées de telle façon que leurs champs électriques de Coulomb créent un champ électrique net. Le vide a une polarisation due aux positrons et aux électrons (Dirac, 1967), ce qui lui confère une permittivité diélectrique finie et non nulle. La permittivité du vide ( $\epsilon_0$ ) sert de référence aux permittivités de tous les matériaux pour définir leur constante diélectrique ( $\kappa = \epsilon / \epsilon_0$ ).

Un matériau se polarise sous l'effet d'un champ électrique externe si les charges liées (c'est-à-dire les charges qui ne peuvent se déplacer librement dans la roche) se déplacent sur des courtes distances ou se réorientent. La polarisation contribue à la conductivité totale tant que le champ électrique est alternatif, mais cette contribution va dépendre de la fréquence du champ. Cette dépendance en fréquence est due au fait que les charges liées ont d'autant plus de mal à suivre les variations du champ que ces variations sont rapides ; et cette difficulté est d'autant plus grande que la masse de la particule chargée est grande. Ainsi les charges de plus petite masse peuvent se polariser jusqu'à des fréquences élevées, tandis que les charges de masse plus importante ne peuvent se polariser qu'aux basses fréquences.

La polarisation totale est la contribution de plusieurs mécanismes distincts dus à des types de charge différents, qui se mettent en place sur des gammes de fréquence différentes. A chaque processus de polarisation correspond une constante de temps différente, encore appelée temps de relaxation du processus.

Si l'on exclut les processus de polarisation extrêmement peu courants dans les matériaux naturels généralement étudiés (polarisations magnétoélectrique, pyroélectrique, piézoélectrique, ferroélectrique), les différentes contributions observées dans les milieux poreux habituels sont (Olhoeft, 1976, 1979b ; Chelidze et Guéguen, 1999) :

(1) *La polarisation électronique :*

Cette polarisation est due à la distorsion des couches électroniques par rapport au noyau atomique sous l'effet du champ électrique ; elle a lieu dans un atome neutre et lui confère un moment dipolaire. Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences très élevées de l'ordre de  $10^{15}$  Hz (correspondant à un temps de relaxation de l'ordre de  $10^{-15}$  s). En deçà de cette fréquence, la polarisation électronique peut être considérée comme constante et proportionnelle au nombre d'électrons par unité de volume. Cette polarisation existe dans tous les matériaux ;

(2) *La polarisation ionique :*

Ce processus de polarisation est lié au déplacement relatif des atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur même d'une molécule sous l'effet d'un champ électrique externe. Il dépend de la nature des atomes de la molécule et de leurs interactions. La masse des atomes étant bien supérieure à la masse des électrons, les temps de relaxation correspondants à la polarisation ionique sont supérieurs à celui de la polarisation électronique : de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  s.

Pour des fréquences inférieures aux fréquences radio, les contributions ioniques et électroniques sont toujours présentes. Ce sont les seules contributions pour des matériaux isolants, dont les constantes diélectriques varient entre 4 et 15.

(3) *La polarisation dipolaire :*

Ce processus de polarisation est lié à l'orientation des molécules dipolaires (c'est-à-dire porteuses d'un moment électrique permanent) dans la direction du champ, l'agitation thermique tendant à maintenir les molécules dans un état d'orientation aléatoire. Ce processus montre donc une forte dépendance avec la température.

(4) *La polarisation des charges d'espace :*

La polarisation d'interface (aussi désignée par polarisation des charges d'espace) a lieu lorsque des porteurs de charges migrent sous l'effet du champ électrique externe et se retrouvent piégés, ou limités dans leurs mouvements, par des

potentiels chimiques ou électriques locaux, ce qui induit une distorsion macroscopique du champ électrique total. Les milieux hétérogènes (composés par exemple d'une matrice isolante et de particules conductrices) peuvent présenter de fortes polarisations dues à ces effets d'interface. Ces effets dépendent de la microstructure et des minéraux constitutifs, et sont importants à des fréquences relativement faibles, de l'ordre du kilohertz. Si un milieu poreux contenant une solution d'électrolyte est placé dans un champ électrique, les ions de charges opposées se déplacent dans des directions opposées et s'accumulent aux interfaces grains/fluide où ils restent bloqués ; ce phénomène est connu sous le nom d'effet Maxwell-Wagner. Un mécanisme alternatif au mécanisme de Maxwell-Wagner est la polarisation électrochimique des particules chargées (cf. chapitre 4).

A basse fréquence, tous ces phénomènes de polarisation (électronique, ionique, dipolaire, charges d'espace) sont présents, puisque toutes les charges liées, même les plus lourdes, peuvent suivre les variations du champ.

La figure 2-1 représente les différents processus en fonction de la fréquence par un spectre de permittivité diélectrique réelle simplifié. Les processus de polarisation de charges d'espaces et de polarisation dipolaire sont des phénomènes de relaxation (la relaxation peut se résumer par un phénomène général qui consiste en l'existence d'un délai de réponse pour un système soumis à une excitation extérieure), mais les processus de polarisation atomique et électronique sont plutôt des phénomènes de résonance.

## 4 Conduction électrique et la polarisation diélectrique dans un milieu poreux saturé

Le comportement électrique d'une roche dépend de :

- la matrice, constituée de grains de géométrie variable
- le réseau de pores qui permet, éventuellement, la circulation d'un fluide dans le milieu.

En plus des grains et des pores, les interfaces entre les pores et la matrice ont une importance qui est loin d'être négligeable.

La complexité et la variété des arrangements donne lieu à des gammes de conductivité et de permittivité diélectrique des roches extrêmement larges (tableau 2-1), ce qui rend ces propriétés riches d'information physique.

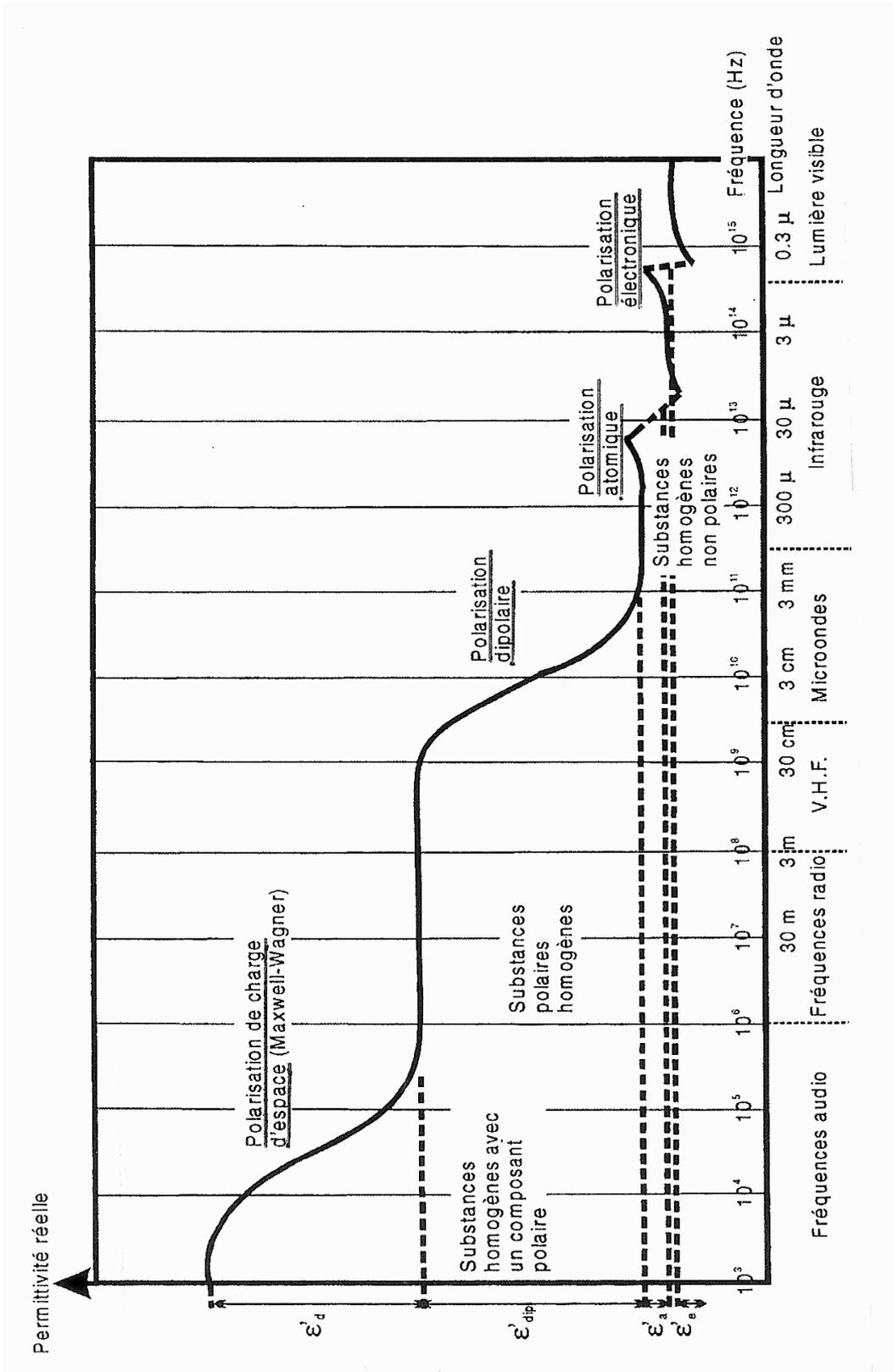


Figure 2-1 : Dispersion diélectrique des différents types de polarisation. D'après Guéguen et Palciauskas, 1992).

## 4.1 Les grains – la roche sèche

Les propriétés électriques de la roche sèche dépendent des propriétés individuelles des différents grains constituant la matrice, de leurs proportions relatives et de leur agencement. La plupart des minéraux sont des isolants ; une conduction pure DC (très basse fréquence) peut y exister sous forme de conduction ionique lorsqu'il y a des défauts dans le réseau cristallin du minéral. Il existe également dans certaines formations des minéraux semi-conducteurs (sulfides, oxydes) et quelques bons conducteurs métalliques (cuivre, argent).

Le caractère diélectrique des roches provient de tous les phénomènes de polarisation précédemment cités (polarisation électronique, d'interface, etc.). Les roches sèches sans composant métallique, à température ambiante, sont de bons diélectriques, avec une conductivité de l'ordre de  $10^{-10}$  S/m et une permittivité diélectrique relative de l'ordre de quelques unités (voir valeurs de conductivité et de permittivité des minéraux du tableau 2-2). Dans le cas d'inclusions métalliques on observe une forte dépendance des propriétés avec la fréquence.

## 4.2 Les pores – la roche saturée

L'ajout d'une petite quantité d'eau même minime peut modifier de façon drastique les propriétés électriques d'une roche poreuse. Voyons quelques points importants concernant le réseau poreux et le fluide contenu dans les pores.

### 4.2.1 La porosité

La porosité  $\phi$  est définie comme le rapport entre le volume des vides ( $V_p$ ) et le volume total ( $V$ ) de la roche :

$$\phi = V_p / V \quad (2-31)$$

On distingue le réseau poreux connecté et les pores non connectés, qui eux ne participent pas à la conduction globale.

Différentes méthodes peuvent être mises en œuvre pour estimer la porosité : imagerie MEB, double ou triple pesées (estimation de la porosité connectée), imbibition, injection de mercure, mesures de vitesses de propagation des ondes acoustiques, etc.

La porosité n'est pas le seul paramètre qui intervient dans la conduction électrique : l'ouverture des pores et leur connectivité sont deux facteurs également très importants.

Roches	Conductivité [S/m]	Résistivité [Ωm]	Constante diélectrique
Argiles (*)	$10^{-3} - 2$	0,5 – 1000	8 – 12
Basaltes / Andésites (*)	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^4$	5 – 7
Calcaires secs (*)	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^4$	6 – 8
Granites (*)	$7.10^{-5} - 10^{-3}$	$10^3 - 1,5.10^4$	5 – 6,5
Grès (*)	$3.10^{-4} - 2.10^{-3}$	500 - $3.10^3$	4 – 5
Quartziques (*)	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^4$	4 – 5
Sables secs	$10^{-7} - 10^{-3}$	$10^3 - 10^7$	4 – 6
Sables saturés d'eau douce	$10^{-4} - 10^{-1}$	10 - $10^4$	30
Sel	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^5 - 10^6$	5 – 6
Glace	$10^{-6} - 3.10^{-5}$	$3.10^4 - 10^6$	3,2
Eau douce	$10^{-6} - 10^{-4}$	$10^4 - 10^6$	81
Eau de mer (salinité=32‰)	3	0,3	77

Tableau 2-1 : Ordre de grandeur de la conductivité à basse fréquence et de la permittivité diélectriques à haute fréquence de quelques roches et de l'eau (d'après Parkhomenko 1967). (\*) Conditions naturelles – roches saturées d'eau de formation.

Minéral	Résistivité [ Ω.m]	Constante diélectrique			
		Olhoeft (1979) 1 MHz	Keller (1989) Radio- fréquences	Ficai (1959) 2,5 MHz	Robinso n (2004)
Calcite	$9 \cdot 10^{13}$	6,4-8,8	7,8 – 8,5		9,1
Quartz	$2 \cdot 10^{14}$	4,5	4,19-5,0		4,4
Kaolinite		11,8		5,24	5,1
Montmorillonite		10		8,44	5,5
Illite		207		10,41	5,8

Tableau 2-2 : Valeurs de conductivité et de permittivité diélectrique moyennes de certains minéraux (d'après Robinson, 2004).

## 4.2.2 L'eau dans les pores

Ce sont principalement le type d'eau contenue dans les pores de la roche et le degré de saturation qui vont contrôler l'influence du réseau poreux sur les propriétés électriques de la roche.

L'eau peut jouer à la fois un rôle passif, en participant à la conductivité DC (en permettant le transport des ions, des réactions d'échanges de cations ou des processus d'adsorption/ désorption), et un rôle actif quand des processus de relaxation diélectrique ont lieu, comme par exemple la polarisation due à l'orientation des molécules d'eau dipolaires ou la polarisation de charge d'espace autour des particules d'argile.

Le tableau 2-1 donne un ordre de grandeur de la conductivité et de la permittivité diélectrique relative de l'eau sous différentes formes (eau douce, glace, eau de mer).

L'eau est présente sous trois formes dans une roche :

- (1) *l'eau libre* : il s'agit des molécules d'eau situées dans les pores au delà de quelques dizaines de diamètres atomiques par rapport à la surface des grains.
- (2) *l'eau liée* : il s'agit de l'eau présente à des distances inférieures à quelques dizaines de diamètres atomiques par rapport à la surface des grains. Les propriétés électriques et diélectriques de l'eau liée sont différentes de celles de l'eau libre.
- (3) *l'eau cristalline* : dans certains minéraux comme les argiles, les molécules d'eau font partie du réseau cristallin ; ces molécules ne se dissocient du minéral que lorsque la roche est chauffée à des températures suffisamment élevées.

## 4.2.3 Conduction des solutions

L'eau porale d'une roche peut contenir différents sels. L'eau contenue naturellement dans une roche présente souvent les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les anions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (d'autres ions peuvent évidemment exister). La concentration et la présence de ces ions dépendent par exemple de la quantité de gaz dissous dans l'eau, de la composition chimique de la roche, de la durée de contact entre la roche et le liquide.

Des sels comme NaCl ou KCl sont totalement dissociés en solution. Les ions se déplacent indépendamment sous l'influence d'un champ électrique  $\mathbf{E}$  appliqué, et il en résulte un courant électrique. En régime stationnaire, la force de frottement visqueux et la force électrique se compensent (loi de Stocke) :

$$q\vec{E} = 6\pi\eta r\vec{v} \quad (2-32)$$

où  $\eta$  est la viscosité de l'eau,  $r$  le rayon effectif de l'ion,  $q$  sa charge et  $v$  la vitesse des ions. La conductivité équivalente d'un ion est :

$$\sigma_e = \frac{N_a q^2}{6\pi\eta r} \quad (2-33)$$

où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro.

La conductivité d'un électrolyte dépend de la concentration molaire, et du type d'électrolyte, ainsi que de la température.

#### 4.2.4 Polarisation de l'eau libre

La molécule d'eau, fortement dipolaire, subit une polarisation d'orientation (figure 2-3) très forte, qui a pour conséquence une permittivité diélectrique élevée. La polarisabilité d'une molécule d'eau individuelle est indépendante de la température et de la pression, mais la permittivité diélectrique (qui est une polarisabilité par unité de volume) est influencée par la température et la pression, dont dépend la densité de l'eau (Hasted, 1973 ; Olhoeft, 1979b).

Il est connu depuis longtemps (Hasted, 1961) que la relaxation dipolaire de l'eau a lieu dans la région autour de 17 GHz à 20°C ; elle s'écrit :

$$\epsilon_r' - i\epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_s)^{1-\alpha}} \quad (2-34)$$

où  $\epsilon_S$  est la permittivité de l'eau mesurée à basse fréquence (dépendant de la température et de la salinité),  $\epsilon_\infty$  la permittivité de l'eau mesurée à très haute fréquence ( $\epsilon_\infty = 5,5 \pm 1$ , au delà de 30 GHz),  $\alpha$  une constante ( $\alpha = 0,02 \pm 0,007$ ), et  $\tau_s$  le temps caractéristique de la relaxation.

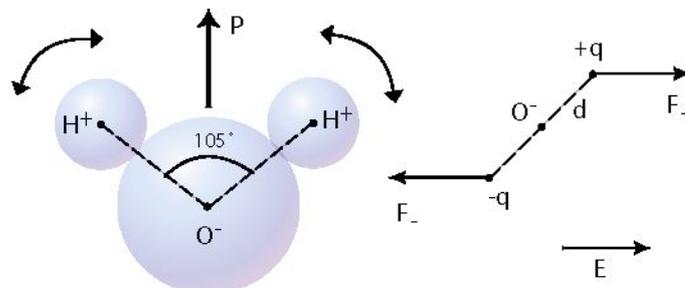


Figure 2-3 : Polarisation des liaisons OH de l'eau (H<sub>2</sub>O)

L'augmentation de température conduit à diminuer la force et l'extension de la liaison de l'hydrogène, et donc (1) à faire décroître les permittivités statiques et hautes fréquences,  $\epsilon_S$  et  $\epsilon_\infty$ , (2) à faciliter le mouvement du dipôle et à permettre à la molécule d'eau d'osciller à des fréquences plus élevées (diminution de  $\tau_S$ ), et (3) à réduire la friction lors de la rotation de la molécule d'eau et donc à décroître les pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ). Pour l'eau pure, la fréquence de relaxation est de 9 GHz à 0°C, 17,2 GHz à 20°C et 33,7 GHz à 50°C (Hasted, 1961).

L'eau liée et la glace (eau solide) ont des fréquences critiques vers environ 10 MHz, et des permittivités diélectriques statiques plus élevées.

De nombreuses mesures ont mis en évidence la dépendance de la permittivité diélectrique des solutions salines (solutions aqueuses de NaCl par exemple) avec la température et la salinité. Quelle que soit la salinité des solutions considérées, la fréquence de relaxation dipolaire reste toutefois proche de 20 GHz à température ambiante. La constante diélectrique peut s'exprimer en fonction de la concentration en sels (C) et du nombre d'hydratation moyen des ions individuels ( $H_N$ ) :

$$\epsilon' = \frac{\epsilon_S - 2H_N C - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_S^2} + \epsilon_\infty \quad (2-35)$$

Le sel fait décroître la structuration naturelle de l'eau, ce qui entraîne une décroissance de la permittivité diélectrique statique. A basse fréquences (par rapport à la fréquence de relaxation dipolaire), les ions sont capables de se déplacer avec les variations du champ, et donc de créer des forces de friction (et donc d'entraîner une augmentation des pertes diélectriques).

#### 4.2.5 Effet du degré de saturation en eau

L'effet du degré de saturation de la roche sur ses propriétés électriques et diélectriques a commencé à être étudié par les pétroliers pour déterminer les potentiels des réservoirs par diagraphies. Les mesures systématiques en laboratoire sont délicates (maintient d'une salinité constante, détermination précise du degré de saturation, connaissance de la distribution des fluides dans le réseau poreux).

La figure 2-4 illustre l'influence de la saturation : la conductivité électrique commence à évoluer lorsqu'une quantité suffisante de liquide conducteur est introduite pour former un film à la surface des grains qui percole à travers l'échantillon. Lorsqu'une première

monocouche se forme, la permittivité varie peu car l'eau est fortement adsorbée par la surface, le mouvement de rotation des molécules est fortement gêné, ce qui réduit la permittivité relative à 6 au lieu de 80 pour l'eau libre. Puis la conductivité et la permittivité diélectrique augmentent avec la teneur en eau, car la concentration en ions croît et la polarisabilité des molécules d'eau croît au fur et à mesure qu'elles s'éloignent des surfaces, et atteignent leur maximum au delà de 7 monocouches.

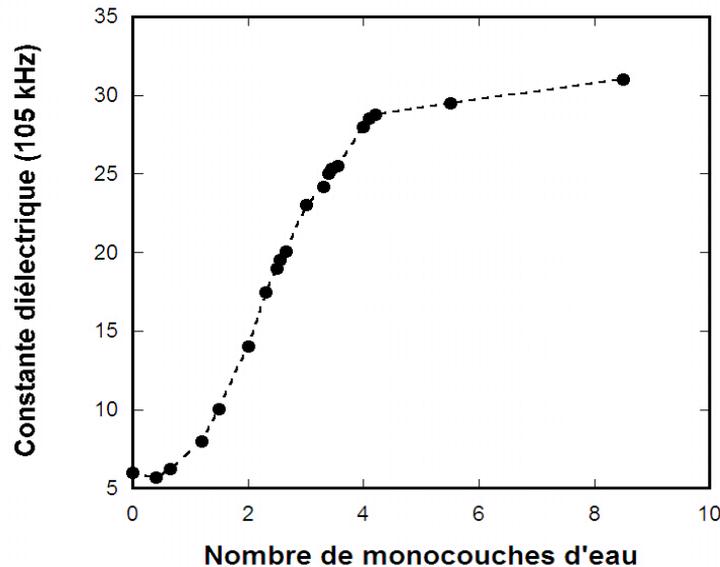


Figure 2-4 : Effet de la saturation sur la partie réelle de la permittivité diélectrique (mesures pour un échantillon de grès, à la fréquence de 105 kHz). D'après Knight et Endres (1990).

#### 4.2.6 Les interfaces solide/liquide

Les interfaces sont le siège de phénomènes très complexes de différentes natures. L'importance des effets d'interface par rapport aux effets de volume dépend :

- du rapport surface/volume des composants, c'est-à-dire de la surface spécifique du milieu ;
- des propriétés physiques et chimiques de surface et de volume des composants ;
- du mode de couplage entre les processus de surface et de volume ;
- des caractéristiques de la double couche électrique à l'interface solide/liquide ;
- de l'hétérogénéité géométrique, chimique et électrique des interfaces réelles.

Nous allons expliciter ces différents termes et décrire les propriétés des surfaces internes des roches, pour en déduire la contribution des surfaces aux propriétés électriques et diélectriques de la roche.

(1) *La taille des interfaces solide/liquide* est approchée par la surface spécifique, qui est le rapport entre la surface totale et le volume de l'espace poreux.

$$S = S_p / V_p \quad (2-39)$$

La figure 2-5 montre une image MEB d'une kaolinite : la surface spécifique de ce matériau est très grande du fait de la structure en feuillets de l'argile.

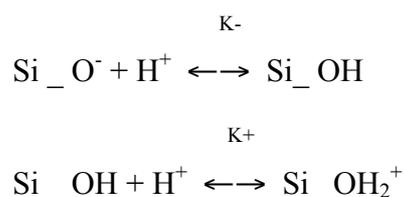
### (2) *Géométrie des interfaces*

La géométrie de l'espace poreux a un effet très important sur la réponse électrique de la roche. Lorsque les surfaces internes de l'espace poreux ne sont pas lisses, le paramètre géométrique contrôlant la conductivité de surface n'est plus la surface spécifique  $S/V_p$  mais le paramètre  $2/\Lambda$ , où  $\Lambda$  est en quelque sorte l'extension dynamique de la surface spécifique interne ; il s'agit d'un paramètre lié à la taille de pore, qui est une moyenne pondérée du rapport volume sur surfaces. Les goulots de l'espace poreux, où le champ électrique est important et la densité de courant élevée, ont un poids plus grand. D'une façon intuitive,  $\Lambda$  peut être vu comme un rayon de transport effectif qui contrôle le passage du courant.

La géométrie des surfaces internes peut être étudiée sur des images MEB des roches poreuses. On observe que ces surfaces sont généralement rugueuse, mais qu'elles ont également la particularité d'être fractales : les surfaces sont des objets extrêmement irréguliers, mais invariants par changement d'échelle d'observation. Il a été montré que la diffusion sur des interfaces fractales conduit à des permittivités diélectriques dépendant de la fréquence (cf. chapitre 4).

### (3) *Charges de surface des minéraux*

L'origine des charges portées par les surfaces des minéraux est différente selon le type de minéral. Par exemple, dans le cas du quartz, les liaisons brisées dans le réseau cristallin créent des surfaces dipolaires où des radicaux hydroxylés -OH viennent se fixer. La charge surfacique négative de ce minéral provient de l'ionisation des groupements silanols (cf. Revil et Glover, 1997 pour un développement théorique):



Dans le cas des argiles de type kaolinite, le déficit de charges provient d'un processus identique à celui entrant en jeu dans le quartz (figure 2-6).

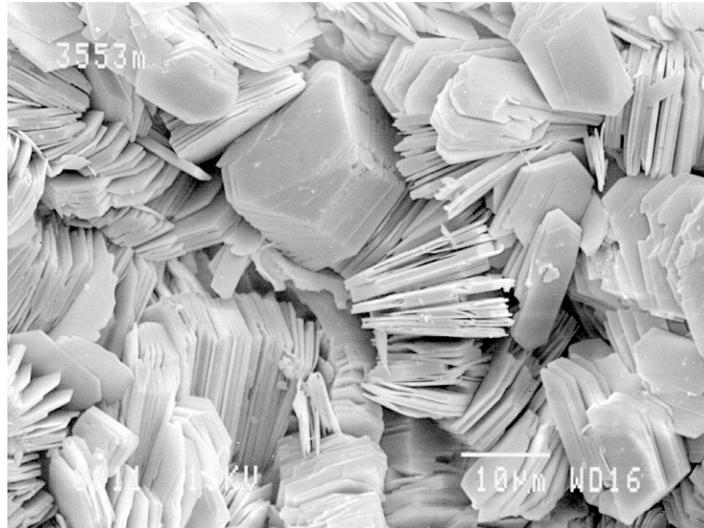


Figure 2-5 : Exemple d'espace poreux : image MEB d'une argile de type kaolinite (photo de N. Liewig et P. Karcher)

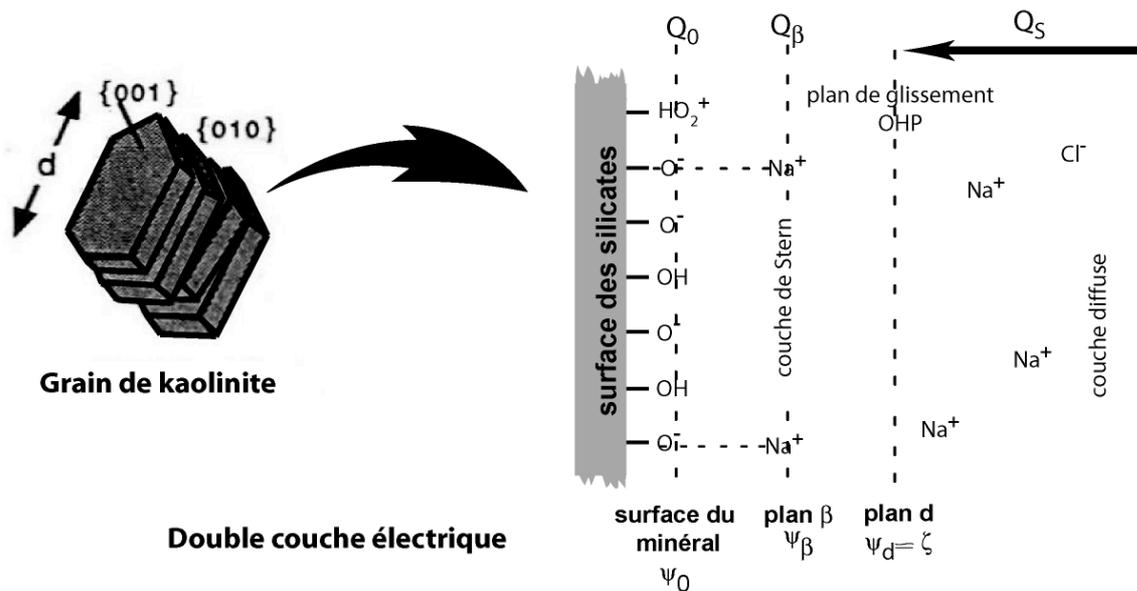


Figure 2-6 : Origine de la double couche électrique à la surface d'un grain de kaolinite (d'après Revil et Leroy, 2001)

#### (4) La double couche électrochimique (DCE) et la conductivité de surface

Comme on vient de le voir, du fait de la présence de défauts superficiels de leur structure cristalline, les grains portent une charge en excès (souvent négative) par rapport à la

charge existant à l'intérieur du cristal ; l'interface attire donc des ions compensateurs pour établir l'électroneutralité (figure 2-6).

Sous l'effet de forces physiques (forces de Van der Waals) ou chimiques (établissement de liaisons covalentes entre les ions et des atomes du minéral), ces ions sont adsorbés sur la surface. Il se forme ainsi une couche diffuse où les ions sont à la fois soumis à l'attraction vers la surface et à la diffusion vers l'intérieur du liquide, où la concentration des ions est inférieure. La zone proche des surfaces, où la concentration en ions compensateurs est supérieure à leur concentration dans l'électrolyte très loin des surfaces, est appelée « double couche électrochimique ».

Différents modèles ont été développés pour décrire le gradient de concentration au voisinage des interfaces (voir par exemple Fripiat et al., 1971) :

- selon Gouy et Chapman, la double couche n'est constituée que d'une zone diffuse.
- Stern améliore le modèle précédent en prenant en compte la taille des ions adsorbés, et en considérant que ces ions modifient le potentiel sur une certaine distance limitée par le plan de Helmholtz, et au-delà seulement se trouve la zone diffuse. La double couche est constituée d'une couche fixe (couche de Stern) et d'une couche diffuse.

Les ions en excès dans la double couche donnent lieu à une conductance de surface  $\Sigma_s$ .

A partir de ces modèles de double ou triple couche électrique, il est possible de calculer la densité surfacique de charges ainsi que la conductivité de surface.

#### *(a) Modèle de Gouy-Chapman*

Gouy et Chapman modélisent la double couche électrique au voisinage d'une particule chargée comme une seule couche diffuse, dans laquelle le potentiel électrique varie ; au-delà de cette couche diffuse les ions appartiennent à l'électrolyte libre et sont distribués aléatoirement ; le potentiel est alors constant (figure 2-7).

Les caractéristiques de la double couche diffuse de Gouy-Chapman sont :

- La courbe de décroissance du potentiel est déterminée par la valeur de  $\psi_0$ . Plus  $\psi_0$  est élevé et plus le taux de décroissance du potentiel est élevé.
- Une augmentation de la concentration des ions dans l'électrolyte provoque une compression de la double couche proportionnellement à racine carrée de la concentration. Dans ce cas, le potentiel décroît rapidement quand on s'éloigne de la surface (la répulsion des co-ions est plus forte).

- Une augmentation de la charge ionique a le même effet qu'une augmentation de la concentration ionique.

Afin de résoudre mathématiquement ce problème, certaines hypothèses sont posées. Les surfaces sont supposées planes, infinies, chargés uniformément. Les ions de la couche diffuse sont supposés être des charges ponctuelles distribuées selon une distribution de Boltzmann (influence des forces électriques et du déplacement thermique). La solution saline n'influence la double couche que par l'intermédiaire de sa constante diélectrique, qui est supposée constante dans la zone diffuse. Une seule charge  $z$  existe dans l'électrolyte. Enfin, la charge de charge est constante.

On trouve que le potentiel électrique  $\Psi$  dans la zone diffuse est donné par :

$$\Psi(x) = \frac{2kT}{ze_0} \ln\left(\frac{1+te^{-\kappa x}}{1-te^{-\kappa x}}\right) \quad \text{où} \quad t = \frac{e^{\frac{ze_0\Psi_0}{2kT}} - 1}{e^{\frac{ze_0\Psi_0}{2kT}} + 1} \quad \text{et} \quad \kappa = \left(\frac{2z^2 e_0^2 n_0}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-36)$$

où  $x$  est la distance à la surface,  $z$  la charge de l'électrolyte ( $z_+ = -z_-$ ),  $e_0$  la charge élémentaire,  $n_0$  la concentration de volume de chaque espèce ionique présente ( $n_0 = N_{Ac}$  si  $c$  est la concentration des ions positifs et celle des ions négatifs, et  $N_A$  le nombre d'Avogadro),  $\Psi_0$  le potentiel de surface du minéral,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'électrolyte,  $T$  la température et  $k$  la constante de Boltzmann.

$\kappa^{-1}$  [m] est appelé paramètre d'écran de Debye-Hückel. Il est caractéristique de l'atmosphère d'ions au voisinage de la surface chargée, et traduit l'extension de la double couche diffuse. La longueur de Debye est inversement proportionnelle à la concentration de l'électrolyte : plus la solution est concentrée, plus l'épaisseur de la double couche diminue.

Le potentiel de surface peut être lié à la densité surfacique de charge  $\sigma_0$  par :

$$\sigma_0 = (8n_0 \epsilon_r \epsilon_0 kT)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{ze_0\Psi_0}{2kT}\right) \quad (2-37)$$

### (b) Modèle de Stern

Le modèle de Gouy-Chapman présente un problème, à savoir qu'il suppose les charges ponctuelles alors qu'il faudrait tenir compte de la taille réelle des ions ; une adsorption « spécifique » de contre-ions peut avoir lieu à la surface en générant une couche compacte.

Cela peut arriver s'il y a des contre-ions fortement chargés ou des forces de Van der Waals fortes, cas des ions organiques de grande taille ; à la fois les co-ions et les contre-

ions sont hydratés, et cette couche hydratée a un effet sur la distance à la surface que peut atteindre l'ion.

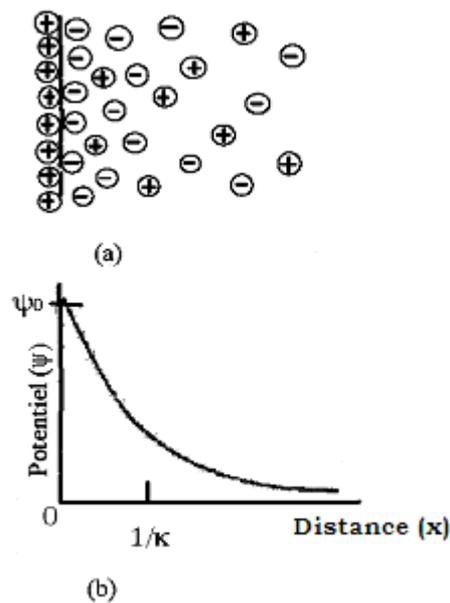


Figure 2-7 : Modèle de Gouy-Chapman de la double couche, d'après Shaw (1992) : distribution schématisée des ions dans la double couche distribution du potentiel électrique lorsque la surface est chargée positivement ( $\psi_0$  est le potentiel de surface et  $1/\kappa$  la distance écran de Debye)

Stern suggère qu'il faut considérer deux zones dans la double couche (figure 2-8) : une couche compacte (couche de Stern), et une zone diffuse (comme décrite par Gouy-Chapman). Tous les ions sont dissous et les couches de dissolution sont plus importantes pour les ions proches de la surface. En particulier, ils définissent un plan de cisaillement, qui serait probablement un peu plus éloigné que le plan de Stern. Ainsi, l'espace entre la surface solide et le plan de cisaillement peut contenir une petite partie de la zone diffuse ainsi que des ions de la couche de Stern.

Les corrections apportées par Stern sont donc une prise en compte de la taille des ions, l'introduction d'une double couche diffuse et d'une couche spécifiquement adsorbée et la prise en compte de l'hydratation des ions.

La taille finie des ions, non prise en compte dans la zone diffuse, va limiter la couche interne : le centre d'un ion ne peut s'approcher de la surface que jusqu'à une distance qui vaut le rayon hydraté, sans qu'il devienne adsorbé. Dans le modèle de Stern (1924), les ions dont les centres sont situés au-delà du plan de Stern forment la zone diffuse. Dans la zone entre la surface et le plan de Stern, le potentiel décroît de manière linéaire avec la distance à la surface.

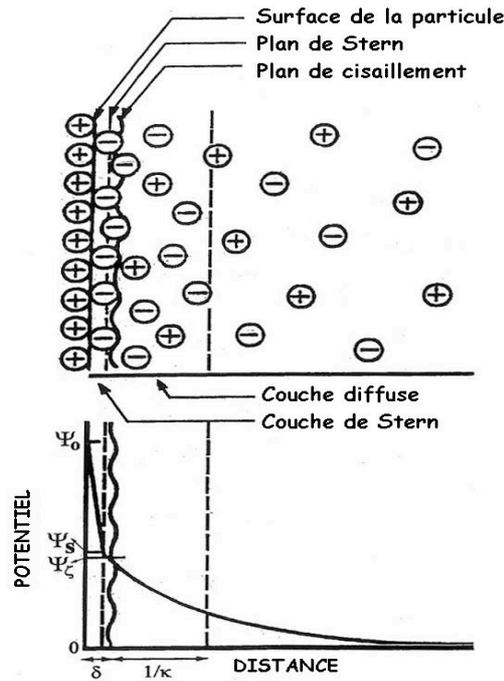


Figure 2-8 : Modèle de Stern de la double couche. D'après Shaw (1992).  $\psi_S$  : potentiel entre la couche de Stern externe et la solution de volume des pores ;  $\psi_\zeta$  : (potentiel zéta) potentiel entre la surface de cisaillement et la solution de volume des pores. Ces deux potentiels sont supposés identiques.

Norrish (1954) note que la permittivité diélectrique de la première couche d'eau liée à la surface de l'argile est plus proche de celle de la glace que de l'eau. Shaw (1992) présente un calcul simple de la permittivité diélectrique de l'eau dans la couche de Stern : en l'absence d'adsorption, les densités de charge à la surface et sur le plan de Stern sont quasi égales. Les capacités de la couche de Stern  $C_1$  et de la zone diffuse  $C_2$  sont :

$$C_1 = \frac{\sigma_0}{(\Psi_0 - \Psi_S)} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{\sigma_0}{\Psi_S} \quad (2-38)$$

où  $\sigma_0$  est la densité surfacique de charge, donnée au paragraphe précédent.

Si la double couche se comporte comme de capacités en série, la capacité effective de l'ensemble est :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2-39)$$

Dans le cas de potentiels faibles, la densité de charges sur le plan de Stern vaut :  $\sigma_S = \epsilon\kappa\Psi_S$ . Alors  $C_2 = \epsilon\kappa$  et  $C_1 = \epsilon'/\delta$ . La capacité de la couche de Stern ne dépend pas directement de la concentration de l'électrolyte ; seulement  $\epsilon'$  est affecté.

Si l'on considère d'une part les mesures expérimentales de  $C_1$  et en prenant d'autre part  $\delta=5\text{\AA}$ , une permittivité relative de 5 à 10 a été trouvée. En comparaison avec la permittivité diélectrique de l'eau de volume, ce résultat suggère qu'un attachement considérable de molécules d'eau proches de la surface a lieu.

#### *(5) Conclusions*

Les propriétés physiques particulières des argiles sont liées à deux phénomènes : la présence d'eau piégée entre les feuillets d'argile, qui influe sur les mesures de conductivité et de porosité, et la présence d'une charge de surface négative non négligeable, qui confère à l'argile la capacité à adsorber des ions et à créer une double couche si le fluide de pore est un électrolyte.

Sur le plan théorique, on distingue le cas où l'argile interagit avec de l'eau pure, de telle sorte que les seuls ions présents dans la solution sont ceux provenant de la surface (on néglige pour cela la dissociation de l'eau), du cas où l'argile interagit avec une solution électrolytique (contenant déjà des ions).

Les interactions entre les particules d'argile chargées négativement et le fluide composé d'eau et d'ions en solution peuvent être interprétées physiquement par le modèle de double couche. Lorsque deux particules sont proches l'une de l'autre, leurs doubles couches vont interagir, ce qui provoque une répulsion dont la force dépend en partie de la chimie de l'eau de pore. L'épaisseur de la double couche électrique dépend d'un certain nombre de facteurs : la concentration en sels, la valence des cations échangeables et la température, qui provoquent un amincissement de la double couche ; la taille de l'ion hydraté, la constante diélectrique et le pH de la solution, qui tendent à accroître l'épaisseur de la double couche. Ces facteurs influencent le gonflement de l'argile, puisque le gonflement augmente avec l'épaisseur de la double couche diffuse.

L'étude de la double couche électrique est particulièrement importante pour comprendre les propriétés électriques des mélanges argile – liquide. La concentration ionique dans la couche de Stern et la partie diffuse supérieure à la concentration dans l'électrolyte de volume donne naissance à une grande conduction de surface et une importante diffusion des ions dans ces régions. La conduction surfacique et la diffusion ionique sont les principales raisons qui font que les modèles volumétriques de mélanges pour calculer les

propriétés électriques (conductivité, permittivité diélectrique) ne fonctionnent pas dans le cas de mélanges argileux ou de roches contenant de l'argile (cf. chapitre 3).

Sous l'influence d'un champ électrique externe, les ions de la double couche se polarisent ce qui induit un champ électrique secondaire qui s'oppose au champ primaire. Ce champ secondaire génère les très grandes permittivités diélectriques et pertes diélectriques, observées jusqu'à des fréquences de quelques mégahertz. Les modèles développés pour exprimer la conductivité de surface et la polarisation dans la double couche sont détaillés au chapitre 4.

## 5 Conclusions

Nous avons vu que les argiles sont des minéraux complexes. Ils ont la particularité de présenter des surfaces spécifiques de très grandes tailles, chargées négativement. Le minéral argileux le plus simple est la kaolinite, car il est non gonflant, et sa CEC est faible. La montmorillonite au contraire, a une charge de surface très élevée, qui dépend du type de cation échangeable de l'argile, et des surfaces spécifiques très élevées. L'interaction de l'eau avec les surfaces est très importante pour cette argile.

Dans le cas des argiles, il est donc nécessaire de différencier l'eau libre, contenue dans les pores des matériaux argileux, et l'eau liée, au voisinage des surfaces des minéraux argileux, dont les propriétés physiques sont modifiées à cause des forces d'attraction qui lient les molécules d'eau aux surfaces. La permittivité diélectrique par exemple est très sensible à la teneur en eau des argiles et il est possible de discriminer la réponse de l'eau libre de celle de l'eau liée. La réponse diélectrique permet également d'estimer le degré d'attraction de l'eau aux surfaces.

Au voisinage des surfaces se créent des doubles couches électriques, dans lesquelles les concentrations ioniques sont différentes de celles de l'eau libre des pores. Les doubles couches électriques sont à l'origine de la conductivité de surface et la polarisation diélectrique à basse fréquence. Les propriétés de la double couche dépendent de nombreux facteurs, comme la salinité du fluide ou le pH (Leroy et Revil, 2003).

## Chapitre 3

# **MESURES ELECTRIQUES ET DIELECTRIQUES SUR DES ARGILES : ETAT DE L'ART**



# 1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les travaux les plus complets et les plus systématiques que nous avons trouvés dans la littérature, sur des milieux sans argile, des mélanges contenant des argiles, et des argiles pures. Chaque étude a été faite sur une gamme de fréquence limitée, sur un type de roche donné, et en faisant varier un ou plusieurs paramètres (salinité du fluide, porosité, teneur en eau, teneur en argile).

## 2 Milieux peu ou non argileux

La réponse électrique des milieux non argileux est maintenant assez bien connue, même si les phénomènes physiques qui en sont la cause sont encore l'objet de réflexion.

Coutanceau-Monteil (1989) a effectué des mesures sur des carbonates et des grès de Fontainebleau à fréquences intermédiaires à hautes (20 MHz – 1 GHz), secs et saturés. Dans cette gamme de fréquences, la permittivité diélectrique des grès de Fontainebleau montre peu de dispersion, dans le cas sec comme dans le cas saturé avec de l'eau déminéralisée. Quand les grès sont saturés par un électrolyte conducteur, on observe que les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique décroissent avec la fréquence. Il en va de même pour les calcaires (figure 3-1). Les comportements diélectriques des grès et des calcaires dans la gamme de fréquences investiguée sont assez bien décrits par des modèles simples de mélange et de milieu effectif (chapitre 4). Ces mesures sont en accord avec les mesures sur des grès de Poley et al. (1978).

Différents auteurs se sont intéressés aux propriétés de roches « propres » (sans argile) dans des gammes de fréquences plus basses (Ruffet, 1993 ; Lesmes et Frye, 2001). Lesmes et Frye (2001), par exemple, ont réalisé des mesures de la conductivité et de la permittivité diélectrique sur un grès de Berea, entre 1mHz et 1 MHz, à différentes salinités du fluide (figure 3-2). Ils montrent que la permittivité diélectrique du grès est une fonction décroissante de la fréquence ; à basse fréquence la permittivité n'atteint pas un palier. La conductivité électrique croît avec la fréquence, avec un palier entre 1 Hz et 1 kHz. Ruffet a observé deux processus de polarisation, l'un à très basses fréquences (inférieure au Hz), et l'autre à plus hautes fréquences (au delà de 100 kHz). Le processus à très basse fréquence

est lié à la rugosité des surfaces, et celui à hautes fréquences n'est pas clairement identifié : il s'agit d'un processus d'accumulation des charges au niveau des interfaces fluide/grain, et/ou d'un processus électrochimique lié à la double couche à la surfaces des minéraux.

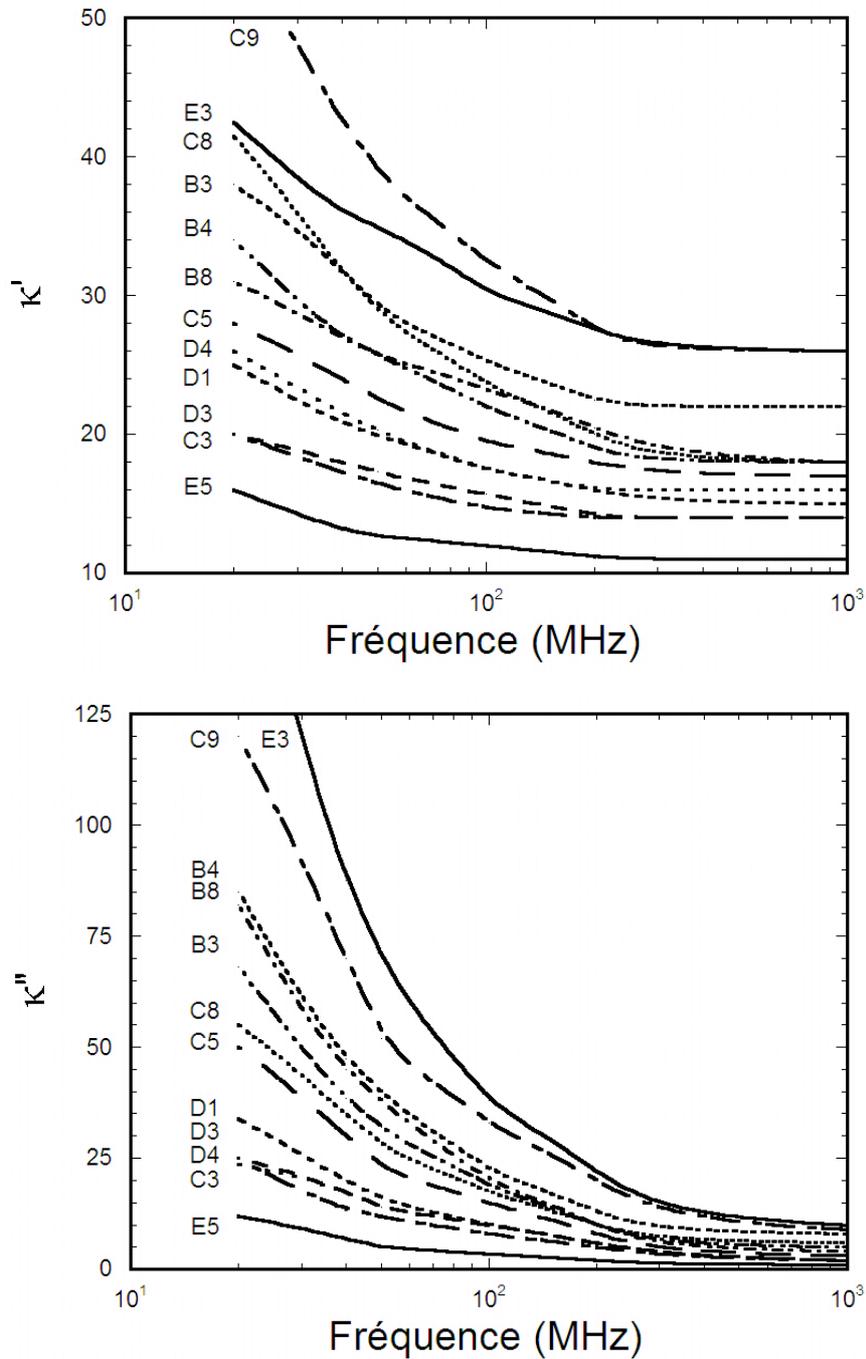


Figure 3-1 : Mesures de permittivité diélectrique complexe sur des calcaires de carrière (origine France), saturés avec un électrolyte à 0,1 M NaCl. Données de Coutanceau-Monteil (1989).

Des mesures sur des échantillons synthétiques (billes de verre frittées, calibrées) ont été également réalisées pour mieux comprendre les phénomènes physiques en jeu. Haslung et Nøst (1998), par exemple, ont mesuré la permittivité dans la gamme 5 Hz – 13 MHz. Un seul processus de polarisation a été mis en évidence dans ces échantillons synthétiques, attribué par ces auteurs au processus d'accumulation des charges au niveau des interfaces fluide/matrice.

Teharian et al. (1990) ont mesuré la permittivité complexe d'un très grand nombre de roches de forage (calcaires et grès, peu ou pas argileux, totalement saturés), dans l'intervalle 10 MHz- 1,3 GHz. Ils répertorient ces données selon les principaux paramètres pétrophysiques des échantillons (CEC, surface spécifique, porosité, densité). Pour chaque échantillon, le comportement électrique est modélisé par un processus de polarisation simple, représenté par une fonction de Cole-Cole (cf. chapitre 4).

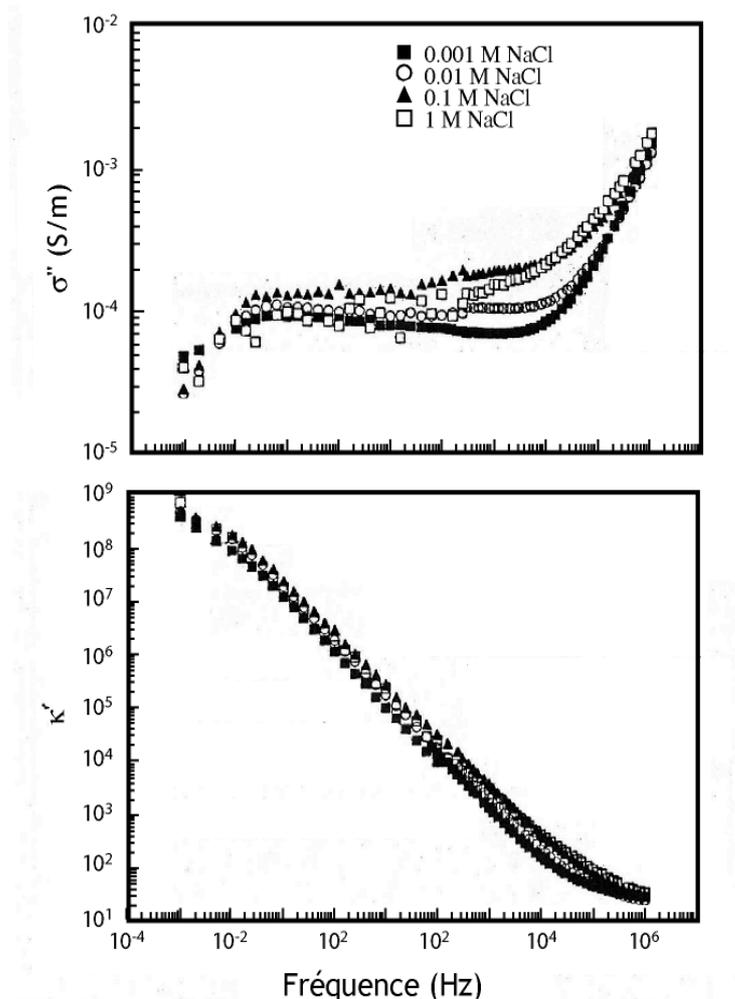


Figure 3-2 : Mesures de la conductivité et de la permittivité diélectrique pour un grès Berea pour 4 salinités du fluide de pore à pH=8. Données de Lesmes et Frye (2001).

### 3 Sables et grès argileux

#### 3.1 Mesures à basses fréquences

Vinegar et Waxman proposent en 1984 un jeu de données de conductivité complexe pour des grès argileux, à fréquence fixe (30Hz), et pour différentes salinités du fluide de pore. Les échantillons contiennent différents pourcentages d'argile et types d'argile. Ces données sont très largement utilisées pour tester les modèles de conductivité DC. La permittivité diélectrique à basse fréquence est corrélée à la teneur en argiles via le paramètre  $Q_v$  (figure 3-3), défini comme la capacité d'échange cationique par unité de volume de l'espace poreux, appelé également paramètre d'argilosité (cf. chapitre 4).

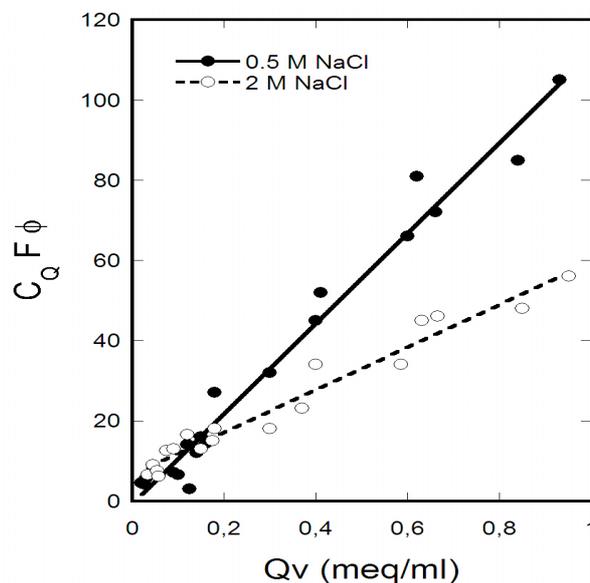


Figure 3-3 : Corrélation entre la conductivité en quadrature ( $C_0=2\pi f \epsilon$ , où  $f$  est la fréquence de mesure, 30 Hz, et  $\epsilon$  la permittivité diélectrique), corrigée de la porosité  $\phi$  et du facteur de formation  $F$  (déterminé à partir des mesures de conductivité réelle à 30 Hz), et du paramètre d'argilosité  $Q_v$ , pour des grès argileux. Données de Vinegar et Waxman (1984).

#### 3.2 Mesures à très hautes fréquences

Un grand nombre de mesures de la constante diélectrique à très haute fréquence existe dans le domaine des sols (Topp et al., 1980 ; Dirksen et Dasberg, 1993). Ces études montrent qu'il est possible d'obtenir des relations simples entre la constante diélectrique à très haute fréquence et la teneur en eau. Un certain nombre de relations empiriques ont ainsi été déterminées, en fonction du type de milieu investigué. La figure 3-4 illustre la

cohérence du modèle empirique de Topp (chapitre 4) avec les données diélectriques sur différents mélanges sable/kaolinite de Zakri (1997). Sabburg et al. (1997) ont également étudié l'effet du type d'argile et de la teneur en eau sur la constante diélectrique complexe entre 4 et 12 GHz. Ils montrent qu'à la fois la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique augmentent avec la teneur en eau, et que les relations observées dépendent du type d'argile (figure 3-5). La relation de Topp et al. (1980) ne semble pas adaptée à ces sols très argileux.

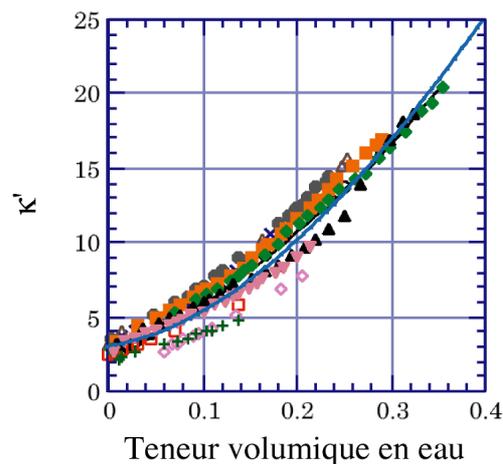


Figure 3-4 : Mesures de la constante diélectrique par méthode TDR (fréquences entre 200 MHz et 1 GHz) d'échantillons de sols reconstitués (mélanges sable/kaolin consolidés, de densités apparentes comprises entre 1,3 et 1,8 g/cm<sup>3</sup>). Données expérimentales de Zakri (1997), et comparaison avec la courbe de Topp et al. (1980) en trait plein.

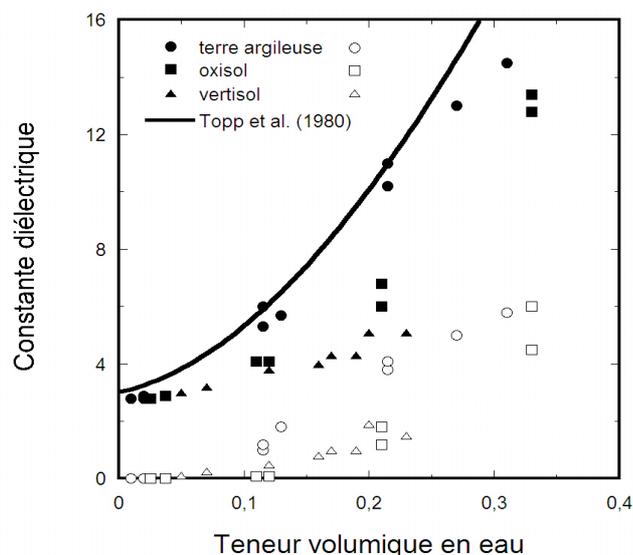


Figure 3-5 : Partie réelle (figurés pleins) et partie imaginaire (figurés vides) de la constante diélectrique en fonction de la teneur volumique en eau, pour 3 sols argileux (terre argileuse contenant 19% d'argile, oxisol contenant 62% d'argile et de CEC=10 meq/100g, vertisol contenant 70% d'argile et de CEC=68 meq/100g). Données de Sabburgh et al. (1997).

### 3.3 Mesures en fonction de la fréquence

L'effet de la teneur en argile a été étudié à plus basses fréquences par différents auteurs (Knoll, 1996 ; Denicol et Jing, 1998 ; Al'Mjeni, 2002). Al'Mjeni (2002) a étudié l'effet de la teneur en argile et du type d'argile sur les spectres de conductivité et de permittivité diélectrique dans le domaine des fréquences basses à intermédiaires (10 Hz - 1 MHz). Ces effets sont visibles dans toute la gamme de fréquence. Même une petite fraction d'argile modifie la réponse électrique du milieu de façon importante (figures 3-6 et 3-7).

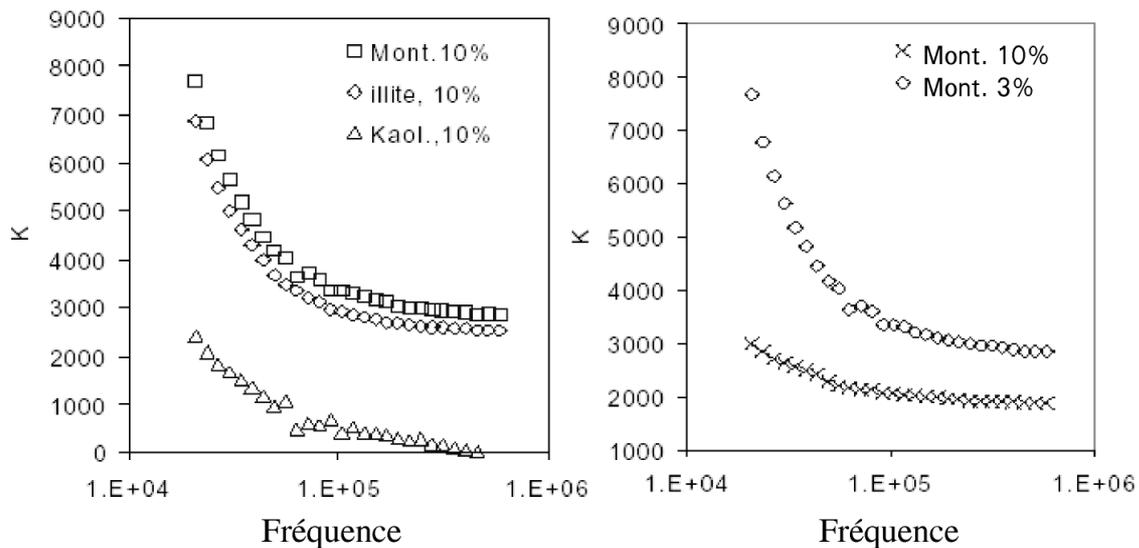


Figure 3-6 : Effet du type d'argile (à gauche) et du contenu en argile (à droite) sur la constante diélectrique mesurée entre 10 kHz et 100 MHz. D'après Al'Mjeni et al. (2002).

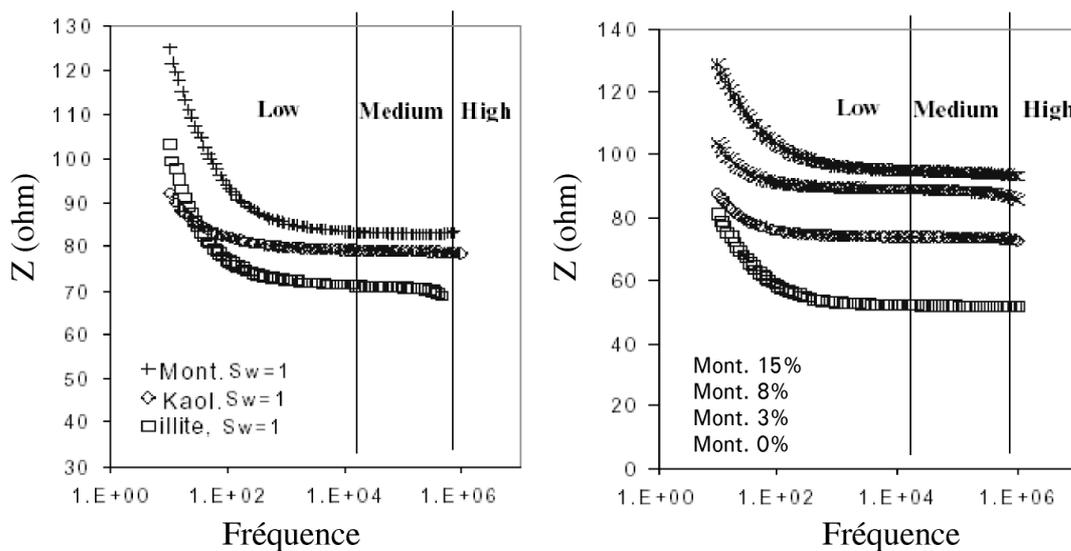


Figure 3-7 : Effet du type d'argile (à gauche) et du contenu en argile montmorillonite (à droite) sur la conductivité électrique mesurée entre 10 Hz et 1 MHz. D'après Al'Mjeni et al. (2002).

Knoll (1996) a mis en évidence de façon plus systématique l'effet de la porosité et de la teneur en eau pour des mélanges sable/kaolinite et sable/montmorillonite (cas sec seulement). Il observe que la constante diélectrique et la conductivité électrique augmentent avec la teneur en argile, même dans le cas de mélanges secs, et qu'il existe une teneur en argile critique (vers 15% de teneur massique en argile, figure 3-8), au delà de laquelle la constante diélectrique augmente de façon plus importante et montre une plus grande dispersion fréquentielle, et au delà de laquelle la conductivité varie peu.

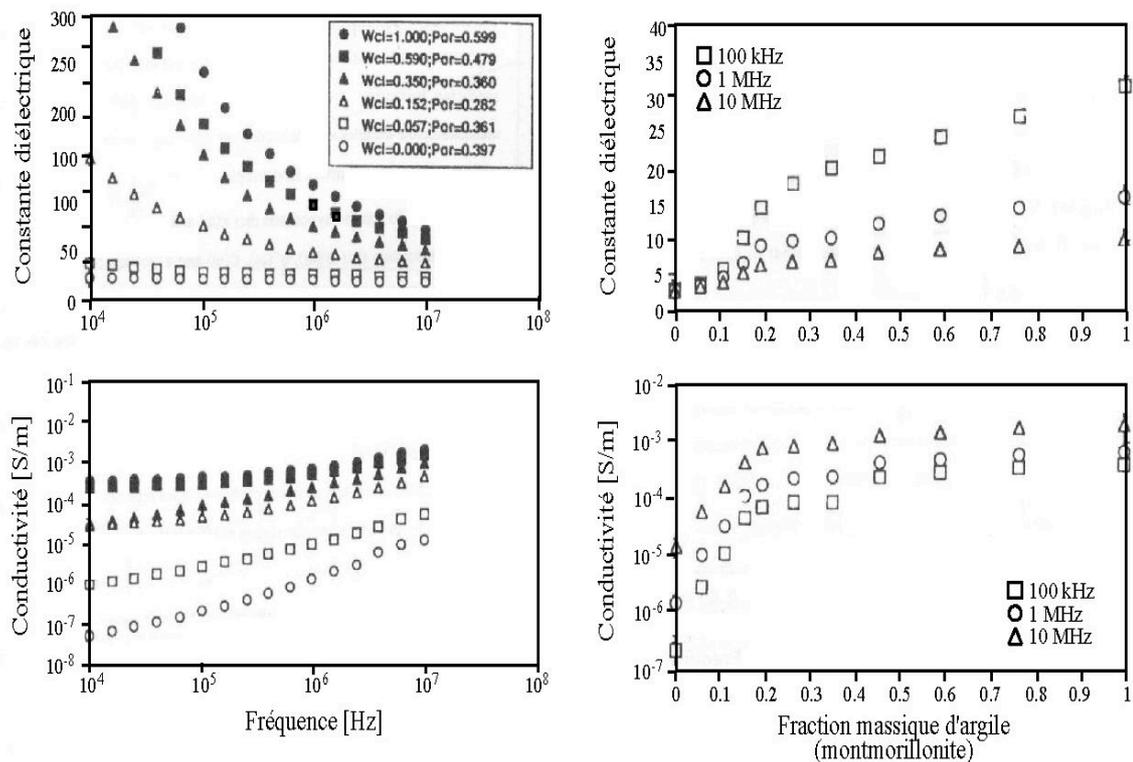


Figure 3-8 : Effet du contenu en argile sur la réponse électrique et diélectrique de mélanges argile/sable (cas sec). L'argile est une montmorillonite. Données expérimentales de Knoll (1996).

### 3.4 Effet de la saturation en eau

La réponse électrique et diélectrique de différents milieux, en fonction de la saturation en eau, a également été investiguée sur toute la gamme de fréquence (Poley et al. 1978, Knight et Nur, 1987 ; Knight et Endres, 1990). L'effet de la saturation en eau est un sujet d'étude particulièrement important dans le domaine pétrolier, et a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales et théoriques. Ce type d'étude est également nécessaire dans l'étude de sols. Parmi ces études expérimentales récentes, on peut citer celles de

Rankin et Singh (1985), Weller et al. (1999), West et al. (2003), Moss et al. (2002), Bona et al. (2002). Toutes ces études montrent que les variations de teneur en eau ont un effet sur la magnitude de la conductivité de la permittivité, et sur les fréquences auxquelles ont lieu les polarisations (décroissances brutales sur spectre de résistivité ou de permittivité diélectrique). La figure 3-9 illustre ces conclusions avec des mesures de Su et al. (2000) sur un grès argileux, dans le domaine 100 Hz – 15 MHz. La conductivité et la permittivité diélectrique augmentent avec la saturation, ainsi que la fréquence de polarisation (notée  $F_i$  à la figure 3-10).

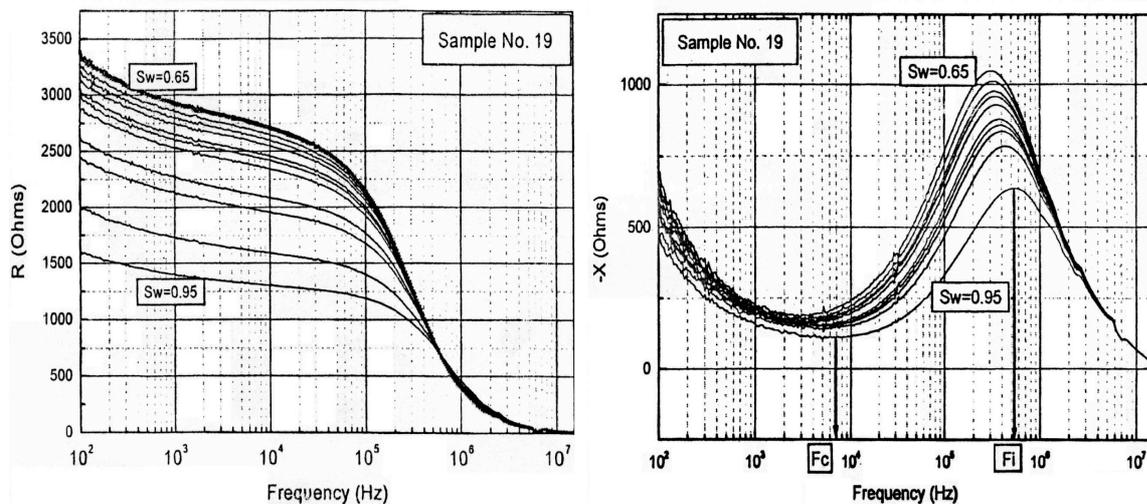


Figure 3-9: Effet de la saturation en eau  $S_w$ , pour un grès argileux ayant un porosité de 18%, et une teneur massique en argile de 21,5%. R est la partie réelle de l'impédance mesurée et X la partie imaginaire de l'impédance. Données expérimentales de Su et al. (2000).

## 4 L'état de l'eau dans les argiles et les propriétés électriques et diélectriques

### 4.1 Mise en évidence des différents types d'eau

Les différents états de l'eau dans les argiles (Caillère et al., 1982) sont mis en évidence par des analyses thermopondérales. L'eau d'hydratation est perdue par chauffage à 110°C s'il est prolongé au-delà de 24 heures. La perte de l'eau structurale a lieu pour des chauffages à températures comprises entre 500°C et 700°C (figure 3-8).

Low (1961) propose plusieurs mécanismes pour l'adsorption d'eau liée à la surface des particules d'argile :

- (1) les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène ou les groupements hydroxyle des feuillets externes ;
- (2) l'hydratation des cations compensateurs présents à la surface des cristallites ;
- (3) l'attraction des molécules d'eau vers les surfaces des cristallites à cause des forces de Van der Waals.

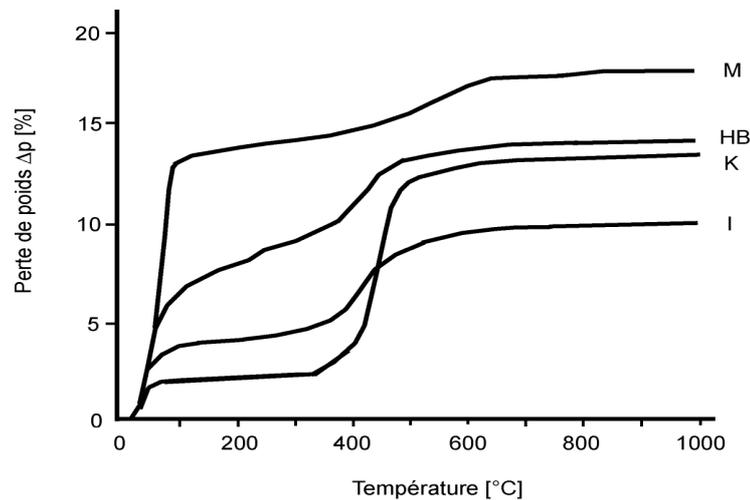


Figure 3-10 : Analyse thermopondérale de quatre argiles (d'après Tessier, 1978) : M : montmorillonite (smectite) ; HB : mélanges smectites, illite, kaolinite ; K : kaolinite ; I : illite

Ces trois mécanismes permettent d'expliquer la présence d'eau liée par des forces moins importantes que les liaisons de première valence des groupements hydroxyles, et qui peuvent varier de façon continue suivant la distance des molécules d'eau à la surface des cristallites.

Sposito et Prost (1982) passent en revue les études faites sur l'eau liée des smectites par plusieurs méthodes et se basent sur des descriptions de l'eau libre. L'eau doit ses propriétés particulières aux liaisons hydrogènes qui se rompent et se reforment continuellement. En fonction des fréquences investiguées, l'eau liée sera vue comme une structure figée ou comme une structure moyenne. L'eau liée des premières couches adsorbées à la surface des particules aura donc soit une structure proche de celle de la glace (analyses par spectroscopie infrarouge, dont la constante de temps est inférieure à  $10^{-12}$  s), alors que les analyses thermodynamiques (e.g. capacité calorifique), ne correspondant pas à des états instantanés, voient la structure de l'eau liée proche de celle de l'eau liquide.

## 4.2 Réponse diélectrique de l'eau dans les argiles

Un certain nombre d'études ont été consacrées aux propriétés diélectriques de l'eau adsorbée sur les surfaces des argiles. Ces études fournissent une information sur la structure de l'eau liée (Muir, 1953 ; Mamy, 1968 ; Hoekstra et Doyle, 1971 ; Calvet, 1975 ; Hall et Rose, 1978) et sur la région interfaciale entre les particules d'argile (Lockhart, 1980a et 1980b ; Jain et al., 1985 ; Raythatha et Sen, 1986 ; Canan, 1999 ; Ishida et al., 2000 ; Roy et al., 2000 ; Dudley et al., 2003 ; Logsdon et Laird, 2004). Elles concernent principalement les argiles en suspensions dans des électrolytes ou des poudres peu humides, et ont été réalisées dans différentes gammes de fréquence et avec différentes techniques de mesures. A notre connaissance, Knoll (1996) est l'une des rares à avoir étudié une argile (kaolinite) relativement compactée, sur toute la gamme de teneur en eau (entre 0 et 100% de saturation en eau). Très récemment, Kelleners et al. (2005) ont réalisé des mesures sur une bentonite à différentes teneurs en eau.

Nous allons détailler les principaux résultats de ces études dans les paragraphes suivants.

### 4.2.1 Observations des processus de polarisation dans les systèmes argile/eau

Les différentes observations montrent que les systèmes eau/argile donnent lieu à plusieurs processus de relaxation, comme les polarisations d'interface autour des particules chargées, et la relaxation par rotation des molécules d'eau, libres et liées. Ces phénomènes observés pour des suspensions d'argile peuvent être très différents de ceux ayant lieu dans des argiles à faible teneur en eau.

Muir (1953) a mesuré les pertes diélectriques (partie imaginaire de la permittivité diélectrique à laquelle est soustraite la contribution de la conductivité DC) dans la gamme de fréquences 1kHz – 150MHz, pour différents minéraux argileux (poudres), et pour des faibles teneurs en eau (figure 3-11). Dans le cas de la kaolinite, il a observé deux maxima de pertes diélectriques, correspondant à deux processus de polarisation différents.

Le premier maximum, observé pour des teneurs massiques en eau supérieures à 20%, a une fréquence caractéristique d'environ 10kHz ; son amplitude augmente avec la teneur en eau. Le second maximum (observé quel que soit la teneur en eau) se déplace nettement en fonction de la teneur en eau, de 10 kHz pour une teneur de 0% à 1,1 MHz pour une teneur de 30%. Le décalage de ce maximum de pertes diélectriques peut être lié à l'augmentation

du nombre de monocouches d'eau adsorbée car la fréquence de relaxation augmente avec la teneur en eau.

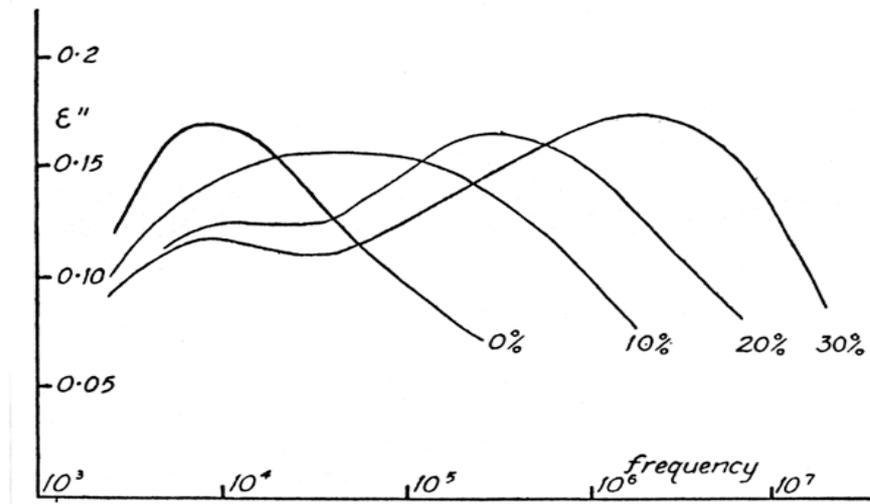


Figure 3-11 : Pertes diélectriques  $\epsilon_D''$  ( $\epsilon_D'' = \epsilon_{mes}'' - \sigma_{DC}/2\pi f$ ) pour des poudres de kaolinite humectées (entre 0 et 30% d'humidité relative). Données de Muir (1953).

Mamy (1968) et Calvet (1975) ont réalisé des mesures diélectriques, à différentes températures sur des montmorillonites ayant une seule couche d'eau d'hydratation, à basses fréquences (300Hz-10kHz). Ils ont conclut que les mouvements de rotation des molécules d'eau liée des montmorillonites sodiques ou potassiques se font sur la même échelle que les molécules d'eau libre. Par contre, les temps de rotation pour une montmorillonite saturée de cations bivalents sont comparables à ceux de la glace (Sposito et Prost, 1982). Cette conclusion implique que les temps de relaxation des molécules d'eau liée sont séparés d'environ  $10^5$  ordres de grandeur par rapport à celui de l'eau libre, en fonction des complexes d'hydratation qui se forment avec les cations échangeables.

Hall et Rose (1978) ont obtenu des courbes de pertes diélectriques pour la kaolinite à très faibles teneurs en eau, dans une large gamme de fréquence allant de 100Hz à 10MHz (figure 3-12). Un pic de pertes a été observé, et le mécanisme qui semble en être la cause est le mouvement des molécules d'eau adsorbée sur la kaolinite. Étant donné les temps de relaxation, les molécules d'eau dans la première couche d'hydratation auraient une structure proche de celle de la glace. Les cations étant monovalents, ce résultat n'est pas en accord avec les résultats obtenus sur la montmorillonite par Mamy et Calvet. Toutefois, il semblerait qu'il y ait un second pic de pertes à 10MHz.

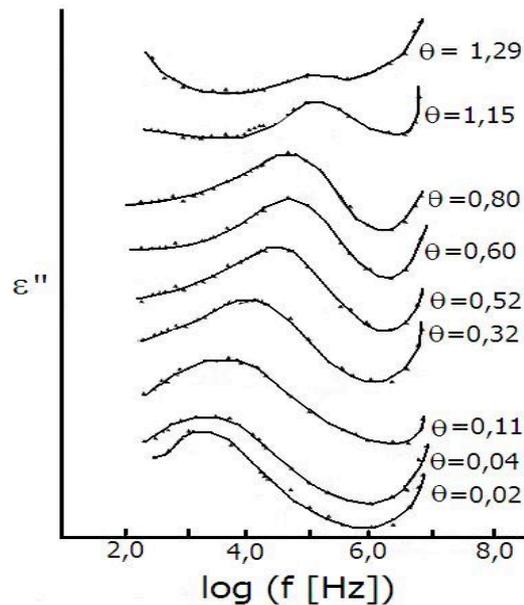


Figure 3-12 : Mesures de Hall et Rose (1978) sur des poudres de kaolinite humectées : spectres de pertes diélectriques  $\varepsilon_D''$  ( $\varepsilon_D'' = \varepsilon_{mes}'' - \sigma_{DC}/2\pi f$ ).

Lockhart (1980a, 1980b) a étudié l'effet de la concentration en argile (argiles gonflantes et kaolinite) sur la permittivité diélectrique de suspensions, à basses fréquences (1 - 100 kHz). Il observe une dispersion diélectrique, qu'il associe à la polarisation de la double couche électrochimique autour des particules d'argile.

L'influence, sur la permittivité diélectrique, de suspensions de montmorillonites, de la concentration en argile, du type d'électrolyte et de la conductivité de l'électrolyte a été étudiée par Canan (1999). Elle associe la réponse diélectrique, dans la gamme de fréquence 30kHz-300MHz, à la polarisation des doubles couches électriques des argiles (chapitre 4).

Santamarina et Fam (1997), et Saarenketo (1998) montrent que l'on peut mettre en évidence différentes zones de teneur en eau dans les courbes de conductivité électrique et de permittivité diélectrique de kaolinite et smectite à haute fréquence (entre 120 MHz et 3 GHz) : la partie à faible teneur en eau correspondrait à la réponse de l'eau fortement adsorbée, puis la réponse de l'eau libre prédomine à plus forte teneur en eau (figure 3-13).

Ishida et al. (2000) ont travaillé sur des suspensions d'argile dans une gamme de fréquences plus large, afin de mieux extraire des spectres chaque processus de polarisation. Ils ont ainsi mis en évidence deux pics de relaxation pour l'allophane et l'imogolite, et trois pics pour la kaolinite et la montmorillonite (figure 3-14). Ils ont

proposé que le pic observé entre 50 et 500MHz soit lié à la polarisation d'orientation des molécules d'eau liée. Le pic à plus basse fréquence (300kHz pour la kaolinite et 4MHz pour la montmorillonite) serait dû à une polarisation d'interface, mais son origine physique exacte n'a pas pu être déterminée.

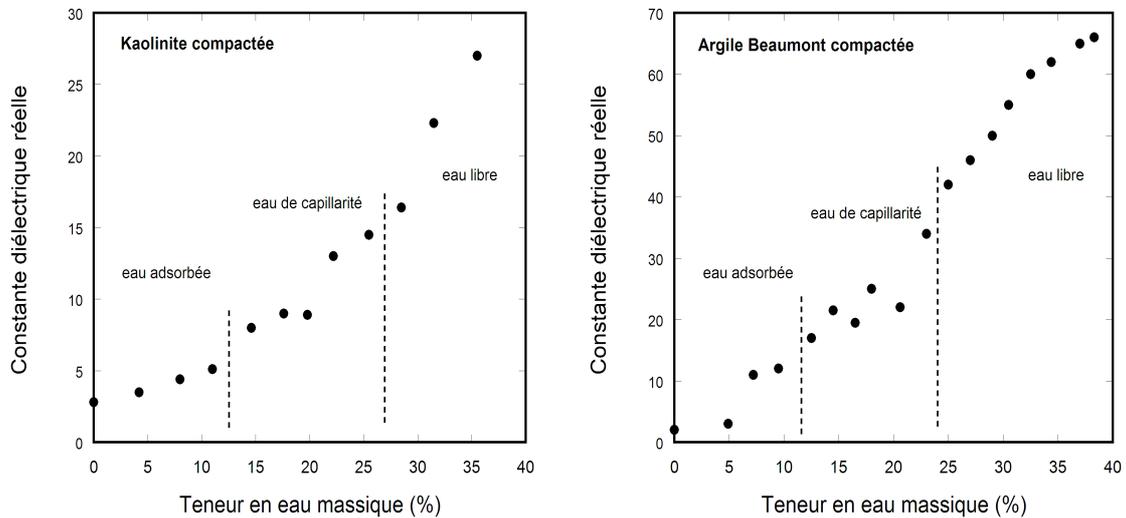


Figure 3-13 : Effet de la teneur en eau sur la permittivité diélectrique relative pour deux argiles : une kaolinite (à gauche) et une smectite (à droite). Données expérimentales de Saarenketo (1998).

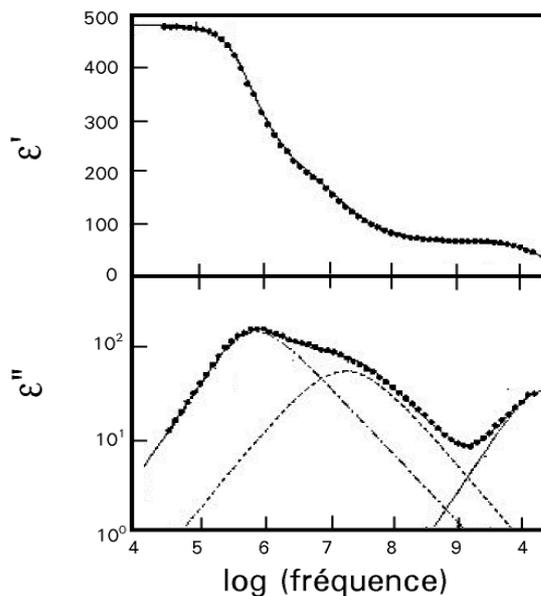


Figure 3-14 : Permittivité diélectrique réelle (en haute) et pertes diélectriques (en bas) mesurée sur une suspension de montmorillonite (teneur en eau massique de 744 %). D'après Ishida et al. (2000).

L'interprétation des mesures de permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour des systèmes smectite/eau est rendue complexe par le fait que plusieurs phénomènes

contribuent à la permittivité diélectrique, en plus de la relaxation dipolaire. En particulier, lorsque la teneur en eau augmente, les cations échangeables commencent à se déplacer d'une manière relativement libre près de la surface des particules d'argile. Ce déplacement contribue de manière importante à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, ce qui rend l'observation de la relaxation dipolaire difficile. Toutefois, il semble que pour des teneurs massiques en eau inférieures à 15%, la contribution des cations échangeables soit négligeable.

#### 4.2.2 Effet de la de la porosité et la teneur en eau

L'étude de Knoll (1996) a été réalisée sur des argiles compactées (kaolinite et montmorillonite du Wyoming), à différentes porosités et teneurs en eau (pour la kaolinite uniquement), et sur des mélanges sable/argile à différentes teneurs en argile et en eau. Le domaine de fréquences investigué est 10 kHz–10 MHz. Cette étude n'avait pas pour but de déterminer les différents processus de polarisation, mais de donner un jeu de données expérimentales riche. La figure 3-15 illustre par exemple l'effet de la porosité sur la conductivité et la permittivité diélectrique d'une montmorillonite sèche. La conductivité et la permittivité diélectrique diminuent avec la porosité, quelle que soit la fréquence de mesure.

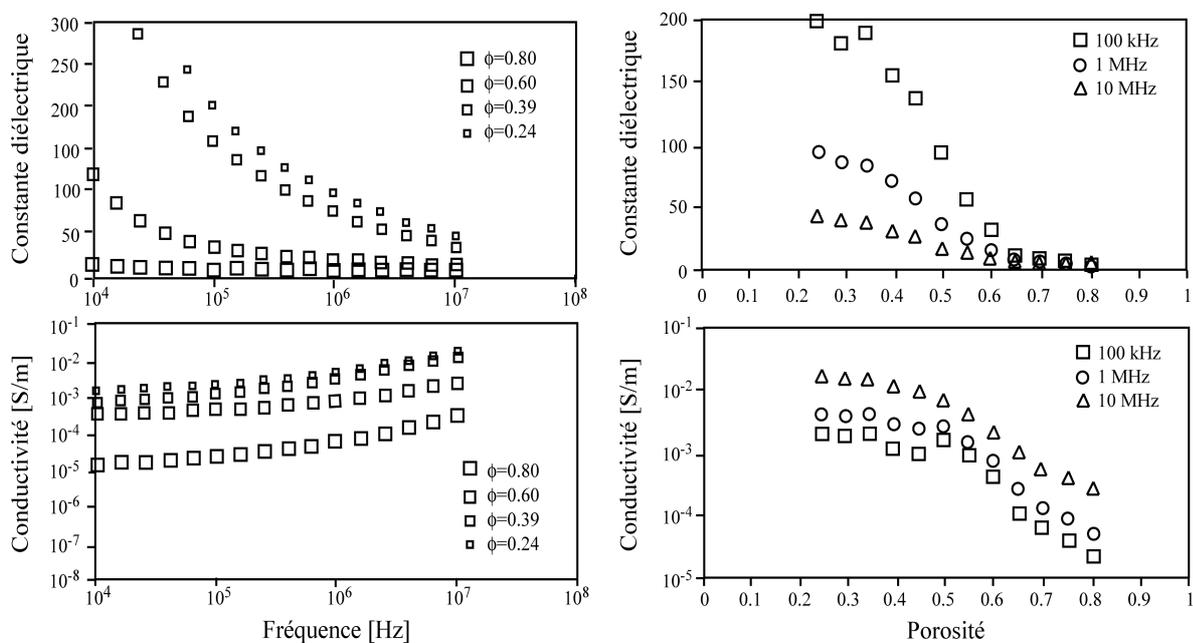


Figure 3-15 : Effet de la fréquence (à gauche) et de la porosité (à droite) sur les propriétés électriques et diélectriques d'échantillons de montmorillonite sèche. Données expérimentales de Knoll (1996).

Knoll a également mis en évidence le fait que la réponse de ce type de milieu ne peut pas être expliquée par des modèles simples de type mélange (figure 3-16) : un paramètre jouant un rôle essentiel dans les propriétés diélectriques des argiles est l'état de l'eau dans les argiles (cf. chapitre 4). En effet, l'eau liée ne contribuera pas de la même façon que l'eau libre à la conductivité et à la permittivité diélectrique du matériau.

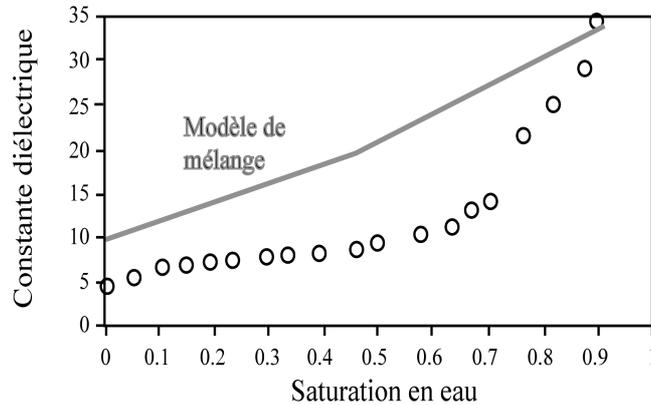


Figure 3-16 : Effet de la saturation en eau sur un mélange sable/kaolinite riche en argile. Données expérimentales de Knoll (1996).

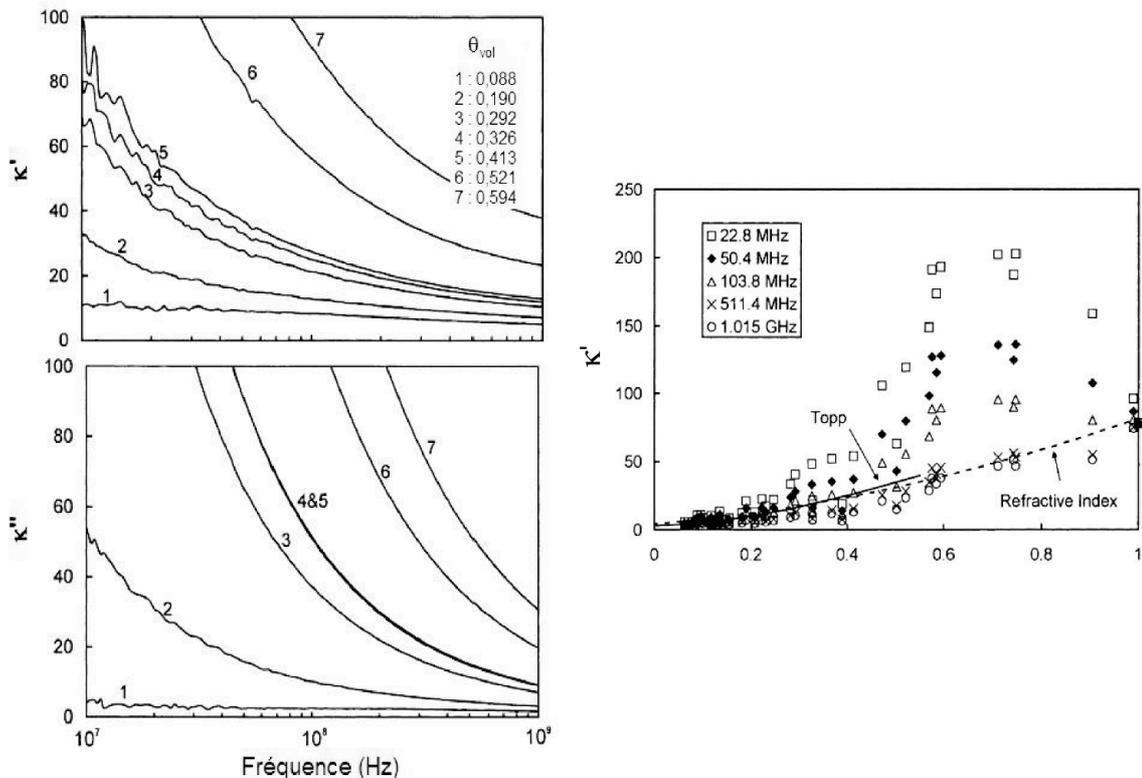


Figure 3-17 : Mesures de la permittivité diélectrique relative réelle et imaginaire en fonction de la fréquence (à gauche) et permittivité diélectrique relative réelle en fonction de la teneur en eau (à droite) pour une bentonite humectée (densité sèche constante, proche de  $1 \text{ g/cm}^3$ ). Données expérimentales de Kelleners et al. (2005).

Kelleners et al. (2005) ont étudié une bentonite dans une gamme de fréquence plus haute (10 MHz – 10 GHz). Ils montrent que la bentonite est dispersive jusque vers 500MHz (figure 3-17). Au delà de cette fréquence, la permittivité réelle dépend presque uniquement de la teneur en eau. La courbe empirique de Topp et al. (1980) et un modèle de mélange simple décrivent assez bien les mesures expérimentales de permittivité diélectrique en fonction de la teneur en eau. Ceci est en désaccord avec les mesures de Sabburgh et al. (1997) par exemple, et semblerait indiquer que les processus de polarisation (telles que la polarisation de la double couche électrochimique, l'accumulation de charges aux interfaces solide/fluide, ou la rotation des molécules d'eau) n'ont plus d'effet à des fréquences supérieures à 500MHz, même dans le cas d'une argile ayant une très forte charge de surface.

## 5 Conclusion

Nous n'avons pas réalisé un inventaire exhaustif des données expérimentales de la littérature, mais les travaux manquant sont moins complets que ceux cités ici. Nous voyons que les travaux sur les milieux argileux sont assez peu nombreux, et qu'en général la gamme de fréquences investiguée est restreinte. La principale raison de ce manque de données est la difficulté des mesures sur ce type de matériau, en particulier en ce qui concerne les argilites et les argiles compactées en général. Le chapitre suivant est consacré aux modèles de conductivité et de polarisation diélectrique. Il existe un très grand nombre d'études théoriques, mais elles sont rarement confrontées à des données réelles, et lorsqu'elles le sont, il s'agit souvent de données sur un seul type d'échantillon. C'est pourquoi nous présenterons trois applications de modèles théoriques à des données réelles à la fin du chapitre concernant les modèles.

## Chapitre 4

# **THEORIES DE LA CONDUCTION ET DE LA POLARISATION**



# 1 Introduction : classification des modèles

De nombreuses études portent sur le développement de modèles servant à décrire les mesures électriques et diélectriques. La plupart des données expérimentales trouvées dans la littérature portent en général sur un seul type de matériau, se limitent à une gamme de fréquence (hautes fréquences, fréquences intermédiaires, ou basses fréquences), et décrivent l'effet d'un paramètre particulier (porosité, saturation, teneur en argile, etc.). La conséquence de cette abondance de résultats dans des domaines très divers, allant de la science des sols aux colloïdes en passant par la géophysique, est qu'il est difficile d'exposer les différentes théories de manière exhaustive et bien structurée. On verra qu'il est également difficile d'envisager une théorie globale qui soit valable pour tous les types de roches, toutes les fréquences et qui décrive les effets de tous les paramètres physico-chimiques d'un milieu poreux. Toutefois, nous essayerons d'avoir un aperçu aussi large que possible des modèles jetant les bases d'une compréhension des phénomènes électriques dans des roches a priori aussi différentes que les grès saturés et les argiles.

Dans la première partie de ce chapitre, nous exposons différentes manières de représenter les mesures électriques et diélectriques en fonction de la fréquence. En général, les spectres de conductivité électrique (ou permittivité diélectrique) complexe d'un matériau sont modélisés grâce à des fonctions mathématiques de type Debye, Cole-Cole et Davidson-Cole, ou alternativement le milieu poreux est décrit par un circuit électrique équivalent. Dans les deux cas il s'agit de modèles phénoménologiques et non de théories physiques.

La suite de ce chapitre est consacrée aux modèles physiques de la conduction et de la polarisation dans les roches. Nous verrons d'abord les modèles de mélanges pour des milieux « propres » (c'est-à-dire sans minéraux argileux), à basses fréquences pour la conductivité, à hautes fréquences pour la permittivité diélectrique, ou pour l'ensemble du spectre de permittivité. Ces modèles supposent qu'il n'y a pas d'interactions entre les différents composants individuels de la roche. Ce sont les modèles les plus simples. Ils sont toutefois incapables d'expliquer les spectres de permittivité diélectrique observés pour les roches réelles.

Enfin, nous présenterons les modèles développés pour prendre en compte les effets de surface, qu'il s'agisse d'effets géométriques ou électrochimiques. Nous illustrerons les modèles théoriques par des exemples d'application pour des grès, des roches argileuses et enfin des mélanges eau/argile. Le tableau 4-1 résume les modèles par catégorie.

## 2 Modèles phénoménologiques et circuits électriques équivalents

Deux possibilités s'offrent à l'expérimentateur pour décrire les spectres de conductivité et de permittivité diélectrique expérimentaux : l'utilisation de fonctions analytiques ou de circuits électriques équivalents (Pelton et al., 1983).

### 2.1 Formulations analytiques des spectres

Les modèles empiriques donnant les équations des spectres séparent les effets de la polarisation diélectrique ( $\epsilon^*$ ) et ceux de la conduction ( $\sigma^*$ ). L'intérêt de ces fonctions analytiques est qu'elles permettent de décrire fidèlement la forme des spectres de conductivité et de permittivité diélectriques, avec un minimum de paramètres.

#### 2.1.1 Permittivité diélectrique $\epsilon^*(\omega)$

La spectroscopie diélectrique donne accès aux variations de la permittivité diélectrique réelle  $\epsilon'$  et de permittivité diélectrique imaginaire  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence. La figure 4-1 montre un exemple de spectre expérimental. Dans cet exemple, on peut observer trois zones de décroissance de  $\epsilon'$ , dans trois zones de fréquences différentes, qui correspondent à trois maxima de pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ).

Les données peuvent aussi être représentées par des diagrammes d'Argand, qui sont les graphes représentant la partie imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de sa partie réelle.

##### *(a) Modèle de Debye (1929)*

Les processus de polarisation sont souvent caractérisés par une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique,  $\tau$ , et une dissipation d'énergie maximale à la fréquence  $f_c = 1/2\pi\tau$ . Il s'agit d'un processus de relaxation. La forme de la relaxation est donnée par le

---

---

### **Modèles phénoménologiques**

Méthode : relie le comportement fréquentiel à des temps de relaxation caractéristiques

Type : Cole-Cole, Debye

Avantages : il n'est pas nécessaire de connaître les propriétés des composants ou la géométrie

§ 2.1

Désavantages : utilisation de paramètres dépendant de la fréquence de mesure

Références : Davidson et Cole (1951), Ruffet (1993), Canan (1999)

### **Modèles empiriques et semi empiriques**

Méthode : relation mathématique fonctionnelle entre les propriétés diélectriques et des paramètres mesurables des échantillons

Type : logarithmique ; polynomial

Avantages : permet de développer facilement des relations quantitatives ; les matériaux peuvent être complexes

§ 3.2.1

Désavantages : souvent pas de justification physique ; valide seulement pour le set de données utilisé pour fabriquer la relation

Références : Topp et al. (1980), Dirksen et Dasberg (1993)

### **Modèles volumétriques**

Méthode : relie les propriétés diélectriques d'un mélange aux propriétés diélectriques de ses constituants

Type : Complex Refractive Index Method (CRIM), moyennes arithmétiques, harmoniques (modèles alpha), formule de Lichteneker, modèle TP (Time Propagation)

§ 3.2.2

Avantage : fractions volumiques faciles à obtenir

Désavantages : ne prend pas compte la microgéométrie des composants, ni les interactions entre les composants

Références : Knoll (1996), Seleznev et al. (2004)

### **Modèle de polarisation Maxwell-Wagner**

Méthode : calcul du spectre de la constante diélectrique dû à la polarisation de charges d'espaces

Type : Maxwell-Wagner

Avantage : comportement fréquentiel

Désavantages : ne prend pas compte la microgéométrie des composants, ni les interactions entre les composants

§ 3.3.1

Références : Coelho (1969, 1983)

### **Milieu effectif**

Méthode : calcul des propriétés diélectriques par substitutions successives

Type : Bruggeman-Hanai-Sen (BHS)

Avantage : précis pour des géométries connues

Désavantages : lourd à implémenter ; choix du nombre de composants, du matériau encaissant, de la forme des inclusions

§ 3.3.2  
à 3.3.7

Références : Sen et al., 1981

### **Modèles de polarisation de la double couche électrique (DCE)**

Méthode : calcul du spectre de la constante diélectrique lors de la polarisation de la DCE (en particulier autour des particules argileuses)

Type : Schwartz, Schurr, Fixman

Avantage : modélisation physique, obtention du comportement fréquentiel

Désavantages : nombreuses variables microscopiques nécessaire pour implémenter le modèle

§ 4.2

Références : Schwartz (1962), Schwan et al. (1962), Schurr (1964), Fixman (1980), Lyklema et al. (1983a et 1983b), De Lima et Sharma (1992), Canan (1999), Lesmes et Morgan (2001)

---

---

Tableau 4-1 : Les différentes catégories de modèles présentés

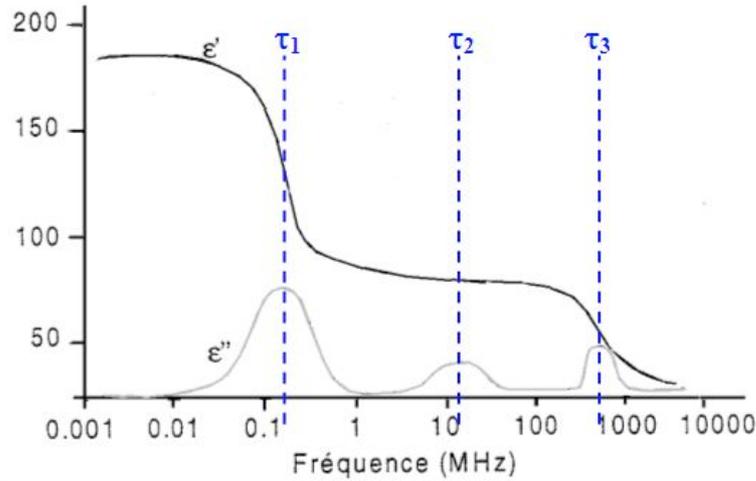


Figure 4-1 : Exemple de courbe de dispersion de la permittivité diélectrique, obtenue pour une solution aqueuse d'hémoglobine. On observe trois régions de dispersion correspondant à trois relaxations (d'après Canan, 1999).

modèle dit de Debye (Debye, 1929). Cet auteur a montré, en étudiant les milieux diélectriques simples (des liquides dipolaires), que leur permittivité, due à l'orientation des molécules dipolaires sous l'effet de l'agitation thermique et des interactions intermoléculaires s'opposant au champ électrique appliqué, suit une loi du type :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0} \quad (4-1)$$

où  $\varepsilon_\infty$  est la permittivité diélectrique à haute fréquence,  $\varepsilon_s$  la permittivité statique (à très basse fréquence),  $\omega$  la pulsation ( $\omega=2\pi f$ ), et  $\tau_0$  le temps de relaxation du système.

Debye (1929) a relié le temps de relaxation à la friction interne du système. Pour des molécules dipolaires dans un liquide :

$$\tau_0 = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (4-2)$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide,  $T$  la température (en Kelvin),  $k$  la constante de Boltzmann et  $a$  le rayon d'une molécule dipolaire sphérique.

Le diagramme d'Argand correspondant est un demi-cercle parfait passant par  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_\infty$  (figure 4-2), décrit par l'équation :

$$\left| \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right| = \omega\tau_0 \quad (4-3)$$

Dans les diélectriques réels, la polarisation est la somme de nombreux processus avec des temps de relaxation différents. Le modèle de Debye ne décrit pas parfaitement le

comportement réel des milieux poreux tels que les roches : la théorie de Debye est trop simple, mais elle montre que le temps de relaxation dépend de la taille des molécules et de la viscosité du liquide.

*(b) Le modèle de Cole-Cole (1941)*

Cole et Cole (1941) ont réalisé des mesures de permittivité sur un grand nombre de liquides polaires. Le diagramme d'Argand de ces mesures se présente sous la forme d'arcs de cercles avec leurs centres situés en dehors de l'axe des abscisses. Ils ont alors proposé de modifier la théorie de Debye, en introduisant une distribution des temps de relaxation symétrique :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (4-4)$$

où  $\varepsilon_\infty$  est permittivité diélectrique à hautes fréquences,  $\varepsilon_s$  la permittivité statique,  $\tau_0$  le temps de relaxation central de la distribution des temps de relaxation, et  $\alpha$  une constante liée à la largeur de la distribution ( $0 < \alpha < 1$ ). Plus  $\alpha$  est proche de 1 et plus la distribution de temps de relaxation est large.

Le diagramme d'Argand (figure 4-2) caractéristique de ce type de comportement est un demi-cercle dont le centre est situé sous l'axe  $\varepsilon'$  et d'équation :

$$\left| \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right| = (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \quad (4-5)$$

L'angle que fait l'axe  $\varepsilon'$  avec la droite reliant le centre du demi-cercle et  $\varepsilon_\infty$  est proportionnel à l'exposant  $\alpha$  de Cole-Cole.

La figure 4-3 montre l'apport du modèle de Cole-Cole par rapport au modèle de Debye.

Cole et Cole (1941) ont montré que la réponse diélectrique de leur modèle peut être représentée par la distribution (symétrique) de temps de relaxation suivante :

$$y(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\pi\alpha)}{\cosh((1-\alpha)\ln(\tau/\tau_0)) - \cos(\pi\alpha)} \quad (4-6)$$

*(c) Le modèle de Davidson-Cole (1951)*

Ce modèle est très proche du modèle de Cole-Cole. Il inclut un second coefficient  $\beta$  qui permet d'introduire un comportement dissymétrique, observé lors de mesures sur du glycérol à basses températures. Davidson et Cole (1951) ont attribué ce comportement à un processus de réorientation des groupes hydroxyles, accompagné de cassure de liaisons,

qui provoquerait un élargissement de la distribution de temps de relaxation vers les hautes fréquences. Le modèle de Davidson-Cole s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (4-7)$$

où  $\beta$  est la constante de Davidson-Cole ( $0 < \beta < 1$ ).

La distribution des temps de relaxation associée (asymétrique) est donnée par :

$$y(\tau) = \frac{\sin(\pi\beta)}{\pi} \left( \frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta \quad \text{pour } 0 < \tau < \tau_0 \quad (4-8)$$

$$y(\tau) = 0 \quad \text{pour } \tau > \tau_0$$

Les figures 4-4 et 4-5 comparent les fonctions de Cole-Cole, Davidson-Cole, et la fonction généralisée proposée par Havriliak et Negami (1966), obtenue en combinant les fonctions précédentes :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\gamma})^\beta} \quad (4-9)$$

où  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes (comprises entre 0 et 1).

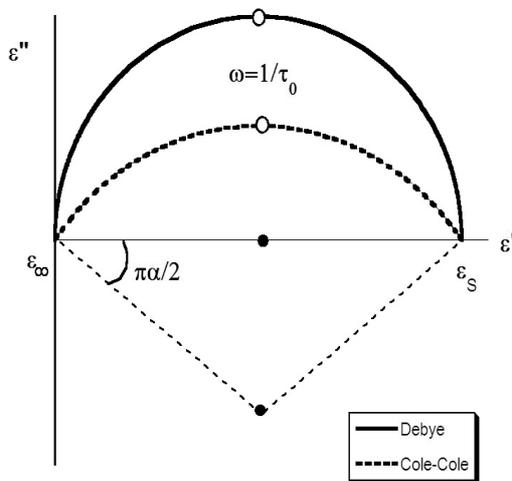


Figure 4-2 : Diagramme d'Argand pour le modèle de Debye (traits pleins) et le modèle de Cole-Cole (pointillés) dans le cas  $\alpha=0,5$ . Les centres des demi-cercles sont marqués par les points noirs.

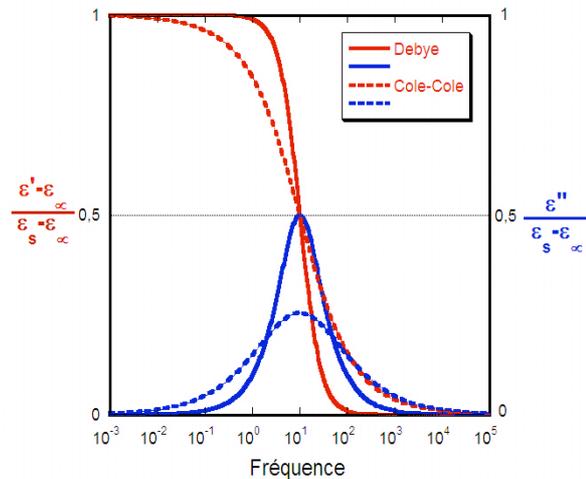


Figure 4-3 : Dispersion diélectrique (rouge) et pertes diélectriques (bleu) obtenues avec les modèles de Debye et de Cole-Cole dans le cas où  $\alpha=0,5$ .

Les modèles de Debye, Cole-Cole, et Davidson-Cole s'appliquent surtout aux diélectriques uniformes. Dans le cas de mélanges de différents diélectriques, on observe des relaxations multiples. On peut évoquer les raisons suivantes :

- la présence de molécules différentes ayant chacune un temps de relaxation spécifique ;
- la non uniformité des tailles des particules ;
- différents mécanismes de relaxation peuvent coexister.

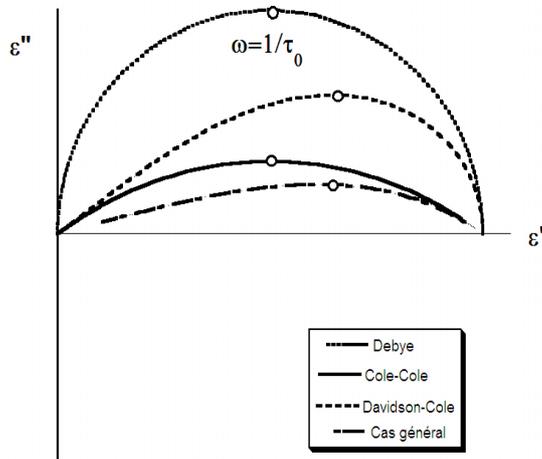


Figure 4-4 : Diagramme d'Argand pour les modèles de Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole et le modèle généralisé. Ici  $\alpha=\beta=0.4$

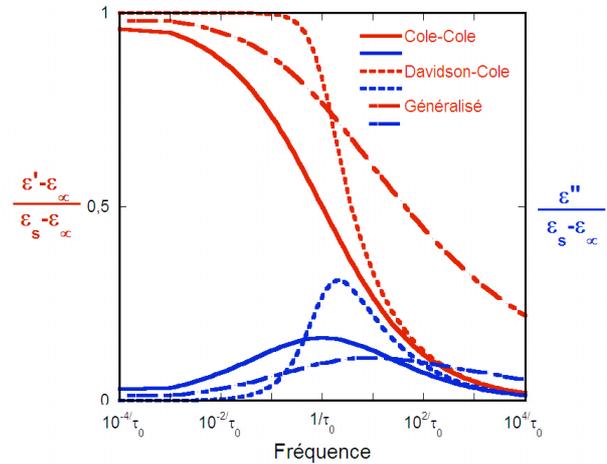


Figure 4-5 : Dispersion diélectrique (en rouge) et les pertes diélectriques (en bleu) obtenues pour les modèles de Cole-Cole, Davidson-Cole et Havriliak-Negami dans le cas où  $\alpha=\beta=0,4$ .

D'une manière générale, on peut écrire la permittivité diélectrique d'un matériau quelconque sous la forme de fonctions de Davidson–Cole généralisées

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[ \sum_{j=1}^n \frac{C_j}{(1 + (i\omega\tau_j)^{-\gamma_j})^{\beta_j}} \right] \quad (4-10)$$

où  $n$  est le nombre total de relaxations, et  $C_j$  la contribution relative de chaque processus de polarisation à  $\varepsilon^*$  ( $\sum_{j=1}^n C_j = 1$ ).

On peut également exprimer l'existence d'une distribution de temps de relaxation ( $C_j, \tau_j$ ) par la superposition de phénomènes de relaxation de type Debye :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[ \sum_{j=1}^n \frac{C_j}{(1 + i\omega\tau_j)} \right] \quad (4-11)$$

Il est possible d'inverser les spectres de permittivité diélectrique pour l'obtention d'une distribution de temps de relaxation, au moyen de l'expression (4-11). Ceci est

particulièrement utile pour retrouver par exemple les fréquences de relaxation des processus et de caractériser la largeur des distributions de temps. Morgan et Lesmes (1993) présentent une technique d'inversion efficace (Annexe A2).

### 2.1.2 Conductivité électrique ( $\sigma^*$ )

La relaxation par diffusion (conduction faradique) est caractérisée par une conductivité complexe dépendant de la fréquence (Olhoeft, 1979b) :

$$\sigma' - i\sigma'' = \sigma_{DC} \left[ \frac{m(i\omega\tau_0)^n}{1 + (i\omega\tau_0)^n(1-m)} + 1 \right] \quad (4-12)$$

où  $n$  est une constante. Le cas  $n=0,5$  correspond à des processus de diffusion pure ( $n$  est analogue au coefficient de Cole-Cole) ;  $m = 1/(1 + \sigma_{DC}/\sigma_\infty)$  est la chargeabilité ;  $\tau_0$  est la valeur centrale de la distribution des constantes de temps ;  $\sigma_{DC}$  et  $\sigma_\infty$  sont les limites à basses (« Direct Current ») et à hautes fréquences de la conductivité. On peut noter que les paramètres  $\tau$  et  $m$  sont des paramètres couplés contenant  $\sigma_{DC}$ .

La figure 4-8 est un exemple de réponse électrique obéissant à un processus faradique. On peut observer que la conductivité est une fonction croissante de la fréquence. Ce n'est que dans le cas simple où le milieu ne présente pas de réactions électrochimiques qu'il est habituel de faire l'hypothèse que la conductivité est une constante :  $\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC}$ .

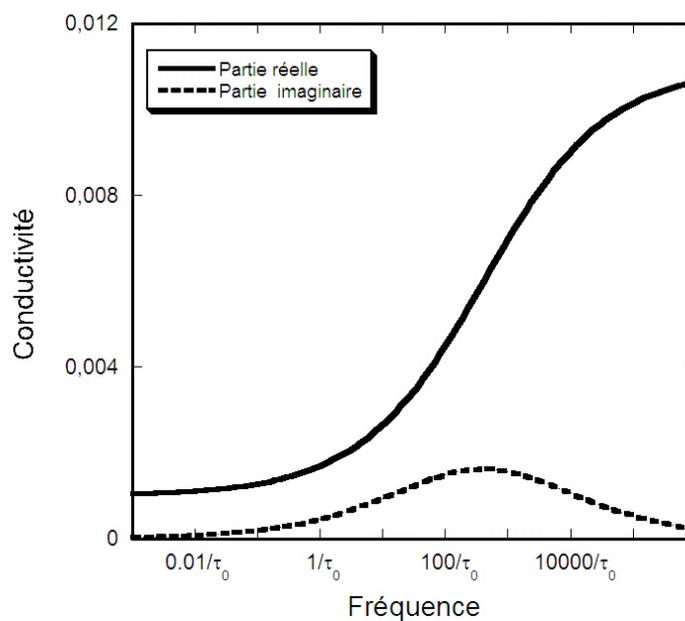


Figure 4-8 : Modèle de conduction faradique ( $\tau = 1$  s ;  $m=0,9$  ;  $\sigma_{DC} = 10^{-3}$  S/m)

### 2.1.3 Expression générale de la conductivité électrique effective

L'expression la plus générale pour la conductivité effective  $\sigma_T^*(\omega)$  (ou pour la permittivité effective  $\varepsilon_T^*(\omega) = -i\sigma_T^*(\omega)/\omega$ ) est une somme de processus faradiques et de processus diélectriques simples :

$$\sigma_T^* = \left\{ \sigma_{DC} \left( 1 + \frac{m}{1-m} \sum \frac{F(\tau)(\omega\tau(1-m))^2}{1+(\omega\tau(1-m))^2} \right) + \omega \varepsilon_\infty \xi \sum \frac{K(\tau)\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right\} \quad (4-13)$$

$$+ i \left\{ \sigma_{DC} m(1-m) \sum \frac{F(\tau)\omega\tau(1-m)}{1+(\omega\tau(1-m))^2} + \omega \varepsilon_\infty \left( 1 + \xi \sum \frac{K(\tau)}{1+(\omega\tau)^2} \right) \right\}$$

où  $F(t)$  et  $K(t)$  sont les distributions de temps liées aux processus de diffusion faradique et de polarisation diélectrique, respectivement.

Cette expression est par exemple utilisée par Olhoeft (1985) pour déterminer la non linéarité des phénomènes observés (cf. annexe A1). En effet, si les phénomènes responsables de la réponse électrique mesurée sont linéaires, alors la réponse peut être modélisée par l'équation (4-13), c'est-à-dire qu'il est possible de déterminer des fonctions  $F(\tau)$  et  $K(\tau)$ . Si le phénomène est linéaire et que l'on calcule  $F(\tau)$  pour  $K(\tau)=0$ , ou  $K(\tau)$  pour  $F(\tau)=0$ , alors les valeurs de  $\sigma_T'$  et de  $\sigma_T''$  recalculées avec ces  $F(\tau)$  ou  $K(\tau)$  devraient être identiques aux valeurs de  $\sigma_T'$  et de  $\sigma_T''$  mesurées. La différence entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées est une mesure de la non linéarité des phénomènes de polarisation ou de diffusion.

### 2.1.4 Application des modèles aux spectres de résistivité

Dans le cas particulier de roches contenant des minéraux métalliques, des mesures de polarisation induite mettent en évidence une conduction faradique. De telles roches peuvent être représentées par deux canaux en parallèle : l'un où le fluide circule librement ; l'autre où la présence de la particule conductrice bloque le passage des ions. On peut alors définir la résistance du fluide dans le premier canal par  $R_0$ , l'impédance dans le second canal,  $R_1$ , et l'impédance de l'interface entre la particule métallique et le liquide  $(i\omega X)^{-c}$  ( $c$  est une constante qui vaut 1/2 pour de la diffusion pure ; cf. §5.2.1 impédance de Warburg). L'impédance équivalente est donc :

$$Z_C^* = Z_\infty + \frac{Z_0 - Z_\infty}{1 + (i\omega X)^c} \quad (4-14)$$

où :  $Z_0 = R_0$ ,  $Z_\infty = R_0 R_1 / (R_1 + R_0)$ ,  $\tau = X (R_1 + R_0)^2$

On trouve ici pour la résistivité une expression de Cole-Cole qui fut, rappelons-le, à l'origine établie pour la permittivité. Même dans le cas de matériaux sans minéraux métalliques, on observe que la résistivité mesurée peut être généralement modélisée par une fonction de Cole-Cole.

La figure 4-9 illustre la résistivité complexe suivant un modèle type Cole-Cole. La permittivité diélectrique complexe liée à cette résistivité est montrée figure 4-9(b). Les parties réelle et imaginaires de la permittivité varient avec la fréquence selon des lois puissances :  $\varepsilon'(\omega) = A\omega^{-\alpha}$  et  $\varepsilon''(\omega) = B\omega^{-1}$

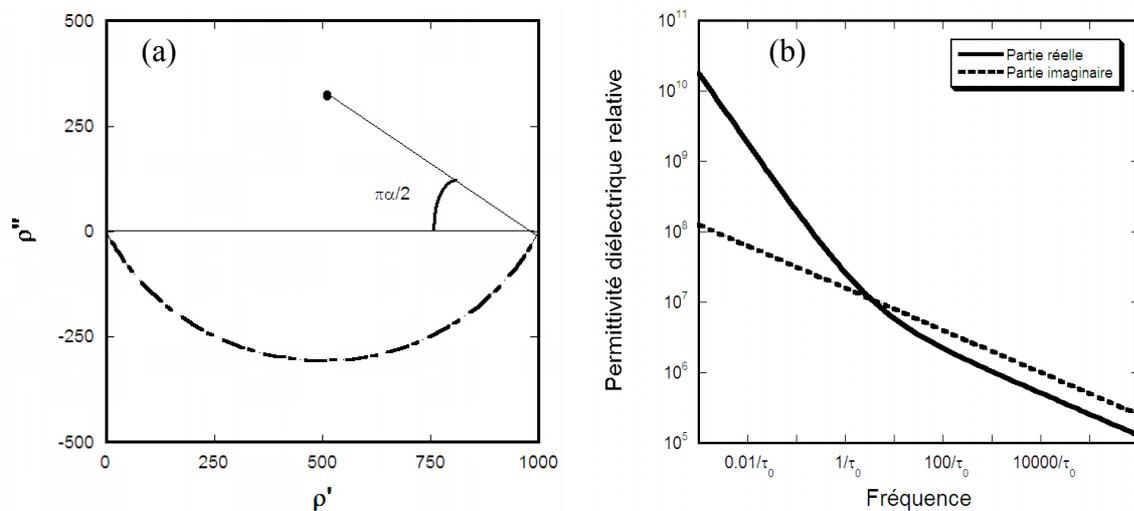


Figure 4-9 : Modèle de Cole – Cole pour la résistivité,  $\rho_0 = 1000 \Omega.m$  ;  $\rho_\infty = 0$  ;  $\tau = 1s$  ;  $\alpha = 0,3$  (a) diagramme d'Argand pour la résistivité complexe de type Cole-Cole ; (b) spectres de permittivité relative réelle et imaginaire correspondants.

### 2.1.5 Contribution de la conductivité DC au spectre de permittivité complexe

Nous avons vu que, dans le cas général, les phénomènes de conduction et de polarisation s'expriment de manière simultanée dans la conductivité et la permittivité diélectrique effectives (chapitre 2 §2.2). Si l'on suppose que la conductivité intrinsèque est essentiellement une conductivité DC, il est possible de séparer les effets de la polarisation diélectrique et ceux de la conduction ohmique (on utilise par exemple l'équation généralisée pour la permittivité intrinsèque) :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left\{ \sum_{j=1}^n \frac{C_j}{[1 + (i\omega\tau_j)^{-\gamma_j}]^{\eta_j}} \right\} + \frac{\sigma_{DC}}{i\omega} \quad (4-15)$$

L'équation (4-15) exprime le fait que la conductivité a un effet sur la permittivité diélectrique imaginaire, qui varie comme l'inverse de la fréquence à basses fréquences (figure 4-10). Le domaine d'influence de la conductivité DC dépend de la valeur de  $\sigma_{DC}$ . Plus la conductivité est grande, et plus l'effet sera visible jusqu'à des fréquences élevées sur la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, et masquera les polarisations dans le domaine des basses fréquences (figure 4-11). L'influence de la conductivité DC sur la partie imaginaire de la permittivité diélectrique effective peut être visible jusque dans le domaine du mégahertz. De la même façon, si la partie imaginaire de la conductivité intrinsèque n'est pas nulle, elle peut s'exprimer dans la permittivité diélectrique réelle à basses fréquences par une décroissance du spectre selon l'inverse de la fréquence, et masquer ainsi les phénomènes de polarisation.

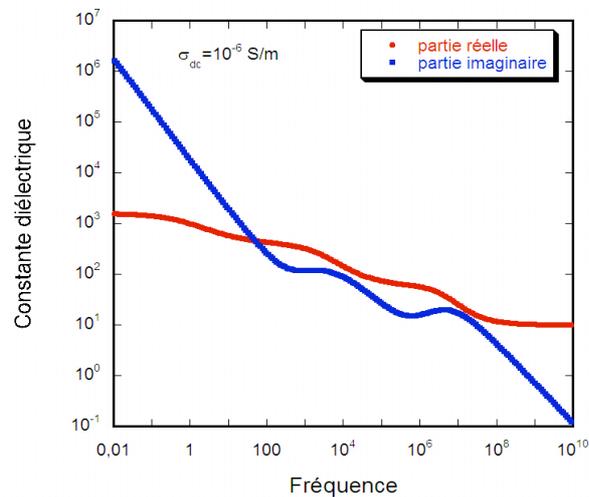


Figure 4-10 : Spectres de permittivité synthétiques : 3 relaxations de type Cole-Cole et une conductivité DC.

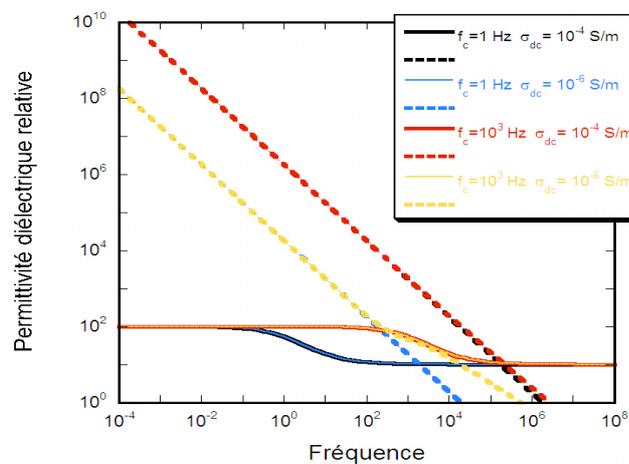


Figure 4-11 : Spectres synthétiques de permittivité : effet de la conductivité DC sur l'allure du spectre de permittivité diélectrique imaginaire pour deux fréquences de relaxation différentes.

## 2.2 Circuits électriques équivalents

Tout comportement diélectrique peut être décrit par un circuit électrique équivalent, fait d'un agencement choisi de résistances, de capacités, et d'impédances « de Warburg ».

La figure 4-12 illustre le cas de circuits électriques équivalents comprenant des résistances et des condensateurs, seuls, en série ou en parallèle. Une résistance représente une dissipation d'énergie par transport de charges, et une capacité le stockage d'énergie.

La conductivité pure, sans phénomène de diffusion, peut être considérée comme indépendante de la fréquence ; ce n'est plus vrai lorsque interviennent les phénomènes de diffusion, dont l'impédance correspondante est dite « de Warburg ». Si la diffusion se fait sur une épaisseur infinie, l'impédance de Warburg est définie par :

$$Z_w^* = A \omega^{-1/2} - i A \omega^{-1/2} = (i X \omega)^{-1/2} \quad (4-16)$$

$$\text{où } A = \frac{kT}{C(Zq)^2 \sqrt{2D}} ; \quad X = \frac{1}{2A^2} = D \left[ \frac{C(Zq)^2}{k_b T} \right]^2$$

avec C la concentration de l'espèce diffusante, Zq la charge de cette espèce, D le coefficient de diffusion de cette espèce, k la constante de Boltzmann, et T [K] la température.  $D \approx k_b T \mu / e$  est le coefficient de diffusion et  $X \sim D^{-1}$  ( $D = a^2/t$ )

Dans un diagramme d'Argand ( $Z'$ ,  $Z''$ ), une impédance de Warburg se caractérise par une droite de pente 1 passant par l'origine. Dans le cas où la diffusion ne se fait pas sur une épaisseur infinie (c'est souvent le cas), l'impédance de Warburg (équation 4-16) est modifiée à basse fréquence par :

$$Z_w^* = A \omega^{-1/2} (1 - i) \tan \left( \delta \left( \frac{i\omega}{D} \right)^{1/2} \right) \quad (4-17)$$

où  $\delta$  est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst.

Les modèles phénoménologiques évoqués précédemment peuvent être vus d'un point de vue des circuits équivalents. Ainsi, le modèle de Debye peut être représenté par deux capacités et une résistance pure, et dans le modèle de Cole-Cole, la résistance est remplacée par une impédance complexe type Warburg (figure 4-13).

Toute roche se comporte comme un réseau de résistances complexes associées au réseau poreux, partiellement ou totalement saturé en fluide, puisque les minéraux sont presque

toujours supposés non conducteurs. Il est facile de voir qu'il n'existe pas de solution unique à cette recherche de circuit équivalent. Il suffit de prendre l'exemple de la fonction de Cole-Cole, qui peut être représentée par différents circuits électriques (figure 4-14).

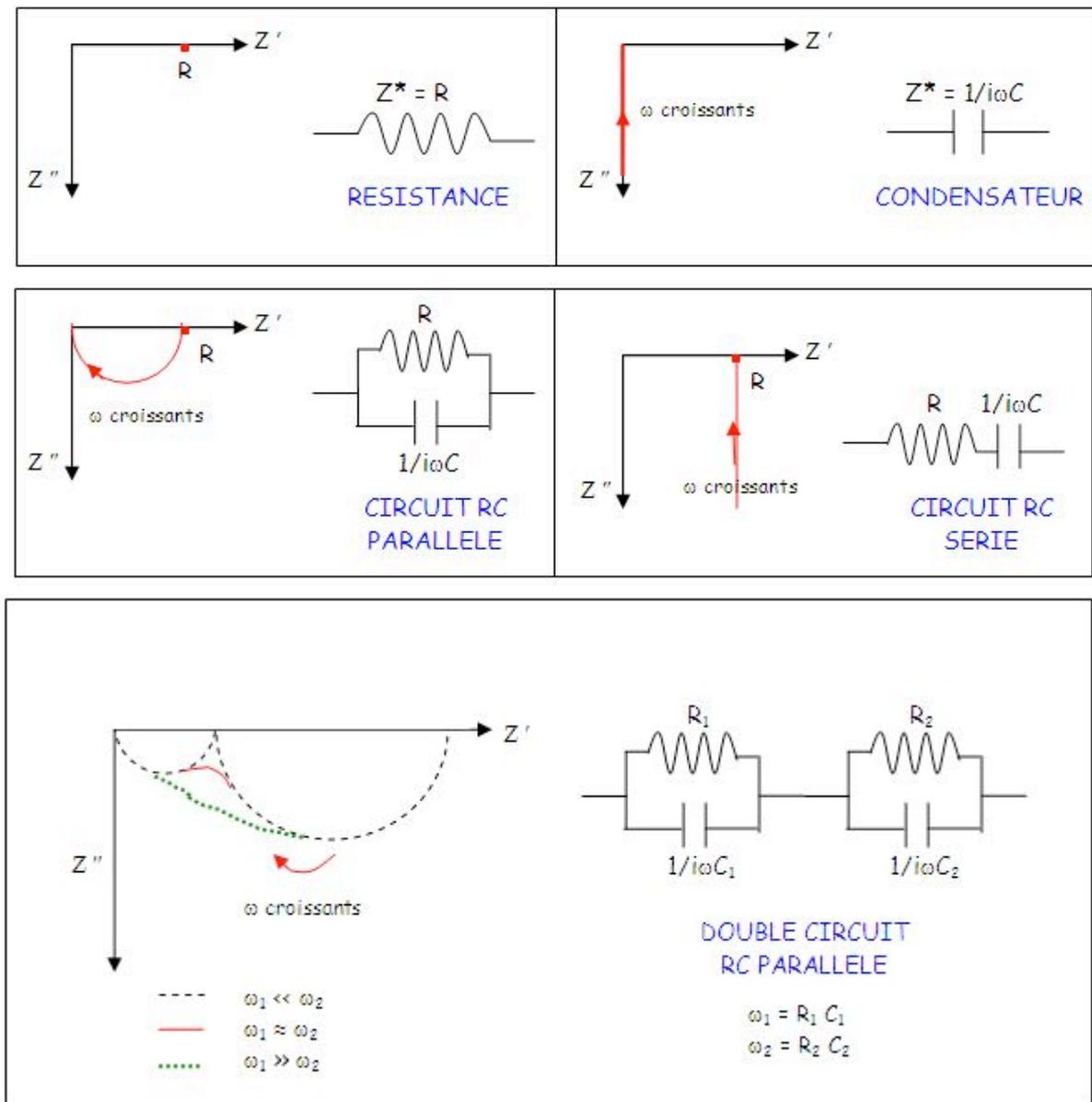


Figure 4-12 : Différents circuits équivalents (d'après Ruffet, 1993)

Des auteurs comme Dias (2000) par exemple choisissent de modéliser la réponse électrique complexe par des circuits électriques équivalents où chaque composant correspond à un processus de conduction ou de polarisation particulier. Par exemple, une

roche peut être vue comme une combinaison en parallèle d'un chemin ionique libre et d'un terme dû à l'effet global de la polarisation, associé à une interface unique d'un minéral métallique ou d'un minéral argileux avec un électrolyte (voir figure 4-15).

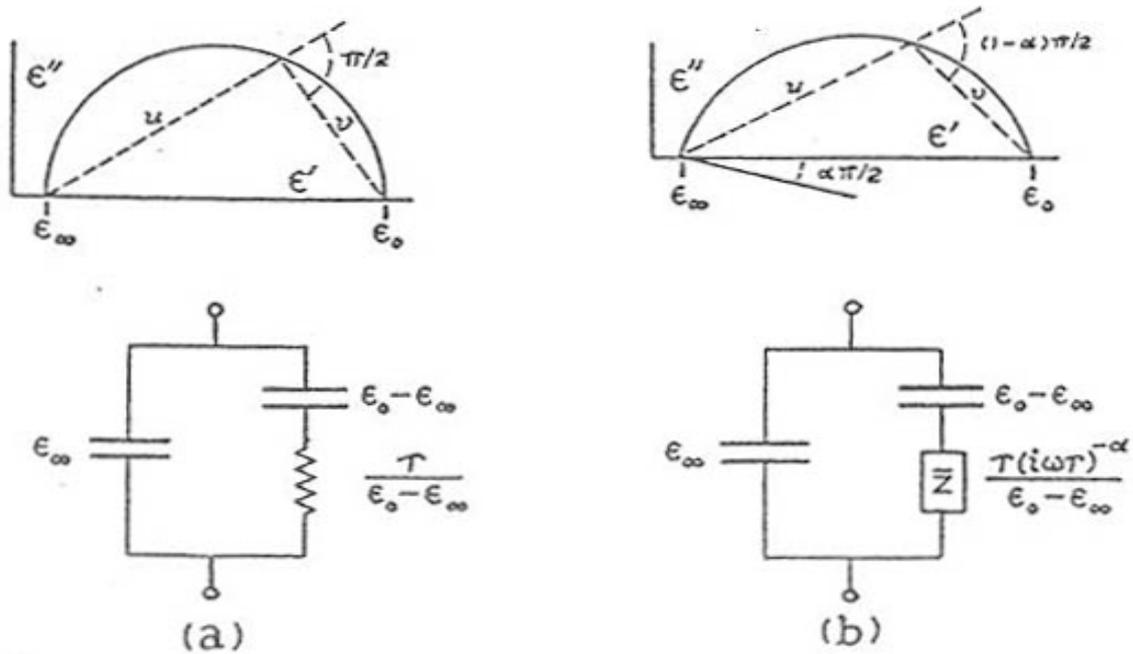


Figure 4-13 : Les circuits équivalents correspondants aux modèles de Debye (a) et Cole-Cole (b) (d'après Cole et Cole, 1941)

Comme nous le verrons dans la suite, les circuits équivalents permettent de bien représenter les différentes contributions de volume, de surface et d'électrode. Certaines modélisations fines des processus de polarisation dans les milieux poreux utilisent les circuits équivalents via une approche statistique de la géométrie du milieu poreux et des différents chemins de conduction.

Nous avons résumé les principaux modèles servant à décrire l'allure des spectres expérimentaux de permittivité diélectrique. La suite de ce chapitre est consacrée aux modèles physiques de conduction et de polarisation dans des roches.

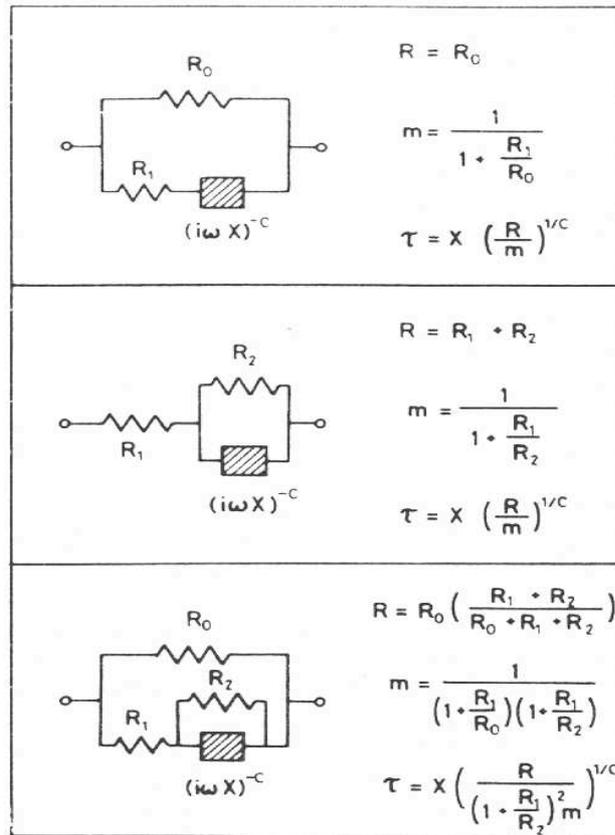


Figure 4-14 : Trois circuits électriques donnant la même fonction de Cole-Cole (d'après Pelton et al., 1983)

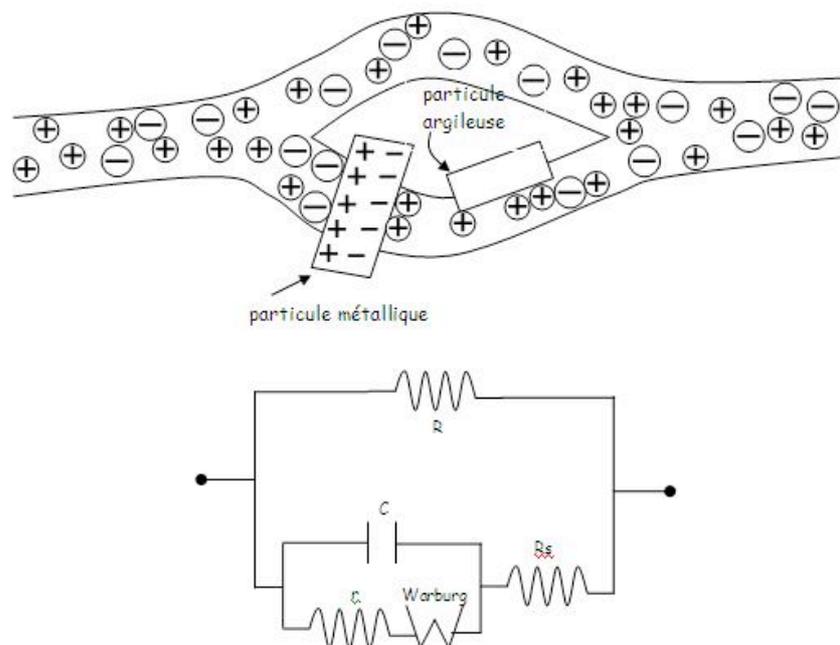


Figure 4-15 : Modélisation d'un milieu poreux d'un point de vue électrique et circuit électrique correspondant (Dias, 2000).

### 3 Les comportements « moyens » des roches

Les propriétés macroscopiques d'un matériau composite, contenant plusieurs phases de propriétés physiques très différentes, ne dépendent pas seulement des fractions volumiques des différents constituants, mais aussi de la géométrie et de la topologie des surfaces frontières entre ces phases. Les effets des interfaces ne peuvent pas s'exprimer par des fonctions simples, ce qui rend le problème mathématique du calcul des propriétés macroscopiques du système très difficile. Néanmoins, beaucoup de roches présentent un comportement « moyen ». Par exemple, la plupart des roches obéissent à la loi d'Archie, qui relie la conductivité moyenne à la porosité moyenne, et la permittivité diélectrique à haute fréquence peut être estimée par des formules de mélanges.

L'existence de ces comportements moyens a conduit à rechercher d'autres caractéristiques moyennes universelles des roches permettant d'exprimer les propriétés électriques d'une roche de façon analytique. Ceci conduit à la mise au point des théories des milieux effectifs pour la réponse diélectrique complexe.

#### 3.1 La conductivité DC : loi d'Archie

##### 3.1.1 La loi d'Archie

En utilisant des données expérimentales de conductivité DC d'un grand nombre d'échantillon-lons saturés en eau saline, pris dans un large panel de formations sableuses, Archie (1942) a montré que la conductivité électrique de la roche,  $\sigma$ , obéit à la relation empirique suivante :

$$\frac{\sigma}{\sigma_w} = \frac{1}{F} = \phi^m \quad (4-18)$$

Ici  $\sigma_w$  représente la conductivité de l'eau,  $F$  est le facteur de formation (défini comme le rapport entre la conductivité du fluide et la conductivité de l'échantillon),  $\phi$  la porosité et  $m$  l'exposant de cimentation. Archie (1942) a observé que  $m$  varie entre 1,8 et 2 dans le cas de grès consolidés et est proche de 1,3 pour des sables non consolidés. La loi d'Archie est devenue un élément essentiel pour l'interprétation des diagraphies électriques. De nombreuses études expérimentales ont, par la suite, montré que l'équation 4-18 s'applique à la majorité des roches, avec des valeurs de  $m$  comprises entre 1,3 et 4 selon le degré de consolidation, d'argilosité, etc. (figure 4-16).

Les roches argileuses, bien qu'elles soient le siège de processus d'échanges d'ions et présentent des processus de conduction complexes, vérifient également la loi d'Archie (Waxman et Smits, 1968), en tout cas à fortes salinités de l'électrolyte.

La loi d'Archie s'applique également à aux roches partiellement saturées, en incluant un facteur correctif dépendant de la saturation ( $S_w$ ).  $S_w$  est définie comme le rapport entre le volume d'eau dans l'échantillon et le volume total de l'espace poreux de l'échantillon. La seconde loi d'Archie est s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\sigma}{\sigma_w} = \frac{S_w^n}{F} = \phi^m S_w^n \quad (4-19)$$

où l'exposant de saturation,  $n$ , est en général pris égal à 2.

La loi empirique d'Archie a été démontrée théoriquement dans des cas simples, comme les modèles de réseau poreux en tubes, les modèles de percolation ou les modèles fractals. Elle a également été confirmée par des travaux numériques (Roberts et Schwartz, 1985 ; Sen, 1987), qui simulent la conduction électrique dans des assemblages denses (ordonnés et désordonnés) de sphères isolantes saturés par une phase conductrice.

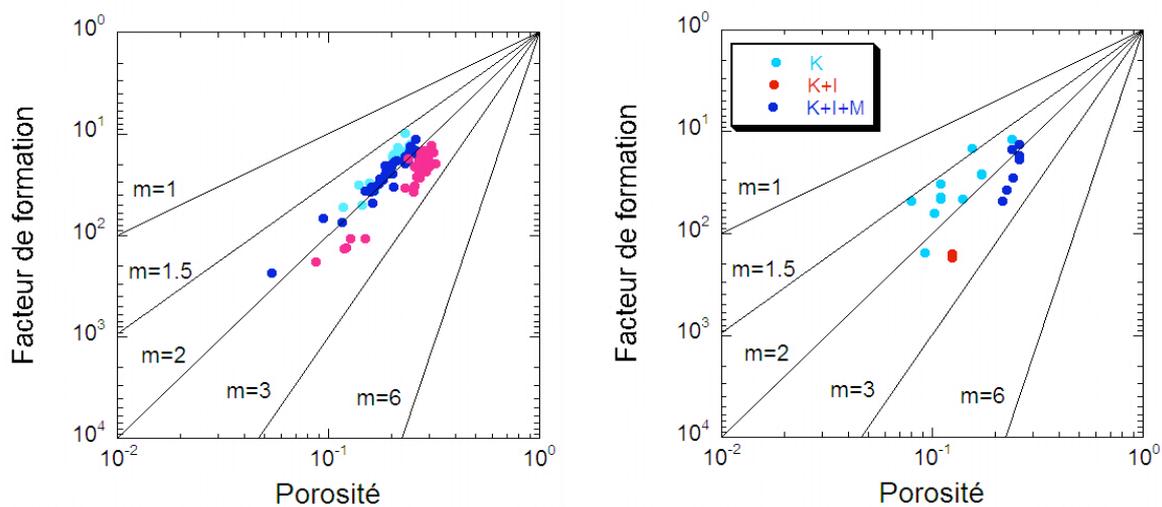


Figure 4-16 : Exposant de cimentation pour des grès, en fonction de la teneur argile (à droite : en bleu clair, grès propre, en bleu foncé, grès peu argileux, en rose, grès très argileux), et en fonction du type d'argile (à droite : K=kaolinite, I=illite, M=montmorillonite). Les données sont celles de Waxman et Smits (1968).

### 3.1.2 Modèle de percolation

Les théories de percolation, ont été développées pour décrire le comportement d'un réseau aléatoire de tubes ou de fissures (Kirkpatrick, 1973) ; elles sont particulièrement adaptées pour décrire les milieux fortement hétérogènes.

Dans un réseau formé de résistances (liaisons), la conductivité du réseau devient nulle lorsque la fraction  $p_b$  des liaisons devient inférieure à une valeur critique  $p_{cb}$ , désignée comme étant le seuil de percolation, à partir duquel il n'y a plus d'amas continu à travers le réseau. Si les nœuds, avec toutes les résistances qui y sont attachées, sont enlevées de manière aléatoire, il existe un seuil à partir duquel il n'y a plus d'amas continu, désigné par  $p_{cs}$ , seuil de percolation de site. Les valeurs de  $p_{cb}$  et  $p_{cs}$  dépendent de la connectivité et de la dimensionnalité du réseau. Par exemple, pour un réseau cubique simple,  $p_{cb} = 0,25$  et  $p_{cs} = 0,31$ .

La conductance  $G$  d'un réseau aléatoire vaut (Kirkpatrick, 1973) :

$$G = G_w (p_j - p_{cj})^{m_j} \quad \text{avec } j = s \text{ ou } b \quad (4-20)$$

où  $G_w$  est la conductance d'une liaison.

Kirkpatrick (1973) montre, par simulation numérique, que  $m_j = 1,5$  lorsqu'on est proche de la région critique (c'est-à-dire  $p_j$  proche des valeurs seuils  $p_{cb}$  et  $p_{cs}$ ) ; et  $m_j = 1$  pour des valeurs de  $p_j$  plus grandes.

La théorie de la percolation des réseaux doit être étendue au cas continu avant qu'elle puisse être appliquée à l'étude des propriétés de transport des roches hétérogènes. Cette généralisation a été réalisée par Webman et al. (1977) en particulier. La conductivité macroscopique suit le comportement suivant :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_w (\phi - \phi_c)^m & \phi > \phi_c \\ \sigma &= 0 & \phi < \phi_c \end{aligned} \quad (4-21)$$

Les simulations numériques montrent que  $\phi_c = 0,145 \pm 0,005$  et  $m = 1,4 \pm 0,05$ , pour des valeurs de  $\phi$  proches de la valeur critique  $\phi_c$ . La valeur de  $\phi_c$  dépend du modèle de corrélation choisi. Pour la corrélation au plus proche voisin,  $\phi_c = 0,17$  et pour le cas non corrélé  $\phi_c = 0,25$ . L'absence de seuil de percolation dans la loi d'Archie ( $\phi_c = 0$ ) implique que la phase fluide reste continue aux très faibles valeurs de la porosité, et que les espaces poreux dans les roches sédimentaires sont fortement corrélés.

## 3.2 Constante diélectrique à haute fréquence

Dans la littérature, un grand nombre de formules existe pour prédire la constante diélectrique,  $\kappa$  ( $\kappa = \epsilon / \epsilon_0$ ), des mélanges. Ces formules sont en général employées pour déduire des mesures diélectriques à hautes fréquences (entre 1 MHz et 10 GHz) la teneur en eau du milieu. On peut séparer ces formules en différentes familles : les relations empiriques, les formules volumétriques et les modèles de milieu effectif.

### 3.2.1 Relations empiriques

Des relations empiriques reliant la permittivité diélectrique à haute fréquence et la teneur en eau, ou la porosité, ont été obtenues en particulier dans le cadre d'études sur le suivi hydrique de sols. Topp et al. (1980), par exemple, proposent une loi polynomiale reliant la permittivité diélectrique relative à haute fréquence et la teneur volumétrique en eau,  $\theta_v$ , pour quatre sols, contenant de 9 à 66% d'argile :

$$\kappa = 3,03 + 9,30 \theta_v + 146,00 \theta_v^2 - 76,70 \theta_v^3 \quad (4-22)$$

Cette expression n'a pas de justification physique et sa validité n'a pas été démontrée pour toutes les valeurs possibles de teneur en eau, de teneur en argiles et de porosité. A priori, cette expression ne s'applique qu'aux sols peu argileux (Dirksen et Dasberg, 1993).

Olhoeft et Strangway (1975) proposent une loi logarithmique reliant la permittivité diélectrique à haute fréquence à la densité sèche de matériaux géologiques secs. Cette expression conduit à des erreurs majeures si elle est employée pour des roches contenant de l'eau.

### 3.2.2 Formules volumétriques

Une approche différente consiste à relier la permittivité diélectrique du milieu poreux, à haute fréquence, aux permittivités diélectriques individuelles des différents composants de ce mélange multiphasique et à leurs fractions volumiques, en faisant certaines hypothèses sur l'arrangement géométrique de ces composants. Seleznev et al. (2004) proposent un comparatif des différentes formules existantes pour des roches carbonatées.

La forme la plus générale des formules volumétriques de mélanges est le modèle « alpha » (Lichtenecker, 1926) :

$$\kappa^\alpha = \sum_{i=1}^N V_i \kappa_i^\alpha \quad (4-23)$$

où  $V_i$  est la fraction volumique du  $i^{\text{ème}}$  composant et  $\kappa_i$  sa permittivité diélectrique relative,  $\alpha$  est un facteur géométrique qui dépend de la direction effective du litage des composants par rapport à la direction du champ électrique (figure 4-17). Le paramètre  $\alpha$  est compris entre -1 (moyenne harmonique, ou arrangements en série de diélectriques) et +1 (moyenne arithmétique, ou arrangement en parallèle de diélectriques). Ces valeurs sont les cas extrêmes de mélanges de diélectriques (figure 4-18).

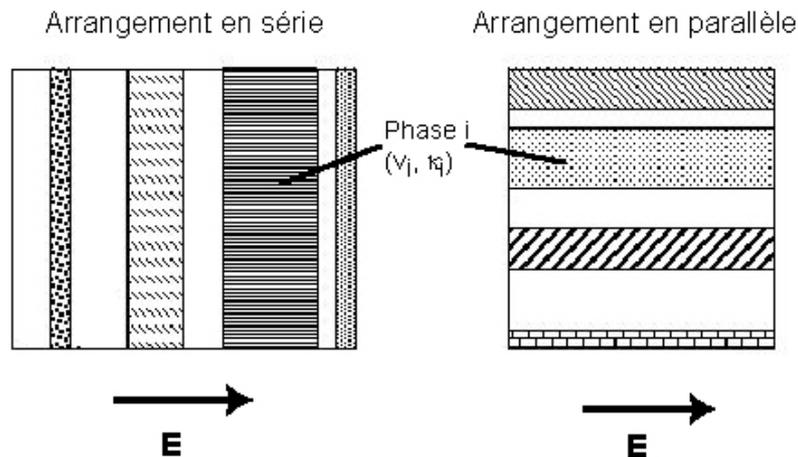


Figure 4-17 : Modèles en série et en parallèle d'un milieu composé de différentes phases.

Pour un mélange à deux phases, la *moyenne harmonique* ( $\alpha=-1$ ) s'écrit :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{V_1}{\kappa_1} + \frac{V_2}{\kappa_2} \quad (4-24)$$

Cette équation ne donne pas de bons résultats en général.

La *moyenne arithmétique* ( $\alpha=1$ ) pour un mélange à deux phases s'écrit :

$$\kappa = V_1 \kappa_1 + V_2 \kappa_2 \quad (4-25)$$

Pour un mélange composé de grains solides, d'air (phase 1, ayant une constante diélectrique petite) et d'eau (phase 2, de constante diélectrique élevée), la moyenne arithmétique donne seulement de bons résultats pour les teneurs en eau élevées.

La formule CRIM (Complex Refractive Index Model) a été obtenue en supposant un modèle de couches parallèles d'épaisseurs très grandes devant la longueur d'onde, de telle sorte que le temps de propagation  $t$  d'un pulse électrique se propageant perpendiculairement aux couches soit la somme des temps de transit,  $t_i$ , dans chaque couche. Dans ce cas, le temps de propagation  $t$  du pulse dans l'échantillon est :

$$t = \sum_i t_i = \sum_i l_i \sqrt{\varepsilon_i^*} / c \quad (4-26a)$$

où  $l_i$  et  $\varepsilon_i^*$  sont respectivement l'épaisseur et la permittivité diélectrique complexe de la couche  $i$ , et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

La permittivité diélectrique relative de l'échantillon est alors :

$$\sqrt{\kappa} = \sum_i v_i \sqrt{\kappa_i} \quad (4-26b)$$

où  $v_i = l_i / \sum_i l_i$  est la fraction volumique de chaque phase.

Le modèle CRIM est un cas particulier de modèle alpha ( $\alpha=1/2$ ).

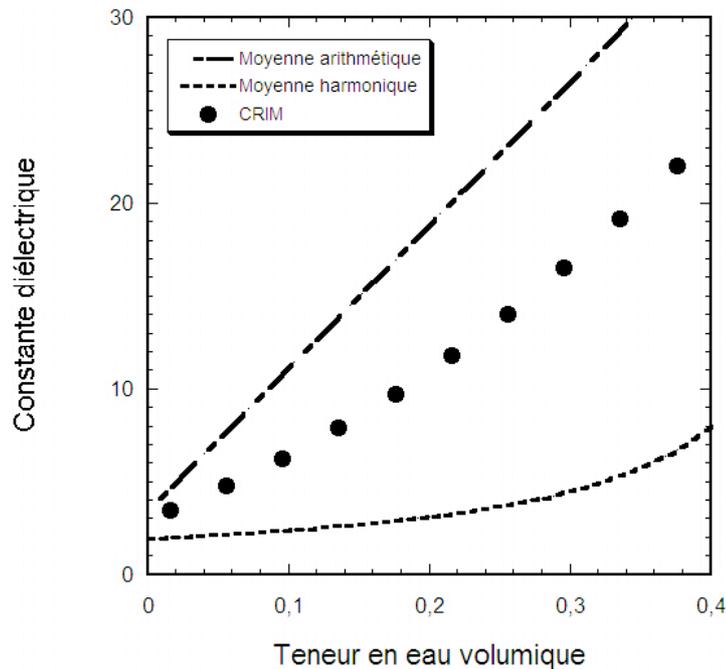


Figure 4-18 : Constante diélectrique de mélanges à trois phases (solide/eau/air) en fonction de la teneur volumique en eau (porosité 40%) moyennes arithmétique, harmonique, et formule CRIM.

Les roches ont rarement une géométrie en couches simples. La distance  $l_i$  typique sur laquelle la permittivité diélectrique varie est de l'ordre de la taille d'un grain ou d'un pore, et est en général beaucoup plus petite que la longueur d'onde. De plus, une géométrie en couches conduit à une conductivité DC nulle, puisque le courant se propageant perpendiculairement aux couches est bloqué. Cependant, le modèle CRIM a été utilisé avec succès pour interpréter les données acquises avec l'outil de propagation électromagnétique EPT à 1,1 GHz de Schlumberger (Freedman et Vogiatzis, 1979) ; par la

suite, de nombreuses études ont montré son efficacité à prédire les données expérimentales (Coutanceau-Monteil, 1989 - roches sèches ou saturées ; Knight et Endres, 1990 – grès partiellement saturés).

Le modèle  $\alpha=1/3$  est connu sous le nom de modèle de Looyenga-Landau-Lifshiz.

Enfin, il existe également une formule connue sous le nom de formule de Lichteneker :

$$\kappa = \prod_i \kappa_i^{v_i} \quad (4-27)$$

Tous ces modèles volumétriques sont trop simples car ils ne prennent pas en compte la microgéométrie de la roche, ni les interactions électrochimiques pouvant exister entre les composants. Les moyennes arithmétiques et harmoniques sont en général utilisées pour donner les valeurs extrêmes de la permittivité. Zakri (1997) montre que dans le cadre de la théorie des milieux effectifs, les modèles alpha sont physiquement valables, quelle que soit la valeur de  $\alpha$ , qui peut être considéré comme un paramètre de structure. Son étude sur différents types de matériaux lui a permis d'obtenir une relation linéaire entre  $\alpha$  et la masse volumique apparente du matériau,  $\rho$  ( $\alpha=0,23+0,16 \rho$ ). Zakri (1997) utilise également ce paramètre  $\alpha$  pour exprimer la conductivité électrique,  $\sigma$ , en fonction de la teneur en eau  $\theta$  :

$$\sigma(\theta)/\sigma(\theta_{\max})=(\theta/ \theta_{\max})^{1/\alpha} \quad (0<\theta<\theta_{\max})$$

### 3.2.3 Formules nées de la théorie du milieu effectif

La théorie du milieu effectif est présentée en détails au § 3.3 décrivant les propriétés diélectriques dans l'ensemble de la gamme de fréquences. Nous décrivons ici ces modèles à très hautes fréquences. Dans ce domaine fréquentiel, on peut considérer la permittivité effective comme étant un paramètre purement réel (en négliger la conductivité du milieu).

Les théories du milieu effectif sont potentiellement très utiles car elles introduisent des paramètres géométriques dans leur formalisme. De plus, ces modèles sont des modèles physiques et non pas empiriques comme les modèles précédents.

Une des expressions les plus communément employées est celle de Bruggeman-Hanaï-Sen (formule BHS, Sen et al., 1981) :

$$\left( \frac{\kappa_1 - \kappa}{\kappa_1 - \kappa_2} \right) \left( \frac{\kappa_2}{\kappa} \right)^d = 1 - v_1 \quad (4-28)$$

où  $v_1$  est la fraction volumique des grains ( $1 - v_1 = \phi = \text{porosité}$ ),  $\kappa_1$  la constante diélectrique des grains,  $\kappa_2$  la constante diélectrique du fluide,  $\kappa$  la constante diélectrique du milieu composite, et  $d$  le facteur de dépolarisation, compris entre 0 et 1 ( $d=1/3$  correspond à des inclusions sphériques).

Cette formule estime bien la constante diélectrique de milieux saturés en eau sans interaction entre composants (Sen et al., 1981, Coutanceau-Monteil, 1989). La figure 4-19 compare la permittivité à haute fréquence pour des grès, aux valeurs prédites par le modèle CRIM et la formule BHS.

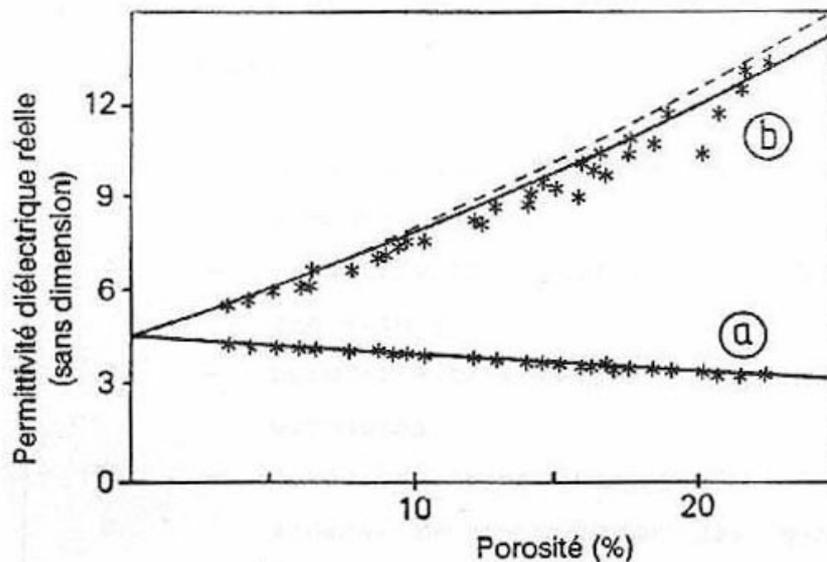


Figure 4-19 : Modèles BHS (---) et CRIM (—) appliqués à des données obtenues sur des grès de Fontainebleau de porosités différentes, dans le cas sec (a) et le cas saturé en eau douce (b). Les valeurs de permittivité reportées sont les valeurs moyennes de la permittivité diélectrique mesurée entre 50 MHz et 1 GHz. D'après Coutanceau-Monteil (1989).

### 3.3 Théorie des milieux effectifs et effet Maxwell-Wagner

La théorie du milieu effectif, appliquée aux propriétés électriques ou de transport d'un milieu composite, est née grâce aux travaux de Maxwell (1891). Cet auteur a obtenu l'expression de la permittivité diélectrique et de la conductivité pour un diélectrique à deux couches, qu'il a approximé par des capacités imparfaites (des circuits RC en série). Ce n'est que plus tard, avec les travaux de Wagner (1924), que ces expressions ont été étendues aux suspensions diluées de sphères.

La théorie du milieu effectif permet de calculer la permittivité diélectrique d'un milieu poreux vu comme une matrice avec des inclusions aléatoirement distribuées, représentant soit des pores individuels, soit des grains solides.

Nous verrons d'abord le cas simple où les inclusions sont de forme sphérique, puis nous verrons qu'il est possible de tenir compte des effets de la géométrie des inclusions (inclusions sphéroïdales).

La théorie du milieu effectif est souvent préférée à des approches fondées sur la solution numérique des équations de Maxwell décrivant l'échelle microscopique. Ce type d'approche a pourtant été utilisée avec succès, soit pour modéliser la conductivité électrique DC (Adler et al., 1992), soit pour modéliser la permittivité diélectrique (Tabbagh et al., 2000). Ce type de modélisation permet d'étudier l'effet de la texture du matériau, mais peut s'avérer longue et difficile à implémenter.

### 3.3.1 La polarisation Maxwell-Wagner

Dans un milieu formé de deux phases de propriétés diélectriques différentes, les porteurs de charge migrent dans chacune des phases jusqu'à ce qu'ils rencontrent une interface à laquelle ils viennent alors s'accumuler (figure 4-20). Cet effet est connu sous le nom d'effet Maxwell-Wagner. Il donne lieu à des permittivité diélectriques élevées à basses fréquences (supérieures à  $10^3$  à des fréquences inférieures au kHz), accompagnées généralement de pertes diélectriques importantes.

C'est Maxwell (1891) qui a décrit le premier cette accumulation de charges à l'interface entre deux milieux de propriétés électriques différentes. Cet auteur a représenté chacun des deux milieux par des circuits électriques RC parallèles, montés en série (figure 4-21).

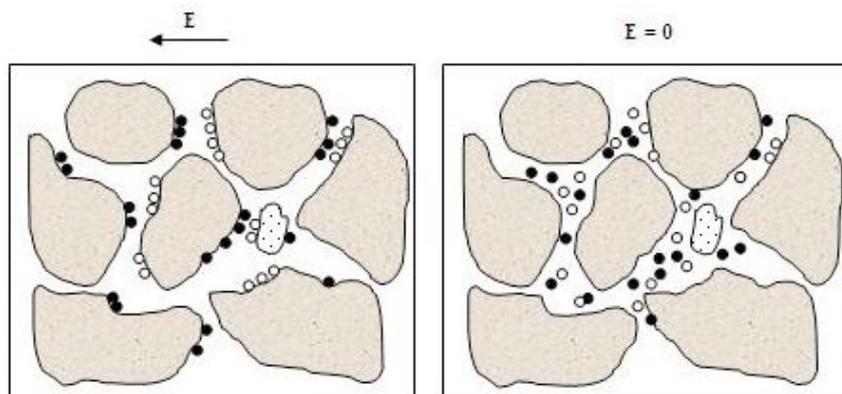


Figure 4-20 : Représentation schématique de l'accumulation de charges aux frontières entre les différentes phases d'un milieu hétérogène, sous l'effet d'un champ électrique externe (effet Maxwell-Wagner).

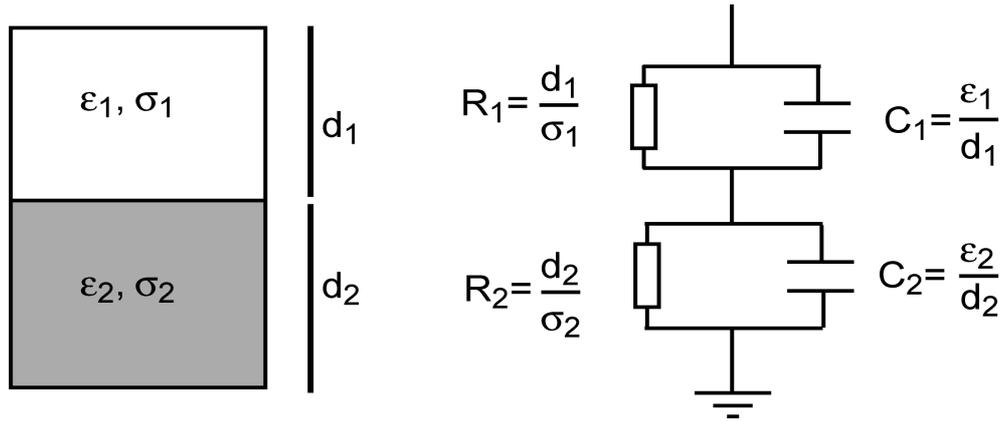


Figure 4-21 : Modélisation d'un milieu formé par deux diélectriques (d'épaisseurs  $d_1$  et  $d_2$ , de conductivités  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , et de permittivités diélectriques  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ ), par des circuits RC parallèles en série.

Le calcul de l'impédance complexe du circuit équivalent peut se faire facilement et peut être appliqué aux roches en reliant la porosité de la roche,  $\phi$ , aux épaisseurs  $d_1$  et  $d_2$  :  $\phi = d_2 / (d_1 + d_2)$

On montre ainsi que la réponse du milieu est équivalente à une relaxation unique du type Debye (Coelho, 1969 ; Olhoeft, 1985) :

$$\epsilon_d^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)} \quad \text{où :} \quad \epsilon_\infty = \epsilon_1 \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 + 2\phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)}$$

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{9(\epsilon_1\sigma_2 - \epsilon_2\sigma_1)^2 \phi(1-\phi)}{(2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \phi(\epsilon_2 - \epsilon_1))(2\sigma_1 + \sigma_2 - \phi(\sigma_2 - \sigma_1))^2} \quad (4-29)$$

$$\tau = \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \phi(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\sigma_1 + \sigma_2 - \phi(\sigma_2 - \sigma_1)} \epsilon_0$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation,  $\epsilon_S$  et  $\epsilon_\infty$  sont les permittivités à basse et haute fréquences, respectivement, et  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide.

La constante de temps  $\tau$  des systèmes eau-roche est d'environ  $10^{-8}$ s (soit une fréquence de relaxation autour de 100 MHz). Les simulations numériques utilisant le modèle de Maxwell-Wagner (équation 4-29) montrent que la constante diélectrique augmente avec le rapport  $d_2/d_1$  alors que la fréquence de coupure ( $1/\tau$ ) diminue avec ce rapport (figure 4-22).

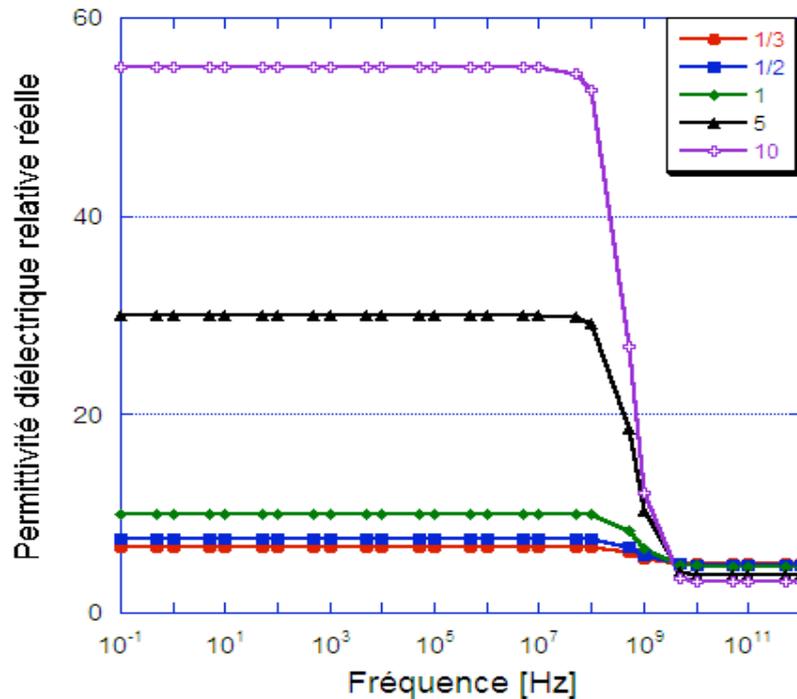


Figure 4-22 : Simulation numérique du modèle Maxwell-Wagner dans le cas où  $\sigma_1=0$ ,  $\sigma_2=3,33\text{S/m}$ ,  $\epsilon_1=5\times\epsilon_0$ ,  $\epsilon_2=80\times\epsilon_0$ ,  $\alpha=d_2/d_1$  varie entre 1/3 et 10, et la porosité  $\phi=1/(1+\alpha)$  varie entre 25% et 90%

### 3.3.2 Principe de la théorie du milieu effectif

Le principe de base de la théorie du milieu effectif est de séparer les comportements physiques d'un système aléatoire en deux parties : une valeur moyenne de la propriété étudiée, et ses fluctuations. En physique des solides appliquée aux systèmes désordonnés, la solution exacte est calculée par la théorie du « scattering » multiple, pour laquelle les fluctuations par rapport au milieu moyen sont traitées comme des perturbations. Ainsi, si l'on divise la roche en un grand nombre de cellules, ayant chacune une permittivité diélectrique, constante localement,  $\epsilon_i^*$ , le champ électrique est calculé comme étant la somme d'un champ incident se propageant dans un milieu supposé homogène de permittivité diélectrique  $\epsilon_0^*$ , et de champs diffractés (fluctuations)  $\epsilon_0^* - \epsilon_i^*$ . Ce formalisme est exact.

Dans certains cas, des résultats utiles peuvent être obtenus en faisant une approximation, comme celle de l'indépendance statistique ; c'est l'approximation dite de « site simple ». Dans cette approximation, chaque particule ou unité (un atome, ou un élément localement homogène de matériau) est soumis à un champ  $\mathbf{E}^{(i)}$  qui a été moyenné sur l'ensemble des

particules excepté la  $i^{\text{ème}}$  particule. La polarisation macroscopique est calculée en terme de polarisabilité et des champs locaux.

L'approche du milieu effectif peut être formulée de la façon suivante : on considère deux diélectriques idéaux de permittivités diélectriques  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , et de fractions volumiques  $x_1=V_1/V$  et  $x_2=V_2/V$ ,  $V$  étant le volume total du mélange,  $V_1$  et  $V_2$  les volumes des composants 1 et 2 (Chelidze et Guéguen, 1999a).

Le champ électrique moyen  $\langle \vec{E} \rangle$  peut être calculé de la façon suivante :

$$\langle \vec{E} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \vec{E} dv \quad (4-30)$$

et les champs électriques moyens dans chaque phase 1 et 2 sont :

$$\langle \vec{E}_1 \rangle = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} \vec{E}_1 dv \quad \langle \vec{E}_2 \rangle = \frac{1}{V_2} \int_{V_2} \vec{E}_2 dv \quad (4-31)$$

$$\text{Ainsi, } \langle \vec{E} \rangle = x_1 \langle \vec{E}_1 \rangle + x_2 \langle \vec{E}_2 \rangle \quad (4-32)$$

et de la même manière, le vecteur déplacement électrique moyen s'écrit :

$$\langle \vec{D} \rangle = x_1 \langle \vec{D}_1 \rangle + x_2 \langle \vec{D}_2 \rangle \quad (4-33)$$

La permittivité diélectrique effective du mélange est par définition :

$$\epsilon = \langle \vec{D} \rangle / \langle \vec{E} \rangle \quad (4-34)$$

et la permittivité diélectrique des deux phases :

$$\epsilon_1 = \langle \vec{D}_1 \rangle / \langle \vec{E}_1 \rangle \text{ et } \epsilon_2 = \langle \vec{D}_2 \rangle / \langle \vec{E}_2 \rangle \quad (4-35)$$

En introduisant les rapports  $f_1$  et  $f_2$  définis par :

$$f_1 = \langle \vec{E}_1 \rangle / \langle \vec{E} \rangle \text{ et } f_2 = \langle \vec{E}_2 \rangle / \langle \vec{E} \rangle \quad (4-36)$$

il s'en suit que la permittivité diélectrique effective s'écrit :

$$\epsilon = \epsilon_1 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) x_2 f_2 \quad (4-37)$$

La principale difficulté de cette démarche réside dans la détermination du rapport  $f_2$ , entre le champ dû aux inclusions et le champ total.

Pour une sphère isolée (phase 2), dans un milieu encaissant (phase 1), Wagner (1924) montre que  $f_2$  s'écrit :

$$f_2 = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (4-38)$$

Ce qui conduit à la permittivité diélectrique moyenne :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + 3\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} x_2 \quad (4-39)$$

L'incrément de permittivité diélectrique de la matrice dû à l'addition de l'inclusion est :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_1 = 3\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} x_2 \quad (4-40)$$

De la même façon,  $f_2$  peut être calculé de manière exacte pour une inclusion isolée de formes ellipsoïdale :

$$f_2 = \sum_{i=1}^3 \frac{\cos^2(\Theta_i)}{1 + A_i [(\varepsilon_2/\varepsilon_1) - 1]} \quad (4-41)$$

où  $A_i$  ( $i=1,2,3$ ) sont les facteurs de dépolarisation,  $\Theta_i$  ( $i=1,2,3$ ) sont les trois angles entre les axes de l'ellipsoïde et le champ électrique  $\mathbf{E}$ ,  $\varepsilon_1$  est la permittivité diélectrique de la matrice et  $\varepsilon_2$  celle des inclusions.

D'une manière générale, les résultats obtenus pour une sphère unique peuvent être étendus à tout un ensemble de sphères (de fractions volumiques  $x_i$ , et constantes diélectriques  $\varepsilon_i$ ), sans interactions. Pour cela, on écrit les quantités moyennes liées à la réponse du milieu composé des sphères isolées plongées dans un milieu encaissant ( $\varepsilon_0^*$ ), que l'on suppose équivalent à un milieu homogène de permittivité diélectrique relative  $\varepsilon^*$ .

Le déplacement électrique total, le champ électrique et le vecteur polarisation moyens (« homogènes ») s'écrivent (Guéguen et Palciauskas, 1992) :

$$\langle \vec{D} \rangle = \varepsilon_0 \langle \vec{E} \rangle + \langle \vec{P} \rangle = \varepsilon_{eff} \langle \vec{E} \rangle = \varepsilon^* \langle \vec{E} \rangle \quad (4-42)$$

$$\langle \vec{E} \rangle = \left\langle \frac{3\varepsilon_0^*}{\varepsilon + 2\varepsilon_0^*} \right\rangle \vec{E}_0 \quad (4-43)$$

$$\langle \vec{P} \rangle = 3 \left\langle \frac{\varepsilon - \varepsilon_0^*}{\varepsilon + 2\varepsilon_0^*} \right\rangle \vec{E}_0 \quad (4-44)$$

Il s'agit de moyennes sur des volumes. D'après les résultats précédents :

$$\langle \vec{E} \rangle = \langle \vec{E}_0 \rangle - \sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \langle \vec{E}_0 \rangle = \left[ 1 - \sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \right] \langle \vec{E}_0 \rangle \quad (4-45)$$

$$\langle \vec{P} \rangle = \sum_i 3 x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \langle \vec{E}_0 \rangle \quad (4-46)$$

D'où :

$$\begin{aligned} \varepsilon^* \left[ 1 - \sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \right] \langle \vec{E}_0 \rangle &= \left[ 1 - \sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} + \sum_i 3x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \right] \langle \vec{E}_0 \rangle \\ \Leftrightarrow \varepsilon^* &= \left[ 1 + 2 \sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \right] \left[ 1 - \sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0^*} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (4-47)$$

La théorie du milieu effectif est valable en champ alternatif si la longueur d'onde est supérieure aux dimensions du volume exploré. Les permittivités sont des valeurs complexes :  $\varepsilon_i^* = \varepsilon_i - i \sigma_i/\omega$ . Pour simplifier les notations, on omettra cependant souvent la notation « \* ».

L'équation (4-47) est la forme générale de la théorie du milieu effectif. La principale différence entre les différents modèles qui en découlent repose dans l'hypothèse faite sur la valeur de la permittivité diélectrique de la substance encaissante ( $\varepsilon_0^*$ ), qui diffère de celle de la matrice à cause de l'interaction entre les champs électriques des inclusions. Ce sont ces hypothèses qui vont déterminer le type d'approche utilisé : non auto-cohérente, auto-cohérente, auto-cohérente différentielle (DEM) ou auto-similaire.

Pour simplifier, nous allons considérer par la suite l'exemple d'un milieu à deux phases : une phase diluée, constituée de particules sphériques de fraction volumique  $v_2$  et de permittivité diélectrique  $\varepsilon_2$ , et une phase matricielle de permittivité diélectrique  $\varepsilon_1$ .

### 3.3.3 Approximation non auto-cohérente

L'approximation la plus simple, dite non auto-cohérente (Guéguen et Palciauskas, 1992), consiste à poser que  $\varepsilon_0^*$  égale à la permittivité diélectrique de l'un des composants du mélange dans l'équation 4-47, par exemple  $\varepsilon_0^* = \varepsilon_1$  (l'encaissant est supposé être la phase matricielle). Cette approximation n'est valide que pour des suspensions très diluées, ou dans le cas de contrastes très faibles entre les permittivités des différents composants (c'est-à-dire lorsque les champs dus aux différents composants du mélange n'interagissent pas de manière trop importante).

La permittivité diélectrique relative effective  $\varepsilon^*$  du milieu homogène équivalent est donnée par (pour le milieu simple à deux composantes) :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_1}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_1} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (4-48)$$

où  $\varepsilon_1$  est la permittivité diélectrique relative de l'encaissante,  $\varepsilon_2$  celle des inclusions sphériques,  $v_2$  est la concentration en inclusions (supposée faible).

Ce résultat classique (équation 4-48) est connu sous le nom de relation généralisée de Clausius-Mossotti. Il correspond également au résultat de Wagner (1924), et est connu sous le nom d'équation de Maxwell-Wagner.

Si la phase 1 est continue, la phase 2 est alors formée de grains dispersés. Si la phase continue est l'eau (de permittivité  $\varepsilon_w$  et de conductivité électrique finie  $\sigma_w$ ), et la phase dispersée un minéral diélectrique isolant (de permittivité  $\varepsilon_m$ , et de conductivité nulle), la limite à basse fréquence de l'équation 4-48 donne pour la conductivité :

$$\frac{\sigma}{\sigma_w} = \frac{2\phi}{3-\phi} \quad (4-49)$$

où  $\sigma$  conductivité électrique du mélange, et  $\phi$  la porosité du milieu.

Dans le cas contraire, l'eau est contenue dans des pores isolés de la roche, la matrice solide étant la phase continue, et la conductivité à basse fréquence du mélange est nulle.

### 3.3.4 Approximation auto-cohérente ('EMA')

Cette approximation consiste à poser  $\varepsilon^* = \varepsilon_0^*$  (Guéguen et Palciauskas, 1992). En d'autres termes, la permittivité diélectrique de l'encaissant est égale à la permittivité diélectrique macroscopique effective. Dans le cas général, il faut résoudre :

$$\sum_i x_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon^*}{\varepsilon_i + 2\varepsilon^*} = 0 \quad (4-50)$$

L'approximation auto-cohérente traite tous les composants de façon symétrique, tandis que l'approximation non auto-cohérente choisit un des composants comme étant le milieu encaissant. Elle conduit presque toujours à un meilleur accord avec les expériences, sauf à basse fréquence.

Dans le cas d'un mélange simple à deux composants, eau et roche isolante, l'approximation auto-cohérente s'écrit :

$$\phi \frac{\varepsilon_w - \varepsilon^*}{\varepsilon_w + 2\varepsilon^*} + (1-\phi) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon^*}{\varepsilon_m + 2\varepsilon^*} = 0 \quad (4-51)$$

où  $\varepsilon_w$  et  $\varepsilon_m$  sont les permittivités diélectriques (complexes) de l'eau et de la matrice, respectivement, et  $\phi$  est la porosité.

La limite basse fréquence de l'équation 4-51 donne pour la conductivité du mélange eau/roche isolante :

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{\sigma_w} &= \frac{3\phi - 1}{2} && \text{si } \phi > 1/3 \\ \sigma &= 0 && \text{si } \phi < 1/3 \end{aligned} \quad (4-52)$$

où  $\sigma_w$  est la conductivité de l'eau.

La valeur de  $\phi=1/3$  correspond au seuil de percolation. L'approximation auto-cohérente n'est en général pas satisfaisante à basse fréquence, car on observe que la plupart des roches vérifient la loi d'Archie en régime basse fréquence, c'est-à-dire  $\sigma/\sigma_w \approx \phi^m$ . L'approximation non auto-cohérente est en général plus adaptée car elle décrit mieux la topologie (grains immergés dans l'eau).

### 3.3.5 Approche auto-cohérente différentielle : formule de MWBH

Une meilleure approche, prenant en compte l'interaction entre les inclusions, est l'approche auto-cohérente différentielle, qui a été développée par Bruggeman (1935) et Hanai (1968). Cette approche consiste à prendre comme point de départ le résultat non auto-cohérent, puis à permettre à la concentration des inclusions de croître. Pour  $\phi < 0,5$  par exemple, l'étape initiale du mélange est la roche (encaissant, de permittivité  $\epsilon_1$ ) dans laquelle il y a une quantité infinitésimale d'eau (de permittivité  $\epsilon_2$ ) sous forme de sphères isolées. A l'étape suivante, de l'eau, sous forme de sphères isolées, est ajoutée, en utilisant le mélange précédent comme milieu encaissant, et ainsi de suite, tout en appliquant l'équation non auto-cohérente à chaque étape. La concentration finale en inclusions est atteinte en ajoutant petit à petit des quantités infinitésimales d'inclusions  $\delta\Phi$ . L'incrément de permittivité diélectrique ( $\delta\epsilon$ ) du mélange, dû à la  $n^{\text{ème}}$  addition d'une petite fraction d'inclusions, est donnée par le résultat non auto-cohérente de Wagner (1924) :

$$\delta\epsilon_n = \epsilon - \epsilon_n = 3\epsilon_n \frac{\epsilon_2 - \epsilon_n}{2\epsilon_n + \epsilon_2} \delta\Phi_n \quad (4-53)$$

L'équation 4-53 peut être considérée comme une équation différentielle reliant  $\delta\epsilon_n$  à  $\delta\Phi_n$ . Après intégration entre  $\epsilon_n = \epsilon_1$  et  $\Phi_n = 0$  (pas d'inclusion), et  $\epsilon_n = \epsilon$  et  $\Phi_n = \Phi$  (on atteint la concentration finale en inclusions), on obtient la formule de Bruggeman :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} \right)^{1/3} = 1 - \Phi \quad (4-54)$$

Hanai (1968) a étendu le modèle auto-cohérent différentiel dans le cas de permittivités diélectriques complexes (chaque composant est caractérisé par une permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon_i^*$ ), et de suspensions concentrées de sphères. Ceci conduit à une équation avec des paramètres complexes, analogue par sa forme à l'équation de Bruggeman :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_1^* - \varepsilon_2^*} \left( \frac{\varepsilon_1^*}{\varepsilon^*} \right)^{1/3} = 1 - \Phi \quad (4-55)$$

Cette expression peut être considérée comme le résultat final du développement de la théorie du milieu effectif pour des milieux diélectriques composites de type suspensions. L'équation 4-55 est désignée par modèle Maxwell-Wagner-Bruggeman-Hanai (MWBH).

#### *Remarques*

1) La limite basse fréquence de la partie réelle de la permittivité est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 / (1 - \Phi_2)^3$$

Ce résultat implique que des inclusions conductrices de fluide dans une matrice diélectrique peuvent causer une augmentation importante de la permittivité quand leur volume relatif tend vers 1. Ainsi, bien que la permittivité diélectrique de l'eau contenue dans les inclusions soit égale à 80, à suffisamment basse fréquence, ces inclusions peuvent suffire à masquer le champ électrique externe, dû au déplacement des charges sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye, ce qui signifie que les inclusions d'eau ont une permittivité infinie à très basse fréquence.

2)  $\varepsilon^*$  (et donc  $\sigma^*$ ) ne dépend pas de la taille des inclusions, mais de leur forme. La contribution des surfaces est ignorée.

3) La répartition spatiale des inclusions est supposée homogène, ce qui n'est évidemment pas toujours réaliste.

### 3.3.6 Le modèle semi-empirique de Sen : approche auto-similaire

Les modèles précédents ne garantissent pas la continuité de l'espace poreux rempli de fluide (Sen et al., 1981). Or, la majorité des processus sédimentaires et diagénétiques

donnent lieu à des espaces poreux connectés. Les grains se touchent seulement au niveau de petites surfaces de contact isolées.

Sen et al. ont développé une théorie de la réponse diélectrique complexe d'une roche en se basant sur un modèle géométrique très simple qui garantit la continuité de l'espace poreux. Ils considèrent des agglomérats de plus en plus grands. Chaque grain est enveloppé d'eau mais aussi d'autres grains de roche. En pratique, ce problème est très difficile à résoudre numériquement et n'a été résolu que dans certains cas particuliers.

Supposons d'abord que nous ajoutons quelques grains de roche de n'importe quelle taille dans de l'eau. Puis, le mélange est enveloppé par quelques nouveaux grains correspond au mélange précédent, et ainsi de suite (figure 4-23). A chaque étape, on ajoute une petite quantité de grains ayant la composition du mélange de l'étape précédente, et on calcule la permittivité diélectrique de façon auto-cohérente.

Si  $\epsilon_k^*$  est la permittivité diélectrique du mélange à l'étape k, et si l'on enveloppe ce mélange par un petit volume  $\Delta v_k$  de roche, alors en appliquant la relation 4-51, on obtient la permittivité diélectrique de manière auto-cohérente pour le mélange de l'étape k+1 :

$$\frac{\epsilon_{k+1}^* - \epsilon_k^*}{\epsilon_{k+1}^* + 2\epsilon_k^*} = \frac{\Delta v_k}{V + v_k} \frac{\epsilon_m^* - \epsilon_k^*}{\epsilon_m^* + 2\epsilon_k^*} \quad (4-56)$$

où V et v sont respectivement les volumes totaux d'eau et de roche, à chaque étape, et  $\epsilon_m^*$  la permittivité diélectrique de la matrice.

Pour un incrément infinitésimal dv, l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{d\epsilon^*}{3\epsilon^*} = \frac{dv}{V + v} \frac{\epsilon_m^* - \epsilon^*}{\epsilon_m^* + 2\epsilon^*} \quad (4-57)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du mélange utilisé pour envelopper les grains ajoutés, de volume total dv.

La fraction volumique de matrice étant donnée par :

$$\Psi = \frac{v}{V + v} \quad (4-58)$$

l'équation différentielle correspondant à la fraction volumique de la matrice s'écrit :

$$d\Psi = (1 - \Psi) \frac{dv}{V + v} \quad (4-59)$$

En combinant les équations précédentes, on effectue un changement de variables :

$$\frac{d\varepsilon^*}{3\varepsilon^*} = \frac{d\psi}{1-\psi} \frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon^*}{\varepsilon_m^* + 2\varepsilon^*} \quad (4-60)$$

Cette équation peut être intégrée entre  $\Psi=0$  et  $\Psi=1-\phi$ , avec pour condition aux limites  $\varepsilon^* = \varepsilon_w^*$  pour  $\Psi=0$ . La résolution de l'équation conduit à la formule de Sen et al. (1981):

$$\left( \frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon^*}{\varepsilon_m^* - \varepsilon_w^*} \right) \left( \frac{\varepsilon_w^*}{\varepsilon^*} \right)^{1/3} = \phi \quad (4-61)$$

Ainsi, la permittivité diélectrique du milieu effectif,  $\varepsilon^*$ , est calculée en résolvant l'équation 4-61, les permittivités de la matrice ( $\varepsilon_m^*$ ) et de la phase fluide ( $\varepsilon_w^*$ ), et la porosité ( $\phi$ ) étant connues. L'équation 4-61 est appelée par la suite formule BHS. Elle s'implémente dans le cas général de permittivités complexes, fonction de la fréquence :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_d^*(\omega) + i \frac{\sigma_c^*(\omega)}{\omega} \quad (4-62)$$

L'équation 4-61 est identique à la formule de Hanai-Bruggeman (MWBH) dans sa forme, mais sa signification physique est très différente. Dans le modèle de Hanai, l'impureté conductrice est considérée comme un ensemble de sphères isolées, tandis que dans le modèle de Sen, l'impureté conductrice enveloppe le matériau hôte. Le modèle de Hanai est auto-cohérent tandis que le modèle de Sen est auto-similaire.

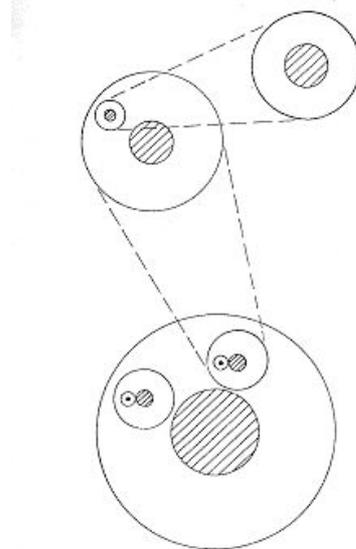


Figure 4-23 : Représentation schématique du modèle auto-similaire. Chaque unité de la roche est un grain (sphère) dont l'enveloppe est elle-même constituée de sphères. D'après Sen et al. (1981).

La figure 4-24 montre l'allure des spectres de permittivité diélectrique et de conductivité électrique obtenus par les modèles non auto-cohérent, auto-cohérent et auto-similaire.

On constate que pour le modèle BHS, le rapport entre  $\epsilon'$  à basse fréquence et  $\epsilon'$  à haute fréquence est égal à 1,2. Cette valeur est très faible en regard des valeurs expérimentales pour des échantillons composés de billes de verre, qui sont souvent supérieures à 100 (Sen et al., 1981). On observe également que le modèle de Sen prédit effectivement une conductivité DC non nulle, tandis que les deux autres modèles prédisent une valeur de porosité critique en dessous de laquelle la conductivité DC est nulle.

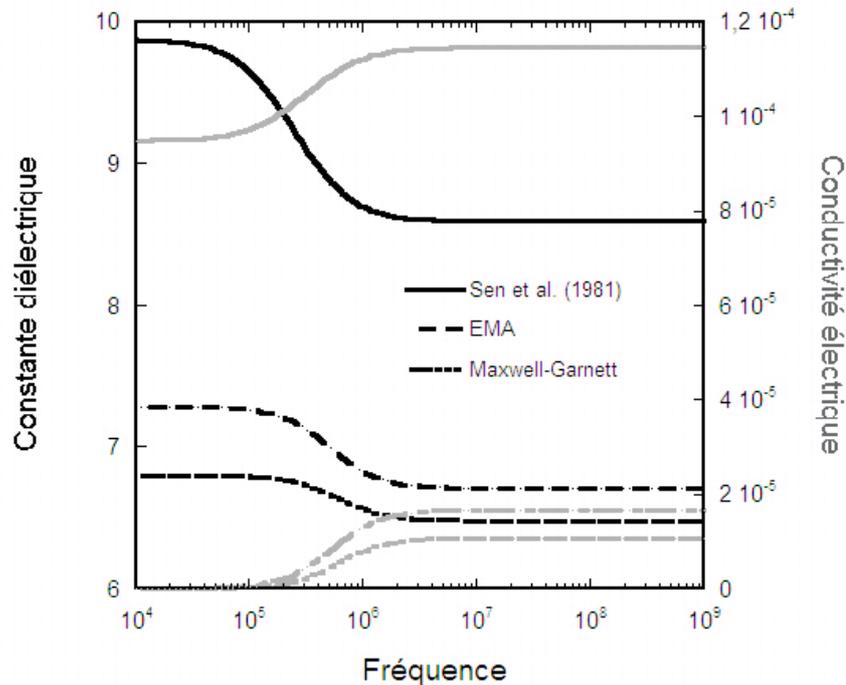


Figure 4-24 : Comparaison de l'évolution avec la fréquence de la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ) et de la conductivité électrique ( $\omega\epsilon''$ ), prédites par les modèles de Maxwell-Garnett, EMA (MWBH) et de Sen et al. Simulation obtenue pour les paramètres correspondant à un échantillon synthétique de billes de verre agglomérées, constitué de particules non conductrices (de permittivité  $\epsilon_s^* = 4,67 \times \epsilon_0$ ), saturé en eau (de conductivité  $\sigma_w = 4,55$  S/m et de permittivité  $\epsilon_w = 80 \times \epsilon_0$ ).

### 3.3.7 Extension au cas d'inclusions de forme ellipsoïdales

Il est possible, pour tous ces modèles, de tenir compte des effets géométriques lorsque les inclusions (grains solides et/ou pores) ont des formes d'ellipsoïdes plus ou moins aplatis.

La polarisabilité d'un milieu est fonction des propriétés électromagnétiques des inclusions, mais aussi de leur géométrie et de leur orientation par rapport à l'orientation du champ électrique appliqué. Les facteurs de dépolarisation décrivent la façon dont la polarisation d'une inclusion varie en fonction de la forme de l'inclusion et de son orientation. Pour un ellipsoïde quelconque, le facteur de dépolarisation dans la direction  $i$ , noté  $N^i$ , s'écrit (Landau et Lifshitz, 1960) :

$$N^i = \int_0^\infty \frac{(abc)du}{2(u+i^2)\sqrt{(u+a^2)(u+b^2)(u+c^2)}} \quad (4-63)$$

avec  $i=a, b$ , ou  $c$  ;  $a, b$ , et  $c$  sont les demi axes de l'ellipsoïde (figure 4-25).

$$N^a + N^b + N^c = 1$$

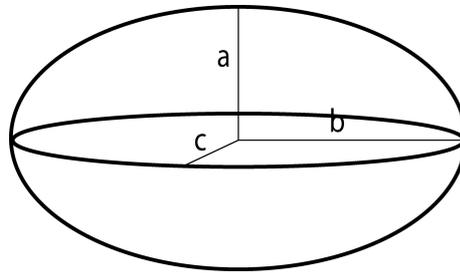


Figure 4-25 : Géométrie d'un ellipsoïde. Les demi-axes  $a, b, c$  correspondent au système de coordonnées cartésiennes.

Les trois facteurs de polarisation d'une sphère sont égaux à  $1/3$ . Pour les ellipsoïdes de révolution, les ellipsoïdes aplatis ou allongés, les facteurs de dépolarisation peuvent s'exprimer par :

- Sphéroïde allongé  $a > b=c$

$$N_a = \frac{1-e^2}{2e^3} \left( \ln \frac{1+e}{1-e} - 2e \right) \quad \text{et} \quad N_b = N_c = \frac{1}{2}(1 - N_a) \quad (4-64)$$

où  $e = \sqrt{1 - b^2/c^2}$  est l'excentricité de l'ellipsoïde

- Sphéroïde aplati  $a = b > c$

$$N_c = \frac{1+e^2}{e^3} (e - \tan^{-1} e) \quad \text{et} \quad N_a = N_b = \frac{1}{2}(1 - N_c) \quad (4-65)$$

où  $e = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$  est l'excentricité de l'ellipsoïde

La figure 4-26 montre les valeurs  $N^a$  et  $N^b$ , dans le cas d'un sphéroïde ( $b=c$ ), en fonction du facteur de forme  $\alpha=a/b$ .

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les expressions des permittivités diélectriques obtenues par les différents modèles, dans le cas d'inclusions ellipsoïdales. Nous verrons ainsi le résultat des modèles non auto-cohérent et auto-cohérent, du modèle de Sihvola et Lindell, qui suppose des inclusions sous la forme d'ellipsoïdes concentriques (deux phases), et du modèle de Sen et al.

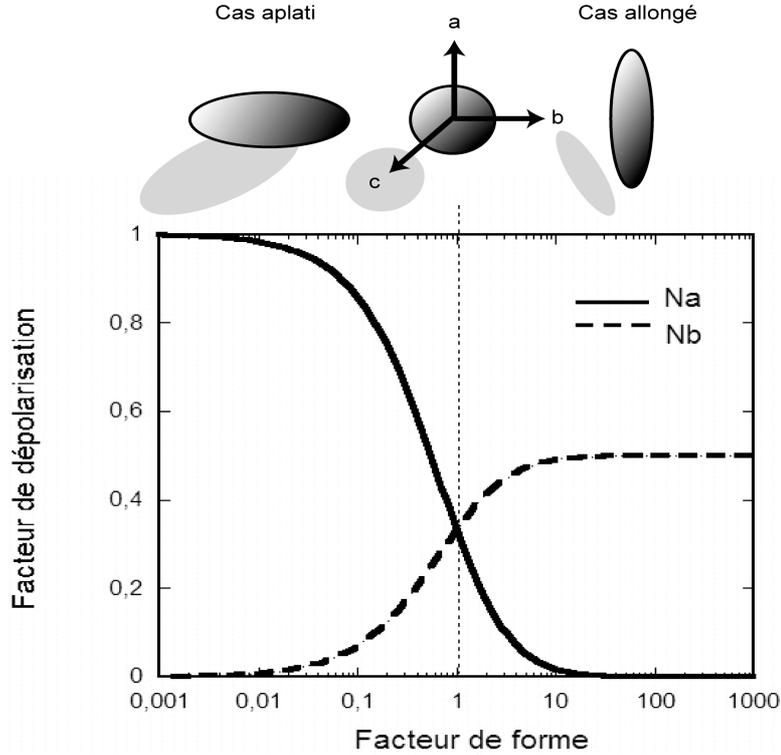


Figure 4-26 : Facteurs de dépolariation en fonction du facteur de forme de l'ellipsoïde.  $N^a$  est le facteur de dépolariation pour une particule dont l'axe  $a$  est aligné avec le champ électrique ;  $N^b$  est le facteur de dépolariation par rapport à l'axe  $b$  ( $N^b = N^c$ ).

(a) *Modèle non auto-cohérent (Maxwell-Garnett)*

Le modèle non auto-cohérent peut être étendu au cas de  $n+1$  composants, avec un encaissant et  $n$  inclusions différentes en forme d'ellipsoïdes quelconques. Supposons l'orientation des particules aléatoire de manière à rendre le mélange isotrope d'un point de vue diélectrique. La permittivité diélectrique effective est alors donnée par (Sihvola and Kong, 1988) :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon + \frac{\frac{1}{3} \sum_{j=1}^n f_j (\epsilon_j - \epsilon) \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon}{\epsilon + N_j^i (\epsilon_j - \epsilon)}}{1 - \frac{1}{3} \sum_{j=1}^n f_j (\epsilon_j - \epsilon) \sum_{i=1}^3 \frac{N_j^i}{\epsilon + N_j^i (\epsilon_j - \epsilon)}} \quad (4-66)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique de l'encaissant,  $n$  le nombre d'inclusions différentes  $i$  de fraction volumique  $f_j$  et de facteur de dépolarisation  $N_j^i$  ( $i=1,2,3$ ).

(b) *Modèle auto-cohérent*

Dans le cas d'un mélange à deux phases, composé d'inclusions d'eau ( $\epsilon_w^*$ ) de forme ellipsoïdale ( $N_a^w=N_b^w>N_c^w$  pour un sphéroïde aplati), et de grains de matrice ( $\epsilon_m$ ) de forme ellipsoïdale ( $N_a^m=N_b^m>N_c^m$  pour un sphéroïde aplati), la permittivité diélectrique effective du milieu ( $\epsilon^*$ ) est obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$2(1-\phi)\frac{\epsilon_m - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_a^m\right) + N_a^m \epsilon_m} + (1-\phi)\frac{\epsilon_m - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_b^m\right) + N_b^m \epsilon_m} + 2\phi\frac{\epsilon_w^* - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_a^w\right) + N_a^w \epsilon_w^*} + \phi\frac{\epsilon_w^* - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_b^w\right) + N_b^w \epsilon_w^*} = 0 \quad (4-67)$$

où  $\phi$  est la porosité du milieu.

Cette équation peut s'écrire comme un polynôme du 4ème degré en  $\epsilon^*$  et être résolue en cherchant les racines du polynôme.

Dans le cas d'un mélange à trois phases, composé d'inclusions d'eau ( $\epsilon_w^*$ ) de forme ellipsoïdale ( $N_a^w=N_b^w>N_c^w$  pour un sphéroïde aplati), d'inclusions d'air ( $\epsilon_a$ ) de forme ellipsoïdale ( $N_a^a=N_b^a>N_c^a$  pour un sphéroïde aplati), et de grains de matrice ( $\epsilon_m$ ) de forme ellipsoïdale ( $N_a^m=N_b^m>N_c^m$  pour un sphéroïde aplati), la permittivité diélectrique effective du milieu ( $\epsilon^*$ ) est obtenue en résolvant l'équation suivante :

$$2(1-\phi)\frac{\epsilon_m - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_a^m\right) + N_a^m \epsilon_m} + (1-\phi)\frac{\epsilon_m - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_b^m\right) + N_b^m \epsilon_m} + 2\phi S_w\frac{\epsilon_w^* - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_a^w\right) + N_a^w \epsilon_w^*} + \phi S_w\frac{\epsilon_w^* - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_b^w\right) + N_b^w \epsilon_w^*} + 2\phi(1-S_w)\frac{\epsilon_o - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_a^o\right) + N_a^o \epsilon_o} + \phi(1-S_w)\frac{\epsilon_o - \epsilon^*}{\epsilon^* \left(1 - N_b^o\right) + N_b^o \epsilon_o} = 0 \quad (4-68)$$

où  $\phi$  est la porosité du milieu et  $S_w$  la saturation en eau.

Cette équation peut s'écrire comme un polynôme du 6ème degré en  $\epsilon^*$  et être résolue en cherchant les racines du polynôme.

(c) *Ellipsoïdes concentriques (Sihvola et Lindell, 1990)*

Sihvola et Lindell (1990) proposent d'utiliser non plus des mélanges multiphasiques aléatoires, mais des inclusions en forme d'ellipsoïdes concentriques (figure 4-27). Même

si l'implémentation de ce type de modèles est plus difficile, il semble que cette géométrie soit plus proche de la réalité, l'eau entourant souvent les grains solides de la roche. Elle permet également d'envisager des mélanges à quatre phases : solide, eau liée, eau libre et air (cas des milieux argileux).

La permittivité effective d'un système de trois ellipsoïdes concentriques s'écrit, dans le cas isotrope (Sihvola et Lindell, 1990) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 + \frac{\frac{1}{3} \varepsilon_0 \sum_{i=a,b,c} (n_v \alpha_i / \varepsilon_0)}{1 - \frac{1}{3} \sum_{i=a,b,c} N_1^i (n_v \alpha_i / \varepsilon_0)} \quad (4-69)$$

et dans le cas anisotrope (permittivité diélectrique dans la direction  $i$ ) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0 (n_v \alpha_i / \varepsilon_0)}{1 - N_1^i (n_v \alpha_i / \varepsilon_0)} \quad (4-70)$$

Le terme de polarisabilité entre parenthèses dans les formules précédentes peut s'exprimer par un développement en série, qui pour un système à deux ellipsoïdes concentriques s'écrit :

$$n_v \alpha_i / \varepsilon_0 = (\phi_1 + \phi_2) \left\{ (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) + \left[ \varepsilon_1 + N_1^i (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) \right] \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}}{\varepsilon_1 + N_2^i (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right\} \times \left\{ \left[ \varepsilon_0 + N_1^i (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \right] + N_1^i (1 - N_1^i) (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}}{\varepsilon_1 + N_2^i (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right\}^{-1} \quad (4-71)$$

où  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  sont les fractions volumiques de la phase 1 et de la phase 2 respectivement,  $N_1^i$ ,  $N_2^i$  sont les facteurs de dépolarisation des ellipsoïdes externe et interne.

Grâce à ce modèle, différentes combinaisons de solide, liquide et gaz sont possibles. La figure 4-28 présente un exemple pour deux cas : celui de l'eau entourant les grains solides et celui de l'air entourant les grains. On observe une anisotropie non négligeable de la constante diélectrique effective, qui dépend de la forme des ellipsoïdes.

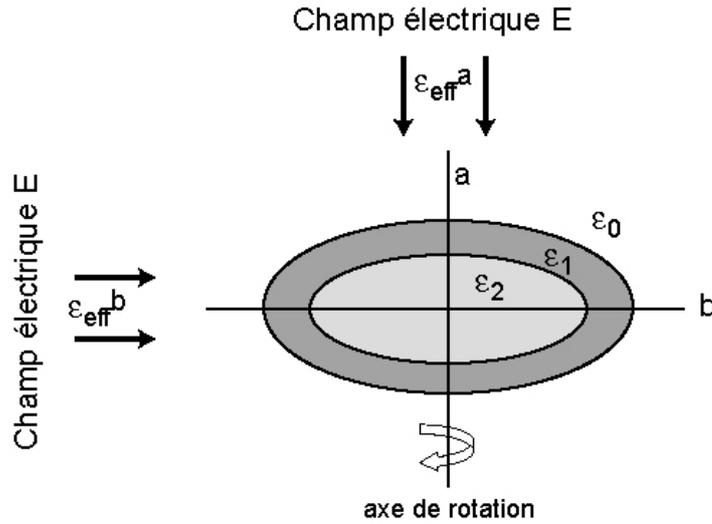


Figure 4-27 : Géométrie correspondant à un système avec des ellipsoïdes concentriques (de propriétés  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ ), plongés dans une troisième phase ( $\epsilon_0$ ).

(d) *Modèle auto-similaire (Sen et al., 1981)*

L'exposant 1/3 de l'équation 4-61 est dû à l'hypothèse de sphéricité des grains. Sen et al. (1981) ont étendu leur modèle à des grains ellipsoïdaux. L'exposant dans ce cas n'est plus 1/3 et dépend du facteur de dépolarisation des grains.

La permittivité diélectrique de la roche est calculée à partir de l'équation auto-similaire, en supposant cette fois que la permittivité complexe est pratiquement indépendante de la fréquence, et égale à  $\epsilon^*(0)$ . Si l'on rajoute au milieu 1 une concentration  $v_2$  de particules ellipsoïdales de permittivité  $\epsilon_2^*$  ( $=\epsilon_2$ ), la permittivité totale  $\epsilon^*$  devient :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_1^*}{L\epsilon^* + (1-L)\epsilon_1^*} = v_2 \frac{\epsilon_2^* - \epsilon_1^*}{L\epsilon_2^* + (1-L)\epsilon_1^*} \quad (4-72)$$

où  $L$  est le facteur de dépolarisation des particules associé à l'axe principal  $a$ , parallèle au champ électrique, dépendant du facteur de forme des grains. Pour des facteurs de forme élevés ( $a \gg b$ ), le facteur de dépolarisation vaut  $L = 1 - \delta$ , où  $\delta = \pi a / 2b$ .  $v_2$  est la concentration en particules ellipsoïdales.

Cette expression peut également s'écrire de la façon suivante (de façon non triviale) :

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} + \frac{i\sigma(0)}{\omega} \quad (4-71)$$

où  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $\sigma(0)$  et  $\tau$  sont des fonctions de  $\epsilon_1^*$ ,  $\epsilon_2$ ,  $v_2$  et  $L$ .

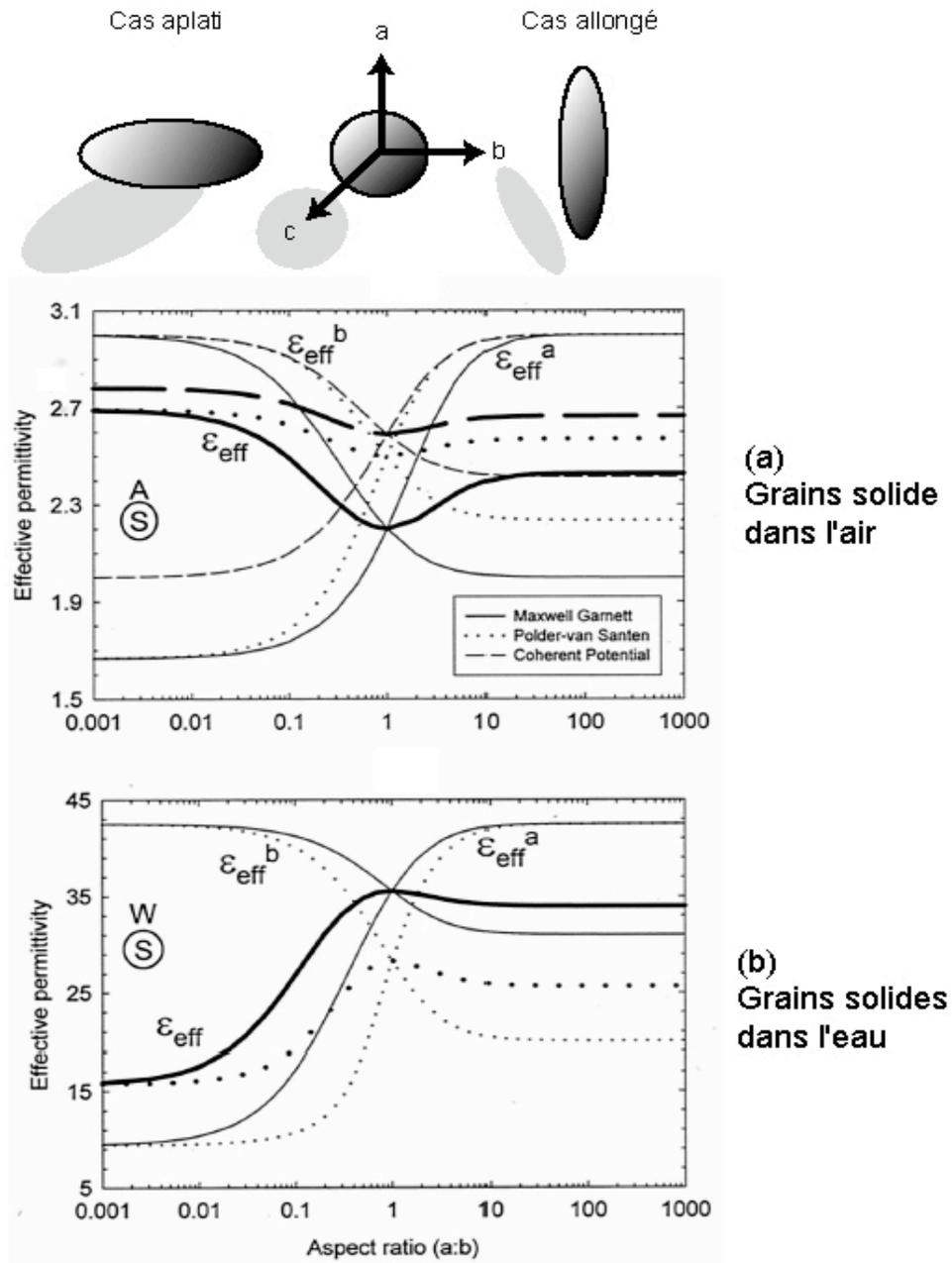


Figure 4-28 : Permittivité diélectrique effective en fonction de facteur de forme des particules, pour des mélanges à deux phases de (a) grains solides dans l'air, et (b) grains solides dans l'eau (porosité 0.5). L'évolution de la permittivité effective avec le facteur de forme est étudiée pour les deux directions a et b du champ électrique (lignes fines), et les traits épais correspondent à la permittivité effective d'un arrangement isotrope. D'après Jones et Friedman, 2000.

Dans le cas particulier où  $\delta > v_2$ , la conductivité et la permittivité diélectrique à basses fréquences valent :

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \varepsilon_1' (1 - v_2 / \delta) + v_2 \varepsilon_2 / \delta^2 \\ \sigma(0) &= \varepsilon_2''(\omega) \omega (1 - v_2 / \delta) \end{aligned} \quad (4-73)$$

où  $\varepsilon_1'$  est la partie réelle de la permittivité de la phase 1, et  $\varepsilon_2''$  la partie imaginaire de la permittivité de la phase 2.

Ces résultats montrent que la présence de particules de facteur de forme élevé augmente la permittivité à basse fréquence du milieu ; la décroissance de  $\varepsilon'_{BF}$  à  $\varepsilon'_{HF}$  se fait rapidement autour d'une certaine fréquence ( $1/\tau$ ).

D'une manière plus réaliste, Sen étudie l'effet d'une distribution de facteurs de forme :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1^* + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1^*)\chi}{1 + \chi - \eta} \quad (4-74)$$

où  $\chi = \int \frac{\varepsilon_1^*}{L\varepsilon_2 + (1-L)\varepsilon_1^*} P(L)dL$  et  $\eta = \int P(L)dL$   $P(L)$  est la distribution des facteurs de forme  $L$ .

Dans ce cas, le domaine de décroissance de  $\varepsilon'$  autour de la constante de temps est élargi, ce qui effectivement correspond mieux à la réalité, mais à des fréquences inférieures au kHz le modèle s'écarte des données. La figure 4-29 est une illustration du modèle de Sen en supposant une distribution de facteurs de forme.

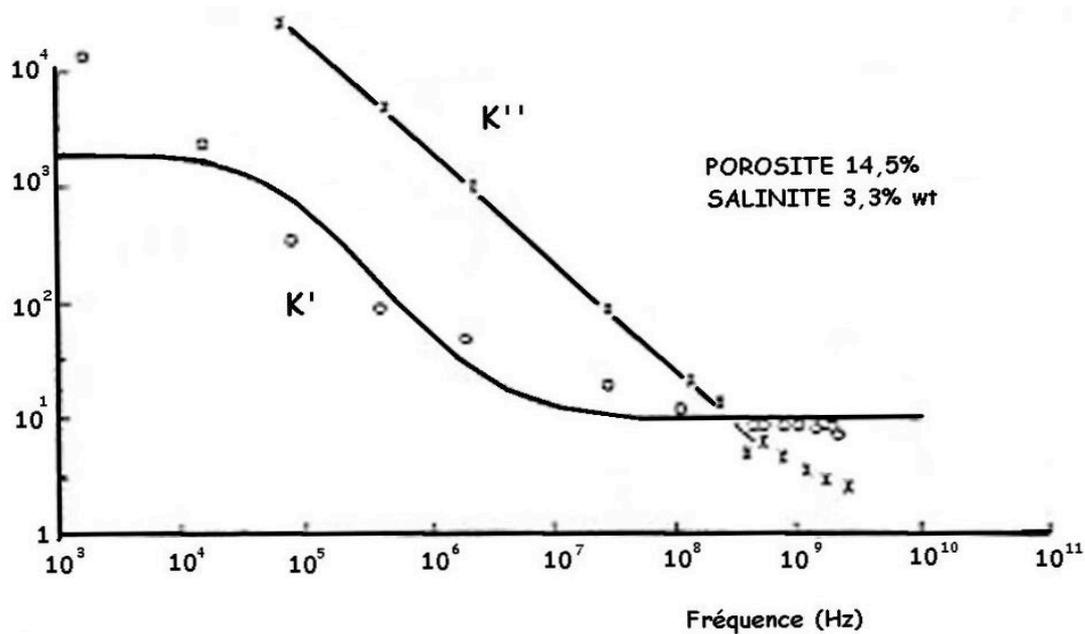


Figure 4-29 : Effet d'une distribution uniforme de facteurs de forme sur la permittivité relative réelle et imaginaire. Les traits pleins correspondent aux prédictions du modèle de Sen et les points aux données expérimentales de Poley et al. (1978). Noter l'écart entre modèle et données pour la constante diélectrique réelle à basse fréquence. D'après Ruffet (1993).

### 3.3.8 Conclusions

Nous venons de passer en revue les différents modèles ne tenant pas compte des interactions entre le fluide et la matrice (effet des interfaces).

Le tableau 4-2 récapitule les différentes formules volumétriques dans le cas d'un mélange à deux phases (la phase 1 est la matrice solide, la phase 2 la phase fluide, et  $\phi$  la porosité).

Le tableau 4-3 récapitule les différents modèles de milieu effectif écrits pour un mélange à deux phases, la phase 1 étant la matrice solide, la phase 2 la phase fluide, et  $\phi$  la porosité.

L'aspect géométrique a été abordé par la possibilité d'utiliser des inclusions ellipsoïdales, et des ellipsoïdes concentriques au lieu de mélanges aléatoires des différentes phases. Par contre, l'effet du contact entre les grains a été négligé ; les surfaces de contact entre les grains ne contribuent pas à la dépolarisation. Nous avons donc surestimé les effets de dépolarisation.

Par ailleurs, dans tous les modèles, les espaces poreux sont supposés interconnectés. En réalité il peut exister des impasses, qui sont isolées du chemin conducteur principal. Puisque le courant électrique s'y trouve bloqué, aucun courant n'y circule. Ceci peut être modélisé par un champ local qui vient annuler le champ macroscopique. De tels champs locaux peuvent donner naissance à de grandes permittivités diélectriques, puisque l'effet de la permittivité diélectrique est de diminuer le champ électrique.

Jusqu'ici nous avons négligé l'effet de la double couche électrochimique aux interfaces. Or elle a un effet très grand sur la polarisation spontanée, la polarisation induite et la résistivité. Les argiles en particulier présentent une activité de surface très grande ; en conséquence de petites quantités d'argile peuvent changer l'allure de  $\varepsilon'(\omega)$  de façon drastique par rapport aux spectres prédits les modèles auto-cohérent et auto-similaire. Nous allons étudier ces effets dans la section suivante.

$\alpha = 1$	VOL	Formule volumétrique – moyenne arithmétique ou arrangement en parallèle de diélectriques	$\varepsilon = (1 - \phi)\varepsilon_1 + \phi\varepsilon_2$
$\alpha = 1/2$	CRIM (TP)	Formule CRIM (Complex Refractive Index Model) ou formule de Beer (ou Birchak)	$\varepsilon = \left( (1 - \phi)\sqrt{\varepsilon_1} + \phi\sqrt{\varepsilon_2} \right)^2$
$\alpha = 1/3$	LOOY	Formule de Looyenga-Landau-Lifshiz	$\varepsilon = \left( (1 - \phi)\varepsilon_1^{1/3} + \phi\varepsilon_2^{1/3} \right)^3$
$\alpha = -1$	INV	Formule inverse ou moyenne harmonique ou arrangements en série de diélectriques	$\varepsilon = \left( \frac{1 - \phi}{\varepsilon_1} + \frac{\phi}{\varepsilon_2} \right)^{-1}$
Fomule logarithmique	LICH	Formule de Lichtenecker	$\varepsilon = \varepsilon_1^{(1-\phi)} \varepsilon_2^\phi$

Tableau 4-2 : Formules volumétriques les plus couramment utilisées.

Approximation non auto-cohérente	$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_1}{\varepsilon^* + 2\varepsilon_1} = \phi \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$
Maxwell et Garnett (1904)	$\varepsilon_e^* = \varepsilon_1 \left[ 1 + \frac{3\phi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)}{1 - \phi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)} \right]$
Approximation auto-cohérente (EMA)	$\phi \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon^*}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon^*} + (1 - \phi) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon^*} = 0$
Approximation auto-cohérente différentielle (DEM)	$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \left( \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon^*} \right)^{1/3} = 1 - \phi$
Modèle auto-similaire de Sen	$\left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon^*}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) \left( \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon^*} \right)^{1/3} = \phi$

Tableau 4-3 : Formules obtenues dans le cadre de la théorie du milieu effectif, pour un mélange à deux phases (les inclusions sont supposées sphériques).

## 4 Les effets des interfaces

Même si la théorie du milieu effectif s'avère utile pour une visualisation du comportement global de la roche, elle n'est pas toujours en accord avec les mesures sur des roches naturelles. Le désaccord est particulièrement prononcé à basses fréquences. De nombreuses théories ont été développées pour expliquer les permittivités diélectriques élevées observées à basses fréquences, non prévues par les théories du milieu effectif. Ces théories tiennent compte des phénomènes microscopiques qui ont lieu aux interfaces de la roche, entre les grains des minéraux et les fluides.

Cette contribution de surface dépend :

- du rapport surface/volume des composants ;
- des propriétés physiques et chimiques de surface et de volume des composants ;
- du mode de couplage entre les processus de surface et de volume
- des caractéristiques de la double couche électrique à l'interface solide/liquide ;
- des hétérogénéités géométriques, chimiques et électriques des interfaces réelles.

Deux paramètres des interfaces peuvent avoir une influence sur la conduction électrique et la polarisation diélectrique : sa rugosité et la présence d'une charge de surface. Nous allons nous intéresser successivement à ces deux paramètres.

### 4.1 Effet de la rugosité des interfaces

Les surfaces internes des espaces poreux réels présentent très souvent ce caractère fractal (chapitre 2 §3.2.6). Trois techniques permettent la détermination de la dimension fractale : l'analyse d'images, les techniques d'absorption, et la diffraction de neutrons sous petits angles. Des modèles récents proposent également sa détermination à partir de mesures électriques (Le Méhauté et Crépy, 1983 ; Wong, 1987). Selon ces modèles, la rugosité des surfaces induit une dépendance de la permittivité diélectrique avec la fréquence.

#### 4.1.1 Modèle de Le Méhauté et Crépy (1983)

Le modèle TEISI (transfert d'énergie sur interface à similitude interne) a été développé en électrochimie pour tenter d'expliquer la dispersion en fréquence des propriétés

électriques, imputée à la géométrie des interfaces. Ce modèle décrit le processus de transfert linéaire à travers une interface fractale et repose sur l'approximation linéaire de la thermodynamique des processus irréversibles.

Le modèle prédit une équation du type Cole-Cole pour la permittivité diélectrique, où l'exposant  $\alpha$  est lié à la dimension fractale des surfaces internes ( $d_{MC}$ ) par :

$$d_{MC} = 2/(1-\alpha) \quad (4-74)$$

La démarche de ces auteurs est cependant critiquable d'un point de vue formel car ils assimilent une fonction de transfert à une impédance.

#### 4.1.2 Modèle de Wong (1987)

Ce modèle est beaucoup plus physique et repose non sur les phénomènes de transfert aux interfaces (modèle TEISI) mais sur les phénomènes de transport (diffusion).

Considérons une population d'ions soumis à un champ électrique externe (de direction Y). Ces ions se déplacent librement dans le milieu jusqu'à ce qu'ils rencontrent une interface, qui est supposée ici auto-affine, c'est-à-dire identique dans toutes les directions. Bloqués dans la direction Y, et du fait de la non planéité de l'interface, les ions vont diffuser dans la direction X, perpendiculaire à Y, jusqu'à ce qu'ils soient repris par le champ électrique. La distance moyenne de déplacement dans la direction du champ ( $w$ ) et la longueur de diffusion ( $r$ ) sont liées ; en effet, dans un milieu auto-affine, la fluctuation moyenne selon Y s'exprime en puissance du déplacement selon X :

$$w \sim r^\beta \text{ avec } \beta = 3 - d \quad (4-75)$$

La polarisation P résultante est proportionnelle à  $w$ , soit à  $r^\beta$ .

Pour des fréquences inférieures à  $D_c/\lambda^2$  (où  $\lambda$  est soit la longueur de Debye, soit le rayon des particules aux interfaces desquelles les ions sont bloquées), c'est-à-dire pour des durées suffisantes pour que la double couche ait le temps de se former, la longueur de diffusion  $r$  est indépendante de la fréquence et égale à  $\lambda$ . Pour des fréquences plus élevées,  $r$  est la racine carrée du produit du coefficient de diffusion  $D_c$  par le temps  $t$ .

Pour un champ de pulsation  $\omega$  donnée, la particule peut diffuser sur une distance  $r$  telle que :

$$r = \sqrt{D_c t(\omega)} = \sqrt{2\pi D_c / \omega}$$

$$P \sim r^\beta = (2\pi D_c / \omega)^{\beta/2} = (2\pi D_c / \omega)^{d/4-3/2} \quad (4-76)$$

Ceci conduit à une permittivité diélectrique qui varie avec la fréquence selon une loi puissance :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + |\mathbf{P}/\mathbf{E}| = \varepsilon_0 + a \omega^{d/4-3/2} \quad (4-77)$$

où  $a$  est une constante.

Dans les roches, il est habituel de trouver une telle dépendance (loi puissance) en fréquence de la permittivité pour des fréquences assez élevées (supérieures à quelques kilohertz).

## 4.2 Les interfaces comme surfaces chargées : existence d'une conductivité de surface

Lorsqu'on s'intéresse aux argiles, il est important de tenir compte de l'effet des charges aux surfaces des argiles sur les propriétés électriques et diélectriques. Des cations échangeables sont attirés par les surfaces chargées négativement, et ils forment alors une double couche électrochimique (cf. chapitre 1 sur les propriétés des argiles). Cette charge de surface, provoquant la mise en place d'une double couche électrique de surface et l'adsorption d'eau aux surfaces, confère aux minéraux argileux des propriétés très différentes des autres minéraux.

Les premiers paragraphes de cette section sont consacrés à la présentation de quelques modèles bien connus de conductivité de surface due aux minéraux chargés, avant de passer aux modèles plus complexes de polarisation dans la double couche entourant les particules colloïdales.

### 4.2.1 Conductivité de surface

Pour des conductivités d'électrolyte élevées,  $\sigma$  est proportionnel à  $\sigma_w$ , ce qui est conforme à la loi d'Archie ; ceci ne se vérifie plus lorsque  $\sigma_w$  est plus faible (figure 4-31). La conductivité de volume n'est donc pas la seule existant dans la roche. Les premières observations ont été faites sur des grès argileux (Waxman et Smits, 1968), dont la surface hautement chargée donne naissance à une conductivité de surface non négligeable ; cette caractéristique est cependant propre à toute roche dont les diamètres de conduit sont proches de la longueur de Debye.

## 4.2.2 Modèles de Waxman et Smits (1968) et Vinegar et Waxman (1984)

Le modèle de Waxman et Smits (1968) concerne la conductivité en phase de sables argileux. Ce modèle, très employé dans le monde pétrolier, est fondé sur trois hypothèses : (1) la conductivité totale est la somme de deux contributions : une conductivité associée au fluide ( $\sigma_w$ ) et une conductivité ( $\sigma_s$ ) associée aux argiles ayant une surface conductrice, qui agissent en parallèle.

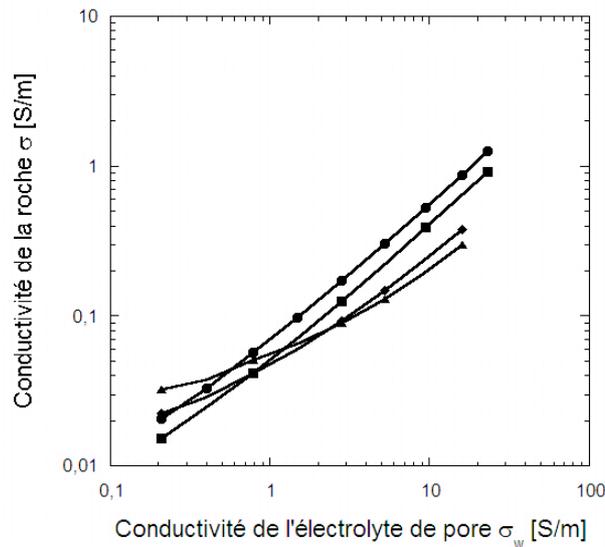


Figure 4-31 : Conductivité DC de 4 grès argileux en fonction de la conductivité du fluide saturant (données de Waxman et Smits, 1968)

La conductivité totale s'écrit alors :

$$\sigma = X \sigma_s + Y \sigma_w \quad (4-78)$$

(2) le courant dû aux argiles et celui créé par les ions dans les pores suivent le même chemin dans la roche :

$$X = Y = 1/F^* = \phi^m \quad (\text{loi d'Archie}) \quad (4-79a)$$

où  $F^*$  est le facteur de formation,  $\phi$  la porosité et  $m$  le facteur de cimentation.

Cette hypothèse se révèle toutefois fautive : la conductivité de surface  $\sigma_s$  est celle des ions dans la double couche électrique, et ces ions, contrairement aux ions du fluide ne sont pas uniformément distribués dans le pore : ils ne suivent donc pas le même chemin électrique que les ions libres.

(3)  $\sigma_s$  dépend de  $\sigma_w$ .  $\sigma_s$  est due à l'échange de cations à la surface des argiles ; elle est donc proportionnelle à la concentration en cations  $Q_v$  :

$$\sigma_s = B Q_v \quad (4-79b)$$

où B est un paramètre empirique qui représente la mobilité des cations échangeables, dépendant de la conductivité de l'électrolyte  $\sigma_w$ , et  $Q_v$  est la capacité d'échange cationique de la roche par unité de volume poreux [eq/l].

Alors :

$$\sigma = \phi^m (\sigma_w + B Q_v) \quad (4-80)$$

avec  $B = 1 - \beta e^{-\sigma_w/\gamma}$  où  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes.

Waxman et Smits ont déterminé empiriquement les valeurs des constantes  $\beta$  et  $\gamma$  :

$$B = 3.83 [1 - 0.83 \exp(-5\sigma_w)] \quad (\text{avec } \sigma_w \text{ en S/m et B en S.l.m}^{-1}.\text{eq}^{-1})$$

Le fluide utilisé est une solution de NaCl à 25°C. La valeur maximale de B et les valeurs des autres constantes dépendent du type de cation.

Dans ce modèle, la saturation en eau ( $S_w$ ) peut être prise en compte de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{1}{F^*} (\sigma_w + B Q_v') \quad (4-81)$$

Le facteur de formation  $F^*$  de la roche partiellement saturée est fonction du facteur de formation dans le cas saturé et de la saturation en eau : il croît lorsque la saturation décroît car le réseau poreux contenant l'eau diminue de volume (les effets liés à la distribution des phases fluides dans le réseau poreux ne sont pas prises en compte ici). La densité effective de charge de surface de la roche partiellement saturée,  $Q_v'$ , est liée à la saturation et à la densité de charges de surface  $Q_v$  par :  $Q_v' = Q_v/S_w$ . Waxman et Smits proposent pour le cas de la saturation partielle :

$$\sigma = \phi^m S_w^n \left( \sigma_w + \frac{B Q_v}{S_w} \right) \quad (4-82)$$

Les équations de Waxman-Smits ne s'appliquent qu'à la conductivité en phase ; or l'impédance électrique est un nombre complexe. La conduction hors phase (dite en quadrature) à basse fréquence est appelée polarisation induite (IP). Ce modèle est similaire à celui de Marshall et Madden (1959) : l'espace poreux est modélisé comme une série alternée de zones riches en argile et de zones sans argile. Les zones riches ont de fortes concentrations de sites de charge négative, ce qui renforce le transport de cations par rapport au transport d'anions. En régime permanent (lorsqu'un courant est appliqué), l'inégalité entre les flux de cations et les flux d'anions provoque des concentrations locales de cations (en alternance tout au long du pore). En absence de courant appliqué, les ions reviennent vers leurs positions d'équilibre.

La solution générale des équations de mouvement de chaque espèce ionique, soumise à la diffusion et aux forces électriques, montre deux contributions aux modifications de concentration locale :

1) La charge développée aux surfaces de la zone riche en argile qui, à basses fréquences, a une longueur caractéristique (distance de Debye). Il s'agit de la couche absorbée de cations ;

2) La diffusion ionique fait que les zones riches en argile agissent comme des membranes qui sélectionnent les cations pour le transport de l'électrolyte. Il s'agit de la couche électrique diffuse avec majoritairement des cations. Dans ce modèle, les gradients de concentration induits sont générés par deux mécanismes : le déplacement des cations adsorbés (contre-ions), et le blocage de l'électrolyte par les membranes de sites argileux. Ces deux mécanismes sont modélisés par :

$$\Delta\sigma_1 = A_1 Q_v \quad \text{et} \quad \Delta\sigma_2 = A_2 Q_v \quad (4-83)$$

Les termes  $\Delta\sigma_i$  ( $i=1,2$ ) sont les excès de concentration, et  $A_1$  et  $A_2$  sont des facteurs de proportionnalité. On a donc une équation générale pour la conductivité en quadrature de sables argileux saturés en eau :

$$\sigma_Q = \frac{1}{F^* \phi} \lambda Q_v \quad (4-84)$$

$\lambda$  est la conductance équivalente en quadrature :

$$\lambda = \frac{A_1 A_2 (2t^+ - 1) \Lambda B}{A_1 B + A_2 (2t^+ - 1) \Lambda} \quad (4-85)$$

où  $B$  est la conductance équivalente des contre-ions,  $\Lambda$  la conductance équivalente de la solution de pore et  $t^+$  le nombre de transport en cations à travers une section riche en argile. Le modèle prédit donc que la conductivité en quadrature est :

- 1) directement proportionnelle à  $Q_v$
- 2) peu dépendant de la salinité
- 3) réduite pour des sables à hydrocarbures d'un facteur  $S_w^{n-1}$  (et à saturation partielle)

**Remarques :**

(1) *Variations fréquentielles :*

Le spectre des distances de relaxation (distances entre la position à l'équilibre et la position après application d'un champ électrique) détermine la dépendance en fréquence de la conductivité en quadrature. Dans les sables la distribution de distances de relaxation

est naturellement large, ce qui résulte en une conductance en quadrature qui est essentiellement indépendante de la fréquence sur un large intervalle de fréquences (4-1000 Hz dans l'étude de Vinegar et Waxman, 1984 ; voir figure 4-32).

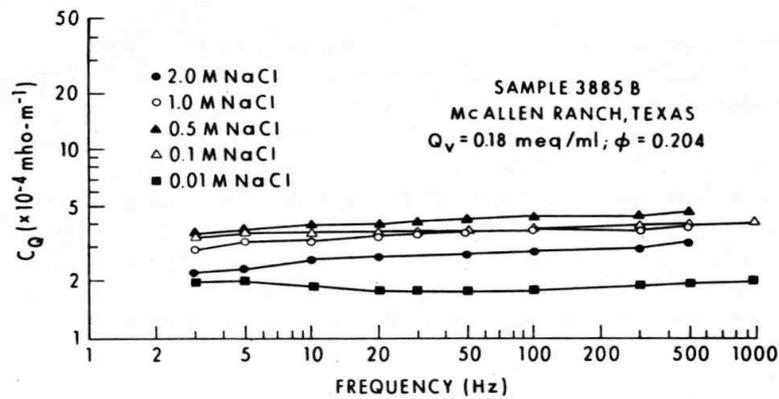


Figure 4-32 : Conductivité en quadrature pour une échantillon de sable argileux saturé en solution aqueuse de NaCl : elle est quasi indépendante de la fréquence (d'après Vinegar et Waxman, 1984)

Un tel comportement indépendant de la fréquence ne peut cependant pas rester valide à toutes les fréquences ; Les fréquences minimale et maximale du spectre plat peuvent être estimées via la constante de diffusion des ions sodium et chlore dans une solution aqueuse :

$$D \sim \frac{r^2}{t} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

où r est la distance de déplacement et t le temps de relaxation.

*Limite basse fréquence :*

$f < f_{\min}$  : les ions ont le temps de diffuser sur la plus grande zone sans argile et de forts gradients de concentration ne peuvent se développer. La plus grande distance de relaxation est la distance entre deux agrégats argileux adjacents mais non connectés.

Si l'argile enrobe uniformément les grains, la distance de relaxation maximale est l'espace intergranulaire maximal, soit environ 100 microns. Ceci conduit à un temps de relaxation d'environ 6,7 s et donc une fréquence minimale de 0,15 Hz. Pour des teneurs en argile plus importantes ou pour des tailles de pores plus petites, cette fréquence minimale peut être plus grande que 0,15 Hz.

*Limites de diffusion à haute fréquence :*

$f > f_{\max}$  : les ions ne peuvent pas diffuser suffisamment vite pour développer des gradients de concentration sur la plus petite distance de relaxation. La plus petite

variation spatiale entre les zones chargées et les zones sans charge est la distance moyenne entre les sites de charge sur une plaquette d'argile ( $\approx 10\text{\AA}$ ).

Ceci a pour conséquence que les effets sur  $\epsilon^*$  dus aux argiles vont être importants même à radio fréquences (quelques centaines de mégahertz).

(2) *Le modèle ne s'applique pas aux argiles pures :*

- d'une part parce que le chemin de conduction y est continu. Puisqu'il y a peu de pores dans l'argile, les gradients de concentration ne se développent pas en présence d'un champ électrique ;
- d'autre part parce qu'une polarisation mesurable ne peut exister qu'à hautes fréquences.

#### 4.2.3 Modèle d'eau double (Clavier et al., 1977)

Il s'agit de remédier aux insuffisances du modèle de Waxman et Smits. Pour cela, une nouvelle interprétation est développée, où deux types d'eau sont considérés : d'une part l'eau libre dans les pores et d'autre part l'eau liée aux argiles (c'est-à-dire l'eau contenue dans une zone proche des surfaces, dont l'épaisseur est inversement proportionnelle à la concentration de l'électrolyte). Ce modèle prédit la conductivité à basse fréquence (en phase) suivante :

$$\sigma = \frac{1 - \alpha v_q Q_v}{F} \left( \sigma_w + \frac{\beta Q_v}{1 - \alpha v_q Q_v} \right) \quad (4-86)$$

où F est le facteur de formation,  $Q_v$  la capacité d'échange cationique de la roche par unité de volume poreux,  $\beta$  la conductance équivalente des ions compensateurs,  $v_q$  la quantité d'eau liée rapportée au nombre d'ions compensateurs et  $\alpha$  le rapport entre l'épaisseur de la couche diffuse et de celle de l'eau polarisée.

#### 4.2.4 Modèle de Bussian (1983)

Ce modèle est plus satisfaisant conceptuellement. Il repose sur une équation auto-similaire appliquée à la conductivité :

$$\frac{\sigma^* - \sigma_s^*}{\sigma_w^* - \sigma_s^*} \left( \frac{\sigma_w^*}{\sigma^*} \right)^d = 1 - \phi_s \quad (4-87)$$

Dans cette expression,  $\sigma^*$  est la conductivité complexe du milieu,  $\sigma_w^*$  celle du liquide, et  $\sigma_s^*$  celle des particules ;  $\phi_s$  est la proportion volumique des particules chargées ( $\phi=1-\phi_s$  est la porosité), et  $d$  le facteur de dépolarisation des particules (dépendant de leur forme).

En courant continu, ou pour des fréquences très basses, la contribution de la permittivité diélectrique est négligeable et on peut substituer aux conductivités complexes les conductivités réelles. On a :

$$\frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_w - \sigma_s} \left( \frac{\sigma_w}{\sigma} \right)^d = \phi \quad \text{et} \quad \sigma = \sigma_w \phi^m \left( \frac{1 - \frac{\sigma_s}{\sigma}}{1 - \frac{\sigma_s}{\sigma_w}} \right)^m \quad (4-88)$$

où  $m = 1/(1-d)$  est le facteur de cimentation.

Aux faibles valeurs de  $\sigma_s$ , on trouve la loi d'Archie.

$\sigma_s$  est proportionnel à  $Q_v$  par l'intermédiaire de la mobilité des ions dans la DCE ; cette mobilité est environ 50 fois plus faible que celle des ions libres. Il y a corrélation entre la conductivité  $\sigma_s$  et le facteur de cimentation : les argiles, loin de participer uniquement à la conduction par l'intermédiaire de  $\sigma_s$ , affectent également le structure géométrique de la roche et donc  $m$ . Ce modèle prend bien en compte les différents chemins de conduction.

L'allure de la fonction de Bussian est reportée à la figure 4-33 pour différentes valeurs de  $\sigma_s$ . On retrouve bien la courbure observée expérimentalement pour de faibles valeurs de la conductivité de l'électrolyte.

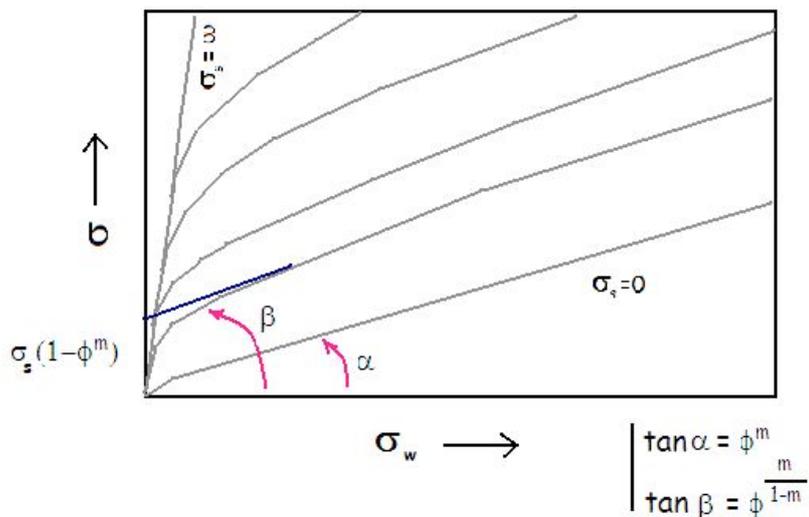


Figure 4-33 : Modèle de Bussian : graphe  $\sigma - \sigma_w$  avec  $\phi=0,2$  ;  $m=2$  ; et  $\sigma_s$  entre 0 et  $\infty$  (d'après Bussian, 1983)

#### 4.2.5 Modèle de De Lima et Sharma (1990)

Ce modèle, proche du modèle de Bussian, permet de calculer la conductivité  $\sigma_s$  des particules, en tenant compte de la distribution et de la nature des argiles dans la roche.

Les grès argileux peuvent être séparés géométriquement en deux groupes :

(1) le premier décrit par le modèle « *coating clay* » : les argiles entourent des grains isolants. L'équation pour la conductivité équivalente des particules composites (grain diélectrique enveloppé d'une coque d'argile conductrice) est la suivante :

$$\sigma_s = \frac{\sigma_c (2 p \sigma_c + (3 - 2 p) \sigma_a)}{(3 - p) \sigma_c + p \sigma_a} \quad (4-89)$$

où  $\sigma_a$  est la conductivité du grain,  $\sigma_c$  la conductivité de l'argile, et  $p$  est la fraction volumique de l'argile :  $p = 1 - (a/b)^3$  si  $a$  est le rayon des particules recouvertes d'une coque d'argile d'épaisseur  $b$ .

Dans la plupart des cas, on peut considérer le grain comme étant un bon diélectrique (cas de grains de silice par exemple) ;  $\sigma_a = 0$ . Alors :

$$\sigma_s = \frac{2 p \sigma_c}{3 - p} \quad (4-90)$$

(2) le second décrit par un modèle « *dispersed clay* » : les particules d'argile sont dispersées dans la roche. La procédure utilisée pour calculer  $\sigma$  est auto-similaire :

$$\sigma = \sigma_w \phi^{3/2} \left( \frac{1 + \frac{(1 - 3 p) \sigma_c}{2 \sigma}}{1 + \frac{(1 - 3 p) \sigma_c}{2 \sigma_w}} \right)^{3 p} \quad (4-90)$$

Pour appliquer ces modèles, il faut déterminer la quantité  $\sigma_c$  (conductivité de l'argile). Reprenons l'équation de Bussian pour un agrégat de particules argileuses (gel argileux) de porosité  $\phi_c$ , en prenant  $\sigma = \sigma_c$  (conductivité de l'agrégat) ;  $\sigma_s = \sigma_{s,c}$  (conductivité du minéral argileux); et en supposant la conductivité du minéral d'argile très supérieure à la conductivité de l'électrolyte ( $\sigma_{s,c} \gg \sigma_w$ ) :

$$\sigma_c = \frac{\phi_c^{m/(1-m)} \sigma_w}{1 + \frac{m}{m-1} \left( \phi_c^{m/(1-m)} - 1 \right) \frac{\sigma_w}{\sigma_{s,c}}} \quad (4-91)$$

Les points reportés par De Lima et Sharma sur un graphe de  $\sigma_s$  en fonction de la teneur pondérale en argile sont encadrés par deux courbes (figure 4-34) : une courbe

correspondant au modèle d'argile dispersée où l'argile est de la kaolinite ; une courbe correspondant au même modèle pour de la montmorillonite ; kaolinite et montmorillonite possèdent les conductivités  $\sigma_c$  extrêmes. Si on connaît la nature de l'argile présente dans une roche, on peut espérer en utilisant l'un des deux modèles de de Lima et Sharma, estimer le contenu en argile.

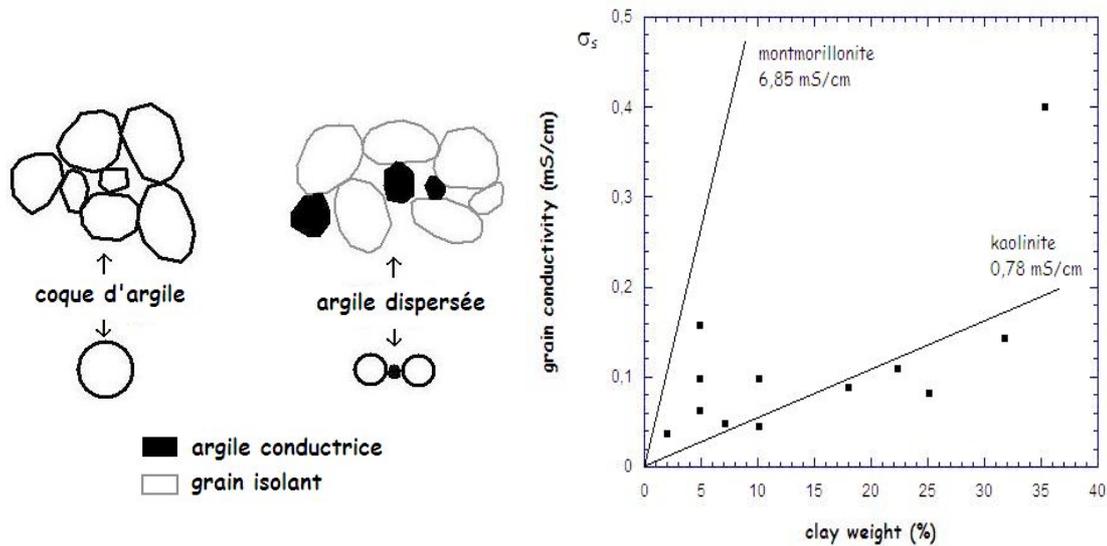


Figure 4-34 : Modèles de grès argileux (d'après De Lima et Sharma, 1990) : conductivité d'échantillons argileux en fonction du contenu en argile. Les points appartiennent à un domaine limité par deux droites : la droite inférieure correspond au modèle de coque d'argile kaolinite ; la droite supérieure correspond au même modèle pour de la montmorillonite.

#### 4.2.6 Modèle de Revil et al. (1998)

Revil et al. (1998), contrairement à Bussian (1983) ou De Lima et Sharma (1990), explicitent les comportements des différents porteurs de charges, c'est-à-dire des cations d'une part et des anions d'autre part. Ils définissent  $t_{(+)}^f$  et  $t_{(-)}^f$  comme étant les fractions de courant transportées dans l'électrolyte libre par les cations et les anions respectivement. Ces paramètres sont appelés nombres de transport de Hittorf :

$$t_{(+)}^f = \frac{\beta_{(+)}^f}{\beta_{(+)}^f + \beta_{(-)}^f} \quad (4-92)$$

où :  $\beta_{(+)}^f$  et  $\beta_{(-)}^f$  [ $m^2 s^{-1} V^{-1}$ ] sont les mobilités ioniques des ions. Pour NaCl,  $t_{(+)}^f (Na^+) \approx 0,38$  et pour KCl,  $t_{(+)}^f (Na^+) \approx 0,50$ . En première approximation, ces paramètres sont indépendants de la salinité et de la température.

On définit de même  $t_{(+)}^S$  et  $t_{(-)}^S$  comme étant les fractions de courant transportées par les cations et les anions pour la conduction de surface.

Ces paramètres sont appelés nombre de Hittorf de surface. On voit que :

$$t_{(+)}^f + t_{(-)}^f = 1 \quad \text{et} \quad t_{(+)}^S + t_{(-)}^S = 1 \quad (4-93)$$

La conductivité électrique d'un milieu granulaire poreux est donné en combinant les définitions des nombres de transport de Hittorf et l'approche de Bussian (1983) par :

$$\sigma = \sigma_{(+)} + \sigma_{(-)} \quad (4-94)$$

$$\sigma_{(\pm)} = t_{(\pm)}^f \sigma_f \phi^m \left( 1 - \frac{t_{(\pm)}^S \sigma_S}{t_{(\pm)}^f \sigma_f} \right)^m \left( 1 - \frac{t_{(\pm)}^S \sigma_S}{\sigma_{(\pm)}} \right)^{-m} \quad (4-95)$$

Ici  $\sigma_{(\pm)}$  sont les contributions ioniques à la conductivité électrique macroscopique  $\sigma$ ,  $\sigma_f$  la conductivité du fluide de pore,  $m$  l'exposant de cimentation ( $m=3/2$  pour des grains parfaitement sphériques de rayon  $R$ ), et  $\phi$  la porosité interconnectée de l'échantillon.

La conductivité de surface  $\sigma_S$  est reliée à la conductance spécifique de surface  $\Sigma_S$  [S] par :  $\sigma_S = 2\Sigma_S/R$ . En effet, l'enveloppe de conductance de surface spécifique autour des grains non conducteurs est exactement équivalente à une augmentation de la conductivité de volume d'une quantité  $2\Sigma_S/R$  (O'Konski, 1960).

Afin d'obtenir une expression analytique, on utilise une approximation :

$$\sigma_{(\pm)} \approx t_{(\pm)}^f \sigma_f \phi^m \left( 1 - \frac{t_{(\pm)}^S \sigma_S}{t_{(\pm)}^f \sigma_f} \right)^2 \left( 1 - \frac{t_{(\pm)}^S \sigma_S}{\sigma_{(\pm)}} \right)^{-2} \quad (4-96)$$

qui est une bonne approximation pour  $3/2 < m < 5/2$  (gamme de valeurs pour les roches sédimentaires). Cette dernière équation peut être réécrite comme une équation du second degré en  $\sigma_{(\pm)}$ , facile à résoudre.

Dans la gamme de pH comprise entre 5 et 8, on peut s'attendre à ce que les contre-ions dans la couche diffuse et la couche de Stern soient essentiellement des cations, et l'on peut considérer que  $t_{(-)}^S = 0$ . On peut alors écrire :

$$\sigma_{(+)} = \frac{\sigma_f}{F} \left[ F\xi + \frac{1}{2} (t_{(\pm)}^f - \xi) \left( 1 - \frac{\xi}{t_{(\pm)}^f} + \sqrt{\left( 1 - \frac{\xi}{t_{(\pm)}^f} \right)^2 + \frac{4F\xi}{t_{(\pm)}^f}} \right) \right] \quad (4-97)$$

$$\sigma_{(-)} = \frac{1}{F} (1 - t_{(\pm)}^f) \sigma_f$$

$\xi$  est un paramètre important défini par (Sen, 1987) :

$$\xi = \frac{\sigma_s}{\sigma_f} = \frac{2\Sigma_s}{R\sigma_f} \approx \frac{2}{3} \frac{\phi}{1-\phi} \frac{Z_s \beta_s Q_v}{\sigma_f} \quad (4-98)$$

où  $\beta_s$  est la mobilité de surface équivalente pour le processus de conduction de surface, et  $Q_v$  l'excès de charge en surface par unité de volume, exprimé en meq/ml, lié à la capacité d'échanger des cations (CEC) par :

$$Q_v = \rho_g \frac{1-\phi}{\phi} CEC \quad (4-99)$$

$\rho_g$  étant la densité des grains ( $\approx 2650 \text{ kg/m}^3$  pour le quartz et les minéraux argileux avec leur eau liée).

Les équations précédentes supposent que la tortuosité correspondant à la migration des anions est donnée par  $F\phi$ , qui est la tortuosité de l'espace poreux interconnecté. Pour les cations la situation est quelque peu différente. A forte salinité, les chemins d'électromigration dominants pour les cations sont dans l'espace poreux interconnecté ; la tortuosité pour les anions et les cations est alors la même. Lorsque la salinité décroît, les chemins d'électromigration dominants se déplacent vers les interfaces grains/fluide, et présentent alors des tortuosités différentes. Cette transition a lieu pour une salinité correspondant à  $\xi/t_{(\pm)}^f \approx 1$ , soit à  $\sigma_f \approx \sigma_s/t_{(\pm)}^f$ .

Ce changement explique la courbure observée sur les courbes représentant la conductivité électrique de sables argileux en fonction de la salinité du fluide de pore.

On a alors :

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{F} \left[ 1 - t_{(\pm)}^f + F\xi + \frac{1}{2} \left( t_{(\pm)}^f - \xi \right) \left( 1 - \frac{\xi}{t_{(\pm)}^f} + \sqrt{\left( 1 - \frac{\xi}{t_{(\pm)}^f} \right)^2 + \frac{4F\xi}{t_{(\pm)}^f}} \right) \right] \quad (4-100)$$

L'asymptote à haute salinité, correspondant à  $\xi \ll 1$ , est :

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{F} [1 + 2(F-1)\xi] \quad (4-101)$$

La figure 4-48 est un exemple de résultat pour le modèle de Revil et al., et une comparaison avec des données réelles de Waxman et Smits (1968).

Revil et al. (1998) montrent également que leur modèle peut s'appliquer à des saturations partielles. L'effet de la saturation ( $S_w$ ) s'écrit :

$$\sigma = \frac{\sigma_f S_w^n}{F} \left[ 1 - t_{(\pm)}^f + \frac{F\xi}{S_w^{n+1}} + \frac{1}{2} \left( t_{(\pm)}^f - \frac{\xi}{S_w} \right) \left( 1 - \frac{\xi}{t_{(\pm)}^f S_w} + \sqrt{\left( 1 - \frac{\xi}{t_{(\pm)}^f S_w} \right)^2 + \frac{4F\xi}{t_{(\pm)}^f S_w^{n+1}}} \right) \right] \quad (4-102)$$

où  $n$  est l'exposant de saturation (ou exposant de la seconde loi d'Archie).

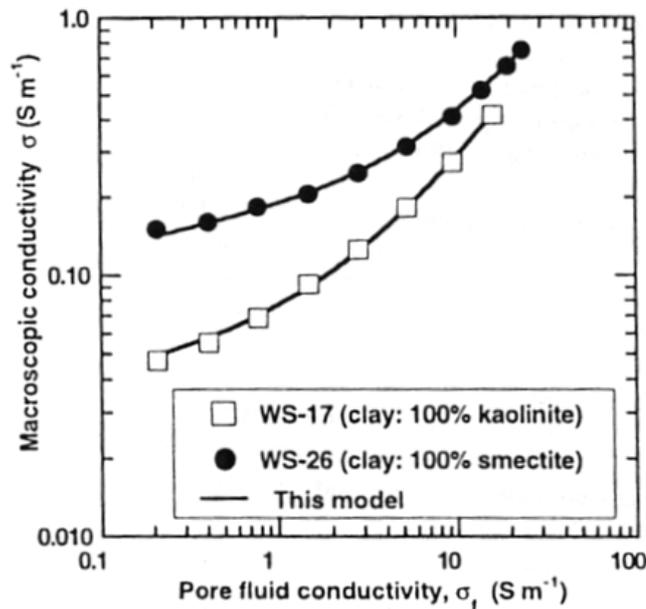


Figure 4-35 : Conductivité électrique macroscopique  $\sigma$  en fonction de la conductivité du fluide de pore ( $\sigma_f$ ). L'équation 4-100 est utilisée pour déterminer le facteur de formation  $F$  et la conductivité de surface  $\sigma_s$  (données expérimentales de Waxman et Smits, 1968). Les résultats du fit non linéaire sont : (a) pour l'échantillon WS-17 :  $F=46,48\pm 0,42$  et  $\sigma_s = (426\pm 11)\times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$  ; (b) pour l'échantillon WS-26 :  $F=46,95\pm 0,63$  et  $\sigma_s = (1521\pm 29)\times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$ . D'après Revil et al. (1998).

### 4.3 La polarisation des surfaces chargées : réponse fréquentielle

De nombreuses études expérimentales (Schwan et al., 1962 ; Lyklema, 1983b ; Raythatha et Sen, 1986 ; Canan, 1999 ; Ishida et al., 2000 ; Roy et al., 2000 ; Dudley et al., 2003 ; Logsdon et Laird, 2004), portant sur des solutions colloïdales (argiles, cellules biologiques, polystyrène...), mais aussi sur des roches (Knight et Nur, 1987 ; Ruffet, 1993 ; Knoll, 1996), ont mis en évidence que la permittivité diélectrique peut atteindre des valeurs très élevées à basse fréquence. Pour des fréquences inférieures au kilohertz, la permittivité diélectrique relative d'un mélange de particules et d'eau peut atteindre des valeurs bien supérieures au millier, alors que celle des minéraux ou particules en suspension est en général de l'ordre de quelques unités, et celle de l'électrolyte est de l'ordre de 80. Ces valeurs élevées de la permittivité ne peuvent pas s'expliquer seulement par l'effet Maxwell-Wagner car, d'une part, la fréquence caractéristique de cet effet (pour les matériaux étudiés) se situe entre 2MHz et 200MHz, ce qui est très supérieur aux fréquences de relaxation observées, entre 0,48kHz et 80kHz (figure 4-36) et, d'autre part, ces études montrent que :

- a) la permittivité diélectrique est proportionnelle à la taille des particules ;
- b) le temps de relaxation du phénomène est proportionnel au carré du rayon des particules ;
- c) la permittivité diélectrique et le temps de relaxation sont indépendants de la salinité de la solution, à salinité élevée.

Ces valeurs anormalement élevées de la permittivité à basse fréquence ont été attribuées à la polarisation de la double couche électrochimique des particules, qui dépend des propriétés chimiques des particules et du fluide et de la forme et la taille des particules polarisables.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, plus ou moins sophistiqués, pour expliquer ces observations (O'Konski, 1960 ; Schwarz, 1962 ; Schurr, 1964 ; Dukhin et Shilov, 1974 ; Lyklema et al., 1983a et 1986). Ces modèles, dont le point de départ est le modèle d'une suspension de sphères entourées d'un film conducteur de O'Konski (1960), se différencient par les hypothèses sur lesquelles ils se fondent, en particulier la structure de la double couche autour des particules (la description de la double couche est présentée au chapitre 2).

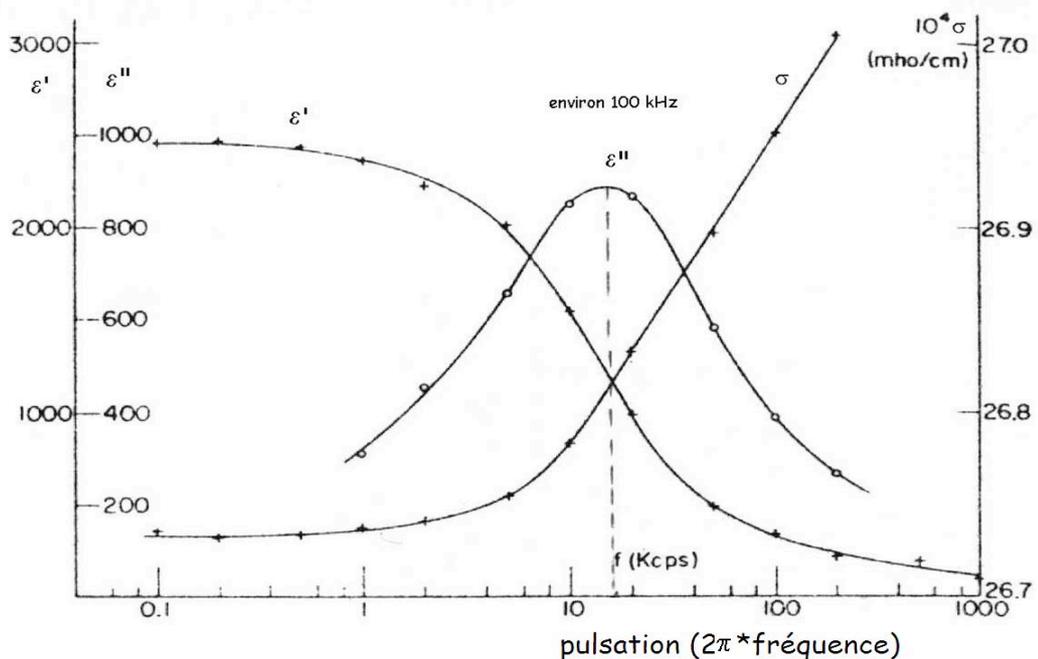


Figure 4-36 : Permittivité diélectrique relative réelle ( $\epsilon'$ ), imaginaire ( $\epsilon''$ ), et conductivité ( $\sigma$ ) pour une suspension de particules de polystyrène en fonction de la fréquence (diamètre des particules :  $0,188 \mu$ , concentration en particules : 30%). D'après Schwan et al. (1962).

### 4.3.1 Le modèle de Schwarz (1962) : polarisation de la couche de Stern

Ce modèle suppose que les contre-ions à la surface d'une particule chargée sont solidement liés par l'attraction électrostatique à la surface. Schwarz attribue la polarisation de la double couche à ces contre-ions liés à la particule dans une couche mince. Afin d'échapper à l'attraction de la surface et d'aller dans la solution libre, les ions de la double couche doivent dépasser une barrière de potentiel très élevée. A cause de cette barrière de potentiel, les contre-ions se déplacent tangentiellement à la surface. Ces déplacements provoquent la polarisation de l'atmosphère ionique et confèrent un moment dipolaire à la particule. Schwarz suppose que la composante normale à la surface de la particule du champ électrique externe n'a pas d'effet sur le mouvement de ces contre-ions.

Ce modèle exclut l'échange entre la couche de Stern et la couche diffuse de la DCE et suppose que la double couche est infiniment fine par rapport à la taille de la particule ( $a \gg \kappa^{-1}$ , où  $a$  est le rayon de la particule et  $\kappa^{-1}$  l'épaisseur de la double couche, ici égale à la distance de Debye). Avec ces hypothèses, Schwarz montre que, dans le cas d'une particule entourée d'une atmosphère d'ions, la particule possède une permittivité diélectrique surfacique complexe qui s'écrit :

$$\varepsilon_s^* = \frac{1}{1+i\omega\tau} (e^2 \lambda_s^0 u) \tau \quad (4-103)$$

La conductivité et la permittivité diélectrique équivalentes de la sphère ayant une permittivité diélectrique de surface,  $\varepsilon_s^*$ , sont alors donnés par :

$$\overline{\sigma}_2^* = \sigma_2^* + i\omega 2 \varepsilon_s^*/a \quad \text{et} \quad \overline{\varepsilon}_2^* = \varepsilon_2^* + 2 \varepsilon_s^*/a \quad (4-104)$$

Le terme  $(2\varepsilon_s^*/a)$  est l'incrément de permittivité dû à la sphère. Il varie avec la fréquence, et peut devenir très grand quand les particules sont de petite taille.

En appliquant une formule de mélanges (MWBH), Schwarz montre que la conductivité complexe de la suspension colloïdale peut s'écrire :

$$\frac{\sigma^* - \sigma_1^*}{\sigma^* + 2\sigma_1^*} = p \frac{\overline{\sigma}_2^* - \sigma_1^*}{\overline{\sigma}_2^* + 2\sigma_1^*} \quad (4-105)$$

où  $p$  est la fraction volumique en sphères chargées.

Si l'on suppose que l'électrolyte est un bon conducteur, c'est-à-dire que

$$|\overline{\sigma}_2^*| \ll |\sigma_1^*| : \sigma^* \approx \frac{2(1-p)}{2+p} \sigma_1^* + \frac{9p}{(2+p)^2} \overline{\sigma}_2^* \quad (4-106)$$

Et, dans ce cas, la conductivité et la permittivité diélectrique complexes additionnelles, résultant de la polarisation de la zone des contre-ions, sont alors :

$$\sigma^* - \sigma_\infty^* = \frac{9}{4} \frac{p}{(1+p/2)^2} (\bar{\sigma}_2^* - \sigma_2^*) \quad (4-107)$$

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty^* = \Delta\varepsilon^* = \frac{\Delta\varepsilon_0}{1+i\omega\tau} = \frac{9}{4} \frac{p}{(1+p/2)^2} \left( \frac{e_0^2 a \lambda_s^0}{kT} \right) \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (4-108)$$

L'écart entre la permittivité à basse et à haute fréquence, noté  $\Delta\varepsilon^*$ , présente un comportement dispersif simple, de type Debye, avec une constante de temps,  $\tau$ , qui est proportionnel à la taille des particules,  $a$  :

$$\tau = a^2 / 2ukT = a^2 / 2D \quad (4-109)$$

Le terme  $u$  est la mobilité des contre-ions près de la surface ; en général elle est inférieure à la mobilité des ions dans la solution libre car s'ajoute, près de la surface, une énergie d'activation de mouvement ( $\alpha$ ) d'origine électrostatique telle que :  $u = u_0 e^{-\alpha/kT}$ . L'énergie d'activation est le produit du potentiel de surface et de la charge du contre-ion ; elle est inversement proportionnelle à la distance entre le contre-ion et la charge opposée de la surface. Pour tenir compte de cette énergie d'activation, Schwarz suppose des ions identiques, mais caractérisés par une distribution d'énergies d'activation,  $\rho(\alpha)$ . Cette distribution a comme conséquence la superposition de relaxations indépendantes dues à ces contre-ions ayant des énergies d'activation différentes. Et, dans ce cas, les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique deviennent :

$$\varepsilon_r' = \frac{\Delta\varepsilon_s}{2 \ln \xi_0^{-1}} \ln \left( \frac{1 + \omega^2 \bar{\tau}^2}{\xi_0^2 + \omega^2 \bar{\tau}^2} \right) + \varepsilon_\infty \quad (4-110)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{\Delta\varepsilon_s}{2 \ln \xi_0^{-1}} \tan^{-1} \left( \frac{(1 - \xi_0) \omega \bar{\tau}}{\xi_0 + \omega^2 \bar{\tau}^2} \right)$$

où  $\bar{\tau} = \tau_0 e^{\alpha/kT}$ ,  $\tau_0 = R^2 / (2U_0 kT)$ ,  $\xi_0 = e^{-\Delta\alpha/kT}$

Si on augmente la largeur de la distribution d'énergies d'activation,  $\Delta\alpha$ , les courbes de dispersion s'aplatissent et diffèrent de plus en plus des courbes de type Debye, et la fréquence caractéristique diminue (voir figure 4-37).

Schwarz (1962) compare les prédictions du modèle aux données expérimentales de Schwan et al. (1962), obtenues sur des suspensions de sphères de polystyrène dans des solutions de KCl, vérifiant l'hypothèse  $\sigma_1 \gg \Sigma_s(\text{colloïde})/a$ . Il montre que si la fraction volumique de sphères est inférieure à 15%, les prédictions du modèle sont en bon accord

avec les mesures. Par contre, pour des fractions volumiques plus importantes, le modèle sous-estime les valeurs expérimentales. Ceci n'est pas surprenant car le modèle a été développé pour des suspensions colloïdales très diluées. Cependant, Canan (1999) remarque que le modèle de Schwarz peut s'appliquer avec succès pour de concentrations plus élevées, dès lors que la conductivité de l'électrolyte est suffisamment élevée : elle doit vérifier la condition  $\sigma_1 = \sigma_w \gg \Sigma_s^0/a$ , où  $\Sigma_s^0$  est la limite à haute fréquence de la conductivité de surface (définie par  $\Sigma_s^0 = e_0 \lambda_s^0 u$ ) et  $a$  le rayon des particules. Ainsi, Canan utilise le modèle de Schwarz pour interpréter ses mesures diélectriques obtenues sur des mélanges argile/eau. Son travail est présenté à la fin de ce chapitre.

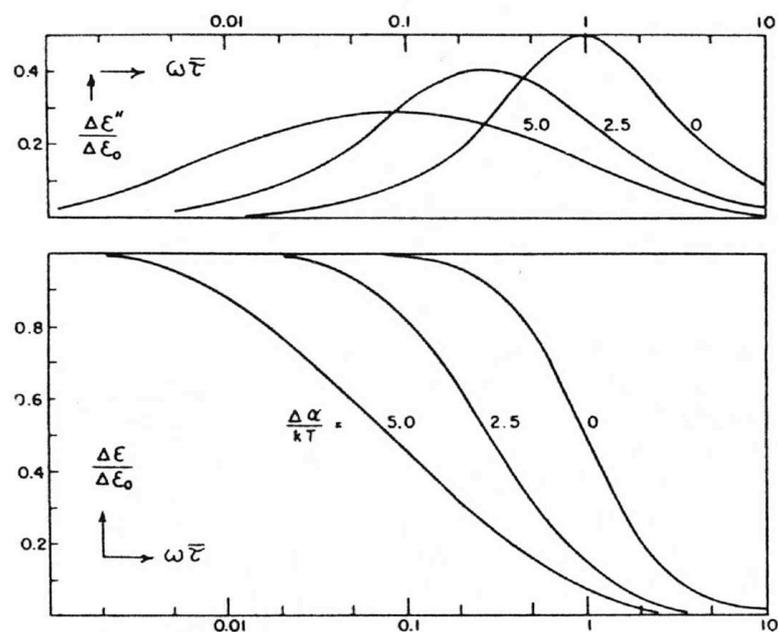


Figure 4-37 : Effet d'une distribution d'énergies d'activation sur les courbes de dispersion ;  $\bar{\tau}$  = temps de relaxation au minimum d'énergie d'activation  $\bar{\alpha}$  (d'après Schwarz, 1962)

Le modèle de Schwarz est donc essentiellement une généralisation de l'effet Maxwell-Wagner, car il suppose un mouvement des ions jusqu'à ce qu'ils soient bloqués par une hétérogénéité. Dans le cas du modèle de Schwarz, les charges polarisées sont celles de la double couche électrique, et elles se déplacent jusqu'à ce qu'elles atteignent la frontière entre la double couche et l'électrolyte libre. A cause de la forte densité de charges dans la double couche, ne pouvant pas être échangées avec l'extérieur (électrolyte libre), l'accroissement diélectrique dû à la polarisation de la DCE est clairement observable.

### 4.3.2 Correction des modèles précédents par Schurr (1964)

Schurr (1964) combine les résultats de Schwarz (1962) et de O'Konski (1960), en supposant que la conduction surfacique des particules colloïdales, indépendante de la fréquence à basse fréquence, peut devenir dépendante de la fréquence aux hautes fréquences ( $\omega\tau > 1$ ). Le modèle de Schurr pour la conductivité complexe d'une particule sphérique chargée, entourée d'une couche d'ions adsorbés, s'écrit :

$$\sigma_1^* = \left( \sigma_1 + \frac{2\Sigma_s}{a} \right) + i\omega \left( \varepsilon_1 + \frac{2\varepsilon_s^*}{a} \right) \text{ où } \Sigma_s = i\omega\varepsilon_s^* = i\omega \left( \frac{\tau \Sigma_s^0}{(1 + i\omega\tau)} \right)$$

$$\text{Soit : } \sigma_1^* = \sigma_1 + \frac{2}{a} \left( \Sigma_s + \frac{\omega^2 \tau^2 \Sigma_s^0}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \right) + i\omega \left( \varepsilon_1 + \frac{2\tau \Sigma_s^0}{a(1 + \omega^2 \tau^2)} \right) \quad (4-111)$$

où  $\sigma_1$  et  $\varepsilon_1$  sont les conductivité électrique et permittivité diélectrique de la particule,  $\Sigma_s$  est la conductivité de surface (donnée par O'Konski, 1960),  $\Sigma_s^0 = e_0^2 \lambda_s^0 u$ , avec  $u$  la mobilité des ions de surface,  $e_0$  la charge électronique,  $\lambda_s^0$  la densité surfacique de charges et  $a$  le rayon de la particule.

Le modèle de Schurr est en accord avec les observations de Schwan et al. (1962) :

- la partie de la conductivité de surface dépendant de la fréquence est proportionnelle à :  $\Sigma_s^0 = e_0^2 \lambda_s^0 u$ , où  $\lambda_0$  (densité surfacique de charges) est une constante quasi indépendante de la concentration de l'électrolyte, sauf si la sphère est active pour former des liaisons avec les ions de la solution électrolytique ;
- la partie de la conductivité de surface indépendante de la fréquence à basse fréquence est due à  $\Sigma_s$ , la vraie conductivité DC de surface, dont on peut s'attendre à ce qu'elle dépende fortement de la concentration de l'électrolyte.

La permittivité diélectrique prédite par Schurr pour une suspension de particules est :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty^* = \left[ \frac{2\Sigma_s}{a} \frac{1}{i\omega} + \frac{\frac{e_0^2 \lambda_s^0 a}{kT}}{(1 + i\omega\tau)} \right] \frac{9}{4} \frac{p}{\left(1 + \frac{p}{2}\right)^2} \quad (4-112)$$

où  $p$  est la concentration des sphères chargées immergées dans l'électrolyte.

Les deux contributions de conductivité de surface donnent lieu à deux dispersions, l'une qui a lieu en général à plus basses fréquence, avec une constante de temps :

$$\tau = \frac{a^2}{2D} = \frac{a^2}{2ukT} \quad (4-113)$$

L'autre avec une constante de temps donnée par :

$$T = \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - p(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\sigma_1 + \frac{2}{a}(\Sigma_s + \Sigma_s^0) + 2\sigma_2 - p\left(\sigma_1 + \frac{2}{a}(\Sigma_s + \Sigma_s^0) - \sigma_2\right)} \quad (4-114)$$

où les indices 1, 2 et s correspondent respectivement à l'électrolyte, à la particule et à la surface.

Les théories précédentes ont comme principal défaut de supposer que la couche de Stern est une couche fermée, c'est-à-dire que la couche diffuse de la double couche électrique ne participe pas aux phénomènes de polarisation. Les modèles présentés dans les paragraphes suivants tiennent compte des phénomènes dans l'ensemble des parties de la double couche.

#### 4.3.3 Théorie GPLF (Gigantic Low Frequency Polarization) : polarisation de la partie diffuse de la double couche

De nombreux auteurs ont étendu les modèles de O'Konski, Schwarz et Schurr au cas d'une double couche où la couche de Stern et la couche diffuse interagissent :

- Dukhin et Shilov (1974) prennent en compte la polarisation de la couche diffuse, et permettent la migration des ions entre la partie diffuse et la couche de Stern.
- Lyklema et al. (1983a, 1983b) combinent les modèles de Schwarz et Dukhin-Shilov, pour prendre en compte la polarisation des contre-ions dans la couche de Stern et dans la couche diffuse.
- DeLacey et White (1981) développent un modèle numérique qui se différencie du modèle de Dukhin et Shilov par la prise en compte d'un courant osmotique de particules chargées.
- Chew et Sen (1982a et 1982b) et Chew (1984) suivent les approches de DeLacey et White et de Dukhin et Shilov pour caractériser les propriétés physiques de la suspension colloïdale.

##### *(a) Représentation schématique du problème de la polarisation de la double couche*

Chelidze et Guéguen (1999a et 1999b) présentent le problème de la double couche électrique ouverte d'un point de vue phénoménologique et non pas mathématique.

La théorie appelée « Gigantic Low Frequency Polarization » (GLFP) considère les processus transitoires dans l'électrolyte des pores causés par la polarisation de la double

couche électrique (DCE) aux interfaces solide/liquide. La DCE est composée d'une couche immobile (qui comprend la couche de Stern), limité par le plan de cisaillement caractérisé par le potentiel  $\zeta$ , et d'une couche mobile (dont l'épaisseur est donnée par la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ ). La théorie GLFP, contrairement à celle de Schwarz, permet un libre échange des charges en excès de la double couche électrique avec l'électrolyte, accompli par déplacement des ions selon un axe normal à l'interface. Le processus de polarisation est donc plus efficace.

Dans la suite on fera l'hypothèse d'une couche mince (taille des particules très inférieures à l'épaisseur de la DCE,  $\kappa^{-1}$ ). Chelidze et Guéguen (1999a) proposent un modèle d'évolution de la polarisation de la double couche électrochimique pour une particule de charge négative en quatre étapes (figure 4-38). L'électroneutralité, perturbée par la polarisation de la double couche, se rétablit par diffusion en deux temps :

1) Un premier temps de relaxation correspond au rétablissement d'un équilibre électrique entre les nuages diffusifs chargés et les volumes d'électrolyte de pore adjacents macroscopiques neutres ; ce temps est court car les charges ne diffusent que sur une distance égale à  $\kappa^{-1}$  ; cette constante de temps vaut (Dukhin et Shilov, 1974) :

$$\tau_{dl} = 1/\kappa^2 D_{eff} \quad \text{et} \quad D_{eff} = \frac{D^+ D^- (z^+ + z^-)}{z^+ D^+ + z^- D^-} \quad (4-115)$$

où  $D^+$ ,  $D^-$  sont les coefficients de diffusions des cations et des anions,  $z^+$ ,  $z^-$  les valences des cations et des anions.

Ainsi à haute fréquence ( $\omega \gg 2\pi/\tau_{dl}$ ), l'électrolyte de volume près de la double couche peut retrouver son électroneutralité. Il reste cependant une asymétrie dans la concentration à l'extérieur de la double couche de part et d'autre de la particule.

2) La polarisation quasi-stationnaire due à ces gradients de concentration s'établit avec un temps de relaxation  $\tau_a$  bien supérieur à  $\tau_{dl}$  puisqu'il s'agit de rétablir l'électroneutralité sur une distance égale au diamètre de la particule ( $a \gg \kappa^{-1}$ ) ; ce temps de relaxation vaut (Dukhin et Shilov, 1974) :

$$\tau_a = \frac{a^2}{2D} \quad (4-116)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion dans l'électrolyte

Ainsi, à basse fréquence, le champ de polarisation des particules est en retard par rapport au champ électrique appliqué. D'un côté donc une charge électrique importante de la

particule produit une dissymétrie importante des flux ioniques et des gradients de diffusion ; d'un autre côté, une conductivité électrolytique importante produit des courants hors-phase importants. Ensemble, ces deux effets créent une permittivité diélectrique élevée, qui peut être considérée comme un paramètre effectif du système.

Il semble que ce modèle fournisse une explication universelle à l'amplification de polarisation de toute origine dans un milieu modérément conducteur.

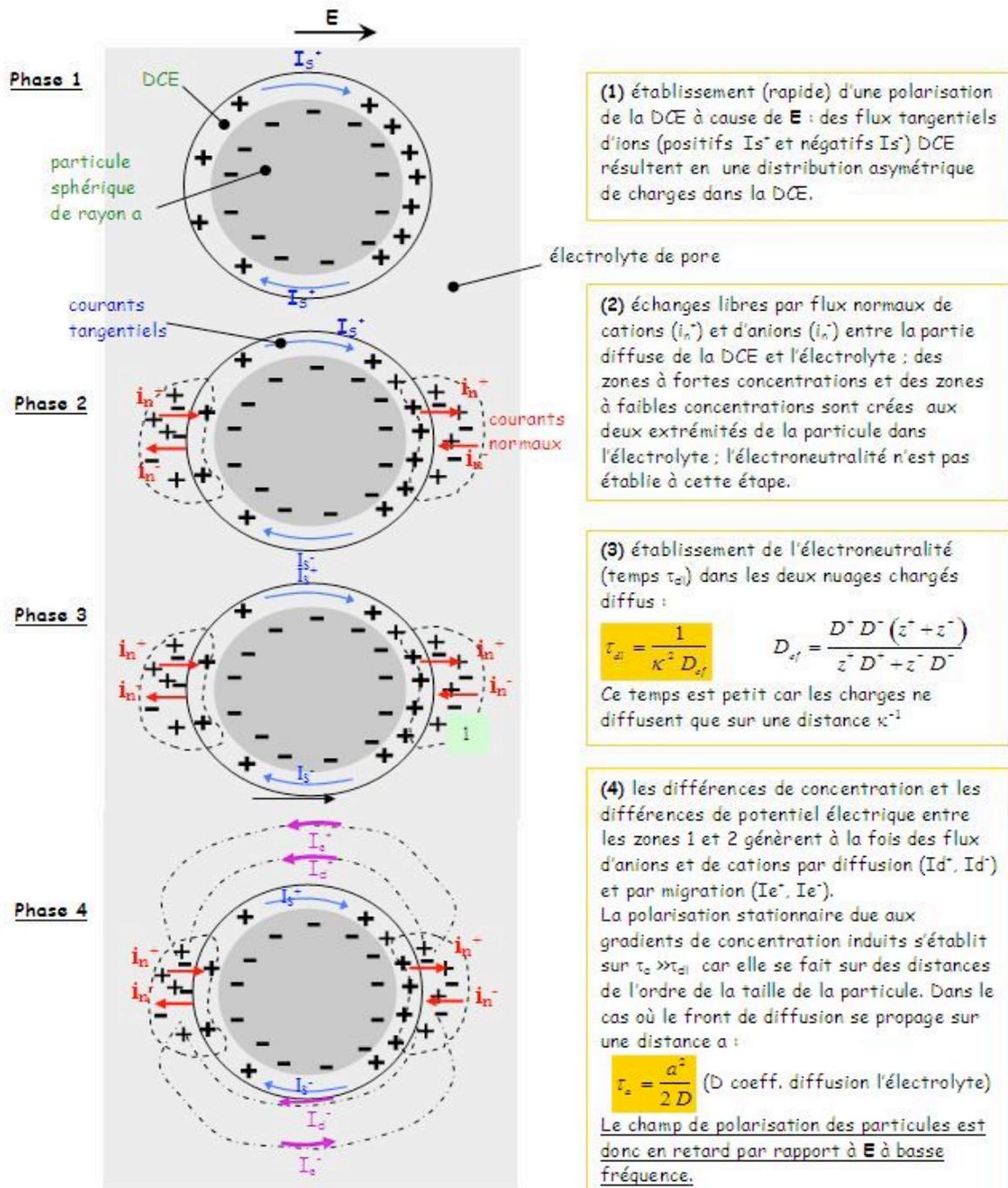


Figure 4-38 : Les quatre étapes de la polarisation de la double couche électrique d'après Chelidze et Guéguen (1999a).

Une analyse plus poussée des processus dans la double couche inclut la résolution des équations de diffusion convective, des équations de Poisson et de Navier-Stokes (avec hypothèse  $\kappa a \gg 1$ ). Cette analyse est présentée dans les paragraphes suivants.

(b) *Lyklema et al. (1983) : résolution du problème de Schwarz avec une couche diffuse*

L'incrément diélectrique  $\Delta\epsilon(\omega)$  donné par la théorie de Schwarz est surestimé, parce que Schwarz néglige le fait que, pour maintenir une quasi électroneutralité dans toute section  $(\theta, \theta + \Delta\theta)$  de la double couche, la partie diffuse de la double couche est polarisée dans la direction opposée au champ appliqué. La polarisation joue le rôle d'un frein au flux des ions liés, et donc réduit leur contribution à la polarisation.

La prise en compte de la contribution de la zone diffuse conduit à des valeurs de  $\Delta\epsilon(\omega)$  plus faibles et donne des temps de relaxation dépendants des paramètres de la double couche. Etant donné ces remarques, Lyklema et al. (1983) généralisent le modèle de Schwarz. Ils introduisent la structure de la double couche suivante :

- 1) des charges fixes (de mobilité négligeable) liées à la surface (faisant intervenir des liaisons covalentes), de densité surfacique  $\lambda_f$  ;
- 2) une couche de contre-ions liés (paires d'ions) à la surface, de densité de charges  $\lambda_b$  ;
- 3) une couche diffuse, caractérisée par une densité de charges  $\lambda_d$ .

Lyklema et al. résolvent le problème du calcul du potentiel électrique dans les trois zones : couche fixe, couche diffuse, électrolyte libre. Ils introduisent un facteur de correction M par rapport à la théorie de Schwarz :

$$M = \frac{2}{\cosh(F\psi_d/2RT)} \left[ \frac{\lambda_f \kappa}{2Fc} - \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) \right] \quad (4-117)$$

où F est le Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température, c la concentration de l'électrolyte,  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye ( $\kappa^2 = 2F^2c/\epsilon_a RT$ ),  $\epsilon_a$  la permittivité diélectrique de l'électrolyte de volume et  $\psi_d$  le potentiel électrique du plan de Stern. Le coefficient de diffusion à prendre en compte n'est plus le coefficient de diffusion des ions de la couche de Stern mais le coefficient corrigé :  $D_b \times M$ .

Lyklema et al. prédisent que la densité de charge pour une particule chargée s'écrit :

$$\overline{\lambda_{bE}}(\theta) = -\frac{F\lambda_b}{1 + i\omega\tau_{bs}} \frac{\psi_a}{M} \quad \text{où} \quad \tau_{bs} = \frac{a^2}{2D_b M} \quad (4-118)$$

L'incrément de permittivité diélectrique à basse fréquence pour une suspension colloïdale s'écrit alors :

$$\frac{\Delta\varepsilon(0)}{\varepsilon_a} = \frac{9}{4} p \kappa a \frac{\frac{\lambda_f \kappa}{4Fc} - \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right)}{1 + \frac{2}{\cosh(F\psi_d/2RT)} \left[ \frac{\lambda_f \kappa}{4Fc} - \sinh\left(\frac{F\psi_d}{2RT}\right) \right]} \quad (4-119)$$

(c) *Théories alternatives*

Des auteurs ont traité le problème de la polarisation de la double couche en suivant des approches différentes de celles de Lyklema et al. :

- O'Brien (1985) traite la théorie de l'électrophorèse, en se fondant sur la théorie présentée par Lyklema et al. Il conclut que le mécanisme de polarisation est généralement quantitativement correct.

- Chew et Sen (1982) prédisent quant à eux des valeurs théoriques de  $\Delta\varepsilon(0)$  plus élevées, qui sont donc en meilleur accord avec les données réelles, mais leur résultat théorique est une surestimation parce que la contre-action du courant de convection est négligée. Chew et Sen obtiennent que la réponse de la double couche peut être approximée par :

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' \sim \frac{1}{1 + \sqrt{2i\omega\tau} + i\omega\tau} \quad (4-120)$$

Le temps de relaxation moyen  $\tau$  est  $a^2/2D$ , où  $a$  est le rayon de la particule et  $D$  le coefficient de diffusion dans l'électrolyte de pore.

- Fixman (1980, 1983) relie les mesures d'électrophorèse à la réponse diélectrique. Il étend et teste numériquement l'approximation de double couche mince pour la réponse diélectrique linéaire des macroions. Il prend en compte la polarisation par convection de l'atmosphère d'ions, auparavant négligée. Cette correction s'avère importante pour la précision quantitative, en particulier pour les macroions de grande taille à potentiel  $\zeta$  modéré ou faible. Fixman montre que, dans le cas d'une atmosphère ionique de type de Gouy-Chapman, la conductivité électrique complexe d'une particule chargée,  $\sigma_c^*$ , est représentée par la fonction de la fréquence suivante :

$$\sigma_c^* = \frac{\delta_1 \sigma_w}{1 + \delta_1 \frac{1 + (1-i)\sqrt{\omega\tau}}{2 + 2(1-i)\sqrt{\omega\tau} - 2i\omega\tau}} \quad (4-121)$$

où  $\delta_1 = \beta_1/aC_1$  avec  $\beta_1$  est la densité surfacique de contre-ions nécessaires à compenser les charges immobiles sur la particule,  $C_1$  la concentration cationique dans l'électrolyte loin de la sphère et  $a$  le rayon des particules d'argile.

Les limites hautes et basses fréquences de cette fonction sont :

$$\sigma_{c,\infty} = \delta_1 \sigma_w \quad \text{et} \quad \sigma_{c,0} = \frac{2\delta_1 \sigma_w}{2 + \delta_1} \quad (4-122)$$

$$\text{D'où :} \quad \sigma_c^* = \sigma_{c,\infty} + \frac{\sigma_{c,0} - \sigma_{c,\infty}}{1 - 2i\omega\tau / \left(1 + (1-i)\sqrt{\omega\tau}\right)} \quad (4-123)$$

Cette équation est un peu différente qu'une équation de Debye. Il est admis qu'elle a une représentation de Cole-Cole :

$$\sigma_c^* = \sigma_{c,\infty} + \frac{\sigma_{c,0} - \sigma_{c,\infty}}{1 + f(\omega, \tau)^{-(1-\alpha)}} \quad \text{où :} \quad f(\omega, \tau) = \frac{2\omega\tau}{(2 + \delta_1) \left[ \left(1 + \sqrt{\omega\tau}\right)^2 + \omega\tau \right]} \quad (4-124)$$

Ce modèle a un spectre de relaxation très large, simulant une distribution continue de temps de relaxation entre deux valeurs extrêmes.

La théorie de Fixman pour la polarisation de la double couche diffuse est souvent utilisée pour modéliser la réponse de roches (De Lima et Sharma, 1992 ; Lesmes et Morgan, 2001).

## 5 Exemples d'application des modèles

Jusqu'ici, les modèles exposés, en particulier ceux décrivant la polarisation de la double couche (appliqués à des suspensions diluées de particules chargées), ne sont pas appliqués à des données réelles sur des milieux poreux que l'on rencontre dans le domaine de la physique des roches. Il est intéressant de donner quelques exemples d'études se basant sur un certain nombre de modèles présentés dans la section précédente, ceci afin de voir comment aborder le problème de ce travail de thèse, à savoir celui des argiles compactées.

Nous choisissons de nous intéresser ici aux études suivantes :

- (1) De Lima et Sharma (1992) pour des milieux argileux ;
- (2) Lesmes et Morgan (2001) : polarisation de milieux granulaires avec une distribution de tailles de grains ;
- (3) Canan (1999) pour des mélanges argiles/eau.

## 5.1 De Lima et Sharma (1992) : étude de roches argileuses

Les effets dus à des plaquettes d'argile chargées sur les propriétés électriques des matériaux argileux sont analysés en utilisant des modèles simplifiés de polarisation de membrane autour de sphères chargées immergées dans des électrolytes, en utilisant une approximation de double couche mince.

Le milieu poreux est représenté comme un milieu constitué non plus de particules isolantes mais de particules conductrices -dans le sens où les grains isolants sont recouverts d'une couche d'argile conductrice- immergées dans un liquide.

La polarisation peut être décrite par deux mécanismes possibles :

- 1) une conductivité de surface liée à un modèle de double couche de Stern modifiée (modèle S) en se basant sur la théorie de Schurr-Schwarz ;
- 2) un mécanisme électro-diffusif ayant lieu dans la double couche de Gouy-Chapman en utilisant l'approche de Fixman (modèle D).

De Lima et Sharma (1992) utilisent la théorie de polarisation de la double couche électrique ouverte de Fixman, car c'est elle qui permet de mieux modéliser les données réelles rapportées par Arulanandan (1969) et Lockhart (1980b) pour des argiles. Bien que les particules argileuses individuelles soient loin d'être sphériques, ils obtiennent un bon accord entre la simulation du modèle de Fixman et les données expérimentales en utilisant un paramètre d'argile  $\beta_1/a = 1,333 \times 10^{24} / \text{m}^3$ .

Après le calcul de la conductivité de l'argile ( $\overline{\sigma_c^*}$ ) par la théorie de Fixman (modèle D), il s'agit de calculer la conductivité complexe du milieu. Dans le cas de grès argileux, l'argile fait une enveloppe autour des grains non argileux. De Lima et Sharma utilisent une sphère isolante entourée d'un film argileux (« coated sphere », CS). Le calcul de la conductivité de la particule composite (noyau isolant+coque d'argile) se fonde sur la formule de Maxwell-Wagner :

$$\overline{\sigma_{CS}^*} = \sigma_c^* \frac{2p \overline{\sigma_c^*} + (3-2p) \overline{\sigma_a^*}}{(3-p) \overline{\sigma_c^*} + p \overline{\sigma_a^*}} \quad (4-125)$$

où  $a$  est le rayon du noyau isolant,  $p=1-(a/b)^3$  est la fraction volumique de l'argile. Les indices CS, c et a correspondent à la sphère composite, à l'argile et au noyau isolant respectivement.

Une fois connue la conductivité des particules, De Lima et Sharma calculent la conductivité totale du mélange eau / sphères composites qui est la conductivité totale du milieu poreux avec la formule MWBH, même à des concentrations en particules assez élevées. La formule finale, dite formule MWBH-D, est :

$$\frac{\overline{\sigma}_0^* - \overline{\sigma}_{cs}^*}{\overline{\sigma}_w^* - \overline{\sigma}_{cs}^*} \left( \frac{\overline{\sigma}_w^*}{\overline{\sigma}_{cs}^*} \right)^{1/3} = \phi \quad (4-126)$$

où  $\phi$  est la porosité de la roche et  $\sigma_w^*$  la conductivité complexe de l'électrolyte de pore.

L'équation MWBH-D est utilisée par De Lima et Sharma pour modéliser des données de roches argileuses (« shales ») typiques. Les données sont celles de Scott et al. (1967) pour une roche argileuse carbonatée, ayant une teneur volumique en eau de 3,8% (eau distillée). De Lima et Sharma proposent de représenter cette roche argileuse comme un mélange compacté d'argile et d'eau, ayant les propriétés suivantes : la conductivité de l'eau porale est  $2 \cdot 10^{-2}$  S/m, et le paramètre d'argile est  $\beta_1/a = 6 \times 10^{23} / \text{m}^3$  (valeur typique pour de l'illite). Avec ces paramètres, les auteurs prédisent des spectres de conductivité et permittivité diélectrique effectives remarquablement proches des spectres mesurés (figure 4-39).

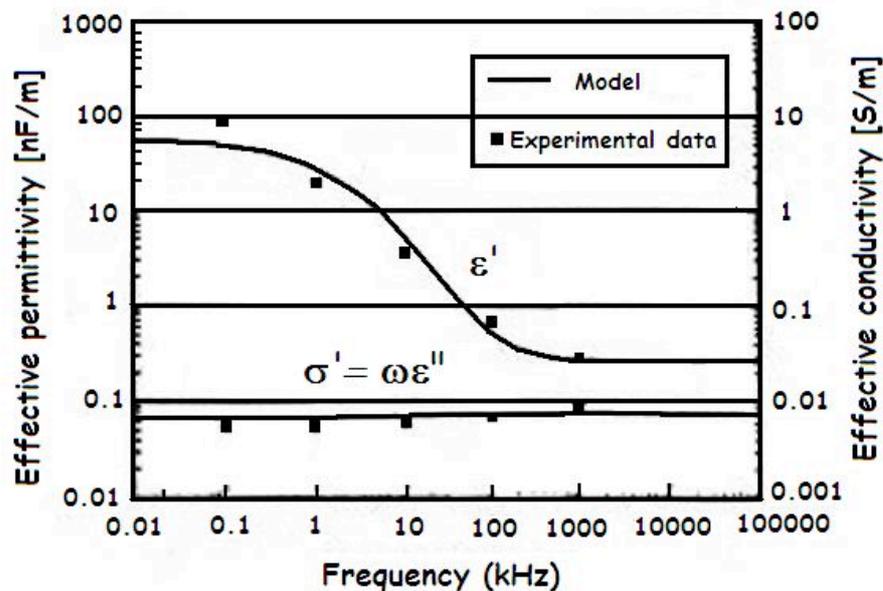


Figure 4-39 : Effets de surface (d'après De Lima et Sharma, 1992). Les données expérimentales sont représentées par des points, le modèle ( $\beta_1/a = 6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $\sigma_w = 2 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ ,  $\epsilon_w = 6,9 \times 10^{-10} \text{ F/m}$ ,  $D_1 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $\phi = 0,04$ ) par un trait plein.

De plus, le modèle prédit que :

- lorsque le paramètre d'argile  $\beta_1/a$  augmente, le temps de relaxation pour la double couche ( $\tau$ ) décroît, ce qui correspond à un décalage des courbes vers les hautes fréquences, et de plus le rapport  $\epsilon'(BF)/\epsilon'(HF)$  augmente. Toutefois, dans les roches réelles, il n'y a pas une seule taille de particules, mais plutôt une distribution de tailles, ce qui expliquerait l'écart entre les données expérimentales et les prédictions du modèle ;
- la permittivité diélectrique augmente lorsque le contenu en argile augmente ;
- l'effet de la conductivité de l'électrolyte est plus complexe. Si une augmentation de  $\sigma_w$  accroît  $\epsilon''(\omega)$ , elle diminue  $\epsilon'(\omega)$ . L'augmentation de la conductivité avec la concentration de l'électrolyte est conforme aux expérimentations. La permittivité diélectrique au contraire peut se comporter comme une fonction décroissante de la conductivité de l'électrolyte.

## 5.2 Lesmes et Morgan (2001) : inversion de spectres de permittivité

Le travail de Lesmes et Morgan (2001) vise à combiner les polarisation d'interface et électrochimiques (en utilisant les mêmes modèles que ceux qu'utilisent De Lima et Sharma, 1992), en incorporant une distribution de taille de grains, afin de pouvoir prédire les dispersions anormales qui s'étendent sur un large intervalle de fréquences. Dans un deuxième temps, les données diélectriques peuvent être inversées pour retrouver une distribution de tailles de grains.

### 5.2.1 Les mécanismes de polarisation

#### *(a) Polarisation électrochimique*

La partie fixe et la partie diffuse de la double couche électrique se polarisent lorsqu'on applique un champ électrique externe. Les parties fixe et diffuse sont traitées indépendamment : le modèle diélectrique de Schurr (1964) fournit une expression pour la polarisation de la partie fixe de la DCE ; le modèle de Fixman (1980) fournit une expression pour la polarisation de la partie diffuse de la DCE. Une fois ces deux expressions obtenues, la réponse globale de la matrice est calculée en moyennant sur le volume les polarisations électrochimiques pour les grains de différentes tailles qui composent la matrice. Pour la polarisation de la couche fixe : le modèle de Schwarz est choisi. Une équation de

relaxation unique de type Debye est obtenue ; on rajoute à ce modèle la conductivité de surface DC.

$$\varepsilon_f = \frac{\varepsilon_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \sigma_f = \frac{\varepsilon_s \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \sigma_f(DC) \quad (4-127)$$

où  $\tau = R^2/2D$  ,  $\varepsilon_s = e_0 R \lambda_f / kT$  ,  $\sigma_f(DC) = \varepsilon_s / \tau$  , avec R le rayon de la particule, D le coefficient de diffusion des ions et  $\lambda_f$  la densité surfacique de charges.

Pour la polarisation de la couche diffuse, c'est la théorie de Fixman (1983) qui est mise en œuvre pour la polarisation de la couche diffuse, donnant une réponse diélectrique ( $\varepsilon_d^*$ ) plus large que celle de Debye. La polarisation d'une simple sphère donne lieu à une distribution de temps de relaxation centrée sur  $\tau_0 = R^2/2D$ . Les équations utilisées sont celles utilisées par De Lima et Sharma (1992).

Les magnitudes relatives des polarisations dans la couche fixe et dans la couche diffuse peuvent être déterminées en première approche par les quantités de charge relatives dans les deux couches. Par contre, les incréments de permittivité et de conductivité sont surtout sensibles à la charge de la couche fixe.

#### (b) Polarisation d'interface

L'équation BHS pour un mélange de deux phases (des grains de roche sèche  $\varepsilon_g^*$  avec une solution de pore  $\varepsilon_w^*$ ) est utilisée :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_w^* \phi^m \left( \frac{1 - \varepsilon_g^* / \varepsilon_w^*}{1 - \varepsilon_g^* / \varepsilon^*} \right)^m \quad (4-128)$$

où m est le facteur de cimentation (fonction de la forme de la particule et typiquement déterminé par la mesure du facteur de formation  $FF = \sigma_w / \sigma_{DC} = \phi^{-m}$ ) ;  $\phi$  est fraction volumique de fluide de pore (porosité).

Ce type de polarisation dépend donc des propriétés diélectriques des constituants (matrice et eau de formation), des formes des particules et des pores, de la porosité, mais elle est indépendante d'échelle et donc de taille de particule/pore.

#### (c) Superposition des polarisations

Afin de modéliser sa réponse, le système est supposé être composé de grains de minéraux secs, d'une phase surfacique électrochimique entourant chaque grain et de la solution de pore. Dans un premier temps, la permittivité effective d'une particule

composite est déterminée en mélangeant un grain et sa phase de surface. Il faut alors additionner les polarisations électrochimiques (parties fixe et diffuse de la double couche électrique) et les permittivités et conductivités intrinsèques du grain sec pour obtenir  $\epsilon_m^*$ .

Les théories complètes, prenant en compte l'interaction entre les polarisations de la partie fixe et de la partie diffuse de la double couche (par exemple Lyklema et al., 1983), indiquent que, si les effets de conductivité de surface dans la partie fixe et dans la partie diffuse de la DCE sont bien moins importants que la conductivité de la solution de pore, alors les polarisations de couches fixe et diffuse peuvent être simplement superposées.

Lorsque les effets de surface deviennent plus importants, les interactions entre la couche fixe et la couche diffuse font décroître la polarisation électrochimique nette de la particule. Dans ce cas, la superposition des polarisations de couche fixe et de couche diffuse va donner une valeur correspondant à la limite supérieure de la polarisation nette ; mais le modèle de réponse nette peut être en bon accord avec les données expérimentales.

La réponse diélectrique complexe  $\epsilon_m^*$  du mélange grain/phase de surface est obtenue en moyennant la polarisation nette de chaque grain sur la distribution entière de tailles de grain. Cette moyenne peut être calculée de nombreuses manières selon la formule de mélange choisie. Par exemple, on peut supposer une addition en parallèle des polarisations électrochimiques des grains : on obtient une formule volumétrique de mélange qui donne une limite supérieure pour la conductivité et la permittivité du mélange :

$$\epsilon_m^*(\omega) = \int_0^{\infty} G(R) [\epsilon_f^*(\omega, R) + \epsilon_d^*(\omega, R) + \epsilon_g] dR \quad (4-129)$$

où  $\epsilon_f^*(\omega, R)$  est la réponse diélectrique complexe de la partie fixe de la DCE,  $\epsilon_d^*(\omega, R)$  celle de la partie diffuse de la DCE,  $\epsilon_g$  est la permittivité diélectrique du grain sec et  $G(R)$  la distribution (normalisée) de volume des grains (vérifiant  $\int_0^{\infty} G(R) dR = 1$ )

Pour calculer la réponse totale du milieu poreux, la théorie du milieu effectif est appliquée pour ajouter les contributions des grains composites et de l'eau de pore. Lesmes et Morgan choisissent la formule des mélanges BHS, non pas directement avec  $\epsilon_g^* = \epsilon_m^*$ , mais de manière itérative en rajoutant à chaque étape une famille de taille de grain (en mélangeant à la première étape les particules ayant la taille la plus petite avec l'eau comme encaissant). Ceci permet de prendre en compte la dépendance de la réponse avec la taille des particules.

## 5.2.2 Résolution du problème direct

Lesmes et Morgan choisissent de s'intéresser à un échantillon de grès Berea, étudié auparavant par Lockner et Byerlee (1985), et dont les paramètres de la microgéométrie et de la chimie des surfaces sont connus.

Les deux paramètres qui caractérisent la chimie de surface de l'échantillon sont les densités de charge de surface de la partie diffuse et de la partie fixe de la DCE :  $\lambda_f$  et  $\lambda_d$ . La densité de charge de la couche diffuse est obtenue par mesure du potentiel  $\zeta$  (expériences de potentiel d'électrofiltration). La densité de charge portée par les grains est estimée par des expériences de titration potentiométrique pour des particules colloïdales de quartz. Quant aux coefficients de diffusion, il est en général accepté que :

$$D_f (\text{ions couche fixe}) < D_d (\text{ions couche diffuse}) < D_{\text{électrolyte}} (\text{ions électrolyte libre})$$

Dans cette étude, il est choisi  $D_f = D_d = D_{\text{électrolyte}}$ , ce qui est une estimation maximale pour  $D$ . Ceci conduit à une estimation de maxima pour les fréquences de relaxation et les effets de conductivité de surface.

Lesmes et Morgan testent les différentes formules de mélange et les contributions des différentes polarisations.

La figure 4-40 montre la réponse diélectrique calculée avec les différentes polarisations. La réponse est comparée aux mesures de permittivité diélectrique et de conductivité électrique. Pour des fréquences inférieures à 0,1 Hz, la réponse modélisée devient plate (atteignant une valeur de  $5 \times 10^7 \epsilon_0$ ). Le pic de la distribution de volume des grains a lieu pour un rayon de 54  $\mu\text{m}$  (étude au microscope optique), ce qui correspond à une fréquence de relaxation de 0,06 Hz. On peut donc supposer que pour des fréquences supérieures à 0,1 Hz, les polarisations électrochimiques sont dominées par la diffusion des ions autour des grains individuels, alors que pour des fréquences inférieures à 0,1 Hz, les longueurs de diffusion sont supérieures à la plupart des grains de la roche. C'est pourquoi il y a une transition de comportement à basse fréquence. En deçà de ce seuil de transition, les ions sont polarisés sur des longueurs de grain multiples. Pour modéliser cette partie du spectre, il s'avèrerait nécessaire de prendre en compte les interactions entre les grains.

Les formules de mélange sont implémentées fréquence par fréquence, et puisque les polarisations électrochimiques sont fonction de la fréquence, les résultats des formules de mélanges le sont aussi. Puisque des grains de plus en plus grands se polarisent lorsque la fréquence décroît, une distribution plus large des propriétés diélectriques des grains de

différentes tailles apparaît, ce qui explique que les différentes formules donnent des résultats différents. A basse fréquence où tous les grains sont polarisés, il reste des différences entre les formules de mélange.

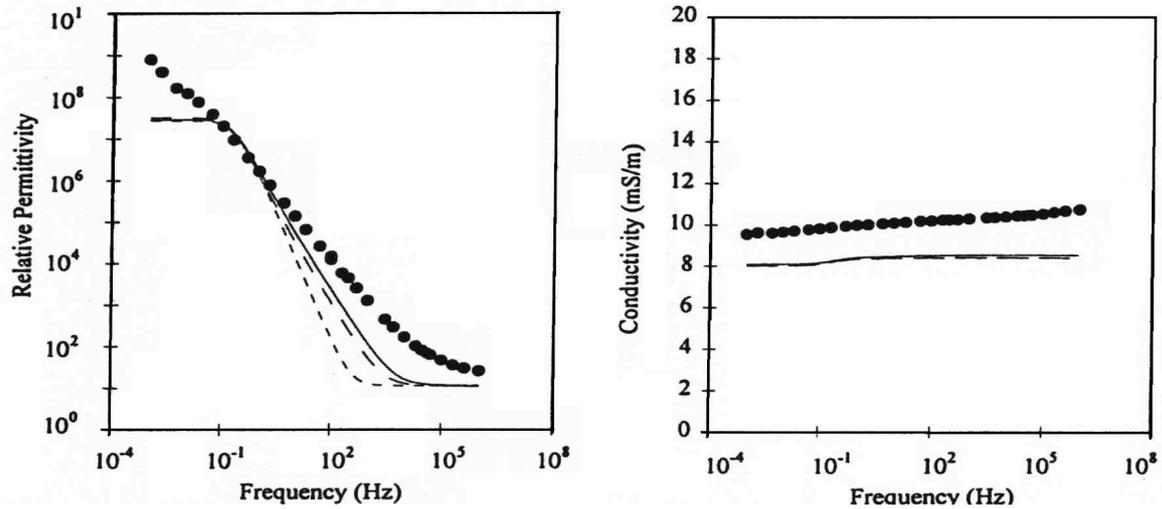


Figure 4-40 : Comparaison des réponses modélisées avec la distribution de volume des grains extrapolée et des réponses mesurées pour le grès Béréa (points). Comparaison de différentes formules :

- — — Formule de mélange en parallèle
- — — Formule BHS itérative
- Formule de mélange de moyenne géométrique

D'après Lesmes et Morgan (2001).

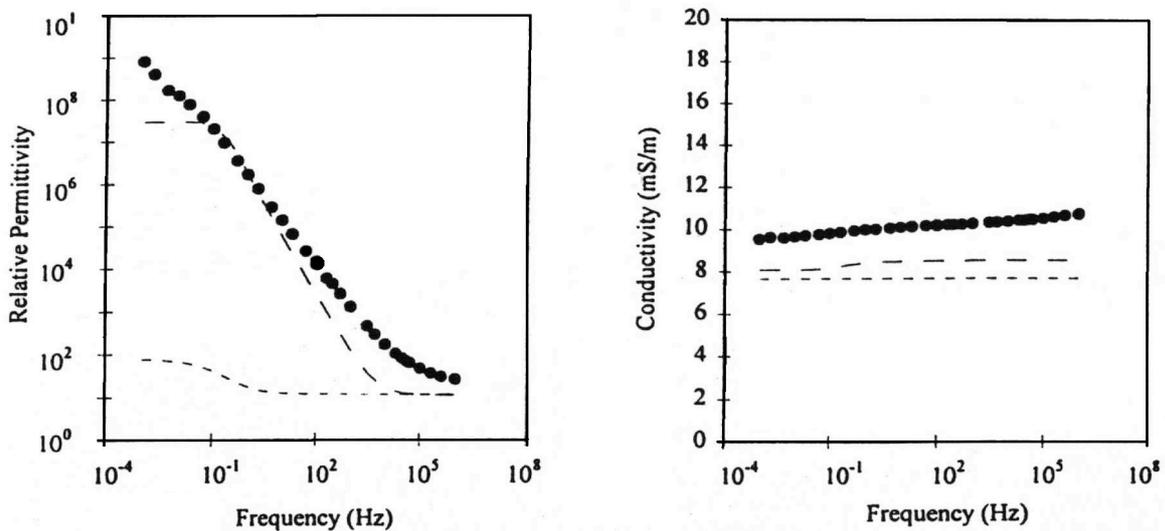


Figure 4-41 : Comparaison des réponses modélisées avec la distribution de volume des grains extrapolée avec la formule de mélange en parallèle, et des réponses mesurées pour le grès Béréa (points) : Contribution de la polarisation de la couche fixe — — —

Contribution de la polarisation de la couche diffuse -----

D'après Lesmes et Morgan (2001)

Un problème important est de déterminer la contribution relative des polarisations de la couche fixe et de la couche diffuse à la réponse diélectrique de l'échantillon de grès. Les contributions sont en premier lieu contrôlées par les quantités de charge relatives dans les deux parties de la DCE. La figure 4-41 montre que les densités de charge utilisées dans les modèles sont telles que la polarisation de la couche fermée domine totalement celle de la couche diffuse. En effet, la densité de charge utilisée pour la couche de Stern est un ordre de grandeur au-dessus de celle de la densité de charge de la couche diffuse et de plus la polarisation de la couche fixe est plus efficace que la polarisation de la couche diffuse.

### 5.2.3 Résolution du problème inverse

Lesmes et Morgan développent également une méthode d'inversion de données diélectriques complexes large bande pour estimer la distribution de volumes apparents des grains. L'inversion se fait en trois étapes. D'abord l'équation BHS est inversée pour obtenir la réponse diélectrique complexe de la matrice, puis la partie réelle de la réponse diélectrique de la matrice est inversée pour obtenir le spectre de temps de relaxation, et enfin le spectre de temps de relaxation est converti en distribution de volumes apparents des grains. Pour réaliser l'inversion des données, il a été nécessaire de faire deux hypothèses : (1) la réponse diélectrique complexe du mélange grain sec/phase de surface est dominée par la polarisation de la couche fixe (la polarisation de la couche diffuse est donc négligée) ; (2) la réponse diélectrique nette du mélange grain sec/phase de surface est obtenue par une formule de mélange volumétrique (parallèle).

L'équation BHS est résolue explicitement pour la permittivité de la matrice (grain sec/phase de surface) :

$$\varepsilon_m^* = \varepsilon^* \left( \frac{\phi(\varepsilon_w^*/\varepsilon^*)^m - 1}{\phi(\varepsilon_w^*/\varepsilon^*)^{m-1} - 1} \right) \quad (4-130)$$

On observe que la permittivité est dominée par la polarisation électrochimique alors que la conductivité est contrôlée par la conduction ionique dans l'électrolyte de pore.

La réponse diélectrique complexe de systèmes linéaires peut être représentée par le modèle généralisé de Debye (Olhoeft, 1985) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (4-131)$$

où  $\epsilon_{\infty}'$  est la limite haute fréquence de la permittivité diélectrique,  $\Delta\epsilon$  l'incrément diélectrique et  $g(\tau)$  la distribution des temps de relaxation.

Morgan et Lesmes (1994) présentent une méthode d'inversion de la partie réelle de données diélectriques pour une distribution de temps de relaxation de forme quelconque (annexe 2), où les positions des temps de relaxations sont fixées, et les amplitudes de la distribution des temps sont calculées en employant un algorithme d'inversion par moindres carrés.

Le modèle de Schwarz (1962) pour la polarisation de la couche fermée a une réponse de Debye telle que la distribution de temps de relaxation pour un grain unique de rayon  $R$  est une fonction delta à  $\tau=R^2/2D$ . Dans le cas des grès, on peut négliger les effets de la polarisation de la couche diffuse : c'est uniquement le modèle de Schwarz qui va être utilisé pour calculer la distribution de constantes de temps.

Les temps de relaxation sont d'abord transformés en rayons de grain équivalents. Puis il faut corriger la dépendance de l'incrément diélectrique avec le rayon  $R$  : pour la polarisation de la couche fixe, l'incrément diélectrique est proportionnel à  $R$ . C'est pourquoi la distribution de volume des grains est donnée par :

$$G(R) = \frac{g(R)}{R} Q \quad (4-132)$$

$$\text{avec } Q = \int_0^{\infty} R G(R) dR \quad \text{et} \quad \int_0^{\infty} G(R) dR = 1$$

$g(\tau)$  est la distribution de temps de relaxation exprimée en terme de rayon de grain équivalent, et la constante  $Q$  normalise le volume total des grains.

Le pic de taille des grains est contrôlé par le choix de  $D_{\text{SURF}}$  lors de l'inversion : Lesmes et Morgan (2001) utilisent  $D_{\text{SURF}}=D_{\text{électrolyte}}$ , et cette hypothèse conduit à l'estimation d'une borne supérieure pour la taille des grains.

La distribution obtenue par inversion est plus large que la distribution observée (par imagerie) : en effet (1) la résolution du système d'imagerie est limitée ; (2) l'imagerie ne donne qu'une mesure de la taille des grains et les grains rugueux sont vus comme des sphères lisses de volume équivalent, alors que l'inversion diélectrique est sensible à la fois à la taille des grains et à la rugosité de la surface (un grain rugueux est représenté par un large grain sphérique entouré de nombreux grains plus petits).

### 5.3 Interprétation de données diélectriques de mélanges argile/eau par le modèle de Schwarz (Canan, 1999)

Canan (1999) mesure la réponse diélectrique d'argiles de type montmorillonite (argiles gonflantes), dans une gamme haute fréquence (au delà de 100 kHz). Canan étudie des mélange argile/eau, avec des teneurs en eau volumique souvent très élevées (de 50 à 90%).

#### 5.3.1 Conditions d'application du modèle de Schwarz (1962)

Canan part du travail de Lockhart (1980ab) sur la conductivité et la permittivité diélectrique de montmorillonites et de kaolinites. D'après Lockhart (1980ab), le modèle de Schwarz peut être appliqué aux calculs de la permittivité diélectrique de mélanges argile/eau, dès lors qu'on vérifie les conditions suivantes :

- 1) Les orientations bord/face (EF) et bord/bord (EE) des particules d'argile forment des amas de forme sphérique, ce qui permet de modéliser le milieu comme formé de particules sphériques chargées.
- 2) Les ions de la couche diffuse ne contribuent qu'au courant en phase avec le champ électrique appliqué, tandis que, les ions liés de la couche de Stern créent un courant de déplacement hors-phase par rapport au champ électrique appliqué.
- 3) Pour que l'équation de Schwarz soit valide, il faut que l'électrolyte soit très conducteur ; il faut vérifier la condition clé  $\sigma_w \gg \Sigma_s^0/R$ , où  $\sigma_w$  est la conductivité de l'électrolyte,  $\Sigma_s^0 = e_0 \lambda_0 U$  est la limite haute fréquence de la conductivité de surface,  $e_0$  étant la charge électronique,  $\lambda_0$  la densité surfacique de charge et  $U$  la mobilité des ions. Cette condition est validée par les mélanges préparés par Canan.

Les travaux de Rayhatha et Sen (1986) sur des montmorillonites très gonflantes montrent que même au-delà de 500 kHz, l'effet de la double couche persiste. Canan observe également dans son étude qu'il reste dominant au-delà de 100 kHz, et que de plus les différences de tailles des particules induisent plusieurs relaxations distinctes. Chaque taille de particule contribue à au spectre diélectrique total en fonction de sa fraction volumique. Un modèle de Schwarz à relaxations multiples s'avère nécessaire pour la modélisation de la réponse large bande des systèmes argile/eau, quel que soit le type de cations échangeables de l'argile.

Si l'on suppose, comme le propose Lockhart (1980a) que les amas formant des structures sphériques se polarisent sous l'effet d'un champ électrique externe et provoquent un accroissement de la permittivité diélectrique, c'est le volume de ces amas qui est exprimé par le paramètre  $p$  dans le modèle de Schwarz. Rappelons que l'équation de Schwarz s'écrit :

$$\Delta\varepsilon_s = \frac{e_o^2 R \Sigma_s^0}{kT} \text{ et } \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_s}{1 + i\omega\tau} \quad (4-133)$$

Les paramètres du modèle de Schwarz supposé connus sont  $R$ , le rayon des particules,  $\Delta\alpha$ , l'intervalle d'énergie d'activation des ions polarisables,  $D$ , le coefficient de diffusion des ions,  $p$ , la fraction volumique des particules chargées,  $\Sigma_s$ , la densité surfacique de charges, et la conductivité DC.

Les paramètres contrôlant l'incrément de permittivité ( $\Delta\varepsilon_s$ ) du mélange sont  $p$ ,  $\Sigma_s^0$ ,  $R$  et  $\Delta\alpha$ . Par contre,  $R$  est le seul paramètre qui influence et l'incrément de permittivité et le temps de relaxation. Une fois les temps de relaxation corrects trouvés,  $p$  et  $\Sigma_s^0$  doivent être modifiés jusqu'à obtenir les bonnes valeurs de  $\Delta\varepsilon_s$ .

En fonction du type de cations échangeables, la montmorillonite peut montrer une large distribution de tailles de particules (Marshall, 1946). Toutefois il n'existe pas d'information concluante sur l'effet de la concentration en argile sur la taille des microcapillarités. Un autre paramètre inconnu est les énergies d'activation ( $\alpha$ ) des ions contribuant à la polarisation.  $\alpha$  dépend fortement de la viscosité des matériaux et du potentiel de la double couche.

Les figures 4-42 (a)-(d) montrent l'effet des paramètres du modèle de Schwarz,  $\Delta\alpha$  (distribution d'énergies d'activation),  $D$  (coefficient de diffusion des ions liés),  $R$  (rayon des particules), et  $p$  (fraction volumique des particules) sur la réponse diélectrique (permittivités diélectriques réelle et imaginaire ; tangente de pertes) pris séparément, sur un intervalle de fréquence 1kHz-1GHz. Les paramètres utilisés sont assez proches de paramètres réels pour des mélanges argile/eau.

### 5.3.2 Modèle de relaxations multiples de Schwarz pour les mélanges montmorillonite/eau

Les spectres mesurés montrent presque toujours des relaxations multiples, c'est pourquoi on utilise de préférence le modèle de relaxations multiples de Schwarz pour modéliser le comportement d'argiles ayant une distribution de taille des particules. Pour

s'appliquer à des relaxations multiples, le modèle de Schwarz est modifié en supposant qu'il y a superposition des effets de chaque taille de particule. Les équations modifiées sont les suivantes :

$$\varepsilon' = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_{si}}{2 \ln(\xi_{0i}^{-1})} \ln \left( \frac{1 + \omega^2 \bar{\tau}_i^{-2}}{\xi_{0i}^2 + \omega^2 \bar{\tau}_i^{-2}} \right) + \varepsilon_{\infty} \quad (4-134)$$

$$\varepsilon'' = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta\varepsilon_{si}}{2 \ln(\xi_{0i}^{-1})} \tan^{-1} \left( \frac{(1 - \xi_{0i}) + \omega \bar{\tau}_i}{\xi_{0i} + \omega \bar{\tau}_i} \right)$$

où n est le nombre de tailles de particules distinctes. Canan propose d'utiliser n=3, car bien que ce choix puisse paraître irréaliste à cause de la large distribution de taille de particule des argiles, elle observe que trois tailles majeures suffisent à modéliser de façon satisfaisante les spectres de permittivité diélectriques des échantillons. Au lieu d'utiliser la distribution des tailles des particules, c'est une distribution d'énergies d'activation (en l'occurrence  $\Delta\alpha$ ) qui est utilisée ; à chaque taille de particule correspond une valeur de  $\Delta\alpha$  différente. Plus  $\Delta\alpha$  est grand et plus la relaxation est large.

Les autres paramètres apparaissant dans les équations ( $\varepsilon', \varepsilon''$ ) précédentes sont :

$$\Delta\varepsilon_{si} = \frac{9}{4} \frac{p_i}{\left(1 + \frac{p_i}{2}\right)^2} \frac{e_0 R_i \Sigma_{si}^0}{kT} \quad (4-135)$$

$$\bar{\tau}_i = \tau_{0i} e^{\alpha/kT}$$

$$\text{avec } \tau_{0i} = \frac{R_i^2}{2U_0 kT} \text{ et } \xi_{0i} = e^{\Delta\alpha_i/kT}$$

### 5.3.3 Mise en œuvre du modèle de Schwarz

Les paramètres  $R_i$ ,  $\Delta\alpha_i$ ,  $\Sigma_{si}^0$  sont de nature dynamique, c'est-à-dire que la taille des amas, la densité de charge de la couche de Stern et la différence entre les énergies d'activation maximale et le minimale des ions dépendent des concentrations relatives de l'argile et de l'eau dans le mélange. La densité de charge de la couche de Stern dépend également de la concentration ionique de l'électrolyte. Par conséquent, les différents paramètres ne peuvent pas être obtenus directement. Canan résout le problème en utilisant un algorithme par moindres carrés non linéaire, de type Marquardt-Levenberg.  $R_i$ ,  $\Delta\alpha_i$ ,  $\Sigma_{si}^0$  sont alors les inconnues du problème.

Toutefois la fraction volumique totale des amas ( $P$ ) n'est pas connue, ni les valeurs des  $p_i$ , fractions volumiques correspondant à chaque taille de l'amas.  $P$  peut valoir entre 70 et 80% de la fraction volumique totale de l'eau dans le mélange, si l'on considère qu'une partie de l'eau totale est de l'eau liée et ne doit donc pas être prise en considération. Le nombre de couches d'eau liée dépend du type d'argile : on prend 2 monocouches d'eau liée pour une montmorillonite sodique mais seulement une monocouche pour une montmorillonite calcique. Connaissant la surface interne de l'argile et l'épaisseur de la l'eau liée, il est alors possible de calculer un volume d'eau liée et la fraction volumique  $P$  des amas.

Canan suppose trois tailles de particules majeures, qui génèrent trois relaxations distinctes. Après de nombreux tests, elle choisit  $p_1=50\%$ ,  $p_2=20\%$ ,  $p_3=30\%$ .

#### 5.3.4 Résultats

Canan étudie expérimentalement l'effet de différents paramètres :

- 1) La concentration en argile ( $p$ ). La gamme de concentrations en argile est choisie de telle manière à ce que l'eau et l'argile soient mélangées uniformément et qu'il y ait assez d'eau pour former une double couche électrochimique autour de toutes les particules d'argile. Le paramètre  $p$  agit sur l'amplitude  $\Delta\varepsilon_s$  et sur les temps de relaxation.
- 2) La concentration de l'électrolyte ( $\sigma_w$ ). Toute variation de la concentration ionique de la solution électrolytique se traduit par des variations de l'épaisseur des doubles couches électrochimiques et de la distribution de potentiel électrique aux surfaces des argiles, et par conséquent des densités de charge dans la couche de Stern et la couche diffuse. Une augmentation de la concentration ionique provoque un rétrécissement de la double couche (son épaisseur varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration), et donc une augmentation de la densité de charge de la couche de Stern. Moins d'eau peut être adsorbée aux surfaces, pendant que les pores rétrécissent.
- 3) Le type d'électrolyte de pore (KCl, NaCl, Ca<sub>2</sub>Cl).
- 4) Le type d'argile (gonflante/non gonflante) : la montmorillonite sodique se comporte différemment d'une montmorillonite calcique ; il semble que les cations échangeables soient plutôt confinés dans la couche de Stern pour la montmorillonite-Ca, tandis que ces cations sont distribués dans toute la double couche pour la montmorillonite-Na. Le rapport des cations dans la couche de Stern et dans la couche diffuse varie entre 30 et 70% selon

la concentration ionique de l'électrolyte et la teneur en eau dans l'argile (van Olphan, 1977).

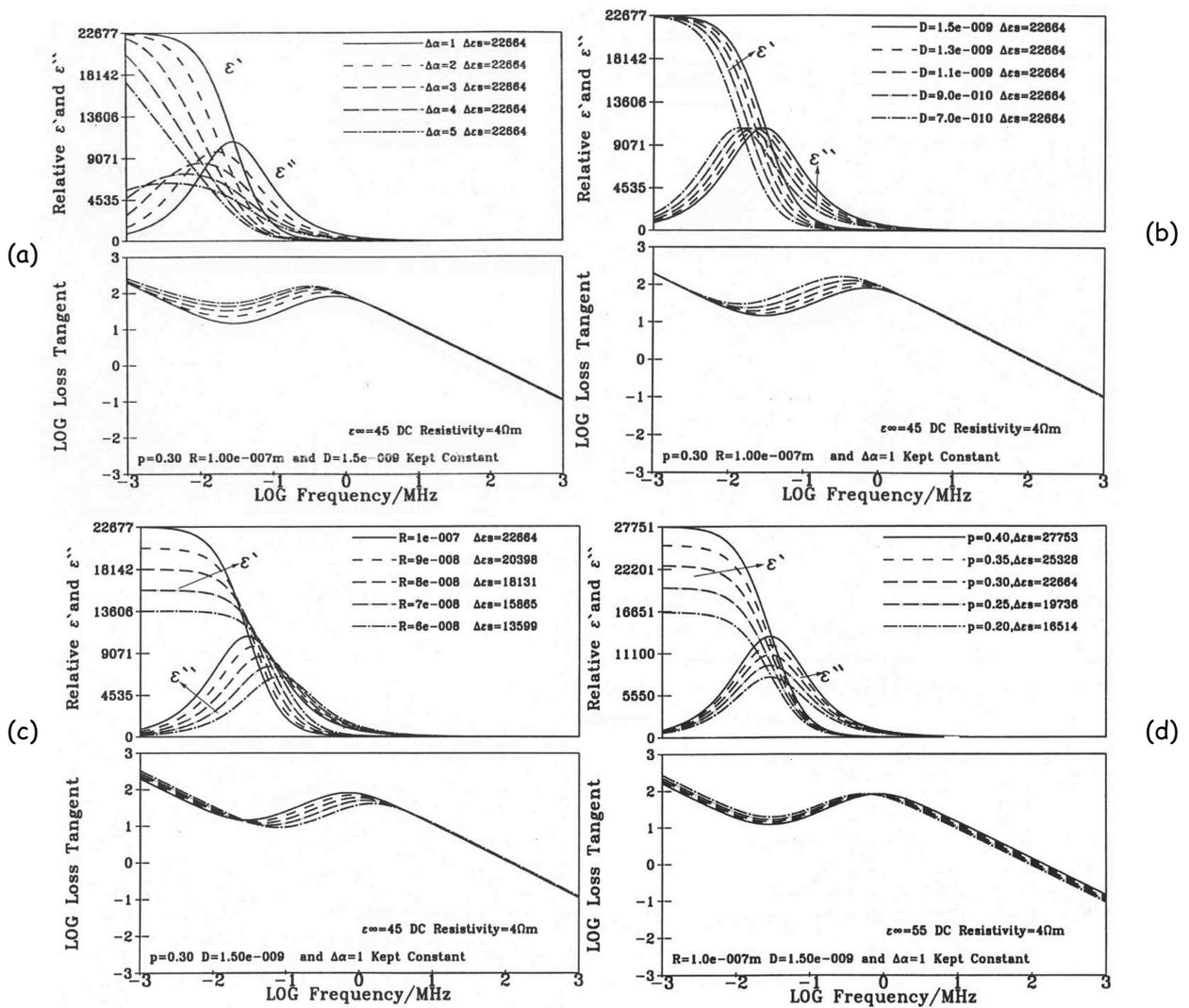


Figure 4-42 : l'effet des paramètres du modèle de Schwarz sur la réponse diélectrique (permittivités diélectriques réelle et imaginaire ; tangente de pertes). D'après Canan (1999)  
 (a) variation du paramètre  $\Delta\alpha$  ; (b) variation du paramètre D ; (c) variation du paramètre R ; (d) variation du paramètre p.

Lorsque l'on compare les résultats de la modélisation pour la montmorillonite sodique et la montmorillonite calcique (voir les exemples de résultats notés dans le tableau 4-4), il est évident que les microcapillarités sont plus grandes pour la montmorillonite sodique, et que les densités de charge de surface sont plus élevées pour la montmorillonite calcique. Cette différence de densité de charge pourrait s'expliquer par le fait que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont plus fortement hydratés et sont faiblement déplacés pour former une double couche, et que peu

de cations peuvent se diffuser dans la couche diffuse. Les densités de charges plus grandes de la montmorillonite calcique compensent la diminution de la fraction d'eau et résultent en des valeurs de permittivité diélectrique plus élevées que celles pour les mélanges montmorillonite sodique/eau.  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont les trois tailles de capillaires ; la plus grande taille  $R_1$  est autour de  $0,15 \mu\text{m}$  ;  $R_2$  est entre  $0,027$  et  $0,014 \mu\text{m}$ , et les plus petites tailles entre  $16$  et  $30 \text{\AA}$  correspondent à des épaisseurs de deux ou trois feuillets d'argile (voir tableau 4-4 et figure 4-43).

La magnitude de  $\Delta\alpha$  semble proportionnelle à  $\kappa^{-1}/R$  ( $\kappa^{-1}$  étant la distance d'écrantage de Debye). Ceci pourrait être dû à une distribution de plus en plus aléatoire des ions positifs et négatifs lorsque la particule devient aussi petite qu'un feuillet d'argile et que les effets des bords chargés deviennent importants. Expérimentalement lorsque la taille des capillaires augmente, la valeur de  $\Delta\alpha/kT$  décroît.

Des petites variations de la teneur en eau ne font pas varier les permittivités diélectriques de manière importante, mais elles semblent influencer davantage les temps de relaxation. Par ailleurs, des variations de la concentration ionique de l'électrolyte de  $0,001$  mole à  $0,01$  mole ne se traduisent par des différences infimes des paramètres de Schwarz.

	Électrolyte de pore	Volume d'eau total (%)	Volume d'eau libre (%)	$\lambda_{s1}$ (c/m <sup>2</sup> )	$\lambda_{s2}$ (c/m <sup>2</sup> )	$\lambda_{s3}$ (c/m <sup>2</sup> )	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$R_3$ (Å)	$\Delta\alpha_1/kT$	$\Delta\alpha_2/kT$	$\Delta\alpha_3/kT$
SWy2	0,001 mole NaCl	85	66	0,043	0,047	0,083	1563,9	157,5	16,0	0,001	2,90	4,44
	0,01 mole NaCl	88	64	0,04	0,04	0,073	1578,9	164,4	18,3	0,001	2,89	4,36
STx1	0,001 mole NaCl	74	59	0,097	0,101	0,060	859,0	164,9	12,5	0,001	2,05	4,58
	0,01 mole NaCl	73	57	0,91	0,105	0,059	686	154,1	12,6	0,001	3,04	4,28

Tableau 4-4 : Paramètres de l'inversion. SWy2 : mélange eau/Na-montmorillonite (bentonite du Wyoming). STx1 : mélange eau/Ca-montmorillonite (bentonite du Texas). Données de Canan,(1999).

### 5.3.5 Conclusion

L'application du modèle de Schwarz pour calculer les permittivités diélectriques de mélanges argile/eau s'avère donc un outil utile, même si l'argile a une structure plane et une distribution de tailles de particule large. Quelques hypothèses ont été faites pour justifier l'emploi du modèle de Schwarz : les microcapillarités formées par les agrégats de feuillets sont quasi sphériques ; la présence de particules de tailles différentes se traduit par des relaxations multiples superposées. Et bien que les paramètres de Schwarz ne soient pas directement mesurables, la mise en œuvre d'un algorithme de minimisation par moindres carrés non linéaire (type Marquardt-Levenberg) permet l'estimation des paramètres inconnus.

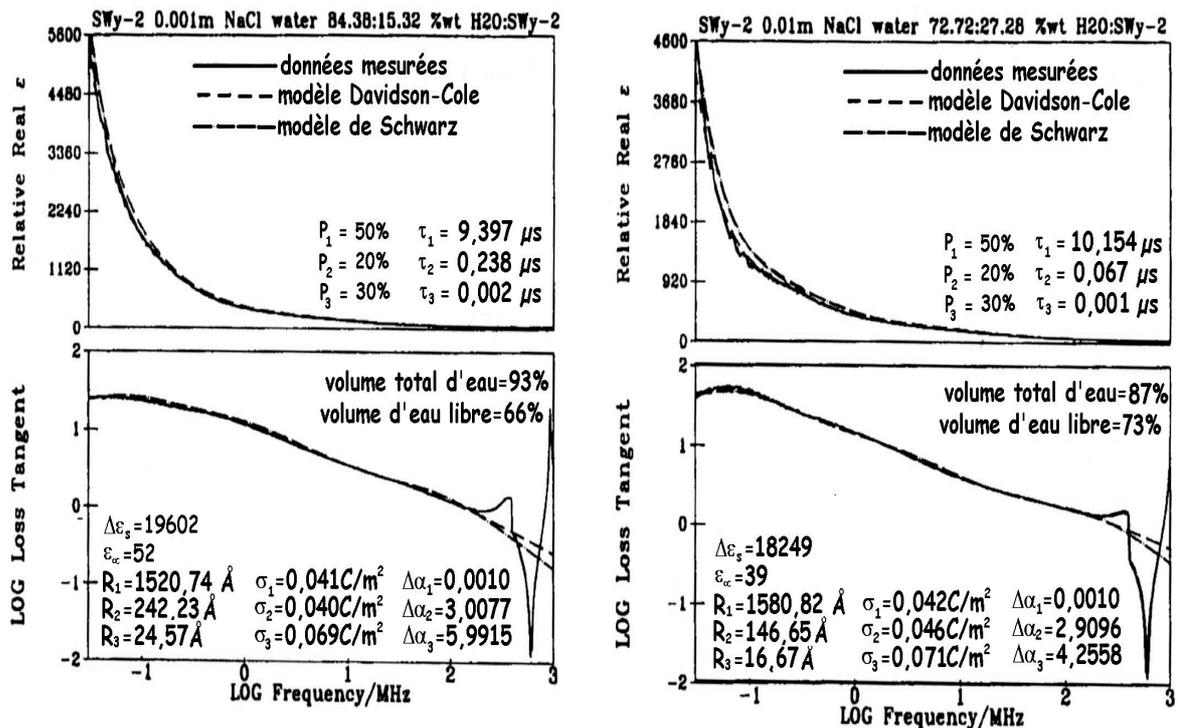


Figure 4-43 : Permittivité diélectrique réelle et tangente de pertes pour une montmorillonite sodique mélangée à : (a) 0,001 mole NaCl (b) 0,01 mole NaCl. D'après Canan (1999).

## 6 Conclusions

Nous avons vu qu'il existe un très grand nombre de modèles pour décrire les phénomènes de polarisation et de conduction pouvant exister dans les roches. Certains de ces modèles sont purement phénoménologiques (fonctions de Cole-Cole, Davidson-Cole, et circuits électriques équivalents). Ils sont d'une grande utilité pour décrire les réponses électriques et diélectriques en fréquence. D'autres modèles, de nature empirique ou semi-empirique, permettent de modéliser avec succès la conductivité DC des roches (loi d'Archie) et les propriétés diélectriques à très haute fréquence (modèles de mélange, de type « alpha »).

Un grand nombre de modèles physiques ont ensuite été présentés. D'une part, les modèles géométriques permettent de décrire les roches comme des mélanges multiphasiques, et d'exprimer la réponse en fréquence de la roche en fonction des propriétés électriques et diélectriques et des fractions volumiques de chacun des composants, mais aussi de leur géométrie (ellipsoïdes) et de leur arrangement (ellipsoïdes concentriques). Ces modèles ne proposent toutefois pas la prise en compte d'effets électrochimiques. Or, les milieux argileux sont le siège d'interaction entre les particules argileuses et le fluide contenu dans les pores. Un certain nombre de modèles, développés dans le cadre de l'étude de colloïdes, peuvent s'appliquer aux argiles et décrivent ainsi la polarisation de la double couche électrique qui existe autour des particules argileuses. Les modèles les plus couramment utilisés sont le modèle de Schwarz (1962) et de Schurr (1964), qui décrit la polarisation de la couche fixe de Stern, et le modèle de Fixman, qui décrit la polarisation de la couche diffuse.

Enfin, ce chapitre est conclut par la présentation de trois applications de ces modèles. Elles donnent un bon aperçu des informations –nombreuses- contenues dans les données diélectriques en fréquence. Elles mettent cependant en lumière le fait que les interprétations reposent toujours sur des hypothèses, et que le choix des modèles théoriques dépend du système étudié.

De Lima et Sharma (1992) étudient des grès argileux, où les minéraux argileux sont supposés recouvrir les grains non conducteurs. Dans quelle mesure leur modèle peut-il s'appliquer à des milieux ne contenant que des minéraux argileux ?

Lesmes et Morgan (2001) étudient l'influence de la polarisation de la double couche sur la réponse diélectrique de grès formés de particules présentant une distribution de tailles de grain. Là encore, dans quelle mesure leur modèle peut-il s'appliquer à des milieux formés non pas de grains de quartz mais de particules argileuses, où les phénomènes de diffusion sont de bien plus grande ampleur, et où les particules ne sont plus sphériques ?

Enfin Canan (1999) étudie le cas de mélanges argile/eau à des fréquences relativement hautes (par rapport à la gamme de fréquences accessibles dans notre étude) ; les mélanges sont suffisamment dilués pour être sûr que les doubles couches électriques se développent bien. Que se passe-t-il pour des mélanges plus concentrés (cas d'argiles compactées, partiellement saturées) ? Comment tenir compte de l'interaction entre les doubles couches ?



## Chapitre 5

# **CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES**



# 1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux méthodes de mesure de la conductivité et de la permittivité diélectrique dans les différentes gammes de fréquence, en laboratoire. Dans la première partie du chapitre, les méthodes de mesure les plus employées sont décrites. Puis sont présentés en détail les méthodes et leur mise en oeuvre qui ont été choisies pour étudier les propriétés électriques des matériaux argileux.

## 2 La mesure de la permittivité diélectrique complexe : méthodes de mesures en laboratoire

Il existe différentes méthodes de mesure de la permittivité diélectrique. Ces méthodes diffèrent par la gamme de fréquence d'étude et par les caractéristiques des échantillons (solide ou liquide ; milieu peu ou très atténuant, etc.). Nous en donnons ici brièvement les principes d'un certain nombre de ces méthodes. Nous terminons notre liste de méthodes par la réflectométrie en domaine temps, qui est la méthode la plus couramment utilisée pour mesurer la teneur en eau (en particulier de sols) ; cette méthode est essentiellement utilisée sur le terrain mais peut être mise en oeuvre en laboratoire.

### 2.1 Réalisation de mesures diélectriques large-bande

Il n'existe pas de méthode de mesure permettant de couvrir la dizaine de décades en fréquences qui nous intéresse (du Hz au GHz) dans cette étude. Il est donc nécessaire de conjuguer différentes méthodes et d'additionner les spectres obtenus par chaque méthode.

Quelques études suivent cette idée de combiner différentes méthodes de mesure, en général dans le domaine des sciences du sol, mais elles restent peu nombreuses, à cause de la difficulté de mise en oeuvre des méthodes à basses fréquences en particulier, et de traiter un grand nombre d'échantillons. En effet, chaque méthode de mesure demande en général un échantillon de forme et de dimension particulières. Klein et Santamarina (1997) présentent quelques spectres sur une large gamme de fréquence, obtenus avec trois dispositifs différents (dispositifs à basses fréquences à deux et à quatre électrodes ; sonde coaxiale pour les hautes fréquences).

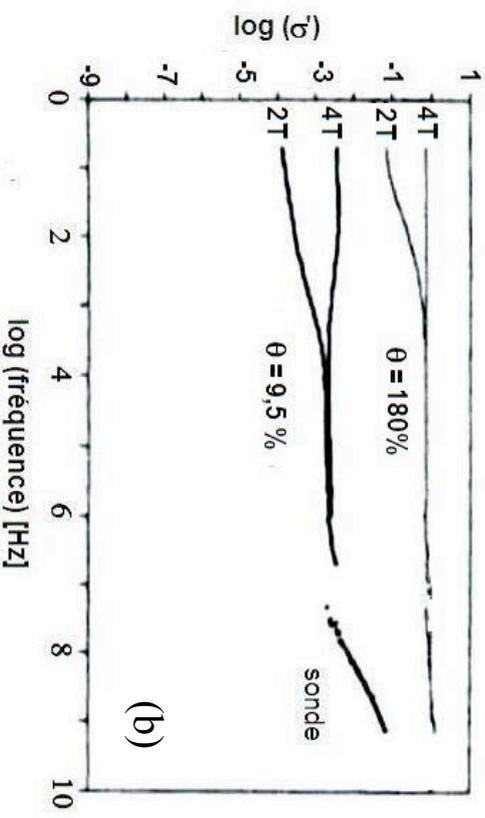
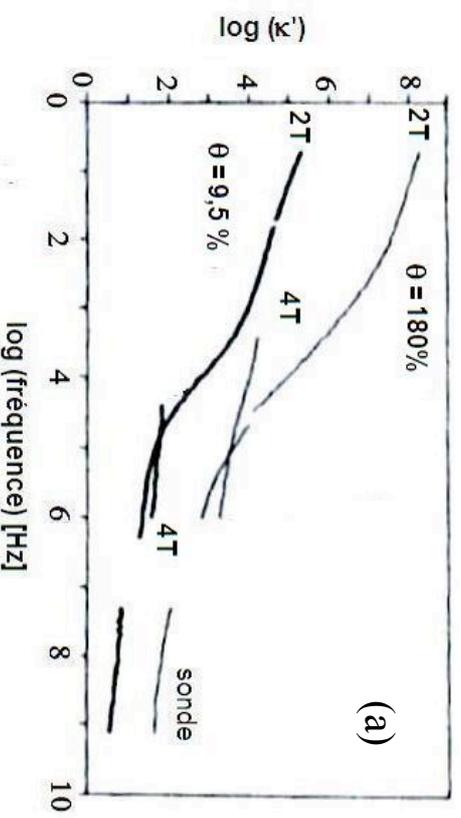
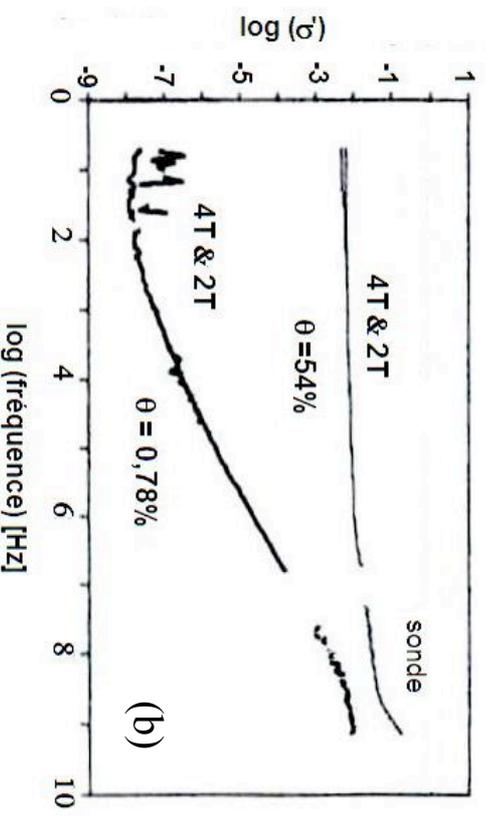
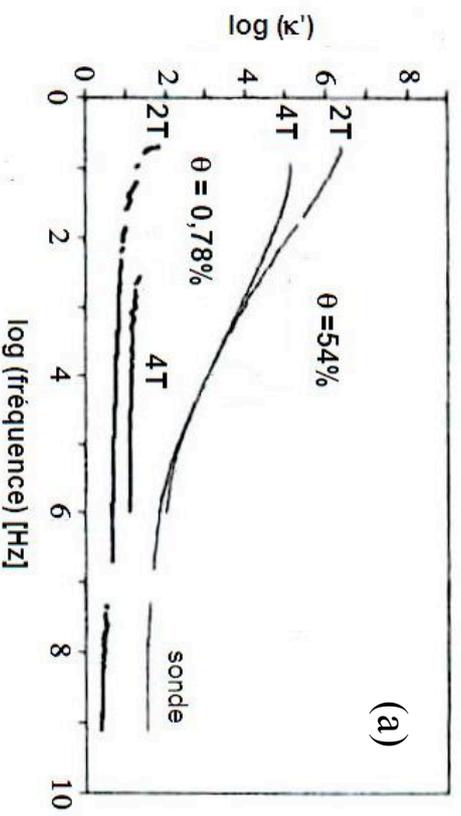


Figure 5-1 : (a) Permittivité diélectrique relative ; (b) Conductivité « effective » ( $\kappa''_{\omega\epsilon_0+\sigma}$ ), pour une kaolinite (teneurs en eau 0,78% et 54%). Données obtenues par des dispositifs à 2 électrodes (2T) et à 4 électrodes (4T), et sonde coaxiale. Noter la mauvaise performance du dispositif à 4 électrodes pour l'échantillon à faible teneur en eau ( $\kappa'$ ). D'après Klein et Santamarina (1997)

Figure 5-2 : (a) Permittivité diélectrique réelle ; (b) Conductivité « effective » ( $\kappa''_{\omega\epsilon_0+\sigma}$ ), pour une bentonite (teneurs en eau 9,5% et 180%). Données obtenues par des dispositifs à 2 électrodes (2T) et à 4 électrodes (4T), et sonde coaxiale. D'après Klein et Santamarina (1997).

Les figures 5-1 et 5-2 montrent deux exemples de résultats pour une argile de type kaolinite et une argile de type bentonite. Les différentes méthodes donnent des spectres qui se rejoignent bien ; cette étude prouve l'utilité de combiner différents types de mesure afin de balayer de larges gammes fréquentielles.

## 2.2 Les méthodes capacitatives

Les méthodes capacitatives sont très utilisées pour étudier les variations dans la gamme de fréquence allant de 1 mHz (voire 1  $\mu$ Hz) à 10 MHz (1-40 MHz). L'échantillon de matériau diélectrique est placé entre deux ou quatre électrodes (Scott, 1967 ; Knight et Nur, 1987), et l'on impose une tension ou un courant électrique à l'échantillon par une paire d'électrodes tout en mesurant la potentiel résultant par la même paire d'électrodes (dispositif à deux électrodes) ou une autre paire d'électrodes (dispositif à quatre électrodes). Ceci permet de calculer l'impédance complexe  $Z^*$  de l'échantillon ( $Z^*=U/I$ ) et donc d'en déduire la conductivité électrique et la permittivité diélectrique complexes du matériau étudié.

Ces méthodes sont inadaptées à plus haute fréquence à cause du rayonnement de l'énergie.

### 2.2.1 Mesures d'impédance complexe par dispositifs à deux et quatre électrodes

C'est le dispositif « à deux électrodes » qui est la méthode la plus classique et la plus simple à mettre en œuvre. L'échantillon est placé entre deux électrodes métalliques, qui servent à la fois d'électrodes d'injection de courant et d'électrodes de prise de potentiel (figure 5-3).

Dans le dispositif « à quatre électrodes », les électrodes d'injection de courant et les électrodes de mesure de potentiel sont découplées.

Dans les deux cas, on mesure le courant fourni par un générateur ( $I^*$ ), et la différence de potentiel entre deux points de l'échantillon ( $U^*$ ). Un analyseur d'impédance permet la mesure de l'impédance complexe de l'échantillon :  $U^* = Z^* I^*$

Supposons que l'échantillon soit équivalent à un circuit électrique RC en parallèle, la relation entre l'impédance et les éléments du circuit est :

$$\frac{1}{Z^*} = G_p + i\omega C_p \quad (5-1)$$

où  $G_p$  est la conductance [S], et  $C_p$  la capacitance [F] du circuit parallèle équivalent.

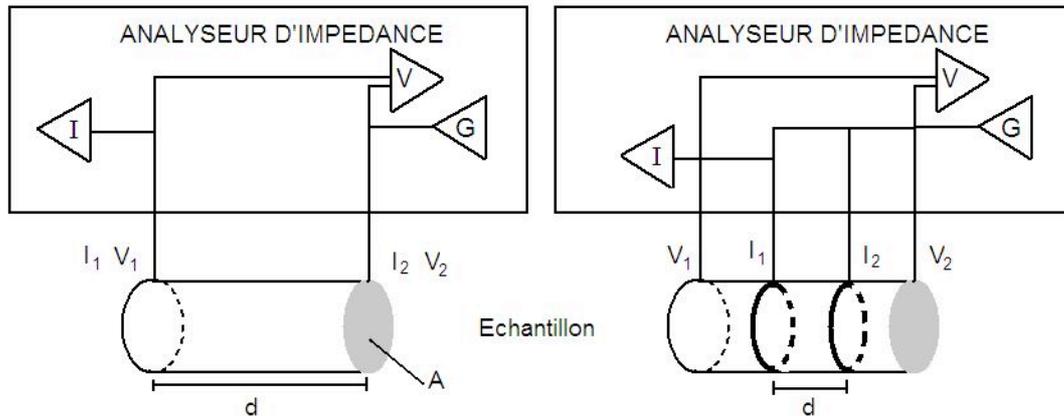


Figure 5-3 : Représentation schématique du dispositif à deux électrodes (à gauche) et du dispositif à quatre électrodes (à droite).

Le problème est maintenant de relier les paramètres mesurés,  $C_p$  et  $G_p$ , aux paramètres de la roche qui nous intéressent, à savoir la permittivité diélectrique effective ( $\epsilon_{eff}$ ) et la conductivité électrique effective ( $\sigma_{eff}$ ). L'approche couramment utilisée est de résoudre les équations de l'électromagnétisme avec une condition aux limites (dépendant de la géométrie de l'échantillon), et en se plaçant dans le cas de la théorie des champs électro-magnétiques électrostatiques (Shen et al., 1987). Dans cette théorie, les effets magnétiques sont complètement négligés, ainsi que les termes aux ordres supérieurs du champ électrique ; le champ quasi-statique est la valeur à l'ordre zéro du champ électrique. Les solutions du problème sont les suivantes :

$$\sigma_{eff} = \frac{G_p d}{A} \quad (5-2)$$

$$\epsilon_{eff} = \frac{C_p d}{A} \quad (5-3)$$

où  $A$  est l'aire de la section des électrodes, et  $d$  la distance séparant les deux électrodes (figure 5-3). Le rapport  $d/A$  est le facteur géométrique du dispositif de mesure.

Shen et al. (1987) comparent les équations précédentes dérivées de la théorie quasi-statique, à l'expression de l'impédance dérivée d'une théorie plus rigoureuse du champ électrique dynamique :

$$\frac{1}{Z^*} = G_p + i\omega C_p = \frac{A}{d} (\sigma_{eff} + i\omega\epsilon_{eff}) \frac{2J_1(kr)}{krJ_0(kr)} \quad (5-4)$$

où  $J_0$  et  $J_1$  sont les fonctions de Bessel respectivement d'ordre 0 et 1,  $r$  est le rayon de l'éprouvette cylindrique,  $k$  est le nombre d'onde.

Leur analyse montre que les équations quasi-statiques ne sont précises que si le terme contenant les fonctions de Bessel est proche de l'unité ; ceci n'est vérifié que si la fréquence est inférieure à 20 MHz et  $\sigma_{\text{eff}}$  est inférieur à 0,3 S/m.

## 2.2.2 Comparaison des techniques à deux et quatre électrodes

### (a) Le dispositif à deux électrodes

Lorsque l'on représente une mesure réalisée avec un dispositif à deux électrodes dans un diagramme d'Argand en résistivité (partie réelle de la résistivité en fonction de la partie imaginaire de la résistivité), on observe en général une partie haute fréquence en forme de demi-cercle, qui correspond effectivement à la réponse de l'échantillon (figure 5-4). En effet, s'il on refait la mesure pour des échantillons similaires de longueurs différentes, le diamètre du cercle varie alors proportionnellement au facteur de forme ( $d/A$ ) de l'échantillon (équation 5-2). Quant à la partie basse fréquence, elle forme un segment de droite (figure 5-4). Elle est due à la polarisation d'interface entre l'échantillon et l'électrode. En effet, l'électrode n'étant pas réversible, les ions de la solution de pores  $y$  sont bloqués et viennent former une double couche électrique du fait de la compétition entre l'attraction électrique et la diffusion. La polarisation  $y$  est d'autant plus importante que le courant parcourant les électrodes, qui servent à la fois à l'injection de courant et à la prise de potentiel,  $y$  est fort. Cet effet est également d'autant plus important que le matériau contient beaucoup de fluide et que l'électrolyte est très conducteur.

L'existence de la polarisation d'électrodes implique que la mesure électrique n'est valide qu'au-delà de la fréquence à laquelle la polarisation d'électrode devient négligeable. Cette fréquence est appelée fréquence de coupure.

Afin de s'affranchir des phénomènes de polarisation d'électrodes qui perturbent la mesure et conduisent à des valeurs de permittivité trop fortes à basse fréquence, deux solutions existent :

(1) la première est d'utiliser des électrodes faiblement polarisables.

On s'attend à ce que des systèmes électrodes réversibles / électrolyte, dans lesquels les réactions chimiques entre électrodes et électrolyte sont réversibles avec peu de pertes d'énergies, soient peu polarisables. Selon Scott et al. (1967), le meilleur système est celui constitué par des électrodes de platine platinisées en contact avec un filtre saturé d'une

suspension aqueuse diluée d'argent et de chlorure d'argent. Ce type d'électrode assure la réversibilité par échange d'ions  $\text{Cl}^-$  entre la solution et le filtre par réaction chimique (précipitation d'argent) puis par échange électronique entre l'argent et le platine.

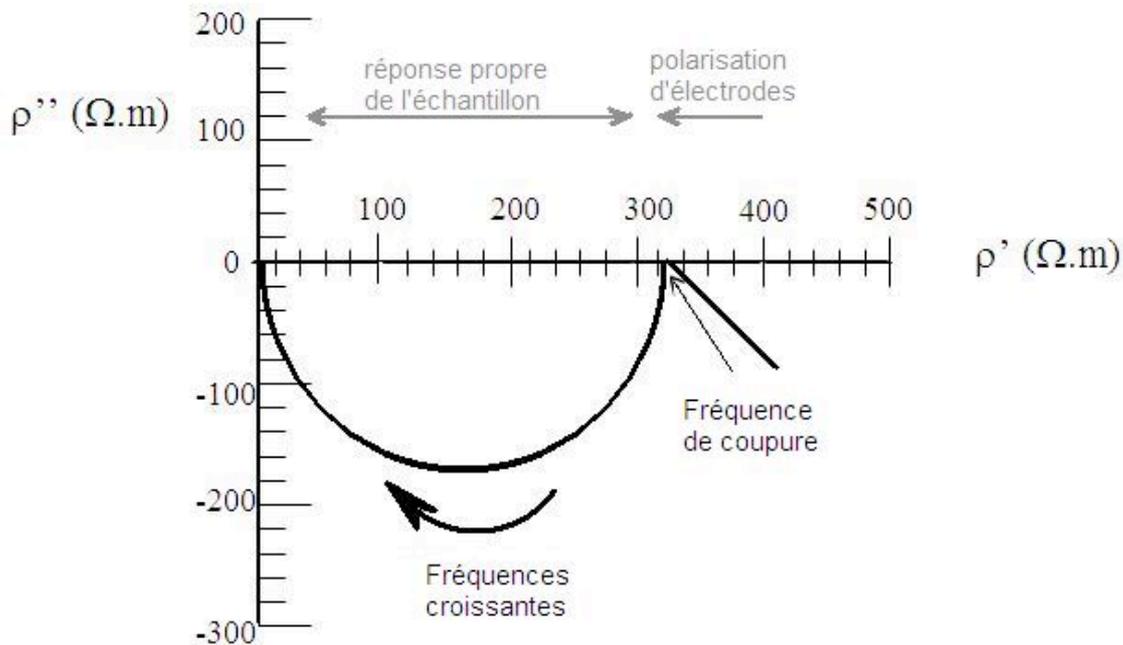


Figure 5-4 : Représentation schématique de l'allure de données de résistivité classiques par un dispositif deux électrodes.

(2) la seconde consiste à mesurer deux échantillons absolument identiques en composition et structure mais de longueurs différentes. Connaissant alors la résistivité ( $\rho_i$ ) et le facteur géométrique ( $g_i = \text{longueur}/\text{surface}$ ) pour chacun des deux échantillons ( $i=1$  ou  $2$ ), on peut déduire les propriétés électriques intrinsèques  $\rho^*$  de la roche en utilisant la relation :

$$\rho^* = \frac{\rho_1^* g_1 - \rho_2^* g_2}{g_1 - g_2} \quad (5-5)$$

Cette méthode nécessite d'utiliser des échantillons et des électrodes identiques d'une mesure à l'autre. Elle conduit souvent à des erreurs importantes à basses fréquences (en dessous de 100 Hz), où la permittivité due à la polarisation d'électrodes peut atteindre des valeurs extrêmement élevées, supérieures à  $10^5$  (Lesmes et Frye, 2001).

Si l'on veut descendre en fréquence, un autre type de dispositif doit être utilisé, le dispositif dit « à quatre électrodes ». Il s'agit d'un dispositif dans lequel les électrodes d'injection de courant et les électrodes de potentiel sont découplées.

*(b) Le dispositif à quatre électrodes*

La conception d'une cellule « à quatre électrodes » implique des choix qui doivent être les plus judicieux possibles :

(1) *Choix des séparateurs* : les électrodes de potentiel V1 et V2 doivent être séparées des électrodes de courant I1 et I2, par un milieu qui permette le transport du courant sous forme autre qu'électronique. Les séparateurs les plus couramment utilisés sont soit des électrolytes liquides (Olhoeft, 1979 ; Vinegar et Waxman, 1984 ; Lesmes et Frye, 2001), qui suffisent pour des mesures dans les conditions ambiantes, soit des céramiques poreuses saturées d'électrolyte, plus adaptées aux mesures sous pression (Lockner et Byerlee, 1985). Dans les deux cas l'électrolyte est naturellement le même que celui saturant la roche. Taylor et Barker (2002) proposent d'utiliser un gel d'agar, conducteur (qui ne pénètre pas dans le milieu poreux lorsqu'il est partiellement saturé).

Une solution alternative est de placer les électrodes de potentiel sur les parois de l'échantillon, mais en dehors des lignes de courant ; les électrodes peuvent être des anneaux métalliques parallèles (Wildenschild et al., 1999) ou des électrodes Ag/AgCl dans un capillaire mis en contact avec la paroi (Slater et al., 2000, Ulrich et Slater, 2004).

(2) *Choix des électrodes* : même si le courant les parcourant est le plus faible possible, il est préférable de choisir les électrodes de potentiel les moins polarisables possibles (métal noble ou inerte comme le platine ou l'or, ou électrodes réversibles type Ag/AgCl) ; quant aux électrodes de courant, elles peuvent être métalliques (Vinegar et Waxman, 1984). Dans tous les cas, il est souhaitable de placer une membrane poreuse entre l'échantillon et l'électrode pour éviter le contact direct entre les minéraux et l'électrode. Elle permet également d'assurer un meilleur contact. Son épaisseur doit être assez faible pour ne pas entraîner une chute de potentiel trop importante, car la résistance de contact doit être la moins élevée possible.

Chaque auteur a son propre dispositif, en fonction du type de matériau étudié (compacté ou non compacté, totalement ou partiellement saturé). Nous décrivons ici quatre dispositifs donnant des mesures fiables, aux basses fréquences aussi bien qu'aux fréquences intermédiaires. Les dispositifs varient par le choix des séparateurs, des matériaux utilisés pour les électrodes, voire de la symétrie du système.

## 2.2.3 Exemples de dispositifs

### (a) Dispositif de Ruffet (1993)

Ruffet (1993) étudie des échantillons cylindriques de granite et de grès (grès de Fontainebleau et grès argileux des Vosges), de longueur 40 mm et de diamètre 20 mm. Les échantillons (totalement saturés) sont recouverts d'une jaquette en silicone afin d'éviter les pertes de fluide lors des mesures. Les mesures sont faites avec un dispositif à quatre électrodes classique, où les séparateurs sont des cellules remplies d'électrolyte liquide (identique à celui saturant les échantillons), dans lesquelles plongent les électrodes.

Les électrodes sont en platine ; elles sont ensuite recouvertes d'une couche de noir de platine afin de diminuer la densité de courant (en augmentant la surface de contact, la résistance de contact diminue, et donc également les effets de polarisation d'électrode). Malheureusement, le noir de platine est facilement contaminable, assez délicat à nettoyer et il se dégrade au cours du temps ; de telles électrodes demandent donc beaucoup de soins et de précaution d'emploi. Une membrane poreuse est placée entre l'échantillon et l'électrode pour éviter le contact direct entre les minéraux et l'électrode, et les éventuelles réactions chimiques. Elle permet également un meilleur contact.

La cellule (figure 5-5) est constituée de deux réservoirs, l'un fixe et l'autre mobile, montés sur un socle en acier inox, servant de masse électrique au montage. Deux électrodes (grilles de platine platinisé) montées sur des anneaux sont maintenues parallèles, et à distance fixe l'une de l'autre, dans chaque réservoir. L'échantillon est placé entre les deux réservoirs. L'étanchéité est assurée par un anneau fileté comprimant un joint torique.

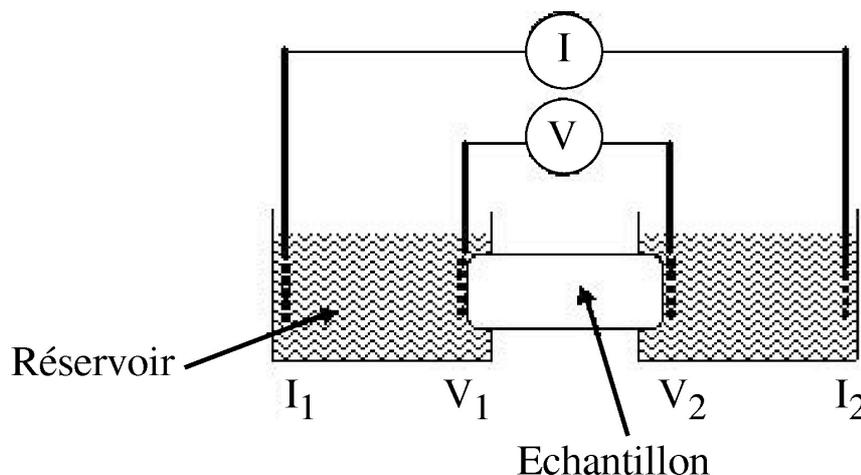


Figure 5-5 : Schéma de la cellule à quatre électrodes utilisée par Ruffet (1993).

Les graphes de la figure 5-6 montrent l'apport du dispositif à quatre électrodes par rapport au dispositif à deux électrodes. Les mesures à quatre électrodes permettent d'éviter la polarisation d'électrodes en dessous de 100Hz.

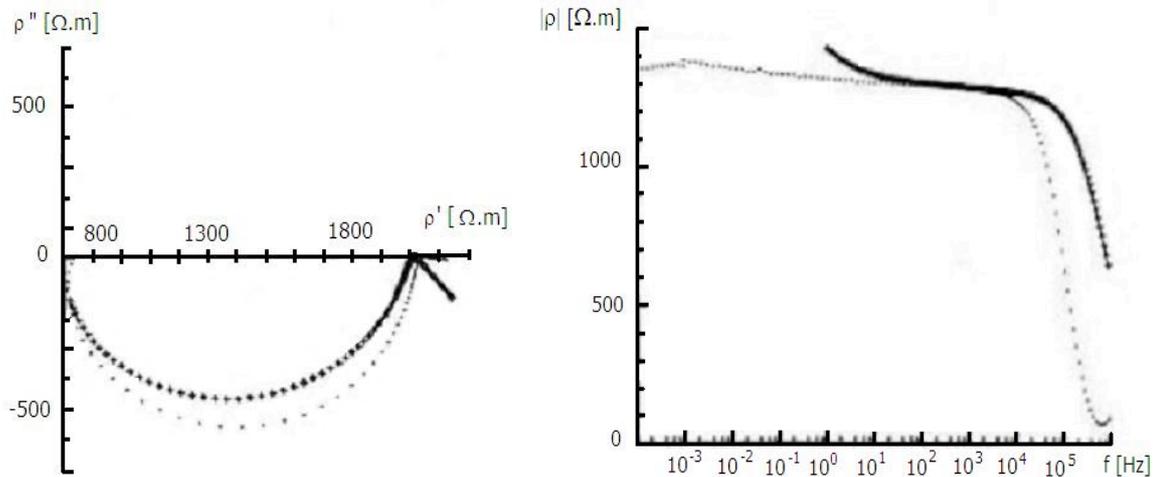


Figure 5-6 : Comparaison de mesures (grès de Fontainebleau) pour le dispositif à deux électrodes (croix) et le dispositif à quatre électrodes (étoiles) de Ruffet (1993).

*(b) Dispositif de Lockner et Byerlee (1985)*

Lockner et Byerlee effectuent des mesures de résistivité complexe entre 1 mHz et 1 MHz, avec un dispositif à quatre électrodes adapté aux matériaux solides et à la mise sous pression. Ce dispositif de mesure est composé de deux disques de platine (électrodes de courant) et de deux grilles de platine (électrodes de potentiel) séparés par des céramiques poreuses en alumine de 42% de porosité, saturées par le même électrolyte que celui saturant les échantillons (figure 5-7).

Les électrodes de potentiel sont recouvertes de noir de platine afin de réduire la polarisation d'électrode (cela permet d'augmenter la surface des électrodes). La couverture de platine étant très fragile, elle est gommée des faces extérieures des grilles et le platine noir ne reste qu'à l'intérieur. Deux disques fins de céramiques sont également placés entre les électrodes de potentiel et l'échantillon afin d'éviter un contact direct entre les électrodes et les grains de la roche.

La figure 5-8 est un exemple de mesures obtenues par Lockner et Byerlee (1985). Aux basses fréquences la conductivité réelle (partie haute de la figure) reste constante, ce qui indique que l'on n'observe pas de polarisation des électrodes avec ce dispositif.

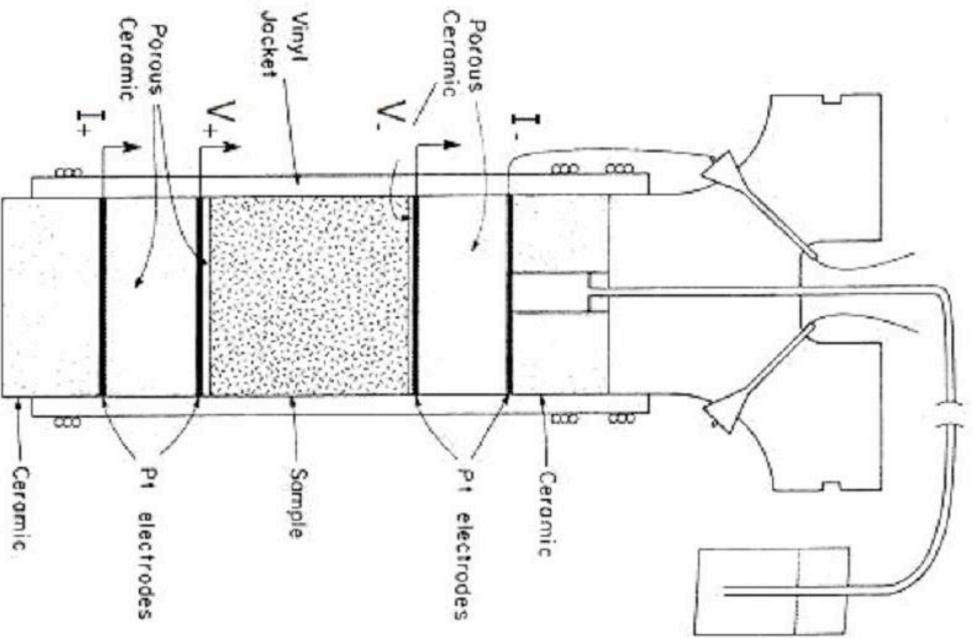


Figure 5-7 : Dispositif de Lockner et Byerlee (1985)

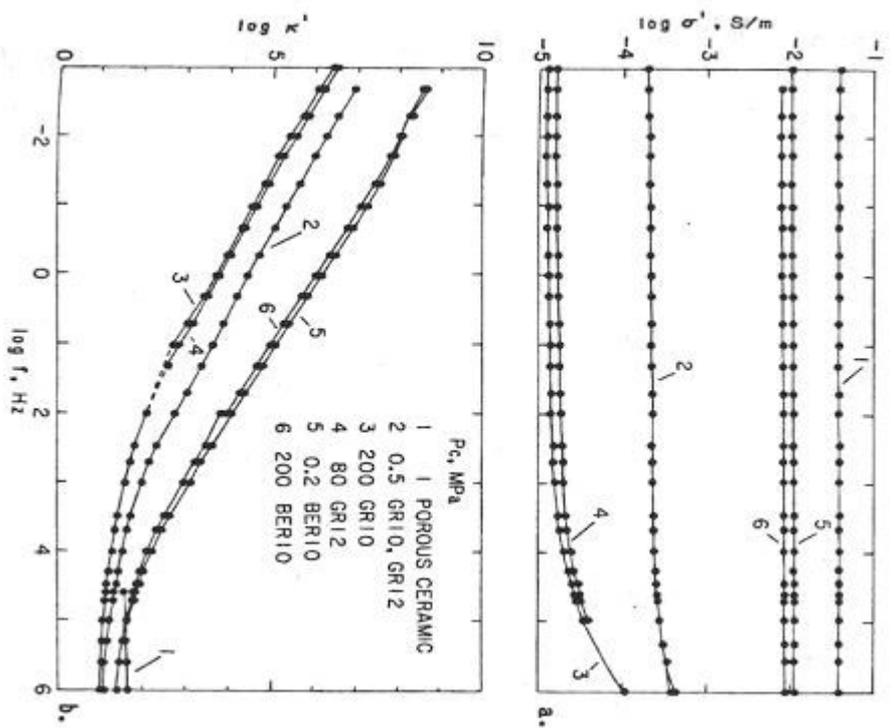


Figure 5-8 : Mesures de conductivité et de permittivité diélectrique pour une céramique poreuse (1), des granites (2,3,4) et un grès de Berea (5,6) pour différentes pressions de confinement. Données de Lockner et Byerlee (1985).

(c) *Dispositif de Lorne (1997)*

Le choix des électrodes s'est porté sur des électrodes en acier inoxydable, à cause de leur utilisation simple (les électrodes en platine demandent beaucoup de précautions, en particulier en ce qui concerne leur nettoyage et la platinisation). Deux disques en acier inoxydable sont utilisés pour injecter le courant). Afin de mesurer le potentiel à différents niveaux sur la roche, des électrodes annulaires ont été choisies. Elles sont constituées de fines bandelettes de grillage en acier inox (ouverture 200  $\mu\text{m}$ ) fixées sur l'éprouvette avec des élastiques. De la toile de Rilsan (maille 100  $\mu\text{m}$ ) est placée entre l'électrode et la roche (préférée ici à du papier filtre) pour éviter le contact direct entre le métal et les grains de la roche. Le dispositif est schématisé à la figure 5-9.

L'inconvénient majeur de cette option est la polarisation des électrodes en acier inoxydable. Cependant pour des résistivités de fluide supérieures à 200  $\Omega\cdot\text{m}$ , les potentiels mesurés sont supérieurs, d'au moins un ordre de grandeur, à la polarisation. Par contre, le dispositif est simple à mettre en œuvre, et les résultats sont assez bons, en particulier si l'on ne tient pas compte des mesures en deçà de 0,1 - 1 Hz.

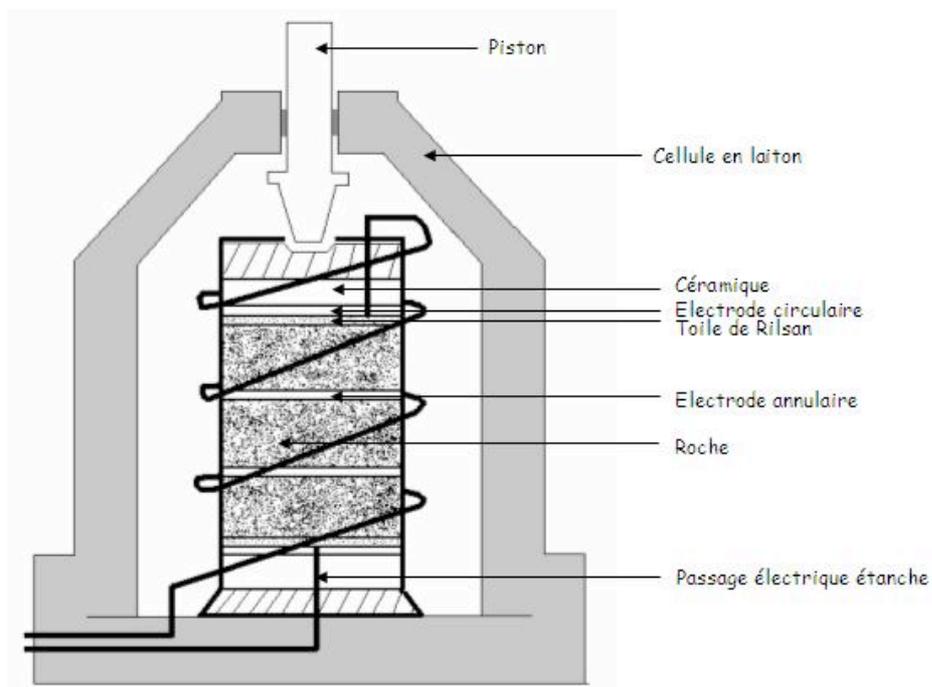


Figure 5-9 : Cellule de mesure de résistivité de Lorne (1997)

En général, l'utilisation d'électrodes annulaires nécessite que le contact entre les électrodes en anneau et l'échantillon soit bon, et un dispositif de mise sous contrainte est préconisé. Temco Inc. commercialise un dispositif à quatre électrodes avec des électrodes

de potentiel annulaires, placées dans un porte échantillon permettant la mise sous contrainte. Cependant, la mesure d'échantillon secs est également délicate, le fluide de pore ne permettant plus le contact entre l'échantillon et les électrodes. La mise sous contrainte implique que les échantillons doivent résister à des pressions supérieures à dix bars.

(d) Cellule CAPRIWET (IFP) : dispositif latéral

La cellule CAPRIWET mise au point à l'IFP permet de mesurer simultanément la pression capillaire et l'index de résistivité (IR) en fonction de la saturation  $S_w$  (Fleury et Longeron, 1996). On rappelle à que l'index de résistivité est le rapport entre la résistivité de l'échantillon à une saturation et une fréquence données, et la résistivité du même échantillon à la même fréquence mais à saturation totale. La cellule CAPRIWET est donc l'outil adapté pour étudier la réponse de roches en fonction de la saturation en eau. Elle comporte un système de mesure de résistivité radial composé de six électrodes réparties autour de l'échantillon (figure 5-10b). Les six électrodes en monel sont coulées dans la paroi de la cellule. Elles sont connectées à un analyseur d'impédance à quatre sorties. Un dispositif de mise sous pression permet d'assurer le contact entre les électrodes et l'échantillon (figure 5-10a).

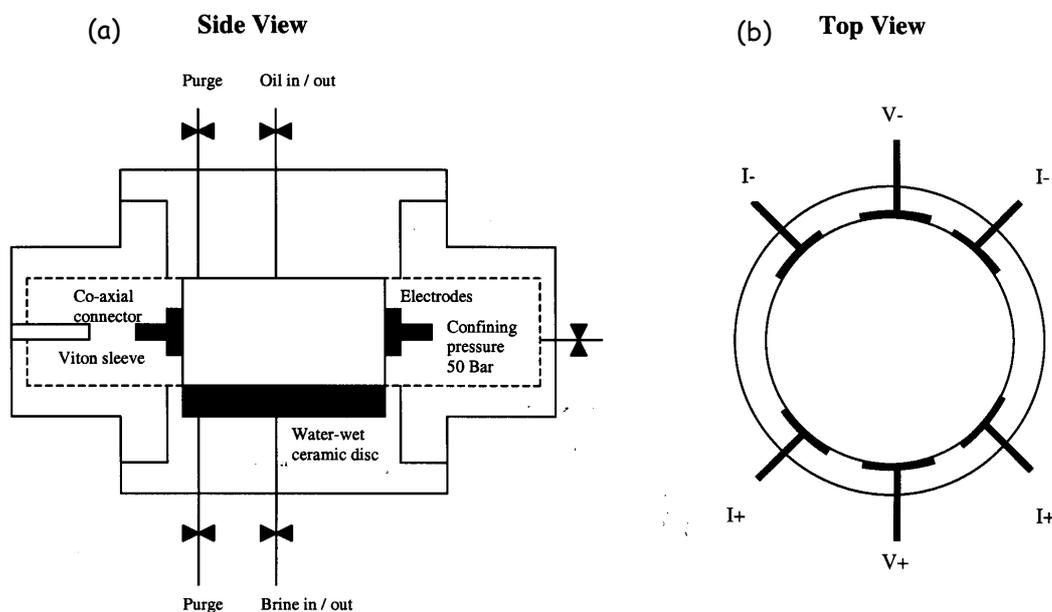


Figure 5-10 : Cellule CAPRIWET de l'IFP. Vue de côté (a) et vue de dessus (b). D'après Fleury et Liu (2001), communication personnelle.

Un tel dispositif latéral, bien adapté pour les mesures de type diagraphie (contrairement aux géométries en longueur des dispositifs précédents), est possible grâce à la géométrie des électrodes de courant, qui permettent des isopotentielles régulières. La figure 5-11 montre un exemple de mesures obtenues pour un grès de Fontainebleau, caractérisées par deux relaxations distinctes (deux demi-cercles dans les diagrammes d'Argand).

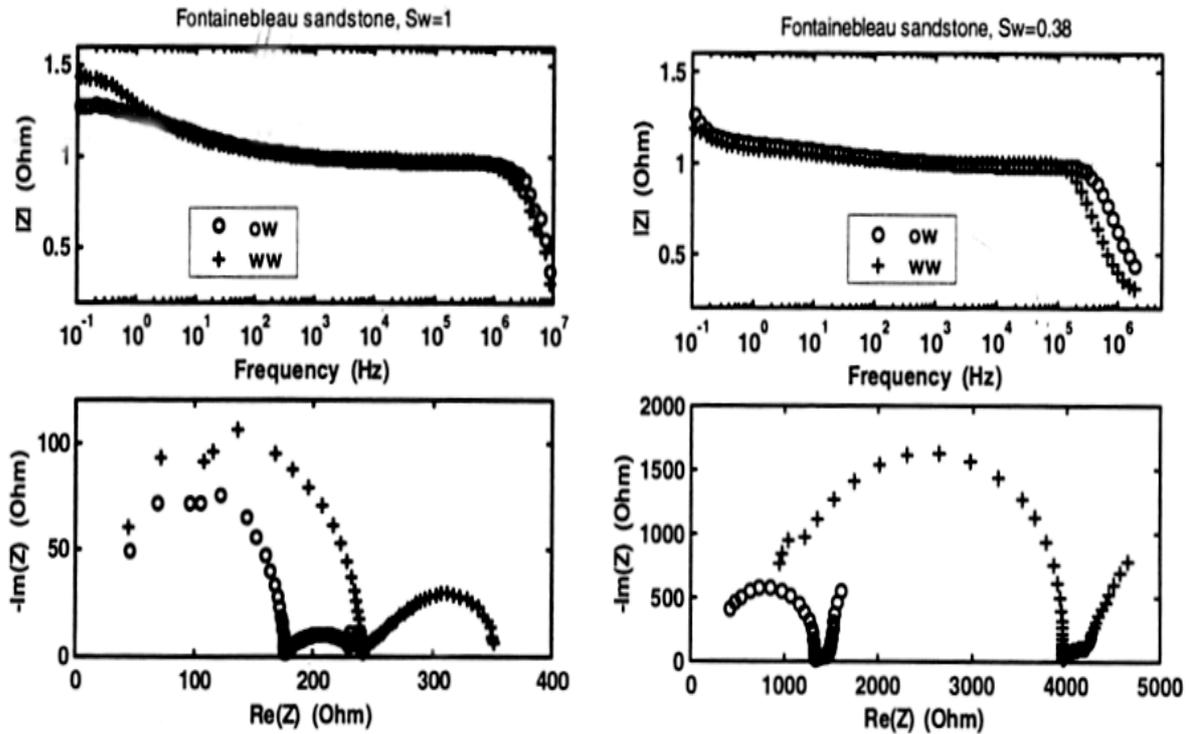


Figure 5-11 : Spectres d'impédance de grès de Fontainebleau, à deux saturations différentes, dans le cas d'un mouillage à l'eau (ww) et dans le cas d'un mouillage à l'huile (ow). Données de Fleury et Liu (2001), communication personnelle.

### 2.3 La propagation libre

La méthode de propagation libre est fondée sur le rayonnement électromagnétique et l'analyse du signal réfléchi par le diélectrique. Cette méthode permet de travailler sur des échantillons de grandes dimensions, mais nécessite d'utiliser d'une chambre anéchoïde pour les études en laboratoire, afin d'éliminer les réflexions parasites sur tout autre élément que l'échantillon étudié.

L'échantillon, supposé de grande taille, plane et uniforme, est placé dans la chambre anéchoïde. Des antennes, émettrice du champ électromagnétique et réceptrice, sont placées dans l'espace libre au dessus de l'échantillon. Elles sont connectées à un analyseur

de réseau vectoriel qui mesure les coefficients de réflexion et de transmission de l'échantillon. Ces coefficients sont ensuite transformés en permittivité diélectrique et perméabilité magnétique.

Il s'agit d'une technique hautes fréquences (la limite basse fréquence dépend de la taille de l'échantillon). Elle est sans contact et non destructive. La propagation libre est idéale pour des mesures à hautes températures puisque l'échantillon n'est pas entouré par un dispositif ou porte échantillon quelconque.

Il existe différentes méthodes de propagation libre ; parmi elles on peut citer les méthodes en réflexion, comme le 'Radar Cross Section' (figure 5-12) et l'arc NRL (figure 5-13) ; les méthodes en transmission, comme le dispositif en tunnel (figure 5-14); et les cavités résonantes, comme la cavité résonante ouverte de type Fabry-Pérot (figure 5-15).

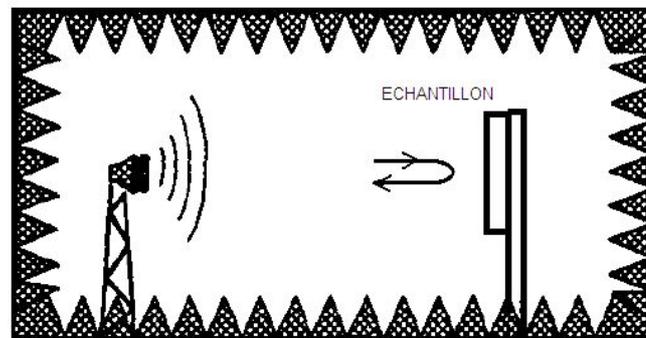


Figure 5-12 : Schéma d'un dispositif RCS (Radar Cross Section) : l'échantillon, placé dans une chambre anéchoïde, est soumis à un champ électromagnétique ; les propriétés électromagnétiques du matériau sont déduites de l'onde réfléchie par l'échantillon.

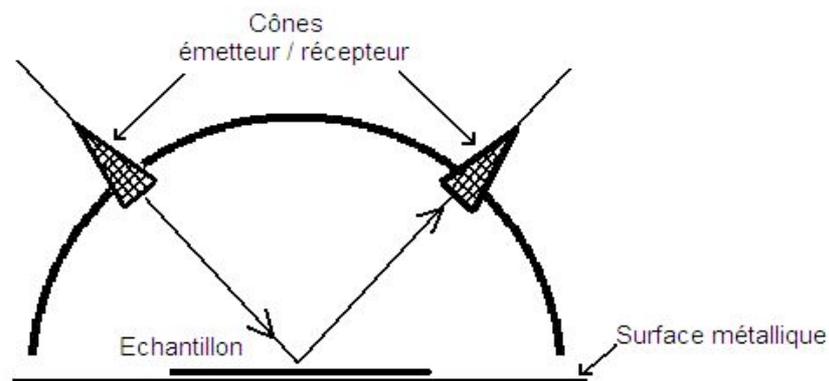


Figure 5-13 : Schéma d'un arc NRL. La réflectivité de l'échantillon est mesurée par rapport à celle d'une surface métallique plane qui sert de référence.

## 2.4 Cavités résonantes

Les cavités résonantes sont constituées par un domaine diélectrique limité par une surface métallique, ce domaine étant le siège d'ondes stationnaires. La fréquence de résonance dépend de l'ordre du mode, des dimensions de la cavité et du diélectrique placé à l'intérieur. Cette méthode, réputée pour la précision de la détermination de la permittivité diélectrique réelle (Li, 1981), perd sa sensibilité lorsque le diélectrique est atténuant. Elle présente l'inconvénient de ne pas permettre un balayage en fréquence sur une gamme étendue de fréquences. On peut utiliser des modes de résonance de la cavité d'ordre supérieur aux modes fondamentaux, mais cette situation est difficile à mettre en œuvre (plus le mode est élevé et plus les différents modes sont proches ; on n'est donc pas sûr d'être accordé sur le même mode en changeant de diélectrique).

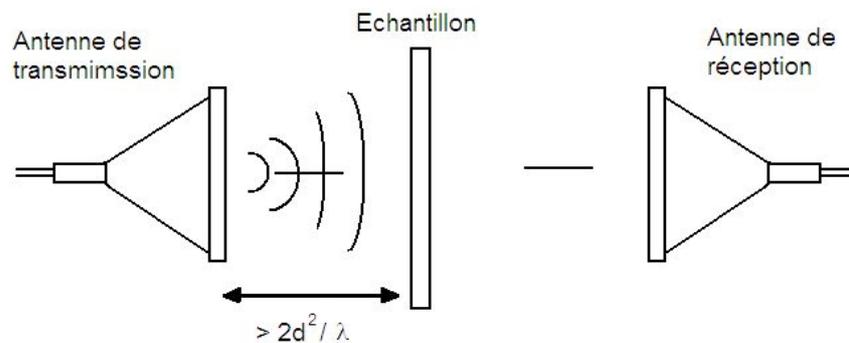


Figure 5-14 : Schéma d'un dispositif de propagation libre (effet tunnel). L'antenne doit être éloignée de  $2d^2/\lambda$  par rapport à l'échantillon, afin de maintenir un front d'onde plane « champ lointain » ( $d$  est le diamètre maximal de l'antenne ou de l'échantillon,  $\lambda$  la longueur d'onde).

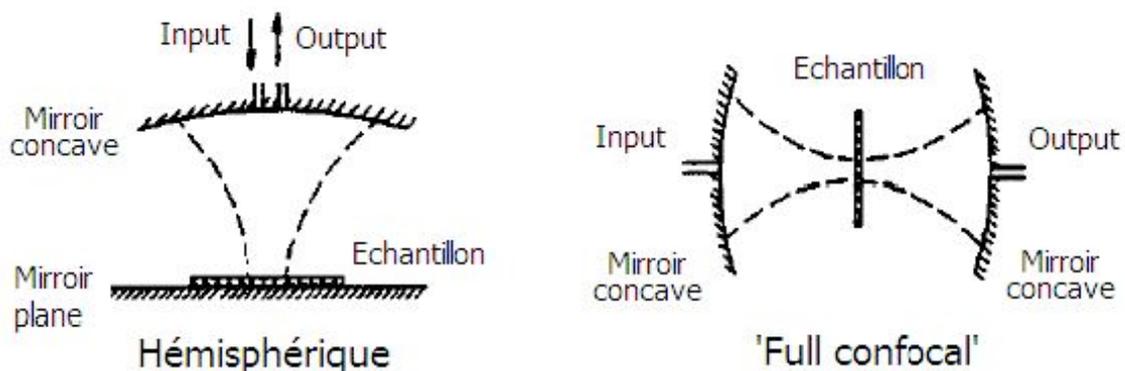


Figure 5-15 : Schéma d'une cavité résonante de type résonateur ouvert de Fabry-Perot. À gauche : dispositif hémisphérique ; à droite : dispositif « full confocal ». La constante diélectrique et la tangente de pertes sont déduites des variations de la fréquence de résonance du système et du facteur de qualité.

La cavité résonante permet donc de mesurer la permittivité complexe  $\epsilon^*$  et les pertes associées ( $\tan \delta$ ). Il s'agit d'une mesure monofréquentielle. Les matériaux caractérisés doivent être isotropes, mais peuvent se présenter aussi bien sous la forme solide, liquide ou de poudre. Lorsqu'il s'agit d'un diélectrique solide, soit l'échantillon remplit totalement la cavité (on est alors confronté aux problèmes d'ajustage mécanique), soit l'échantillon est pris comme une perturbation et sa dimension caractéristique doit alors être très petite à haute fréquence ce qui n'est pas adapté aux roches consolidées.

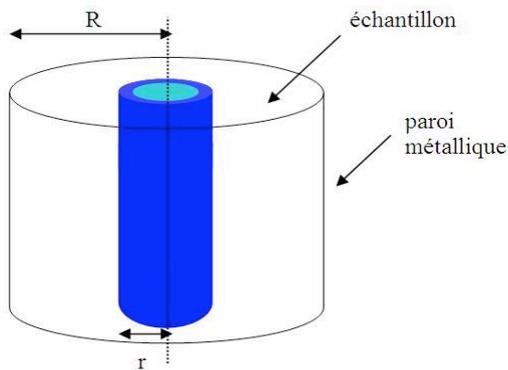


Figure 5-16 : Schéma d'une cavité résonante



Figure 5-17 : Photographies d'une cavité résonante (Université de Brest, laboratoire LEST)

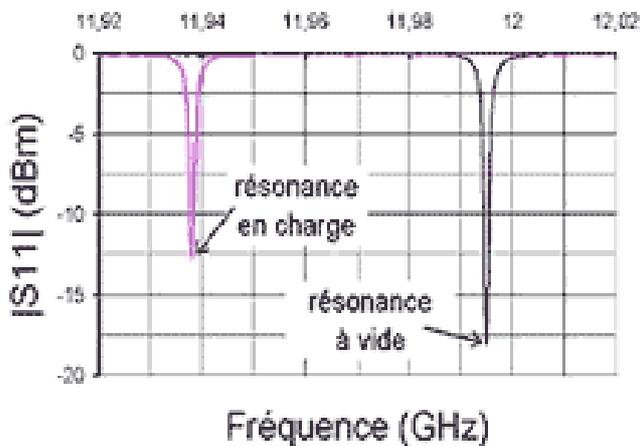


Figure 5-18 : Exemple de mesures par cavité résonante : mesure à vide et mesure avec échantillon (Université de Brest, laboratoire LEST).

La cavité résonante peut être de forme cylindrique (figures 5-16 et 5-17). Les modes propres exploités sont de type transverse magnétique (TM<sub>010</sub> et TM<sub>020</sub>). L'échantillon de forme cylindrique (bâtonnet) est inséré au centre de la cavité, où le champ électrique est maximum et quasi-constant dans un rayon de quelques millimètres. La constante diélectrique et la tangente de pertes sont calculées à partir de la variation de la fréquence de résonance  $\Delta f$  et de la modification du facteur de qualité  $\Delta Q$  de la cavité dues à la présence de l'échantillon dans la cavité.

Les fréquences exploitées sont comprises entre 5 et 12 GHz. Les matériaux testés sont en général des diélectriques à faibles pertes ( $\tan \delta < 10^{-3}$ ). Les erreurs relatives sont inférieures à 2% pour  $\epsilon'$ , et l'erreur absolue est autour de  $5 \cdot 10^{-4}$  pour  $\tan \delta$ . La figure 5-18 montre une mesure du coefficient de réflexion pour une cellule vide et pour une cellule contenant un échantillon.

## 2.5 La propagation guidée

L'énergie électromagnétique est guidée le long de parois métalliques ; en fonction de la géométrie du guide, différents modes peuvent se propager. La propagation d'un mode TEM (électromagnétique transverse) dans un guide à deux ou plusieurs conducteurs présente l'avantage de ne pas posséder de fréquence de coupure et donc de permettre une étude large bande.

En fonction de l'impédance terminale de la ligne, il s'agira :

- d'un résonateur « ligne » (court-circuit ou circuit ouvert), la méthode est alors utilisée pour l'étude des milieux peu atténuants. Ce dispositif est désigné par le terme sonde coaxiale ;
- d'une ligne à transmission (charge adaptée), la méthode est particulièrement adaptée aux matériaux atténuants.

Les différentes lignes utilisées sont soit de géométrie coaxiale, soit de géométrie plane.

Ces méthodes nécessitent :

- un calibrage soigné pour prendre en compte les désadaptations d'impédance dans le circuit de mesure (connecteurs, câbles, le générateur et l'analyseur) autres que celles produites par l'échantillon ;
- un bon ajustage mécanique de l'interface ligne-diélectrique.

Un analyseur de réseau permet de mesurer les coefficients de réflexion et transmission (via les paramètres S, de « scattering »)

## 2.5.2 Sonde coaxiale

La sonde permet une mesure en fréquence (large bande) et en température de la permittivité complexe de matériaux anisotropes, se présentant sous la forme de liquides, de poudres, ou de solides.

Une onde électromagnétique se propage le long de la sonde (ligne coaxiale), puis est partiellement réfléchié à la surface du matériau. Le coefficient de réflexion de la discontinuité est mesuré à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel sur une large bande de fréquence (200 MHz - 20 GHz). La représentation de la discontinuité à partir d'un schéma électrique équivalent permet de déterminer simplement la permittivité du matériau (figure 5-19). Ce type de matériel est largement utilisé pour caractériser les propriétés diélectriques de liquides.

L'analyse électromagnétique de la discontinuité ligne coaxiale/matériau est fondée sur une modélisation électrique par éléments localisés en supposant un demi-espace infini (pas de réflexions sur la deuxième face de l'échantillon). Un programme de dépouillement des mesures effectue le calcul de la permittivité complexe à partir de la mesure du coefficient de réflexion. Le domaine de validité de ce modèle s'étend jusqu'à la fréquence d'apparition du premier mode supérieur (vers 20 GHz en général).

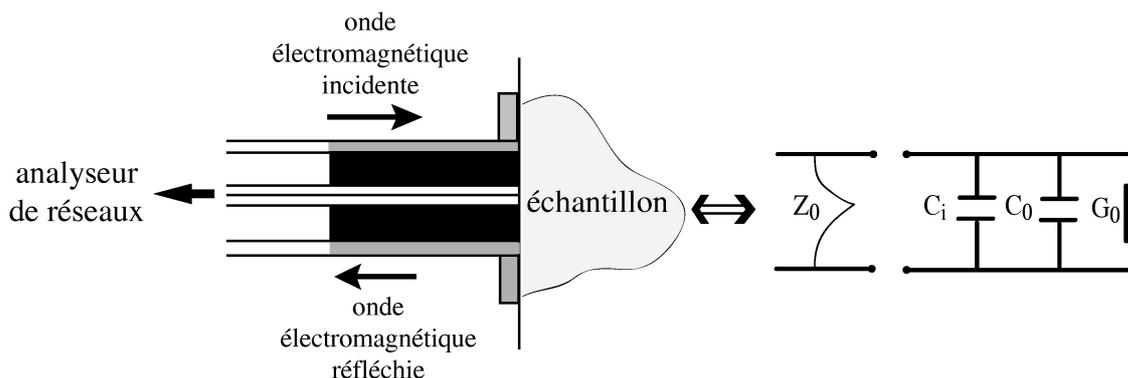


Figure 5-19 : Principe de la méthode de mesure par une sonde coaxiale.

Une procédure d'étalonnage est nécessaire pour compenser les erreurs de mesures liées aux imperfections de la cellule (désadaptation, joint en plexiglas, etc.) et du câble de jonction. Cette procédure comprend une mesure en terminaison ouverte et une terminaison

en court-circuit. Une mesure sur des matériaux de permittivité connue (éthanol et eau distillée pour les liquides, téflon et polyéthylène pour les solides) est également effectuée afin de valider la procédure d'étalonnage.

### 2.5.3 Ligne à transmission et guide d'onde

La technique à transmission permet de mesurer, en plus du signal réfléchi par le matériau, le signal transmis dans l'échantillon. Il existe deux types de dispositifs, selon que l'échantillon est placé dans un guide d'onde ou dans une ligne coaxiale (figure 5-20).

La forme de l'échantillon doit être adaptés aux dimensions du dispositif. Il ne doit pas y avoir de zones d'air entre les parois de l'échantillon et le porte échantillon. Les extrémités de l'échantillon doivent être planes, parallèles entre elles et orthogonales à l'axe du dispositif ; et que l'échantillon est homogène. La résolution est limitée pour les matériaux peu atténuants. Par contre, les matériaux peuvent être magnétiques.

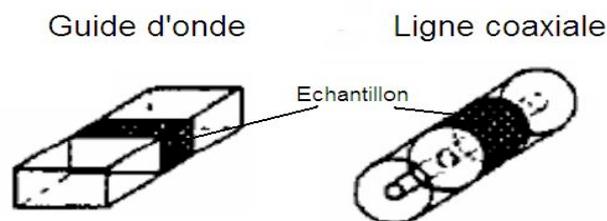


Figure 5-20 : Géométries d'un guide d'onde et d'une ligne coaxiale.

#### (a) Ligne coaxiale

Cette méthode permet de mesurer, sur une large bande de fréquences, la permittivité et la perméabilité complexes des matériaux solides isotropes. L'échantillon à analyser se présente sous la forme d'un tore usiné aux dimensions géométriques de la ligne coaxiale utilisée (figures 5-21 et 5-22).

La mesure par un analyseur de réseau des coefficients de réflexion et de transmission permet l'estimation simultanée de la permittivité diélectrique complexe,  $\epsilon^*$ , et de la perméabilité magnétique,  $\mu^*$ , du matériau étudié. La figure 5-23 est un exemple de mesure.

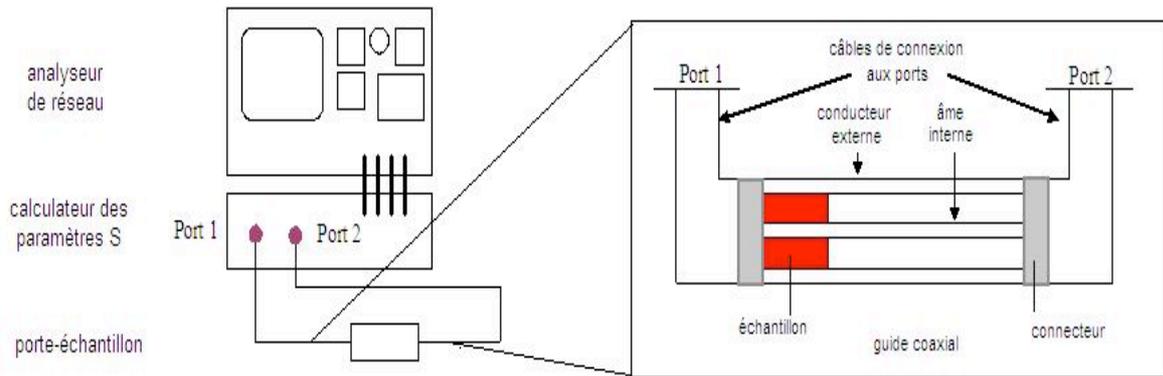


Figure 5-21 : Représentation schématique (en coupe) d'une ligne coaxiale.



Figure 5-22 : Photographie du porte échantillon : conducteurs interne et externe (cellule commercialisée par Damaskos Inc.)

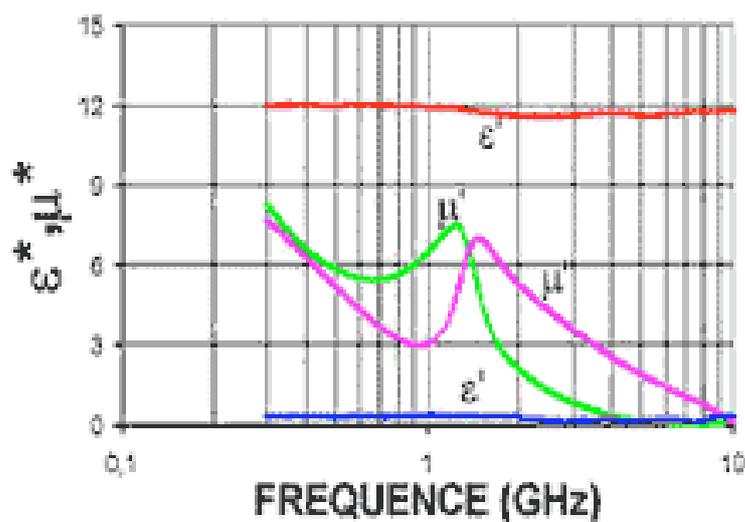


Figure 5-23 : Mesure en fonction de la fréquence de la permittivité et de la perméabilité d'un ferri-composite. (Université de Brest, laboratoire LEST)

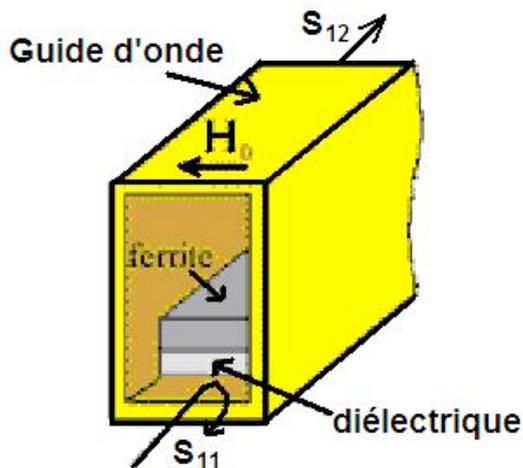


Figure 5-24 : Représentation schématique d'un échantillon placé dans un guide d'onde.

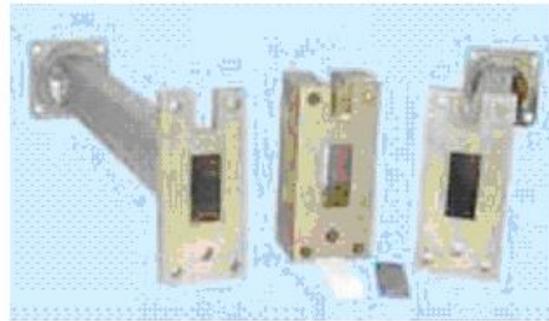


Figure 5-25 : Photographie d'un guide d'onde (Université de Brest, laboratoire LEST)

(b) Guide d'onde

Il s'agit d'une méthode de mesure large bande des éléments du tenseur de perméabilité et de la permittivité complexe des matériaux ferrimagnétiques ou ferrocomposites aimantés. Le tenseur de perméabilité  $\bar{\mu}$  s'exprime en fonction de la perméabilité  $\mu$  et de la constante diélectrique  $\kappa$  du matériau :

$$\bar{\mu} = \begin{pmatrix} \mu & j\kappa & 0 \\ -j\kappa & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_c \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{aligned} \mu &= \mu' - j\mu'' \\ \kappa &= \kappa' - j\kappa'' \\ \mu_c &= \mu_c' - j\mu_c'' \end{aligned}$$

La méthode est fondée sur la mesure des paramètres de répartition (paramètres  $S_{ij}$ ) d'un guide d'onde rectangulaire dont la section est partiellement remplie par le matériau à étudier (figures 5-24 et 5-25). Les paramètres  $S_{ij}$  sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriels. L'échantillon testé est de forme rectangulaire (plaquette ou couche épaisse). Le dépouillement des mesures, c'est-à-dire la détermination de la perméabilité magnétique et de la constante diélectrique du matériau à partir des paramètres  $S_{ij}$  du dispositif, nécessite d'associer à l'analyse électromagnétique dynamique de la cellule (problème direct) un programme d'optimisation (problème inverse).

Le problème direct implique le calcul des modes de propagation dans les différentes régions de la cellule, puis le raccordement des champs électromagnétiques dans le plan des discontinuités cellule vide - cellule chargée. Cette analyse permet la description

rigoureuse du comportement dynamique de la cellule. Pour assurer une bonne précision des résultats théoriques, dix modes sont pris en compte dans les calculs.

La résolution du problème inverse consiste à effectuer, à une fréquence donnée, partant d'un état initial, une série d'itérations des inconnues du problème, afin d'obtenir la convergence des paramètres  $S_{ij}$  théoriques, calculés à partir du logiciel de simulation de la cellule, vers les paramètres  $S_{ij}$  mesurés. Pour cela, une procédure d'optimisation numérique est utilisée.

## 2.6 Time Domain Reflectometry (TDR)

La méthode de réflectométrie en domaine temporel, « TDR », est une méthode de mesure de la teneur en eau et de la conductivité électrique des sols relativement récente (Davis et Chudobiak, 1975 ; Topp et al., 1980 ; Dalton et al., 1984). Les principaux avantages du TDR sont sa bonne précision, une calibration minimale (pour beaucoup de sols, il n'y a pas besoin de calibration spécifique), une bonne résolution spatiale et temporelle, et une utilisation simple, rapide et qui peut être automatisée.

Un système TDR comprend l'appareil TDR proprement dit, un oscilloscope numérique couplé à un générateur d'impulsions, connecté par un câble coaxial à une ligne à transmission de longueur  $L$  plantée dans le sol (figure 5-26). Un signal électromagnétique (rampe) est généré par le TDR et se propage le long de la sonde. A partir de l'analyse du temps de propagation de l'onde, la constante diélectrique du sol peut être déterminée. La constante diélectrique effective,  $\kappa_e$ , du sol autour de la sonde, est fonction de la vitesse de la propagation:

$$\kappa_e = \left(\frac{c}{v}\right)^2 = \left(\frac{cT}{2L}\right)^2 \quad (5-6)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $T$  le temps de trajet de l'impulsion électromagnétique le long de la sonde (aller et retour :  $2L$ ).

Le système TDR peut également fournir la conductivité électrique du sol (Dalton et al., 1984). La mesure de la conductivité est fondée sur l'atténuation du signal qui se propage le long de la sonde.

Les guides d'ondes sont formés de plusieurs conducteurs (figure 5-27). La géométrie de la sonde permet de minimiser le bruit perturbateur et les pertes.

Les mesures sont réalisées sur une bande de fréquences allant de 500 MHz à 1,2 GHz.

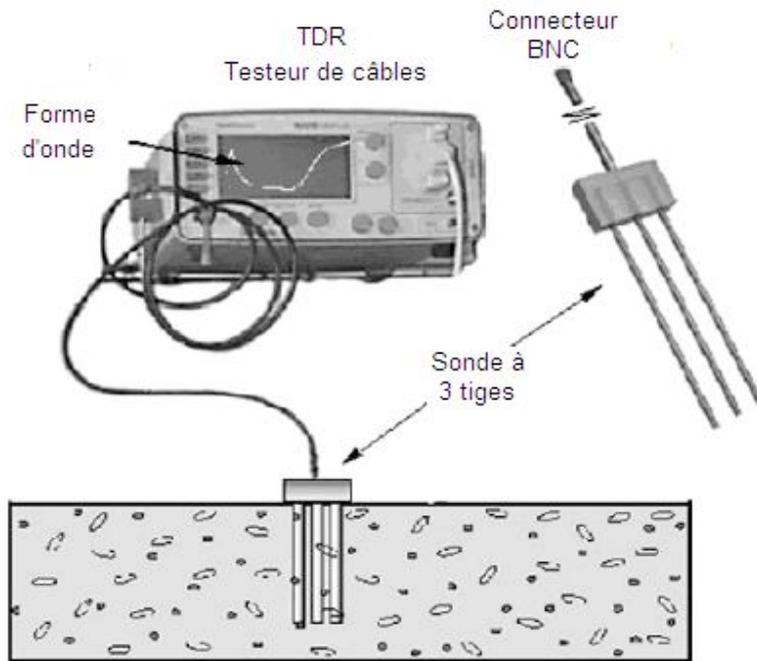


Figure 5-26 : Schéma d'un système de mesure de permittivité diélectrique d'un sol par TDR. La sonde est plantée dans le sol ; elle est reliée à un appareil de mesure dit testeur de câbles (utilisé dans l'industrie des télécommunications). D'après Jones et al. (2002).

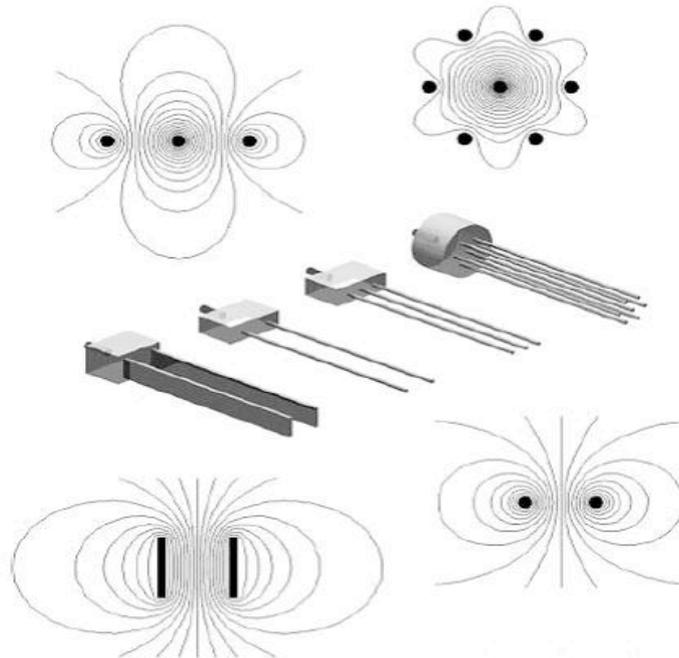


Figure 5-27 : Différentes sondes TDR : la sonde à tiges multiples, sonde à trois et deux tiges, configuration à plaques parallèles. Les lignes de champ électrique sont représentées dans chaque configuration. Les zones où les lignes sont très rapprochées sont les zones où l'influence de la permittivité est plus importante. D'après Jones et al. (2002).

La mesure TDR est généralement une mesure in situ de l'état des sols, mais elle a été également utilisée en laboratoire (Zakri, 1997). Les lignes utilisées sont décimétriques, et les échantillons de taille relativement grande. Elle est particulièrement bien adaptée pour l'étude de matériaux non consolidés. La teneur en eau est estimée à partir de la constante diélectrique par des lois empiriques ou des lois de mélanges (voir chapitre 4).

## 2.7 Conclusions

Les méthodes de mesure de la conductivité (ou de la permittivité diélectrique) complexe en laboratoire sont séparées en quatre groupes principaux dont les caractéristiques, géométrie, fréquences de mesure, paramètres mesurés, grandeurs physiques estimées, types d'échantillons, etc., sont résumées dans le tableau 5-1 et la figure 5-28.

Cellule de mesure	Configuration de l'échantillon	Paramètres mesurés	Grandeurs physiques	Bande de fréquence
<i>Surfaces parallèles</i>	Entre deux ou quatre électrodes	<i>Impédance complexe</i>	$\epsilon$ et $\sigma$	Large bande
<i>Lignes de transmission ou guides d'ondes</i>	Au centre de la cellule	$S_{11}$ et $S_{21}$	$\epsilon$ et $\mu$	Large bande
	Devant un court-circuit	$S_{11}$	$\mu$	Basse fréquence
	Devant un circuit ouvert	$S_{11}$	$\epsilon$	Large bande
	Au contact d'une sonde	$S_{11}$	$\epsilon$	Large bande
<i>Cavités résonantes</i>	Seul	Module de $S_{11}$ ou $S_{21}$	$\epsilon$ ou $\mu$	Monofréquence
<i>Espace libre</i>	Devant un court-circuit	$S_{11}$	$Z_s$ , $\epsilon$ ou $\mu$	Large bande
	Seul	$S_{11}$ et $S_{21}$	$\epsilon$ et $\mu$	Large bande

Tableau 5-1 : Principaux types de méthodes de mesure de la permittivité diélectrique  $\epsilon$  ( $\sigma$  est la conductivité électrique et  $\mu$  la perméabilité magnétique).

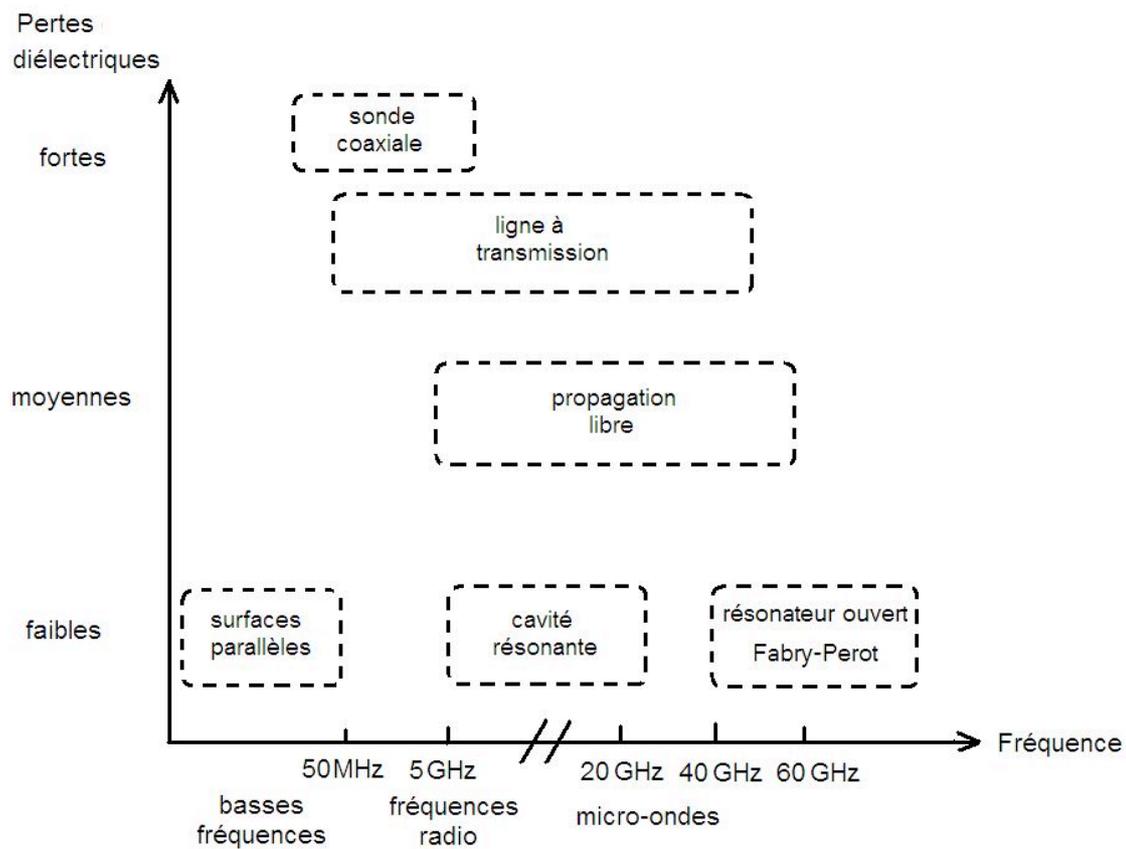


Figure 5-28 : Bandes de fréquences et gammes de pertes diélectriques associées aux différentes méthodes de mesure de permittivité diélectrique.

## 3 Méthodes de mesures mises en oeuvre pour les matériaux argileux de cette étude

### 3.2 Introduction

Un souhait formulé pour cette thèse était d'acquérir les données les plus riches possibles, et pour cela il était nécessaire de réaliser des mesures électriques sur la gamme de fréquences la plus large possible.

Trois types de mesures ont pu être mises en oeuvre pour mesurer la permittivité diélectrique complexe de milieux argileux :

- 1) Des mesures d'impédance complexe avec un dispositif à deux électrodes dans la gamme de fréquences 100 Hz – 1 MHz. Cette méthode est aisément mise en oeuvre, quelque soit le type de milieu à étudier. Dans le cas des argiles désaturées, les électrodes seront préférentiellement peintes directement sur les faces des échantillons avec de la laque d'argent, afin de garantir un contact optimum. Ceci n'est possible que si l'argile n'est pas gonflante car les argiles gonflantes réagissent avec les solvants contenus dans la laque d'argent. Dans le cas des argiles gonflantes, nous avons utilisé des grilles ou des disques métalliques appliqués avec une certaine contrainte pour minimiser la résistance de contact entre les électrodes et l'échantillon.
- 2) Des mesures de capacité complexe en cellule capacitive, à l'aide de deux analyseurs d'impédance, dans la gamme de fréquences 100 kHz – 1 GHz.
- 3) Des mesures par sonde coaxiale dans la gamme de fréquences 200 MHz – 15 GHz.

Nous n'avons pas pu descendre en dessous de 100 Hz. En effet, les méthodes à quatre électrodes sont quasiment impossible à mettre en oeuvre avec ce type d'échantillon, car aucun fluide ne peut être utilisé, et les échantillons sont en général trop fragiles pour pouvoir être mise sous pression lors de l'application d'électrodes annulaires sur la paroi de l'échantillon.

En ce qui concerne les mesures dans la gamme 1MHz – 1GHz, la technique de laboratoire la plus classiquement utilisée est la ligne coaxiale. Nous disposions d'un analyseur de réseau et d'une cellule coaxiale pour cette thèse, mais malheureusement l'analyseur de réseau n'a pas pu être placé sous contrôle d'un ordinateur (appareil obsolète pour la connexion GPIB), et aucun moyen d'enregistrement des données n'a pu être mis

en place. De plus, nous nous sommes vite aperçus de la difficulté d'usiner ou de construire des échantillons toriques. Les matériaux argileux sont fragiles et se désaturent rapidement.

Les dispositifs nécessitant des échantillons en forme de tores, ou des échantillons de trop grande taille, ont donc été éliminés, de même que les dispositifs mono-fréquentiels. Nous avons fait appel à des laboratoires de physique spécialisés dans l'étude des interactions entre les ondes et la matière, qui disposent de nombreux équipements pour mesures permittivité diélectrique. Ainsi, la gamme de fréquences intermédiaires a été mesurée par avec une cellule capacitive et les très hautes fréquences avec une sonde coaxiale.

### 3.3 Mesures d'impédances 100Hz-1MHz : mise en oeuvre

#### 3.3.2 Appareil de mesure d'impédance complexe

Pour la gamme des basses fréquences et des fréquences intermédiaires, c'est la méthode de mesures capacitives qui a été choisie. L'analyseur d'impédance utilisé est un Solartron (SI 1260 A), qui est un appareil complet et fiable (figure 5-29).



Figure 5-29 : Photographie d'un analyseur d'impédance/gain-phase Solartron 1260 ; une mesure à deux électrodes est réalisée.

(a) *Analyseur d'impédance : corrélation de signaux*

Il existe différentes techniques d'acquisition de données pour la mesure d'impédance ; parmi elles, on peut citer la corrélation sinus, les détecteurs sensibles à la phase (amplificateurs 'lock-in'), les techniques par transformées de Fourier rapides, les graphes de Lissajous ou les ponts AC. La technique mise en œuvre par les appareils fréquentiels Solartron est la méthode de corrélation sinusoïdale (figure 5-30). Cette méthode utilise un signal généré de manière digitale pour permettre une mesure rapide et précise sur une large gamme de fréquences (jusqu'à 12 décades). La technique de corrélation rejette les harmoniques et les offsets DC, et les effets de bruit sont réduits de manière significative grâce à un choix approprié de temps d'intégration. Contrairement aux autres techniques citées précédemment, cette méthode d'analyse est appropriée à la fois aux systèmes linéaires et aux systèmes non linéaires.

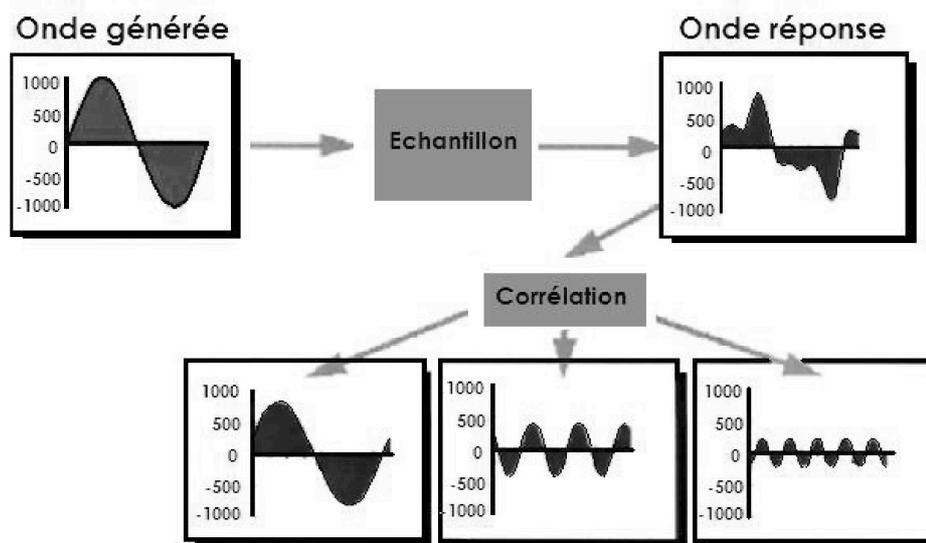


Figure 5-30 : Technique de corrélation digitale. Le signal d'entrée est corrélié avec des ondes sinusoïdales de référence, tout en intégrant le résultat sur un grand nombre de cycles complets des ondes sinusoïdales. Les harmoniques sont rejetées par le processus de corrélation et le bruit est éliminé par moyenne sur un grand nombre de cycles.

Les analyseurs de réponse fréquentielle consistent en (i) un générateur d'onde sinusoïdale, qui génère une sinusoïde très pure, dont l'amplitude et la fréquence sont programmables, (ii) un échantillon test, et (iii) un ou plusieurs analyseurs, chacun permettant de corréler le signal d'entrée pour obtenir des informations de magnitude et de phase pour le signal analysé. Habituellement, un analyseur mesure la tension entre deux

points de référence de la cellule de mesure, et un autre analyseur mesure la tension qui est proportionnelle au courant traversant la cellule de mesure (voir diagramme figure 5-31). Le résultat du processus de corrélation est réalisé par deux composantes, dont l'une est désignée par composante réelle (en phase), et l'autre par composante imaginaire (en quadrature). Par des relations mathématiques simples, on obtient la magnitude et le déphasage du signal mesuré.

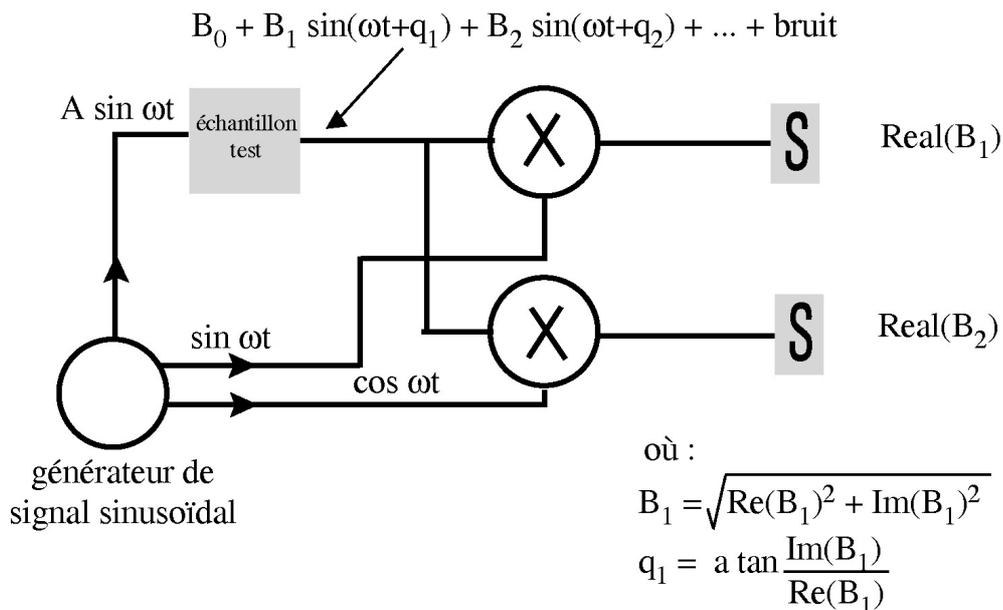


Figure 5-31 : Représentation schématique d'un analyseur de réponse fréquentielle Solartron. Un seul analyseur est montré. La forme d'onde de la réponse à la sortie de l'échantillon a typiquement un offset (constante  $B_0$ ), des composantes dues à de la distorsion harmonique ( $B_2, B_3, B_4, \dots$ ), et des composantes de bruit générées par la cellule ou par l'échantillon. La composante du signal de retour qui doit être analysée est la composante  $B_1$ , qui a la même fréquence que le signal du générateur. Toutes les composantes parasites dans le signal de retour doivent être rejetées pour permettre une mesure précise de la composante fondamentale du signal à la fréquence du générateur. La multiplication par des formes d'onde de référence et l'intégration sont employées pour filtrer ces composantes non désirées.

*(b) Solartron 1260 : caractéristiques de l'appareil*

La réponse fréquentielle des échantillons est analysée par l'appareil, dont le générateur de courant ou de tension, au choix de l'opérateur, génère un signal alternatif sinusoïdal de fréquence comprise entre 10  $\mu\text{Hz}$  et 32 MHz. Trois analyseurs, deux de potentiel ( $V_1$  et  $V_2$ ) et un de courant (I), corrélient leur signal d'entrée à celui envoyé dans l'échantillon et en fournissent ainsi la réponse. La résolution des différents analyseurs, pour des fréquences inférieures à 10 MHz, est portée dans le tableau 5-2.

Les gammes de mesures s'étendent (voir figure 5-32) :

- de 1 pF à 10 mF, avec une résolution de 5 digits pour les capacités ;
- de 10 mΩ à 100 MΩ pour les résistances, avec une résolution de 5 digits ;
- de 100 nH à 1000 H pour les inductances, avec une résolution de 5 digits.

ANALYSEURS DE POTENTIEL (V1, V2)		ANALYSEUR DE COURANT (I)	
Domaine (rms*)	Résolution	Domaine (rms*)	Résolution
30 mV	1 μV	6 μA	20 pA
300 mV	10 μV	60 μA	2 nA
3 V	100 μV	600 μA	20 nA
		6 mA	200 nA
		60 mA	2 μA

Tableau 5-2 : Résolution des analyseurs (Solartron 1260A). \* rms : Les signaux AC sont caractérisés par leur amplitude rms (root-mean-square), qui est une mesure de leur énergie totale. La valeur rms est obtenue en prenant la racine carrée de la valeur moyenne du carré du signal.

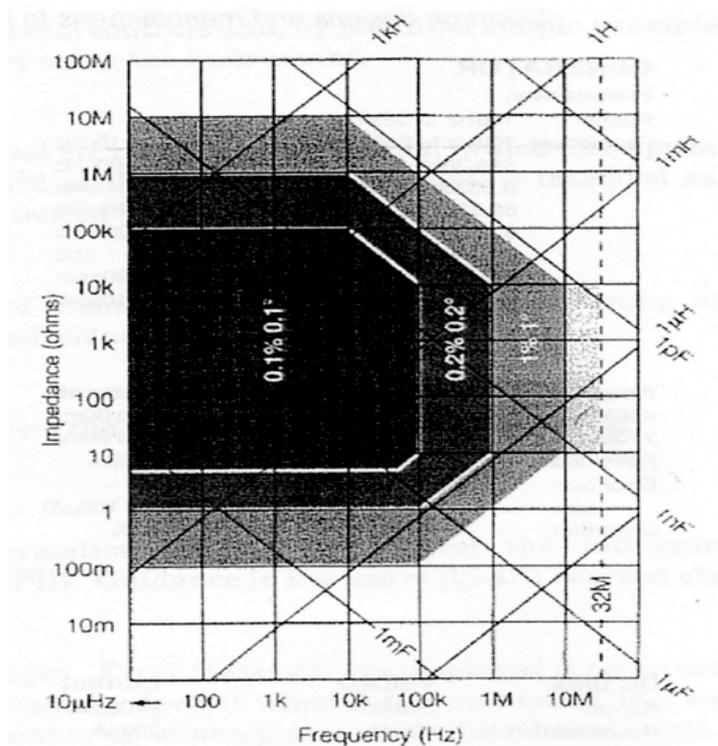


Figure 5-32 : Gamme de mesure d'impédance et précision sur la mesure en fonction de la fréquence en supposant une tension  $U=1V$  pour les impédances supérieures à  $50\Omega$  ou une intensité  $I=20mA$  pour les impédances inférieures à  $50\Omega$ . La zone noire est la zone où la précision sur les mesures d'impédance et de phase est la meilleure.

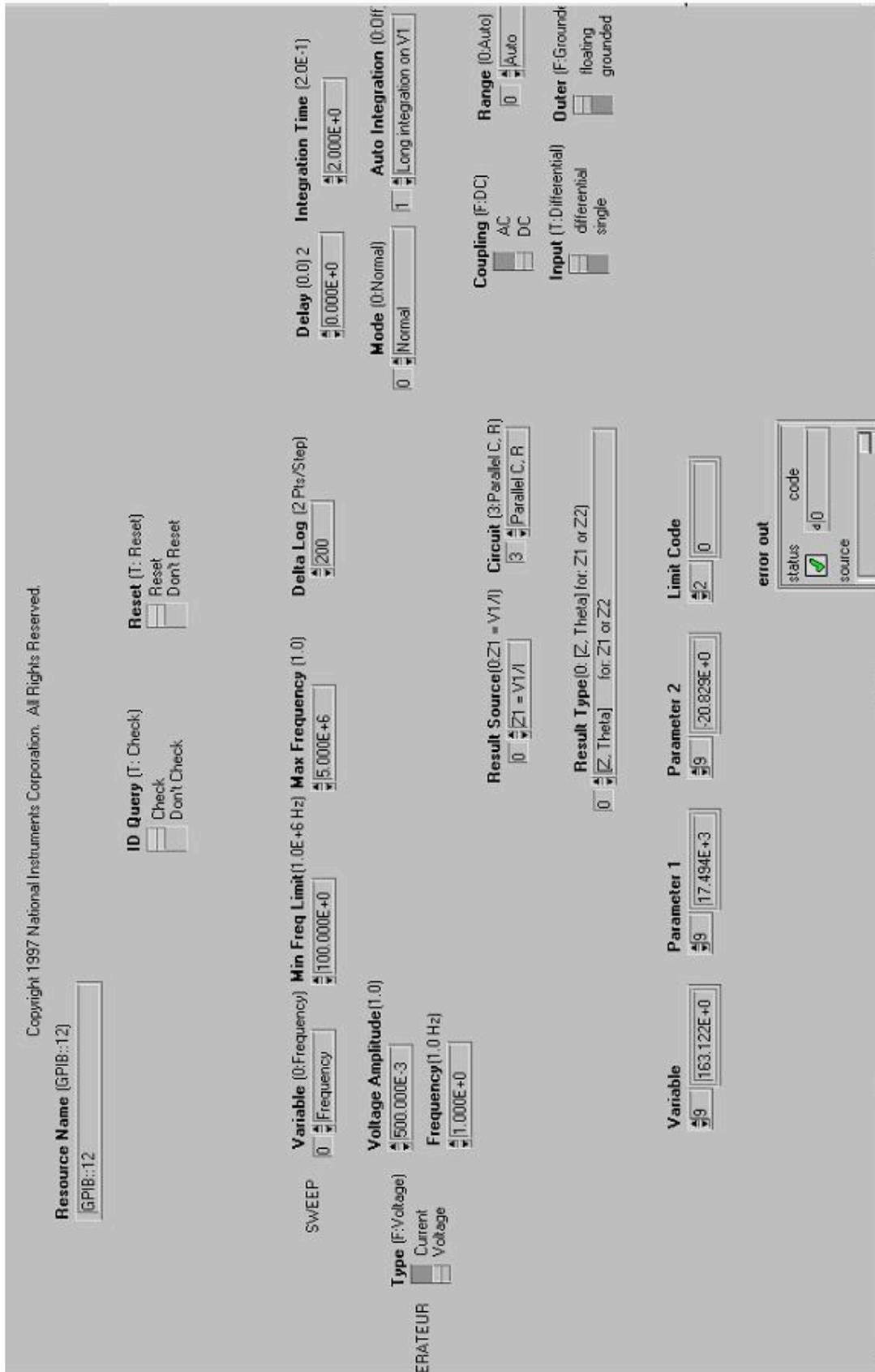


Figure 5-33 : Exemple d'écran LabVIEW permettant de réaliser une mesure en fréquences

L'appareil est piloté par un ordinateur, grâce à un programme LabVIEW, qui permet de contrôler tous les paramètres du générateur, du balayage en fréquence, des analyseurs, et du format des données. La figure 5-33 montre un exemple d'écran LabVIEW et les paramètres ajustables pour une mesure en fréquence.

Les paramètres importants pour les mesures que nous effectuons au laboratoire sont :

(1) Contrôle des paramètres du générateur :

- Générateur de courant ou de tension
- Valeur de la tension appliquée (ou courant appliqué)
- Fréquence du générateur (en cas de mesure unique)

(2) Contrôle des paramètres du balayage en fréquence

Afin de faire des mesures à différentes fréquences, il est possible de travailler non plus avec un signal sinusoïdal simple, mais avec un sweep couvrant la gamme de fréquences souhaitée. On choisit alors :

- Fréquences minimale et maximale
- Fréquences croissantes ou décroissantes
- Nombre de fréquences de mesure
- Espacement des mesures selon une loi linéaire ou logarithmique (par défaut il est logarithmique)

(3) Contrôle des paramètres des analyseurs

Ces paramètres sont communs aux différents analyseurs.

- Temps d'intégration [s] : c'est la période de temps pendant laquelle l'analyseur mesure les signaux d'entrée (voir figure 3-34). La longueur de cette période détermine la capacité de l'analyseur à rejeter les harmoniques et le bruit.
- Le délai [s] : permet de retarder le début des mesures (voir figure 3-34).
- 'Auto integration' : permet à la mesure de s'effectuer dans la période d'intégration, jusqu'à ce que la déviation standard du signal d'entrée atteigne une valeur cible :
  - [Off] : L'analyseur mesure sur la période d'intégration spécifiée
  - [Long on V1] : La déviation standard à atteindre doit être de  $\pm 1\%$  sur la lecture ou  $\pm 0,001\%$  sur la pleine échelle de l'entrée de l'analyseur V1.
  - [Short on V1] = La déviation standard à atteindre doit être de  $\pm 10\%$  sur la lecture ou  $\pm 0,01\%$  sur la pleine échelle de l'entrée de l'analyseur V1.
- Couplage : [dc] est utilisé par défaut car il introduit le minimum de déphasage.

- Connexions internes : les options 'Outer' et 'Differential' permettent de ne pas brancher la masse à la masse de l'appareil et de travailler en différentiel.

(4) Contrôle du format des données

- Mesure source : on mesure par défaut  $Z_1 = V_1/I$
- Circuit : on choisit le type de circuit électrique équivalent à l'échantillon (par défaut circuit RC parallèle).
- Type de résultat : il est commode d'enregistrer les mesures dans un fichier sous la forme (Z,  $\theta$ ), c'est-à-dire l'impédance totale et le déphase

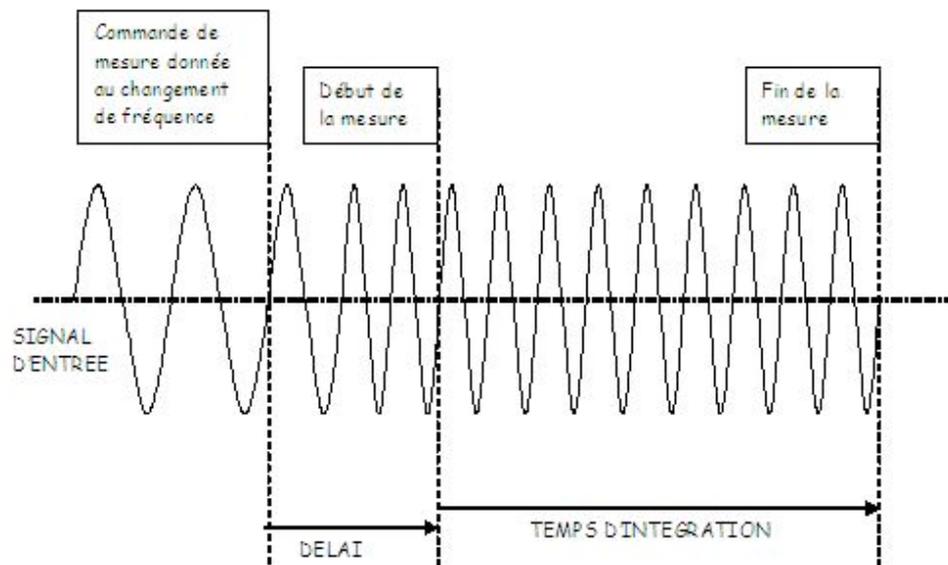


Figure 5-34 : Délai et temps d'intégration pour une mesure

(c) Paramètres utilisés dans cette étude

Les réglages du Solartron pour les mesures sur les matériaux argileux de cette étude sont en général les suivants :

- Contrôle des paramètres du générateur :  
Générateur de tension avec  $V=500$  mV
- Contrôle des paramètres des analyseurs  
Integration time : 5s  
Long integration time on V1  
Delay : 0s  
Differential/Floating

### 3.3.3 Dispositifs de mesure

#### *(a) Electrodes utilisées*

Différentes électrodes ont été testées, afin de sélectionner la méthode à deux électrodes la plus simple à mettre en œuvre, au regard du type d'éprouvette à étudier, et qui présente le moins de polarisation d'électrode et de résistance de contact :

- *électrodes en acier inoxydable* : deux disques d'acier inoxydable, usinés et taraudés pour permettre de venir visser le câble dans les électrodes. Des poids permettent d'appliquer une contrainte au système électrodes/éprouvette pour assurer un bon contact électrique entre les éléments du système et en assurer également la reproductibilité.
- *électrodes en laque d'argent* : de la laque d'argent est peinte directement sur les faces des éprouvettes afin de former une couche métallique fine en contact étroit avec la roche. Le contact électrique est ainsi assuré au mieux. Cependant, ces électrodes ne sont pas totalement non polarisables, et montrent une tendance à l'oxydation au contact de l'échantillon saturé de solutions salines : elles demandent donc de veiller à leur bon état. Une étude préalable sur des grès de Fontainebleau a montré que la laque d'argent permet de créer des électrodes fiables. Elles seront utilisées pour les échantillons ne contenant pas de smectite.
- *grilles en acier inoxydables* : ce type d'électrodes est utilisé lorsque la laque d'argent ne peut pas être utilisée, en particulier dans le cas d'échantillons contenant des argiles de type smectite, qui réagissent en contact avec de la laque. Afin de limiter la résistance de contact, les électrodes sont compactées avec la poudre (voir chapitre 6).

#### *(b) Comparaisons des différentes électrodes*

Nous avons utilisé pour les mesures sur les échantillons d'argilites et d'argile compactée, de type kaolinite, des électrodes en laque d'argent. Des électrodes pleines en laiton ou en inox ont également été utilisées à des fins de comparaison. La figure 5-35 montre que les mesures avec les électrodes en laque d'argent présentent moins de résistance de contact que les électrodes métalliques pleines (elles mesurent une conductivité supérieure). Les constantes diélectriques mesurées avec les électrodes pleines et les électrodes en laque présentent également quelques différences ; les mesures avec la laque semblent être les meilleures.

Les électrodes faites de grilles en acier inoxydable ont été utilisées pour les échantillons contenant de la smectite. Nous avons comparé les mesures avec la laque d'argent et celle avec les grilles en acier inoxydable placées lors de la compaction de la poudre, sur un échantillon de kaolinite pure (figure 5-36). Nous remarquons que les électrodes en laque d'argent sont associées à de la polarisation d'électrodes plus importante que les électrodes en forme de grilles ; ceci peut s'expliquer par le fait que les surfaces de contact entre les électrodes et le fluide sont moindre dans le cas des grilles. Par contre, les électrodes en laque d'argent donnent des conductivités électriques systématique inférieures (ici entre 20 et 35%) à celles mesurées avec les grilles en inox, ce qui pourrait indiquer un meilleur contact entre la laque d'argent et l'échantillon. Les mesures avec les grilles en inox donnent une conductivité électrique absolue erronée, mais permet quand même de travailler en relatif.

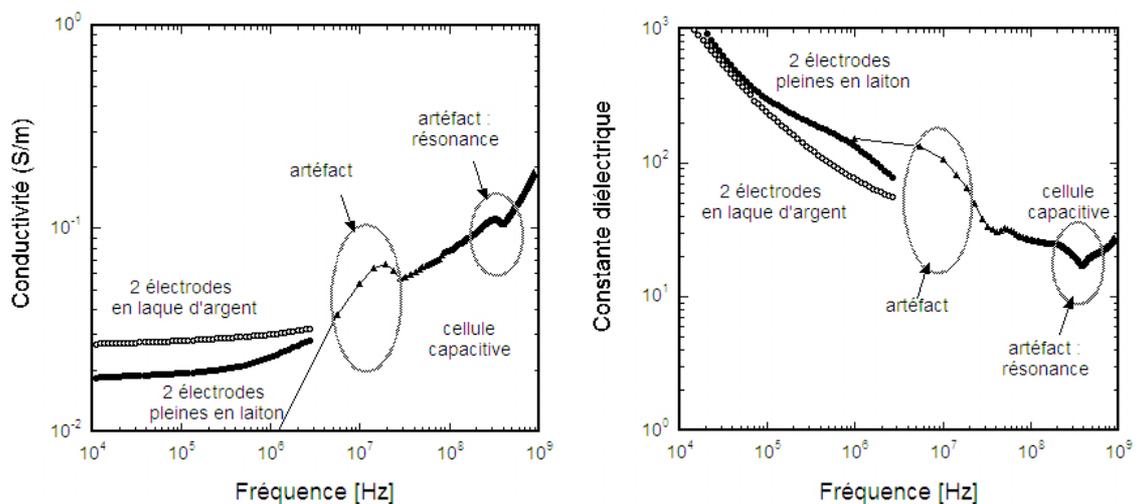


Figure 5-35 : Spectres de conductivité et de constante diélectrique pour un échantillon de kaolinite compactée. Les zones encadrées correspondent à des artéfacts de mesure.

### (c) Polarisation d'électrodes

La polarisation d'électrodes a pour effet d'introduire une impédance  $Z_I$ , complexe, qui contribue au signal totale mesuré, en particulier dans le domaine des basses fréquences, et cette contribution est surtout visible pour des échantillons saturés d'eau salée (ce sont les ions d'électrolyte libre qui s'accumulent aux niveau des électrodes métalliques). Les études sur des conducteurs ioniques utilisant des électrodes bloquantes et sur des échantillons de roches saturées d'eau salée montrent que l'impédance  $Z_I$  suit une loi

puissance du type :  $Z_l = K/(i\omega)^M$  (impédance de Warburg), avec  $M \in [0,5, 0,7]$ . Ceci se traduirait dans les spectres de permittivité réelle et imaginaire par des changements de pente à basses fréquences.

Pour les échantillons de kaolinite compactée (chapitre 6), toutes les mesures ont été faites avec des électrodes en laque d'argent. On a pu observer (figure 5-36) que la polarisation d'électrodes est visible sur le spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique, par une pente différente à basses fréquences (qui se rapproche de  $-1/2$ ) ; la polarisation d'électrodes semblent donc quasiment absente pour des fréquences supérieures à 100Hz (échantillon de gauche, figure 5-36) mais peut être visible jusqu'au kilohertz pour certains échantillons plus humides (échantillon de droite, figure 5-36).

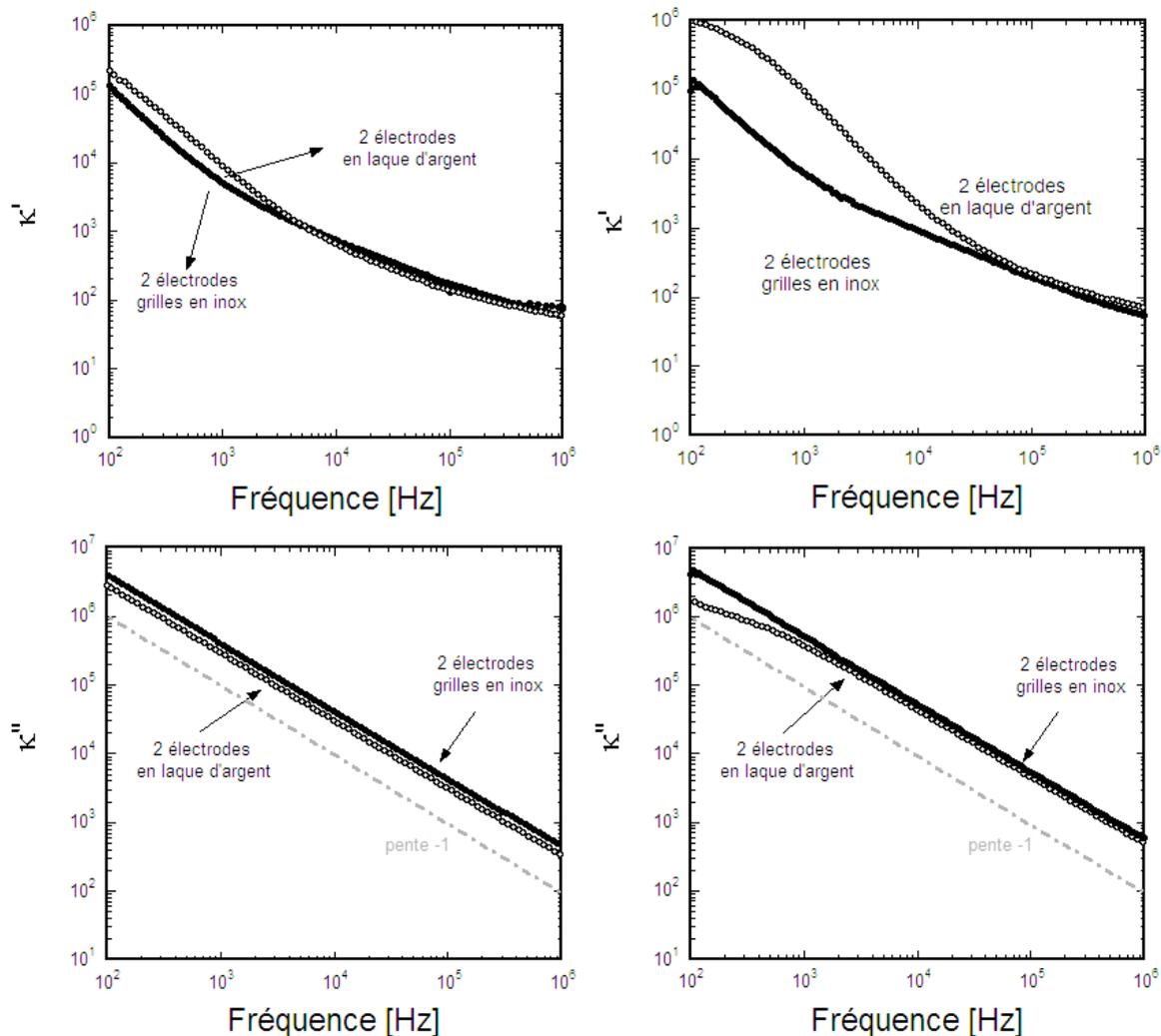


Figure 5-36 : Mesures de permittivité diélectrique et de conductivité électrique avec des dispositifs à deux électrodes, en laque d'argent ou acier inoxydable (grilles). Echantillons de kaolinite de porosité 40% et saturation en eau de 60% (à gauche) et 80% (à droite).

Pour les échantillons de mélanges de kaolinite et smectite MX80, toutes les mesures ont été réalisées avec deux grilles en inox comme électrodes. On n'observe quasiment pas de signe de polarisation d'électrodes dans les spectres (cf. chapitre 6), sans doute en partie à cause de la dominance de la conductivité dans le domaines des fréquences inférieures à 10kHz –pour la partie imaginaire de la constante diélectrique- et dans les diagrammes d'Argand, il est difficile de dire si le régime basse fréquence est caractérisé par un segment de droite ou par un arc de cercle. Nous avons gardé les données au-delà de 1kHz pour l'interprétation des résultats, mais un doute subsiste.

Pour les échantillons d'argilites naturelles (chapitre 7), nous savons qu'ils contiennent très peu d'eau ; la polarisation d'électrode devrait a priori être mineure. C'est effectivement ce que nous avons pu observer, à part pour deux échantillons (les plus superficiels de la série), que la polarisation d'électrode disparaît au plus tard vers 1Hz.

#### *(d) Test d'un dispositif à quatre électrodes*

En ce qui concerne les dispositifs à quatre électrodes, le seul dispositif envisageable est un dispositif où les électrodes de potentiel sont placées sur la surface latérale des échantillons. Cependant il est nécessaire de bien maîtriser le contact des électrodes de potentiel (électrodes annulaires par exemple) avec les parois de l'échantillon, et de les placer sur des équipotentielles. Sur des échantillons d'argile de petite taille, ceci est très délicat à mettre en oeuvre.

Nous avons réalisé quelques tests afin de vérifier la fiabilité des mesures à deux électrodes. La figure 5-37 montre un test sur de la kaolinite pure compactée avec deux électrodes d'une part et quatre électrodes d'autre part. Les électrodes d'injection sont des grilles en inox (placées pendant la compaction de l'argile) et les électrodes de potentiel sont des fils en inox formant deux anneaux (figure 5-38). On voit que la phase mesurée avec les dispositifs à quatre électrodes n'est pas fiable en dessous de 50Hz (ce qui se traduit par une constante diélectrique négative, figure 5-37) car les électrodes annulaires ne sont pas maintenues de façon optimale (pour ne pas casser ou déformer l'échantillon). Par contre, la conductivité mesurée entre 100Hz et 10kHz par les dispositifs à deux et quatre électrodes est identique, ce qui permet de valider la mesure à deux électrodes dans le domaine 100Hz – 1MHz. La permittivité diélectrique mesurée par le dispositif à quatre électrodes semble erronée (problèmes de mesures de la phase).

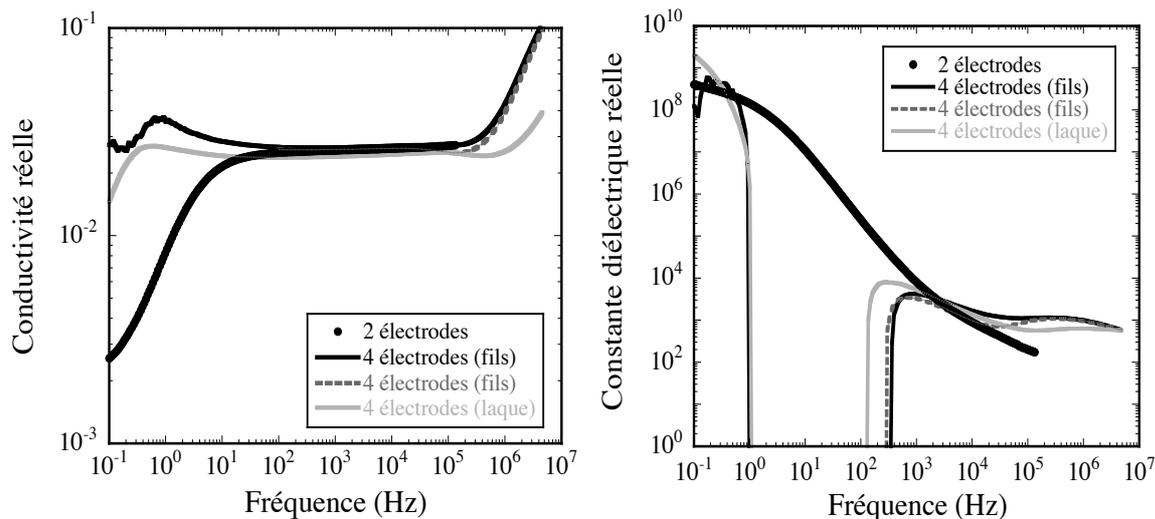


Figure 5-37 : Comparaison entre des mesures à deux électrodes (grilles) et à quatre électrodes (anneaux très fins en acier inoxydable et en laque d'argent). Echantillon de kaolinite pure (porosité 0.4 et teneur en eau 0.32).

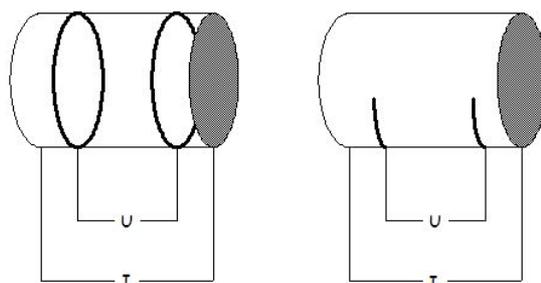


Figure 5-38 : Schéma d'un dispositif à quatre électrodes où les électrodes de potentiel sont des anneaux très fins en acier inoxydable et en laque d'argent.

Les mesures à quatre électrodes sont donc très sensibles aux contacts entre les électrodes annulaires et l'échantillon, et on observe souvent des phases erronées. Nous en avons conclu que ce type de mesure nécessite une cellule adaptée, et que les échantillons argileux partiellement saturés poseront sans doute un réel problème pour une cellule de confinement, car trop fragiles et sans fluide sur les parois pour aider les contacts électrodes/échantillon. Nous n'avons donc pas utilisé de dispositif à quatre électrodes dans les études expérimentales présentées dans la suite de ce travail.

*(e) Limites de l'impédancemètre*

Nous avons vu que nous sommes limités à basse fréquence avec le système à deux électrodes par la polarisation d'électrode, visible jusque vers 10 kHz voire 50 kHz

(fréquence de coupure) pour les échantillons les plus humides. Pour les échantillons contenant beaucoup d'eau, nous avons également perdu une partie du spectre basse fréquence car la capacité  $C_p$  à mesurer passe sous le seuil de mesure de l'impédancemètre Solartron, qui est de 1pF. Les mesures pour les échantillons de résistivité inférieure à  $10\Omega.m$  ne sont donc pas bonnes ; on n'en retiendra que la résistivité à basse fréquence (à la fréquence de coupure). Ce problème est rencontré systématiquement pour les échantillons très conducteurs, comme les mélanges kaolinite/MX80 ou les échantillons contenant un électrolyte très conducteur.

#### *(f) Précision des mesures*

L'impédancemètre Solartron utilisé est un appareil très précis, de l'ordre de 1% sur l'impédance et  $0,1^\circ$  sur la phase ; c'est le dispositif associé qui est la source des erreurs. Il n'existe pas de matériau étalon, et souvent les électrodes sont uniques à chaque échantillon (que ce soit les électrodes grilles posées lors de la compaction, et les électrodes en laque d'argent). L'estimation de l'erreur est donc difficile. On a toutefois vu qu'en dessous d'une fréquence de coupure (propre à chaque échantillon), les erreurs dues à la polarisation d'électrodes peuvent être très grandes. Au delà de la gamme de polarisation d'électrode, la précision dépend de du type d'électrode. Il semble que la laque d'argent donne des résultats plus précis que les grilles en acier inoxydable, et que la précision sur la permittivité diélectrique est meilleure que celle sur la conductivité électrique.

## 3.4 Mesures hautes fréquences en cellule de capacité

### 3.4.2 Mise en oeuvre de la méthode

Le laboratoire Physique des Interactions Ondes-Matière (PIOM) de l'ENSCP à Bordeaux dispose d'équipements pour mesurer les propriétés diélectriques sur une large gamme de fréquences. Pour la gamme la plus basse fréquence, deux analyseurs d'impédance, HP 4192A et HP 4291A, travaillent respectivement sur les gammes 100 kHz -13 MHz et 1 MHz – 1,8 GHz. Ces appareils ont été utilisés en collaboration avec G. Ruffié.

La cellule de mesure utilisée est une cellule capacitive. Il s'agit d'une cellule coaxiale dans laquelle on place un échantillon en court-circuit (voir figure 5-39). L'échantillon crée une perturbation de la capacité mesurée par rapport à la capacité mesurée à vide. La

capacité liée à l'échantillon (paramètre complexe) est égale à la capacité mesurée par l'impédancemètre corrigée de la capacité à vide, et d'un facteur géométrique lié aux dimensions de la cellule coaxiale (rayon de l'âme interne par rapport au diamètre externe) :

$$C_{ech} = (C_{mes} - C_0) / k \quad (5-7)$$

où  $k$  est la constante géométrique de la cellule capacitive et  $C_0$  la mesure à vide.

Les programmes d'acquisition des données permettent de tenir compte directement de ce paramètre géométrique, et de l'épaisseur de l'échantillon.

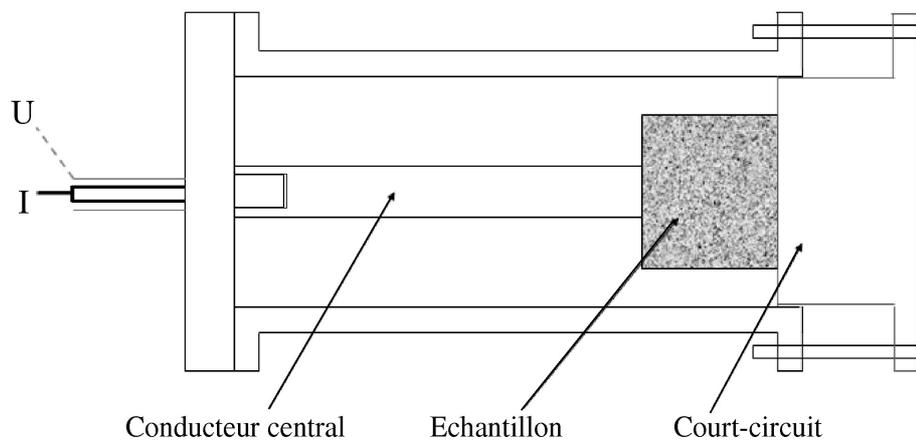


Figure 5-39 : Schéma d'une cellule capacitive. Il s'agit d'une cellule coaxiale 50Ω ouverte, avec un conducteur central de 16mm de diamètre. L'échantillon est placé entre l'âme centrale du coax et un court-circuit métallique.

Pour l'analyseur HP 4291A, il est possible de réaliser une calibration au niveau de la base de la cellule et une compensation pour la longueur de la ligne ; les mesures sont donc précises, sauf pour la partie basse fréquence du spectre analysé.

L'analyseur HP 4292A ne permet pas la calibration et la compensation ; on réalise donc une première mesure à vide, que l'on soustrait ensuite aux mesures avec les échantillons. Les mesures sont donc en général un peu moins précises. Dans tous les cas, les échantillons doivent être très fins (1 mm d'épaisseur idéalement), afin de négliger les effets propagatifs. Les faces des échantillons doivent impérativement être planes et parallèles entre elles.

En utilisant une cellule coaxiale de taille relativement grande (1,5 pouce de diamètre externe), on peut aller jusqu'à 4 ou 5 mm d'épaisseur. Cette épaisseur non négligeable des échantillons crée une résonance entre 100 et 500 MHz.

### 3.4.3 Précision des mesures

Les mesures capacitives sont relativement précises, mais il faut prendre en compte :

- les corrections sur les mesures et la calibration des appareils, qui peuvent être imparfaites. La calibration imparfaite est surtout source d'erreur dans les gammes les plus basses des deux analyseurs d'impédance.
- la résistance de contact possible, essentiellement dans la gamme 100kHz – 10 MHz
- et la résonance d'épaisseur qui apparaît vers 200 MHz.

L'erreur due à la calibration des analyseurs peut atteindre 5% ; l'erreur due à la résistance et à la résonance peut être beaucoup plus élevée.

### 3.4.4 Résistance de contact

Les différentes mesures de permittivité diélectrique (mesures à basses fréquences avec deux électrodes en laque d'argent et mesures capacitives hautes fréquences) sont cohérentes entre elles (figure 5-40), malgré un léger décalage. Par contre, on observe en général un décalage important entre les mesures à deux électrodes et les mesures en cellule capacitive avec l'analyseur 1. La méthode par dispositif capacitif pose un problème entre 100kHz et 2MHz, lié à un contact imparfait dans la cellule. En effet, pour ne pas perturber les échantillons d'argile, nous avons préféré ne rien appliquer sur les pastilles ; or il est préconisé de mettre de la laque d'argent sur les faces des pastilles pour améliorer le contact entre la cellule et la pastille. La figure 5-41 montre que les mesures avec la laque d'argent sont meilleures que celles sans laque, dans la gamme 100kHz – 10MHz. L'amélioration du contact joue essentiellement sur la conductivité mesurée (partie imaginaire de la constante diélectrique).

### 3.4.5 Résonance d'épaisseur

Nous avons observés systématiquement un phénomène de résonance due à l'épaisseur des pastilles. Ce phénomène se caractérise par un pic important sur les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique (figure 5-35). L'endroit exact du pic de la résonance dépend de la permittivité du matériau et de l'épaisseur de l'échantillon ; en général, la résonance apparaît vers 200 MHz.

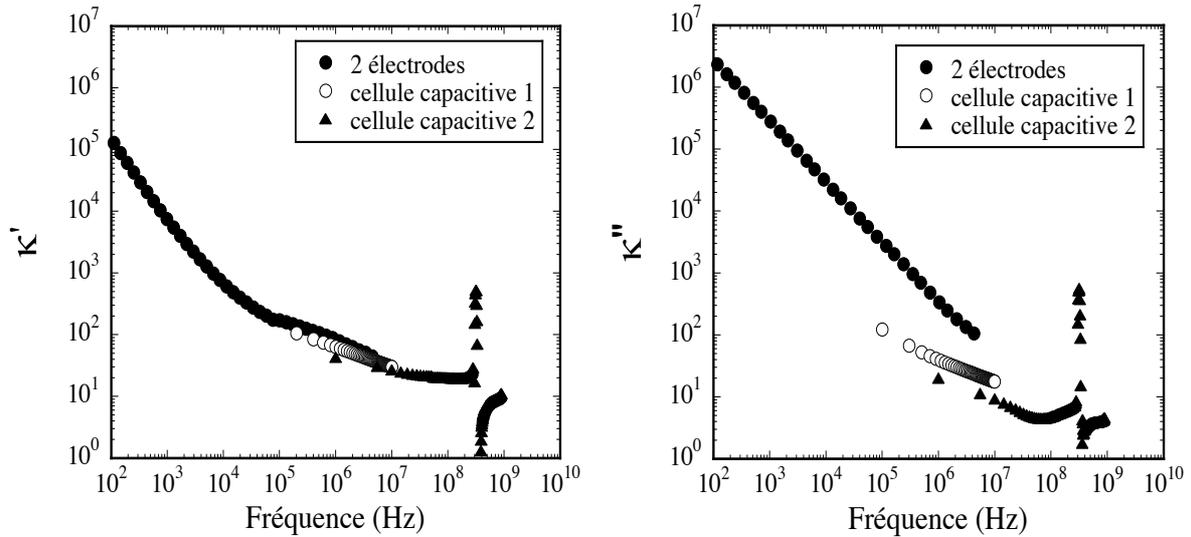


Figure 5-40 : Echantillon MX80-4 (mélange kaolinite / MX80, porosité 40% et saturation en eau 40%) : mesures d'impédance avec un dispositif à deux électrodes (grilles en acier inoxydable), et mesures capacitives avec les deux analyseurs d'impédance (PIOM). Ces résultats sont représentatifs des mesures sur la plupart des échantillons d'argile compactée et des argilites naturelles.

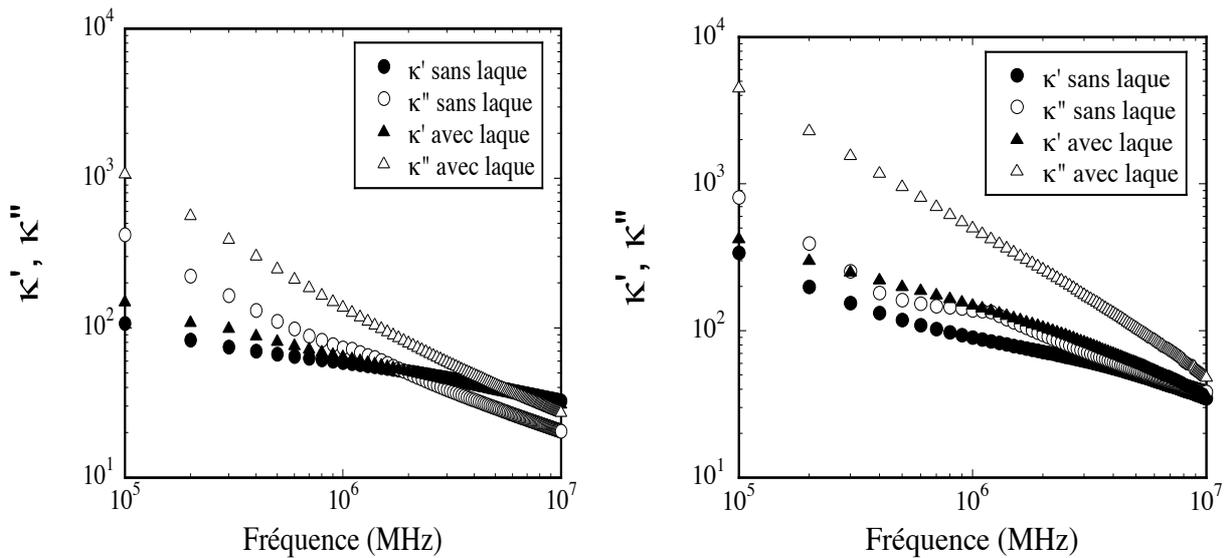


Figure 5-41 : Test de contact en cellule capacitive (100 kHz – 10 MHz), pour deux échantillons d'argile compactée, KAO4 (kaolinite pure) et MX80-17 (mélange kaolinite/smectite).

Dans certains cas, il est possible de raccorder les mesures avant et après le pic de résonance par interpolation. Lorsque le phénomène de résonance perdure jusqu'à la limite haute de l'impédancemètre, aucun raccord n'est possible et les mesures sont éliminées.

## 3.5 Mesures très hautes fréquences par sonde coaxiale

### 3.5.1 Mise en oeuvre de la méthode

Une sonde coaxiale a pu être utilisée au laboratoire LEST (Laboratoire d'Electronique et Systèmes de Télécommunication) de l'Université de Bretagne Occidentale (Brest), en collaboration avec P. Talbot et P. Quéffelec. La sonde coaxiale est un appareil de caractérisation diélectrique très simple à mettre en oeuvre, et qui peut être utilisé sur des échantillons d'argilite ou d'argile compactée dès lors qu'ils présentent des surfaces planes.

Le fonctionnement de cette sonde est présenté dans la première partie de ce chapitre. La sonde du LEST permet de faire des mesures entre 200MHz et 20GHz ; en général on arrête les mesures vers 15GHz, car au-delà on observe une grande instabilité. Il s'agit donc d'une mesure assez large bande, qui permet d'observer la fin des mécanismes de polarisation de charge d'espace et le début de la relaxation dipolaire de l'eau libre (figure 5-42).

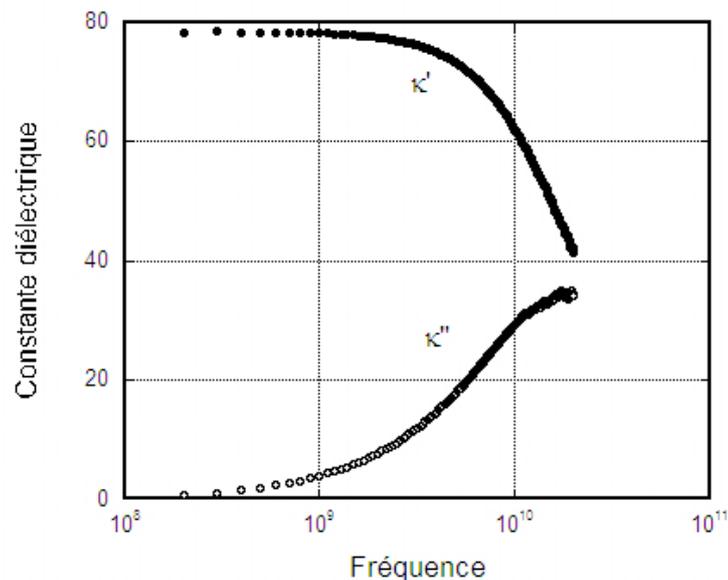


Figure 5-42 : Début de la relaxation dipolaire de l'eau (25°C), mesurée avec la sonde coaxiale du LEST. La fréquence de relaxation de l'eau est aux environs de 17 GHz.

### 3.5.2 Problème de la reproductibilité des mesures

Les mesures par sonde coaxiale sont des mesures moyennes sur deux à huit acquisitions ; en effet, les mesures ne sont jamais totalement reproductibles lorsque l'on se

déplace avec la sonde coaxiale sur la surface d'un échantillon. Dans le cas des argilites naturelles, la complexité minéralogique est la cause de la dispersion des mesures ; dans le cas d'argiles compactées, les agrégats plus humides par endroits se caractérisent par des permittivités diélectriques plus élevées. Par ailleurs, les deux faces opposées des échantillons donnent en général des mesures un peu différentes.

Dans le cas des argilites naturelles, nous avons voulu définir une valeur moyenne de la constante diélectrique à haute fréquence pour chaque échantillon. Nous avons alors moyenné les spectres – dont les variations en fréquences ne sont pas significatives- et les différentes mesures réalisées sur un même échantillon, afin de limiter l'effet des hétérogénéités du matériau.

La figure 5-43 montre l'allure des spectres mesurés par sonde coaxiale pour un échantillon d'argilite naturelle ; les différences entre les quatre acquisitions sur le même échantillon sont dues son hétérogénéité. Malgré ces hétérogénéités, les mesures semblent reproductibles dans l'allure des spectres. Finalement nous avons décidé moyenner les mesures horizontales et verticales pour obtenir une constante diélectrique haute fréquence « effective » pour chaque échantillon.

La figure 5-44 montre la difficulté de choisir une gamme de fréquence sur laquelle moyenner les spectres. La partie réelle de la conductivité est décroissante, alors que la partie imaginaire est d'abord décroissante puis croissante. Avant 2GHz, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique montrent une décroissance très forte. A partir de 14GHz environ, les mesures montrent des oscillations qui correspondent à un phénomène de résonance (cette fréquence dépend du type d'échantillon étudié). La croissance de la partie imaginaire de la constante diélectrique entre 2 et 8 GHz peut être causée par la polarisation de l'eau libre dans l'échantillon.

On a choisi deux intervalles de fréquences différents pour moyenner les mesures. La moyenne sur l'intervalle de fréquences 1-10 GHz (gamme très large) est différente de la moyenne sur la gamme 8,3–13,5 GHz (gamme plus serrée mais qui présente peu de variations en échelle bilinéaire), en particulier pour la partie réelle de la constante diélectrique (moins pour la partie imaginaire). On aurait également pu choisir l'intervalle 2-5 GHz sur lequel la partie réelle et la partie imaginaire ont toutes deux un palier ; cependant ce palier ne semble pas représentatif de l'ensemble de la mesure par sonde coaxiale.

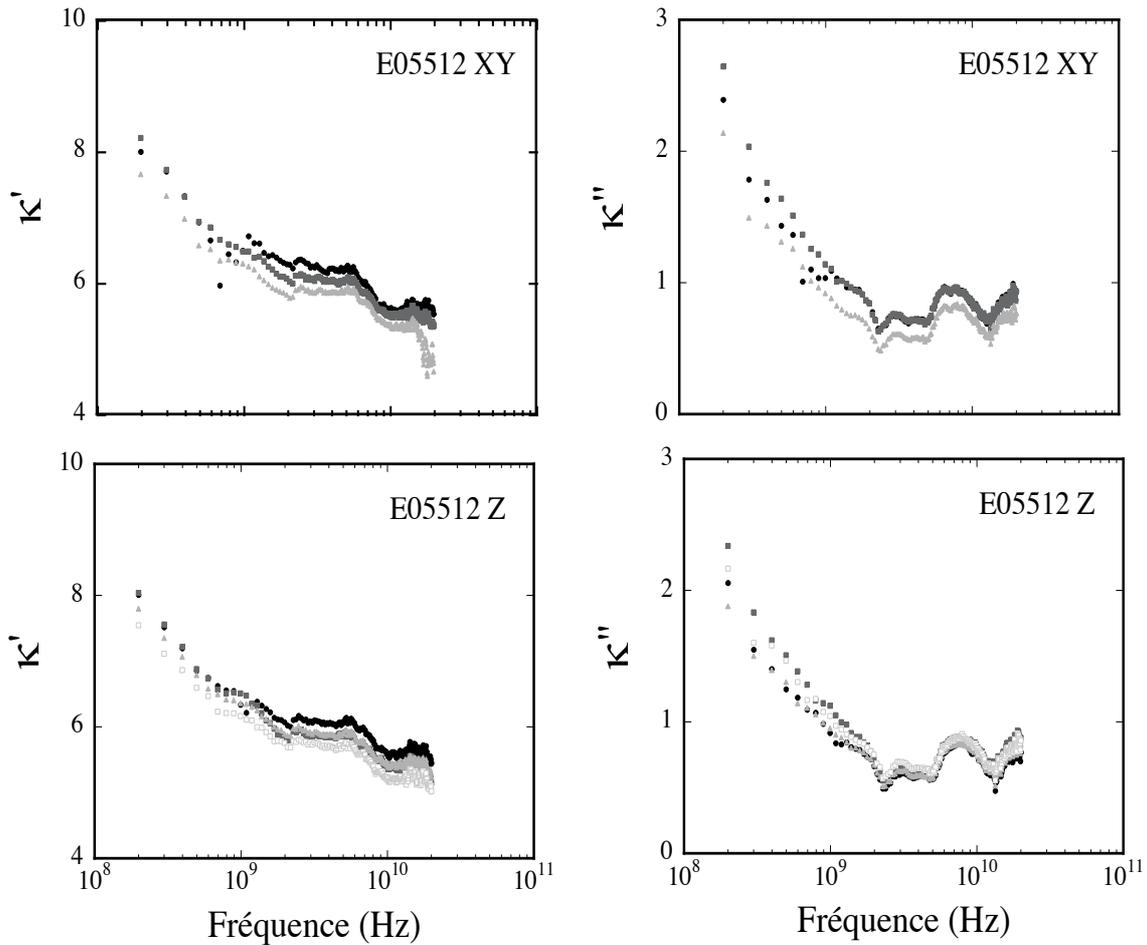


Figure 5-43 : Mesures hautes fréquences par sonde coaxiale - échantillon EST05512 carotté dans la direction horizontale (XY) et la direction verticale (Z). Les différentes couleurs représentent différentes répétitions des mesures. A gauche : partie réelle de la constante diélectrique ; à droite : partie imaginaire de la constante diélectrique.

### 3.6 Conclusions : interpolation des spectres

Trois méthodes de mesures ont été sélectionnées pour la mesure des propriétés électriques et diélectriques d'échantillons d'argilites et d'argile compactée, partiellement saturés : des mesures d'impédance complexe avec un dispositif à deux électrodes, des mesures de capacité complexe avec une cellule capacitive, et des mesures par sonde coaxiale. Les techniques large bande classiquement employées, comme les lignes à transmission ou la TDR, ne sont pas envisagées car il faudrait usiner des échantillons (tores pour les lignes à transmission) ou utiliser des échantillons de grande taille dans le cas de la méthode TDR.

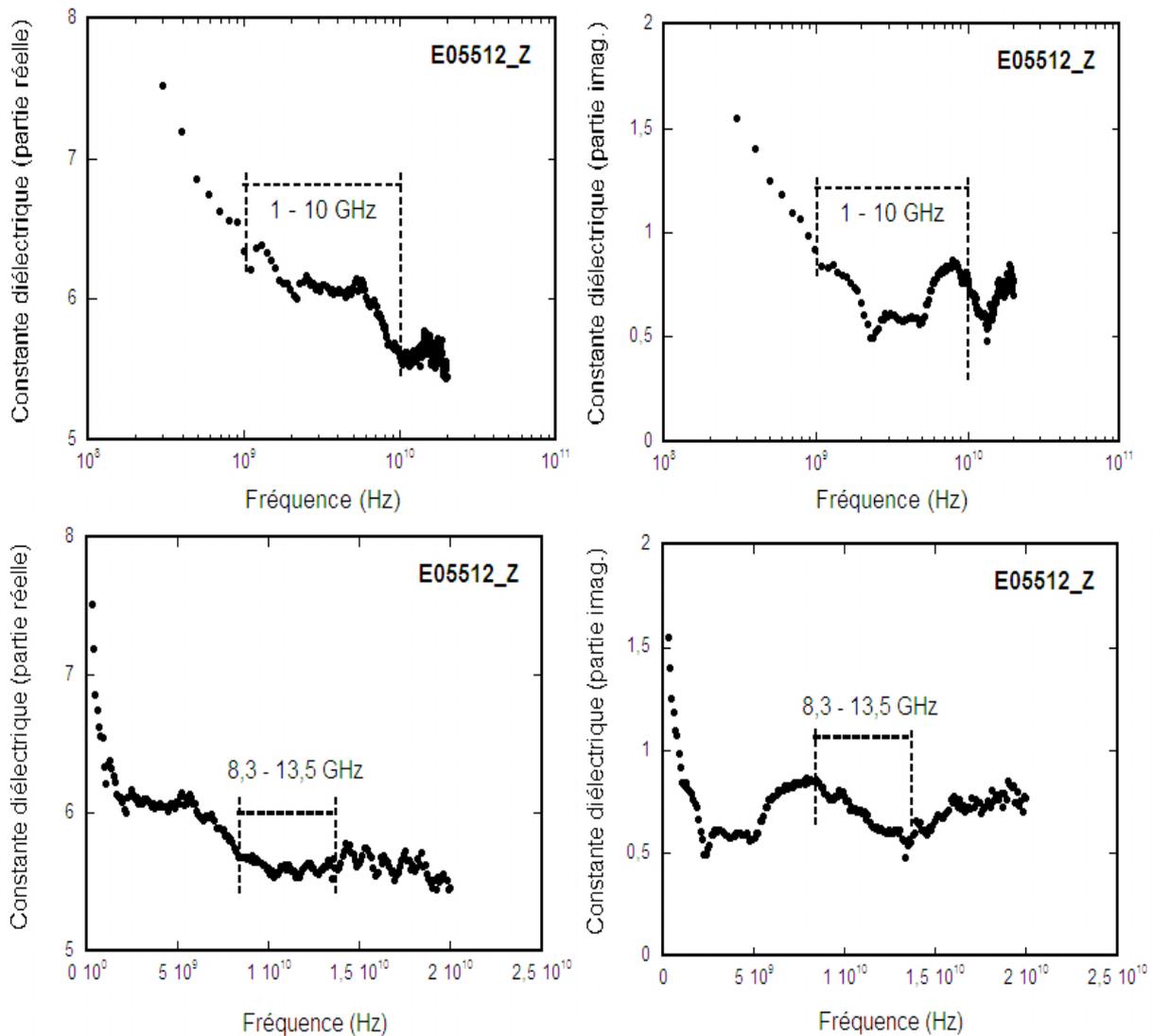


Figure 5-44 : Mesures hautes fréquences par sonde coaxiale - échantillon EST05512 carotté dans la direction verticale (Z). Deux intervalles choisis pour moyenner les mesures sont représentés : 1-10GHz (en haut) et 8-13,5GHz (en bas).

La figure 5-45 illustre les principaux problèmes rencontrés lors des différentes mesures (cas d'argiles compactées kaolinite/smectite). En résumé, les spectres pour la permittivité sont relativement cohérents entre eux et peuvent s'additionner. Par contre, les mesures de conductivité sont très sensibles à l'existence de résistances de contact parasites, mais aussi à la géométrie du réseau poreux (qui peut être différent entre les échantillons utilisés pour les mesures à deux électrodes et les pastilles utilisées en cellule capacitive). Après avoir enlever les différents artéfacts, on peut représenter les mesures en les interpolant.

Les chapitres suivants présentent les résultats des mesures électriques et diélectriques dans les différentes gammes de fréquences investiguées, d'abord pour des argiles compactées, puis pour des argilites naturelles.

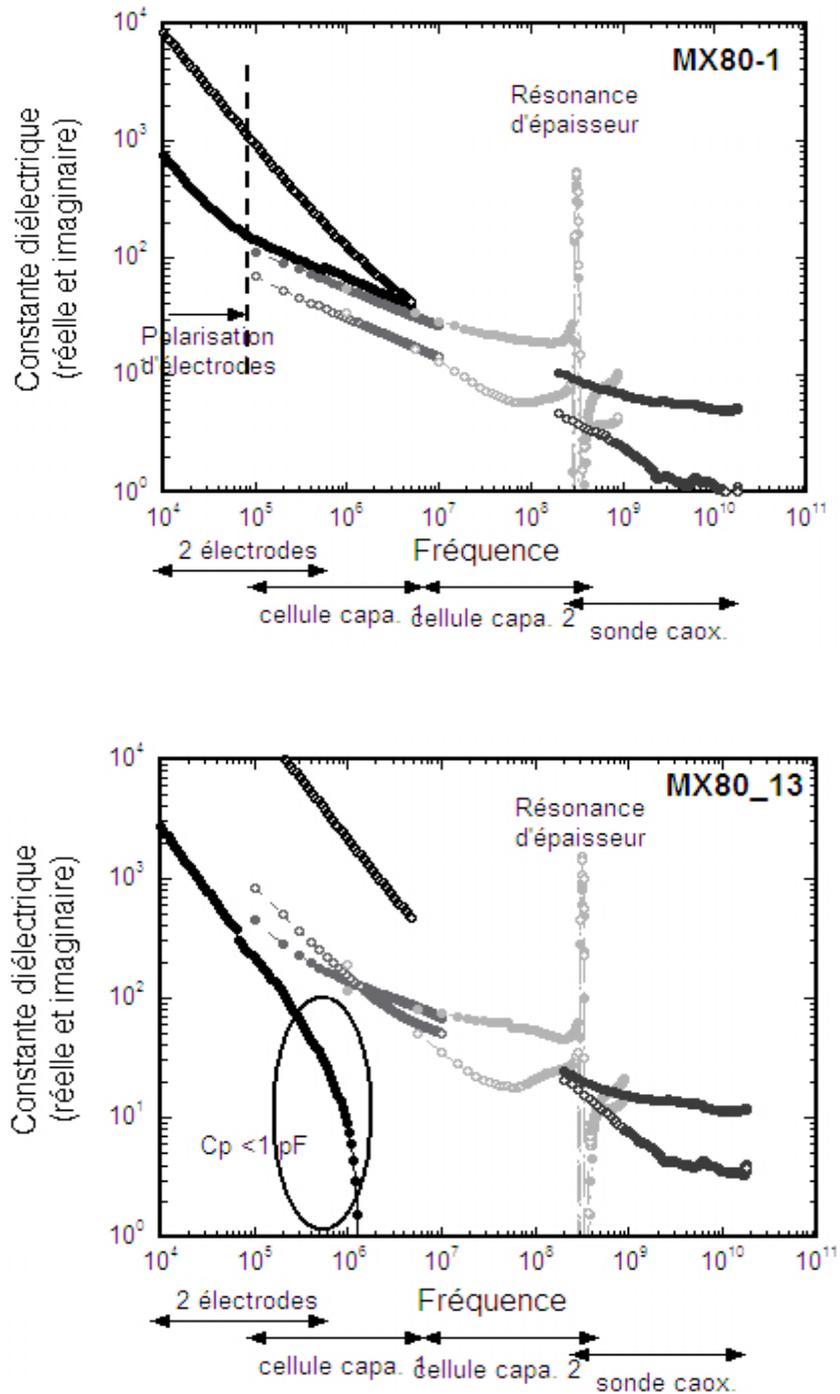


Figure 5-45 : Exemples de spectres de permittivité diélectrique pour deux échantillons de kaolinite/MX80 (50% de kaolinite+50% de MX80, 28% et 72% de saturation en eau) : en figurés ronds (rouges, oranges, jaunes, roses) : partie réelle de la permittivité diélectrique relative ; en figurés carrés (bleus et violets) : partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative.



## Chapitre 6

# **ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES D'ARGILES CONSOLIDEES**



# 1 Introduction

L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés électriques et diélectriques des roches argileuses et des argilites et, plus particulièrement, d'étudier l'effet du contenu en eau, de la porosité et de la nature des minéraux argileux de la roche. Les argilites naturelles sont en général hétérogènes, avec des porosités et des teneurs en argile et en eau qui dépendent de leur mode de genèse et de leur histoire géologique. Dans ces conditions, il est difficile d'étudier l'effet d'un seul paramètre sur ces roches à l'état naturel. C'est pourquoi j'ai décidé de mener une étude sur des échantillons synthétiques d'argiles pures (monominérales) compactées. L'avantage de cette démarche est qu'elle permet de maîtriser la texture, la porosité, la teneur en eau et la composition minéralogique des échantillons fabriqués, permettant ainsi de mieux comprendre les phénomènes qui entrent en jeu et le rôle des différents paramètres du milieu.

Ce chapitre présente les expériences réalisées sur ces échantillons synthétiques. Pour fabriquer ces échantillons, nous avons sélectionné une kaolinite particulièrement pure et une montmorillonite naturelle provenant du Wyoming (EU), connue sous sa désignation commerciale MX80. Le comportement de ces deux argiles est très différent : la kaolinite est facile à manipuler car elle réagit peu à l'eau, tandis que la montmorillonite est une argile gonflante. Il a donc semblé intéressant d'étudier ces deux cas extrêmes en parallèle. Par ailleurs, si le choix de la kaolinite a été conditionné par sa pureté, le choix de l'argile gonflante était moins évident. Finalement, nous avons opté pour une smectite non activée (c'est-à-dire la moins gonflante possible parmi les montmorillonites disponibles), contenant aussi peu de minéraux annexes que possible, et dont le comportement (tout au moins mécanique) a été étudié de façon systématique par le passé. C'est le cas de la montmorillonite naturelle du Wyoming. Bien que les gisements aient évolué au cours des années de leur exploitation, elle reste une smectite de référence, ayant servi à de nombreuses études. Le tableau 6-1 présente les différentes propriétés de ces deux argiles.

	Kaolinite	Smectite MX80
Densité des grains [g/cm <sup>3</sup> ]	2,60	2,54
CEC [meq/100g]	5,6	70,8

Tableau 6-1 : Comparaison des propriétés des argiles utilisées dans cette étude.

Nous avons donc fabriqué plusieurs séries d'échantillons synthétiques : les argiles en poudre sont compactées avec différentes teneurs en eau et degrés de compaction. Nous espérons ainsi observer l'effet de ces deux paramètres sur la réponse électrique fréquentielle des argiles. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des échantillons monominéraux de kaolinite pure et la seconde partie à une étude de mélanges composés de smectite MX80 et de kaolinite (même kaolinite que dans la première partie de l'étude) compactés. La smectite MX80 n'a pas été utilisée seule : la kaolinite permet de rendre le mélange moins plastique et donc plus maniable ; de plus, seules des faibles teneurs en eau ont été investiguées afin de limiter au maximum le gonflement macroscopique de la montmorillonite.

Nous avons donc investigué la réponse électrique de deux argiles très différentes, sur une large gamme de fréquences, allant de 100 Hz à 200 MHz pour la kaolinite pure, et de 100 Hz à 10 GHz pour les échantillons contenant de la montmorillonite.

## 2 Protocole expérimental de fabrication des échantillons

### 2.1 Grandeurs décrivant l'échantillon compacté

Les grandeurs que l'on peut contrôler lors de la fabrication d'un échantillon sont :

- a) *la densité sèche* ( $\rho_s$ ) : elle caractérise le degré de compaction.

$$\rho_s = \rho_g v_s \quad (6-1)$$

où  $\rho_g$  est la masse volumique des grains. Dans la littérature, on répertorie des valeurs de  $\rho_g$  comprises entre 2,4-2,68 g/cm<sup>3</sup> pour la kaolinite (nous avons pris la valeur de 2,6 g/cm<sup>3</sup> pour nos calculs), et comprises entre 2,0 et 3,0 g/cm<sup>3</sup> pour la montmorillonite (nous avons pris la valeur de 2,54 g/cm<sup>3</sup> pour la montmorillonite MX80).  $v_s$  est la fraction volumique occupée par les grains (fraction sèche).

- b) *la teneur massique en eau* ( $w$ ) par rapport à la masse sèche

$$w = \frac{m_w}{m_{\text{sec}}} \quad (6-2)$$

où  $m_w$  est la masse d'eau dans l'échantillon et  $m_{\text{sec}}$  la masse de l'échantillon sec.

- c) on en déduit la *saturation en eau* par la relation suivante :

$$S_w = \frac{\rho_g w}{\rho_w e} \quad (6-3)$$

où  $S_w$ , le degré de saturation, est égal au rapport du volume d'eau sur le volume total de l'espace poreux ;  $\rho_w$  est la masse volumique de l'eau ( $\text{g/cm}^3$ ) -  $\rho_w \approx 1$  ; et  $e$  est l'indice des vides défini par  $e = (1 - v_s)/v_s$

d) la *porosité* ( $\phi$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\phi = 1 - v_s \quad (6-4)$$

On connaît ainsi les principaux paramètres physiques des échantillons préparés.

## 2.2 Protocole de fabrication

### 2.2.1 Mélange poudre / fluide

La poudre d'argile et l'eau déminéralisée (de conductivité  $10^{-4}$  S/m), ou l'eau salée (solution de NaCl), sont mélangées très soigneusement pour éliminer les agrégats. Les quantités relatives de poudre ( $m_s$ ) et d'eau ( $m_w$ ) sont déterminées en fonction de la densité sèche  $\rho_s$  et de la teneur massique en eau  $w$  que l'on veut obtenir après compaction du mélange, sachant que l'on connaît le volume final  $V_{tot}$  de l'éprouvette :

$$m_s = \rho_s * V_{tot} \quad (6-5)$$

$$m_w = m_s * w$$

Pour les mélanges kaolinite/montmorillonite, la procédure est identique, mais il faut en plus fixer la proportion relative des deux types d'argile (fractions volumiques).

Les mélanges sont ensuite placés dans des sachets hermétiques et laissés ainsi plus de deux semaines, de manière à permettre à la poudre et à l'eau de s'équilibrer.

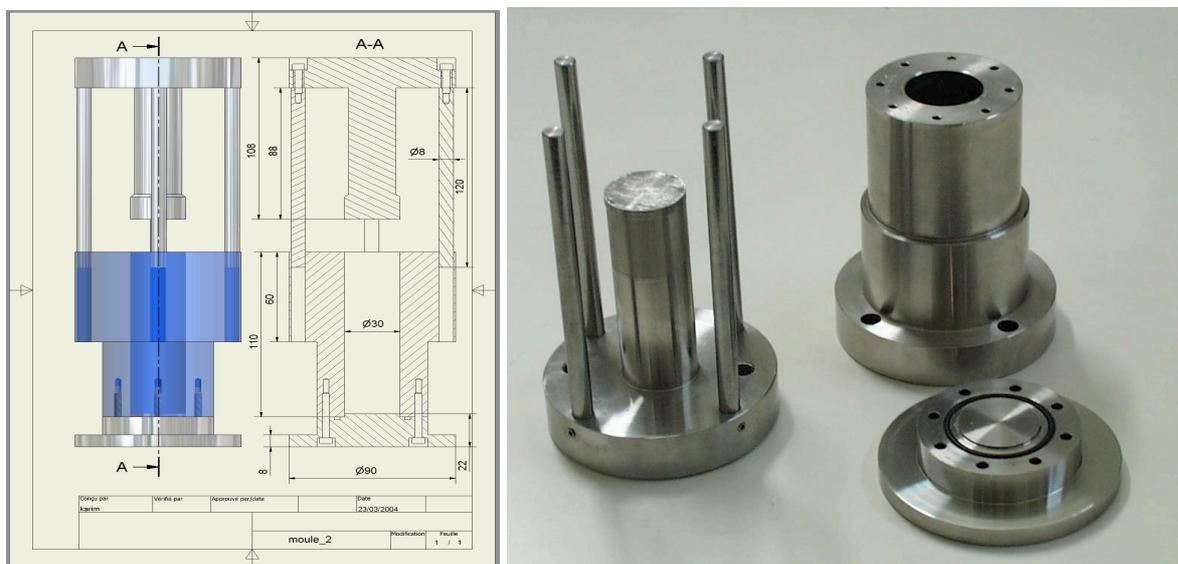
### 2.2.2 Compaction des poudres humectées

Des essais préliminaires de compaction ont été réalisés à l'Ecole Centrale de Paris, au laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (MSS-Mat). Ces essais ont montré que le protocole défini précédemment donne des mesures électriques cohérentes. Les échantillons définitifs, dont les résultats sont présentés ici, ont été fabriqués au laboratoire des Géomatériaux de l'IPGP, en utilisant une presse Instron montant à 10 tonnes. Un moule a été fabriqué spécialement pour cette étude (figure 6-1). Il permet de fabriquer des échantillons cylindriques de 30 mm de diamètre.

Chaque mélange de poudre de kaolinite et d'eau (ou de MX80, kaolinite et eau) est compacté dans ce moule. La compaction est « uniaxiale » (dans la direction Z) dans le

sens où l'on utilise un système de compaction à piston unique (le matériau est contraint latéralement par les parois du moule, il existe donc une contrainte radiale). La vitesse de compaction est choisie lente (0,5 mm/min), afin de laisser le temps aux particules de se réarranger lors de la compaction.

Dans le cas des échantillons de kaolinite pure, nous avons utilisé un spray de démoulage composé de téflon, électriquement neutre, pour recouvrir préalablement le moule avant utilisation, et permettre un démoulage avec le moins de friction (donc de fissuration des éprouvettes) possible. Dans le cas des échantillons contenant de la montmorillonite, les échantillons sont plus plastiques et l'utilisation du spray de téflon n'a pas été nécessaire.



(a)

(b)



Figure 6-1 : (a) Moule permettant de compacter les échantillons synthétiques et (b) compaction sous presse d'un échantillon.

Les échantillons après compaction sont des cylindres de 30 mm de diamètre, et de longueur comprise entre 15 et 30 mm. Immédiatement après la fabrication des échantillons, on gaine la surface latérale des éprouvettes à l'aide d'un ruban adhésif de la marque 3M (isolant), tandis que les faces opposées sont recouvertes d'une épaisse couche de laque d'argent. Ainsi, l'échantillon est préservé du dessèchement, et il est protégé lors des manipulations (l'argile compactée est un matériau fragile et cassant). Les mesures électriques sont effectuées rapidement après la fabrication des échantillons.

Dans le cas des échantillons composés d'un mélange de smectite MX80 et de kaolinite, des grilles en inox servant d'électrodes sont placées dans le moule avec la poudre, et sont donc « collées » aux deux faces des échantillons lors de la compaction des poudres. Ceci garantit un contact optimum des électrodes avec l'échantillon. La laque d'argent, qui contient un solvant, ne peut pas être utilisée pour ces échantillons contenant des argiles gonflantes.

#### *Remarques*

Nous avons choisi cette procédure (mélange poudre/eau puis compaction) car elle présente l'avantage d'être aisée et rapide à mettre en œuvre. Son défaut majeur est de pas contrôler l'homogénéité du mélange. Dans certains échantillons, il semble qu'il reste des agrégats de taille millimétrique.

Une procédure alternative à l'ajout d'eau liquide à la poudre sèche aurait été l'humidification progressive la poudre de kaolinite, en la plaçant dans un dessiccateur à humidité contrôlée, puis de la compacter, et enfin de modifier éventuellement sa teneur en eau en la plaçant à nouveau dans un dessiccateur avec des humidités relatives différentes ; mais cela aurait demandé de longues périodes d'attente pour laisser les poudres s'humecter (plusieurs semaines).

Par ailleurs, nous avons choisi de compacter sous contrainte « uniaxiale », ce qui se rapproche de la compaction naturelle des sédiments. Il aurait pu être envisagé de compacter les mélanges de manière isostatique, de manière à s'affranchir de l'anisotropie qui découle de la méthode utilisée. Toutefois l'étude de l'anisotropie des propriétés électriques et diélectriques des argiles compactées s'est révélée très intéressante.

Les compositions des échantillons fabriqués ont été définies de telle façon que les éprouvettes puissent être manipulées aisément (voir photographies à la figure 6-2). Nous avons choisi de ne pas travailler avec la smectite MX80 pure, car elle gonfle à partir d'une

certaine humidité et a tendance à être plastique et donc peu aisée à compacter et à manipuler par la suite ; l'ajout de kaolinite, et la limitation des teneurs en eau (inférieures à 34% en volume), permet d'assurer une bonne cohésion du matériau.



Figure 6-2 : Quelques échantillons fabriqués (série A)

## 2.3 Estimation de l'erreur sur la porosité et la saturation en eau

### 2.3.1 Echantillons pour les mesures à deux électrodes

Lors de la pesée des différents « ingrédients » des mélanges (poudre, eau) puis des différentes manipulations relatives à la fabrication de l'échantillon compacté (mélange, transvasement dans le moule), il est possible de perdre un peu de matière. Cette perte de matière entraîne une surestimation de la porosité ainsi que de la saturation en eau. Nous avons tenté de quantifier ces erreurs en pesant et mesurant les échantillons après fabrication (compaction et polissages des faces si endommagement lors du démoulage), ce qui permet, si l'on suppose la teneur en eau massique peu modifiée (on perd relativement autant de poudre que d'eau), de recalculer la porosité « après fabrication », différente en général de la porosité théorique. Cette estimation n'est cependant pas la porosité vraie, du fait de l'incertitude sur la teneur en eau.

Dans le cas des échantillons de kaolinite, la correction sur la porosité est en moyenne de 3 à 5% (sauf pour les échantillons K2, K10, K27 et K34 pour lesquels les corrections sont plus élevées, de l'ordre de 10%) ; celle sur la saturation en eau est en moyenne de 2 à 3% (sauf pour les échantillons K2, K10, K27 et K34 pour lesquels les corrections sont plus élevées, de l'ordre de 6%) ; et celle sur la teneur en eau volumique de 8 à 10% (sauf pour les échantillons K2, K10, K27 et K34 pour lesquels les corrections sont plus élevées) .

Dans la suite on utilisera les valeurs corrigées de la porosité, de la saturation en eau et de la teneur en eau volumique. Les barres d'erreur associées à ces valeurs corrigées sont inférieures à l'amplitude de la correction.

En ce qui concerne les mélanges de smectite MX80 et de kaolinite, les corrections sur la porosité, la saturation en eau et la teneur en eau sont équivalentes aux corrections faites pour les séries de kaolinite pure, en tout cas pour la série E. L'erreur estimée sur la porosité est de l'ordre de 4 à 6% (sauf pour l'échantillon MX80-1 pour lequel la correction atteint 8%) ; elle est de l'ordre de 2 à 3% sur la teneur en eau volumique et de 8% sur la saturation en eau.

Il est plus difficile de quantifier les erreurs sur la porosité, la teneur en eau et le pourcentage de kaolinite par rapport à la smectite MX80 dans les mélanges à teneur en smectite MX80 variable. Nous utiliserons par la suite les valeurs théoriques pour cette série. L'erreur sur les quantités de kaolinite et de smectite MX80 est difficile à évaluer après fabrication, mais elle est sans doute faible, inférieure à 2%.

### 2.3.2 Fabrication des pastilles pour les mesures en cellule capacitive

Afin de réaliser des mesures en cellule capacitives (voir chapitre 4), les échantillons fabriqués (ayant des hauteurs entre 20 et 30 mm) ont dû être réusinés et polis pour être transformés en pastilles de 3 à 5 mm d'épaisseur. Les erreurs sur la porosité et la saturation sont plus importantes une fois les échantillons retravaillés, car le polissage perturbe la matrice et la dessèche ; de plus les échantillons dont sont issues les pastilles peuvent présenter une hétérogénéité verticale (les agrégats ont tendance à s'accumuler dans la partie inférieure du moule). Nous avons en général prélevé la pastille dans la zone centrale de l'échantillon d'origine de manière à minimiser la présence de ces hétérogénéités.

Nous utilisons les valeurs corrigées de porosité et de teneur en eau, calculées précédemment. Nous estimons les erreurs maximales sur ces paramètres, dans le cas des pastilles, à l'amplitude de la correction.

## 2.4 Caractérisation des poudres

Une poudre de kaolinite très pure nous a été généreusement fournie par la société Argiles et Minéraux A.G.S. Elle a été broyée et séchée avant son conditionnement. La

montmorillonite du Wyoming a été fournie par la société Sud Chemie France. Cette montmorillonite sera par la suite appelée par sa désignation commerciale, MX80. Il s'agit de sa version naturelle, c'est-à-dire qu'elle contient une fraction de minéraux annexes.

Des analyses minéralogiques par diffractométrie des rayons X ont été réalisées au BRGM pour vérifier la pureté des poudres. Elles montrent que la poudre de kaolinite utilisée est assez pure, et qu'on y trouve seulement des micas ou des illite en traces. Les analyses ont également confirmé la composition connue de la montmorillonite du Wyoming MX80 : elle contient de la smectite type montmorillonite (avec du sodium et du calcium dans l'espace interfoliaire) en abondance (entre 80 et 90%), ainsi que du quartz, des feldspath, de la cristobalite, de la calcite et des micas ou illite, tous en traces. On dispose aussi de l'analyse chimique pour la kaolinite (tableau 6-2).

La CEC et les cations échangeables ont fait l'objet d'une analyse au BRGM. Les résultats sont résumés dans le tableau 6-3. La CEC de la kaolinite est relativement faible (5,6 meq/100g de poudre). Celle de la smectite MX80 est très élevée, environ 70 meq/100g de poudre, ce qui est bien dans la gamme de CEC des smectites.

Argile	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
<b>Kaolinite</b>	38,8	45,2	0,89	0,51	0,15	0,13	0,08	0,07

Tableau 6-2 : Analyse chimique de la kaolinite

Argile	C.E.C [meq/100g]	Calcium [meq/100g]	Magnésium [meq/100g]	Potassium [meq/100g]	Sodium [meq/100g]
<b>Kaolinite</b>	5,6	3,6	1,2	<0,1	0,1
<b>MX80</b>	70,8	18,4	5,1	1,4	54,4

Tableau 6-3 : Résultats des analyses de CEC et des cations échangeables pour la kaolinite et la smectite MX80 (poudres)

L'analyse granulométrique des poudres, effectuée par le BRGM, a montré que les particules de kaolinite et de smectite MX80 sont de très petite taille, inférieure à 0,5 µm majoritairement (figure 6-3). l'analyse a été faite pour des tailles de particules comprises entre 80 et 0,5 µm, mais la majorité des particules ont des tailles inférieures à 0,5 µm.

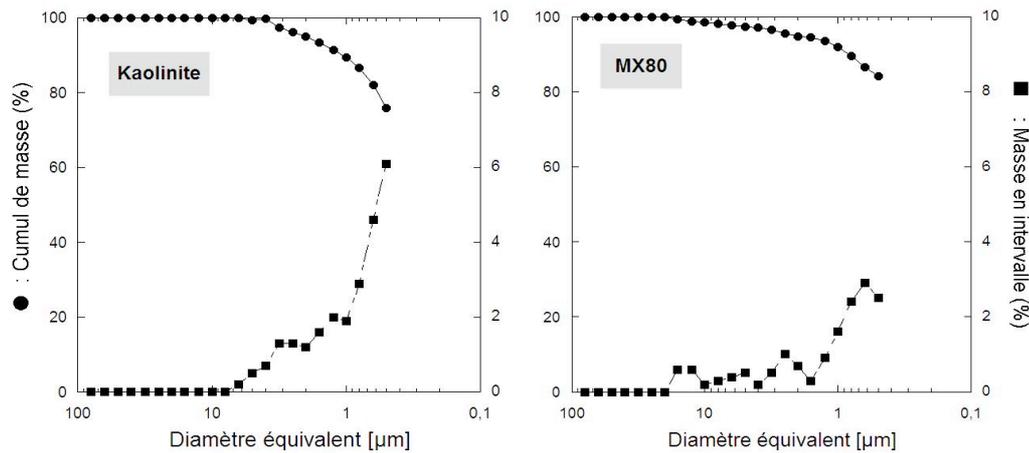


Figure 6-3 : Résultats des analyses granulométriques des poudres de kaolinite (à gauche) et de smectite MX80 (à droite).

### 3 Les échantillons fabriqués

Huit séries d'échantillons ont été fabriquées :

- *Série A* : Kaolinite pure, saturation en eau constante (60%) et porosités variant de 32 à 56% (échantillons K2 à K8, l'échantillon K8 est hétérogène) ;
- *Série C* : Kaolinite pure, saturation en eau constante (40%) et porosités variant de 36 à 52% (échantillons K27 à K31) ;
- *Série B* : Kaolinite pure, porosité constante (40%) et saturations en eau variant de 40 à 96% (échantillons K10 à K24) ;
- *Série D* : Kaolinite pure, porosité constante (50%), et saturations en eau variant de 40 à 80% (échantillons K34 à K44) ;
- *Série E* : Mélanges kaolinite/MX80 (en proportion 50%-50% en volume), porosité constante (40%), et saturations en eau variant de 28 à 82% (échantillons MX80-1 à MX80-15) ;
- *Série F* : Mélanges kaolinite/MX80, à porosité constante (40%), et saturation en eau constante (60%), et proportions relatives de kaolinite et de MX80 variables, de 100% de kaolinite (échantillon K4), à 10% de kaolinite et 90% de MX80 (échantillons MX80-16 à MX80-23) ;
- *Série G* : Kaolinite pure, à porosité constante (40%), et saturation en eau constante (80%), et salinité du fluide variant entre  $10^{-4}$  et 10 S/m (échantillons K20 et K50 à K53) ;

Echantillons	Porosité	Saturation en eau	Teneur en eau volumique	Teneur en eau massique
<b>SERIE A</b>				
K-2	0.32	0.60	0.19	0.11
K-3	0.36	0.60	0.22	0.13
K-4	0.40	0.60	0.24	0.15
K-5	0.44	0.60	0.26	0.18
K-6	0.48	0.60	0.29	0.21
K-7	0.52	0.60	0.31	0.25
K-8	0.56	0.60	0.34	0.29
<b>SERIE B</b>				
K-10	0.40	0.40	0.16	0.10
K-11	0.40	0.44	0.18	0.11
K-12	0.40	0.48	0.19	0.12
K-13	0.40	0.52	0.21	0.13
K-14	0.40	0.56	0.22	0.14
K-4	0.40	0.60	0.24	0.15
K-16	0.40	0.64	0.26	0.16
K-17	0.40	0.68	0.27	0.17
K-18	0.40	0.72	0.29	0.19
K-19B	0.40	0.76	0.30	0.20
K-20B	0.40	0.80	0.32	0.21
K-21B	0.40	0.84	0.34	0.22
K-22B	0.40	0.88	0.35	0.23
K-23B	0.40	0.92	0.37	0.24
K-24B	0.40	0.96	0.38	0.25
<b>SERIE C</b>				
K-27B	0.36	0.40	0.14	0.09
K-28B	0.40	0.40	0.16	0.10
K-29B	0.44	0.40	0.18	0.12
K-30B	0.48	0.40	0.19	0.14
K-31B	0.52	0.40	0.21	0.17
<b>SERIE D</b>				
K-34B	0.50	0.40	0.20	0.15
K-35B	0.50	0.44	0.22	0.17
K-36B	0.50	0.48	0.24	0.19
K-37B	0.50	0.52	0.26	0.20
K-38B	0.50	0.56	0.28	0.22
K-39B	0.50	0.60	0.30	0.23
K-40B	0.50	0.64	0.32	0.25
K-41B	0.50	0.68	0.34	0.26
K-42B	0.50	0.72	0.36	0.28
K-43B	0.50	0.76	0.38	0.29
K-44B	0.50	0.80	0.40	0.31

Tableau 6-4 : Echantillons de kaolinite pure fabriqués : porosité, saturation en eau et teneurs volumique et massique en eau.

Echantillons	% Kaolinite	% MX80	Porosité	S <sub>w</sub>	θ <sub>v</sub>	θ <sub>m</sub>
<b>SERIE E</b>						
MX80-1	50	50	0.40	0.28	0.11	0.07
MX80-2	50	50	0.40	0.32	0.13	0.08
MX80-3	50	50	0.40	0.36	0.14	0.09
MX80-4	50	50	0.40	0.40	0.16	0.10
MX80-5	50	50	0.40	0.44	0.18	0.11
MX80-6	50	50	0.40	0.48	0.19	0.12
MX80-7	50	50	0.40	0.52	0.21	0.13
MX80-8	50	50	0.40	0.56	0.22	0.14
MX80-9	50	50	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-10	50	50	0.40	0.64	0.26	0.16
MX80-11	50	50	0.40	0.68	0.27	0.17
MX80-12	50	50	0.40	0.72	0.29	0.19
MX80-13	50	50	0.40	0.76	0.30	0.20
MX80-14	50	50	0.40	0.80	0.32	0.21
MX80-15	50	50	0.40	0.84	0.34	0.23
<b>SERIE F</b>						
KAO-4	100	0	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-16	90	10	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-17	80	20	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-21	70	30	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-18	60	40	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-9	50	50	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-19	40	60	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-20	30	70	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-22	20	80	0.40	0.60	0.24	0.15
MX80-23	10	90	0.40	0.60	0.24	0.15

Tableau 6-5 : Echantillons de smectite MX80/kaolinite fabriqués : composition (kaolinite et MX80), porosité, saturation en eau (S<sub>w</sub>) et teneurs volumique (θ<sub>v</sub>) et massique en eau (θ<sub>m</sub>).

Echantillons	% Kaolinite	Porosité	S <sub>w</sub>	θ <sub>v</sub>	σ <sub>f</sub> [S/m]
<b>SERIE G</b>					
K-20	100	0.40	0.80	0.32	0.26 10 <sup>-3</sup>
K-50	100	0.40	0.80	0.32	9.95 10 <sup>-3</sup>
K-51	100	0.40	0.80	0.32	0.101
K-52	100	0.40	0.80	0.32	1.001
K-53	100	0.40	0.80	0.32	10.3
<b>SERIE H</b>					
MX80-17	80	0.40	0.60	0.24	0.26 10 <sup>-3</sup>
MX80-25	80	0.40	0.60	0.24	0.0107
MX80-26	80	0.40	0.60	0.24	0.101
MX80-27	80	0.40	0.60	0.24	0.996
MX80-28	80	0.40	0.60	0.24	9.86

Tableau 6-6 : Echantillons de kaolinite pure et mélanges smectite MX80/kaolinite fabriqués avec différentes salinités du fluide ajouté : pourcentage de kaolinite de la poudre, porosité, saturation en eau (S<sub>w</sub>), teneur volumique en eau (θ<sub>v</sub>), et conductivité du fluide ajouté (σ<sub>f</sub>).

- *Série H* : Mélanges kaolinite/MX80, porosité constante (40%), et saturation en eau constante (60%), et salinité du fluide variant entre  $10^{-4}$  et 10 S/m (échantillons MX80-17 et MX80-25 à MX80-28).

La liste des échantillons de fabriqués est récapitulée dans les tableaux 6-4, 6-5 et 6-6.

*Remarque :*

Au tableau 6-6, nous avons reporté comme conductivité de l'eau distillée une conductivité de 0,26 mS/m ; cependant nous avons observé que, lorsqu'on met l'eau distillée en équilibre avec de la poudre de kaolinite ou de smectite MX80, la conductivité de l'eau augmente jusqu'à un équilibre chimique au bout de 1 semaine pour la kaolinite et 1 mois pour la smectite. On peut ainsi estimer que l'eau de pore dans les échantillons fabriqués n'est plus de l'eau distillée, et que cette eau a une conductivité de  $3 \cdot 10^{-4}$  S/m pour la kaolinite et de 0,014 S/m pour la smectite MX80.

## 4 Mesures électriques réalisées

### 4.1 Echantillons de kaolinite pure

Deux types de mesures, à basses fréquences et à fréquences intermédiaires, ont été effectués, à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ ) :

- Des mesures d'impédance avec un dispositif à deux électrodes (IPG), dans la gamme de fréquences 100Hz à 1MHz.
- Des mesures par une méthode capacitive, avec deux analyseurs d'impédance (laboratoire PIOM, Bordeaux), dans la gamme de fréquences 10MHz-500MHz, sur des pastilles fabriquées à partir des échantillons originaux (épaisseurs des pastilles comprises entre 3 et 5mm).

#### 4.1.1 Les mesures à basses fréquences

Pour ces mesures, nous avons utilisé un analyseur d'impédance Solartron SI 1260 A décrit dans le chapitre 4.

Les électrodes utilisées sont en laque d'argent, peintes directement sur les deux faces opposées des éprouvettes. Cette méthode semble bien adaptée pour l'argile non gonflante de type kaolinite, et elle est rapide à mettre en œuvre.

Les mesures sont systématiquement réalisées dans la direction parallèle à la direction de compaction (mesures notées Z, figure 6-4b).

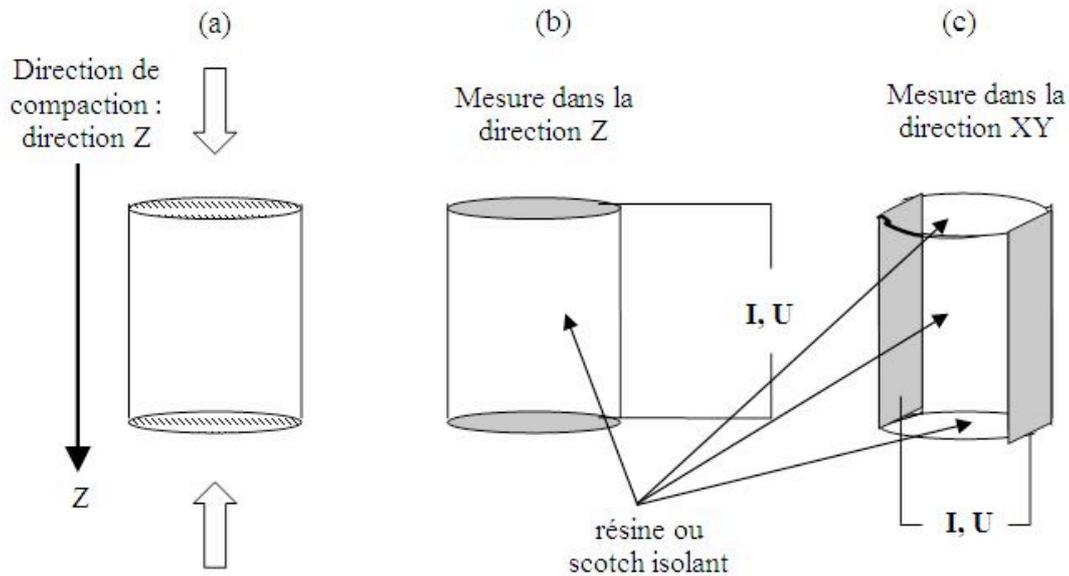


Figure 6-4 : Géométries des échantillons et électrodes en laque d'argent.

Pour la série A, deux séries de mesures ont été réalisées : la première dans la direction parallèle à la direction de compaction, la seconde dans la direction perpendiculaire. Après les mesures dans la direction Z, la laque d'argent et le scotch isolant ont été enlevés, et l'échantillon a été retaillé, grâce à du papier de verre, afin de créer deux surfaces planes parallèles entre elles et de mêmes dimensions, perpendiculaires aux faces du cylindres (figures 6-4c et 6-2). Ces deux nouvelles surfaces sont recouvertes de laque d'argent pour servir d'électrodes pour les mesures dans la direction perpendiculaire à la direction de compaction, notée XY.

## 4.2 Echantillons MX80/kaolinite

Trois types de mesures, à basses fréquences, à fréquences intermédiaires et à très hautes fréquences, ont été effectués, à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ ) :

(a) Des mesures d'impédance avec un dispositif à deux électrodes (IPG) sur la gamme de fréquences 100Hz-1MHz. Les électrodes sont des grilles en acier inoxydable placées sur les deux faces de l'échantillon lors de la compaction.

(b) Des mesures par la méthode capacitive avec deux analyseurs d'impédance (laboratoire PIOM, Bordeaux), dans les gammes de fréquences 100kHz-10MHz et 10MHz-500MHz, sur des pastilles fabriquées à partir des échantillons originaux ;

(c) Des mesures par sonde coaxiale dans la gamme 200MHz – 15GHz (laboratoire LEST, Brest) ; il s'agit de mesures effectuées à la surface des échantillons. Les échantillons utilisés sont ceux utilisés pour les mesures à deux électrodes (avant la fabrication des pastilles), dont les surfaces sont soigneusement polies après avoir enlevé les grilles en inox ayant servi pour les mesures à deux électrodes.

Toutes les mesures sont faites parallèlement à la direction de compaction.

## 5 Résultats des mesures électriques et diélectriques

### 5.1 Kaolinite pure compactée

#### 5.1.1 Effet de la fréquence de mesure

Les figures 6-5 et 6-6 présentent les spectres de la constante diélectrique (partie réelle, notée  $\kappa'$ , et partie imaginaire, notée  $\kappa''$ ) pour les différents échantillons fabriqués. Les spectres ont été interpolés entre 3 MHz et 30 MHz, car les mesures dans la gamme 100kHz-10MHz par la méthode capacitive n'ont pas été réalisées (résistance de contact parasite). La polarisation d'électrodes peut être significative jusqu'à 1kHz pour les échantillons les plus humides, mais en général elle est très faible dans la gamme de fréquences investiguée (100Hz-200MHz).

Ces figures montrent que les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique sont des fonctions décroissantes de la fréquence. À 1kHz, elles atteignent des valeurs élevées, de l'ordre de  $10^4$  -  $10^5$ . À très hautes fréquences (1GHz), la partie réelle atteint une valeur limite autour de 10, tandis que la partie imaginaire continue à décroître.

On peut observer que l'augmentation de porosité, à saturation en eau constante, a un impact mineur sur les constantes diélectriques réelle et imaginaire, dans la gamme de porosités investiguée, sauf à basse fréquence (inférieure à 10kHz) et à faible saturation en eau ( $S_w=40\%$ ).

L'augmentation de la saturation en eau, à porosité constante, provoque un effet important sur les constantes diélectriques réelle et imaginaire, dans toute la gamme de fréquence.

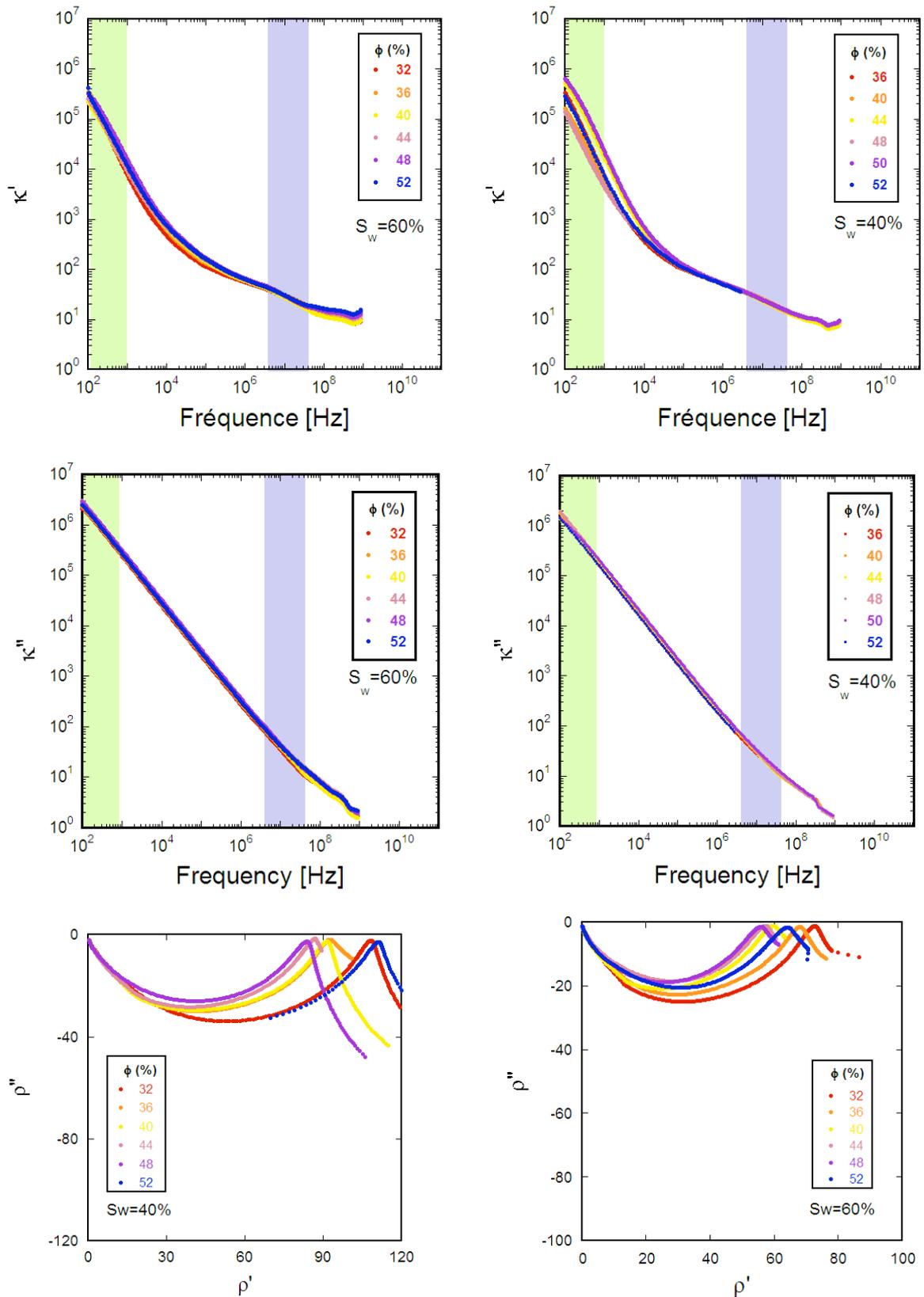


Figure 6-5 : Effet de la porosité sur la constante diélectrique (en haut : partie réelle ; au milieu : partie imaginaire), à saturations en eau constantes, 60% (à gauche, série A) et 40% (à droite, série C) et la résistivité représentée dans un diagramme d'Argand (en bas). Zone verte : polarisation d'électrode possible. Zone bleue : zone interpolée

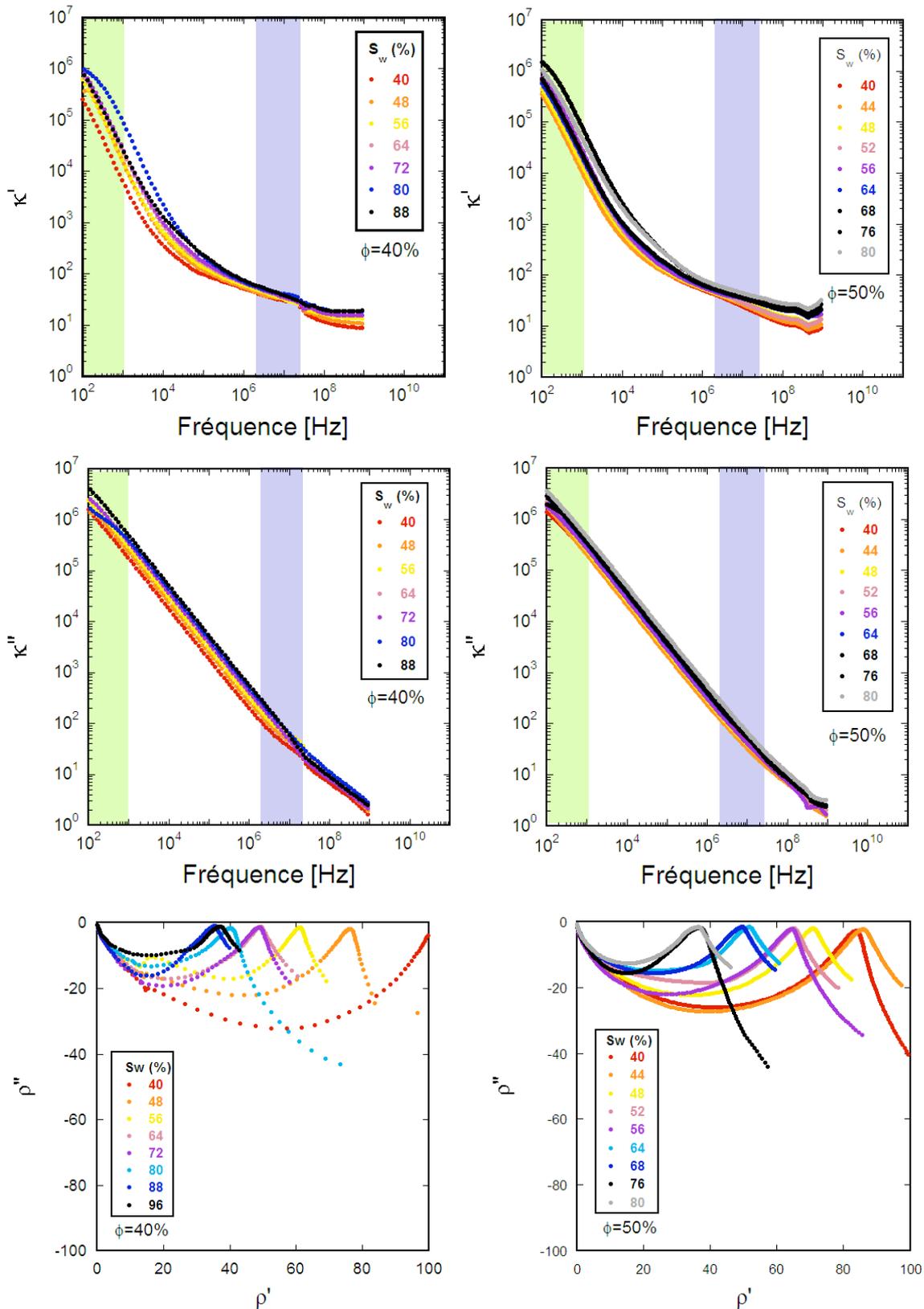


Figure 6-6 : Effet de la saturation en eau sur la constante diélectrique (en haut : partie réelle ; au milieu : partie imaginaire), à porosités constantes, 40% (à gauche, série B) et 50% (à droite, série D) et la résistivité représentée dans un diagramme d'Argand (en bas). Zone verte : polarisation d'électrode possible. Zone bleue : zone interpolée

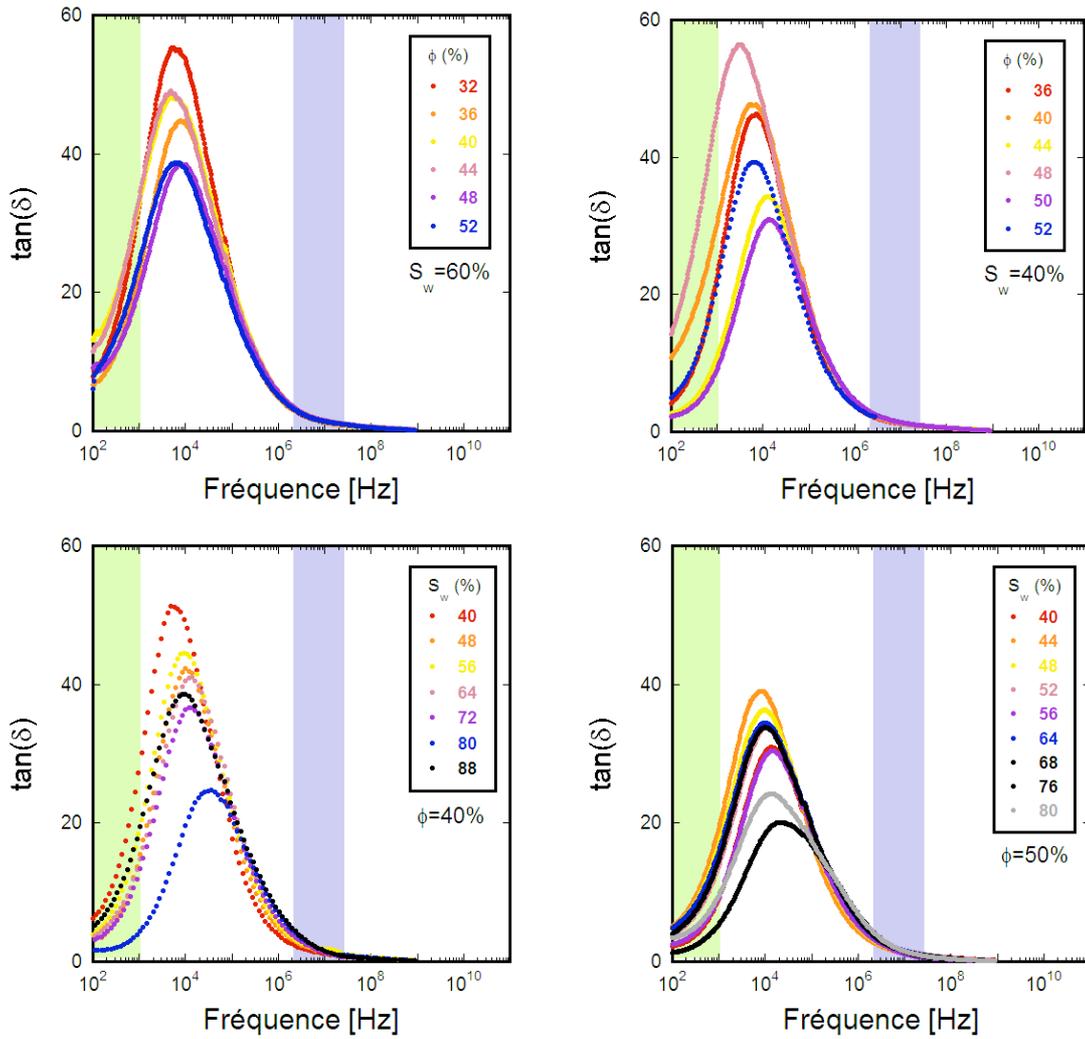


Figure 6-7: Effet de la porosité à saturations en eau constantes (en haut, séries A et C), et effet de la saturation en eau à porosités constantes (en bas, séries B et D), sur la tangente de pertes ( $\tan(\delta)$ ). Zone verte : polarisation d'électrode possible. Zone bleue : zone interpolée

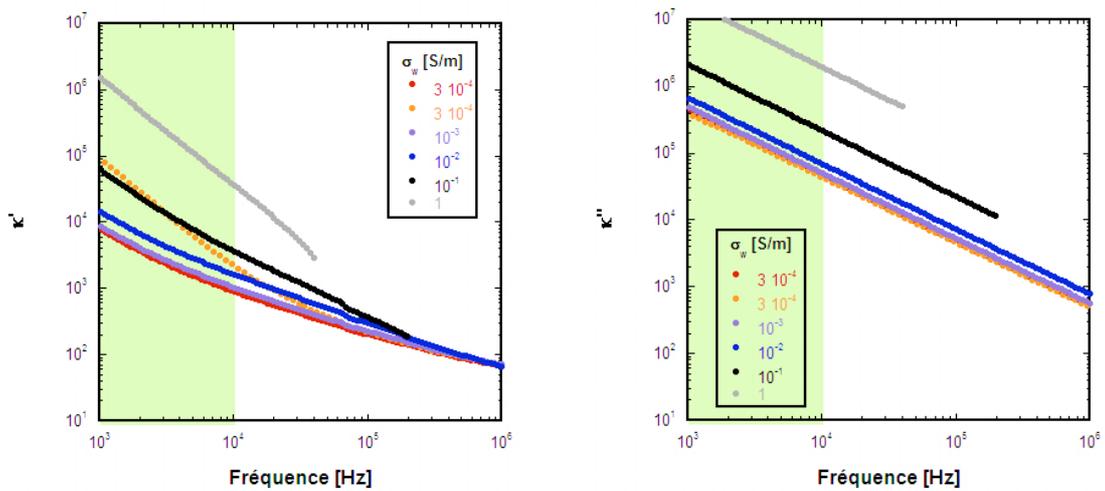


Figure 6-8 : Effet de la salinité du fluide sur les spectres de permittivité diélectrique relative : partie réelle de la permittivité (à gauche) et partie imaginaire (à droite). Zone verte : polarisation d'électrode possible.

La figure 6-7 montre que la tangente de pertes présente systématiquement un maximum vers 3-20 kHz. L'amplitude de ce maximum est variable. Ces sont les échantillons des séries B et D qui ont les amplitudes les plus faibles. L'amplitude du maximum est, dans la majorité des cas, corrélée à son décalage vers les hautes fréquences.

La figure 6-8 montre que la salinité du fluide influence considérablement la conductivité électrique sur toute la gamme de fréquences. Cette influence s'observe aussi pour la constante diélectrique à des fréquences inférieures à 100kHz, mais pas au-delà de cette fréquence. La polarisation d'électrodes perturbent les mesures de la constante diélectrique réelle pour les échantillons les plus conducteurs (salinité du fluide élevée).

Afin de comparer les données obtenues pour les différents échantillons nous avons choisi de nous placer à deux fréquences fixes. La partie à hautes fréquences est étudiée à la fréquence de 170 MHz. Pour la partie à basses fréquences nous avons choisi 100 kHz, pour être certains de s'affranchir de tout effet de polarisation d'électrodes, cette fréquence la phase présente un plateau (polarisation minimale).

### 5.1.2 Effet de la porosité

Les figures 6-9 et 6-10 montrent l'évolution avec la porosité de la conductivité électrique et de la constante diélectrique, pour deux valeurs de la saturation en eau (60% et 40%), et à deux fréquences fixes (100 kHz et 170 MHz).

Nous observons que, à 100 kHz, la conductivité croît avec la porosité, passant de  $10^{-2}$  à  $1,3 \cdot 10^{-2}$  S/m pour une saturation de 40%, et de 1,4 à  $1,8 \cdot 10^{-2}$  S/m pour une saturation de 60%. La constante diélectrique mesurée à 100kHz croît aussi avec la porosité, de 100 à 120 pour une saturation de 40% et de 115 à 160 pour une saturation de 60%.

Par contre, à 170MHz, la conductivité électrique est peu corrélée à la porosité. La constante diélectrique varie peu pour la série C ( $S_w=40\%$ ), elle reste proche de 11, et la constante diélectrique augmente légèrement avec la porosité pour la série A ( $S_w=60\%$ ), passant de 11 à 14 environ.

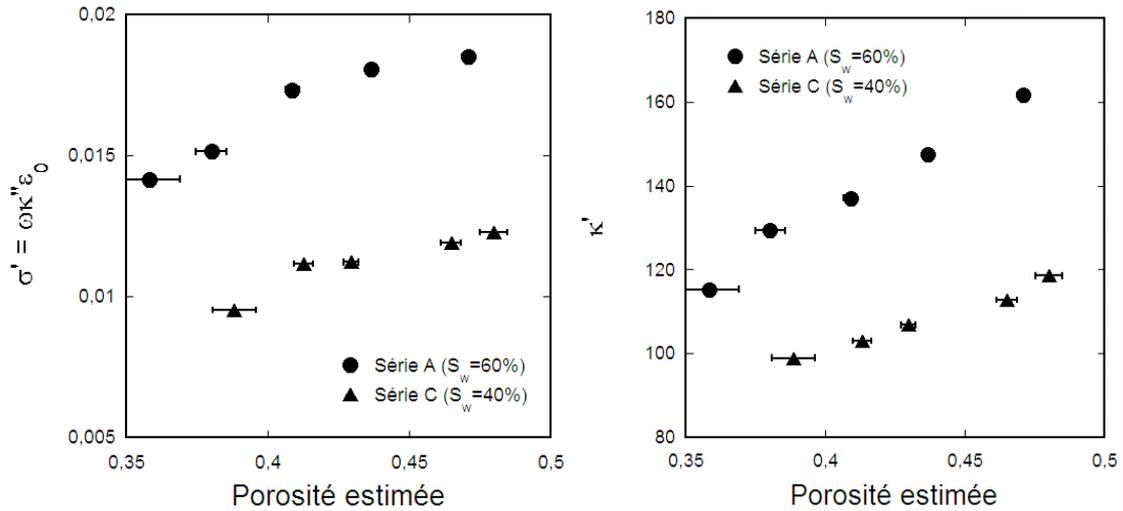


Figure 6-9 : Conductivité et constante diélectrique en fonction de la porosité, pour les échantillons de kaolinite compactée à deux saturations en eau fixes, 60% et 40%. Mesures réalisées avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, à 100kHz.

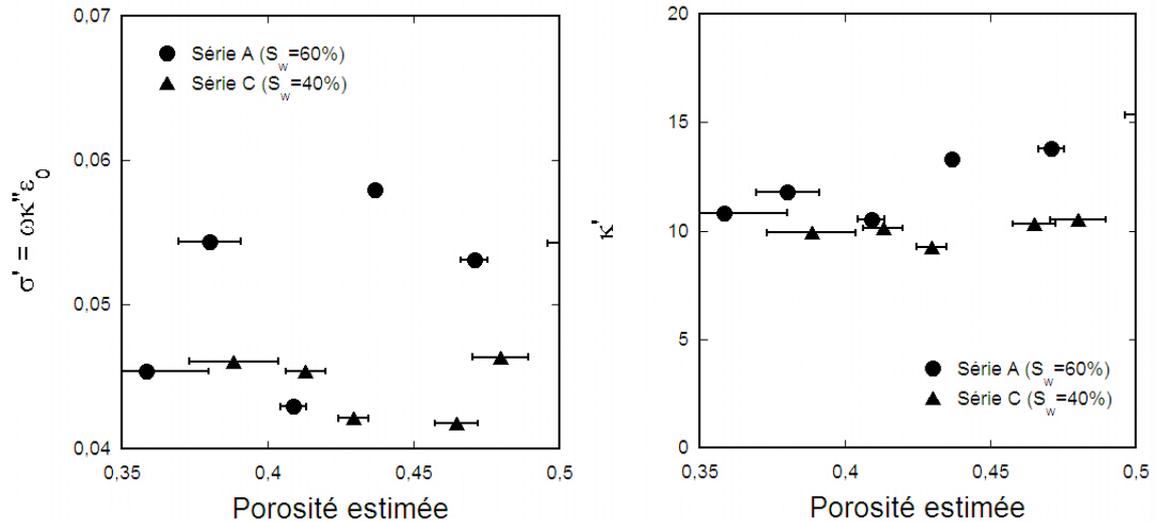


Figure 6-10 : Conductivité et constante diélectrique en fonction de la porosité, pour les échantillons de kaolinite compactée à deux saturations en eau fixes, 60% et 40%. Mesures réalisées avec une cellule capacitive, à 170MHz.

### 5.1.3 Effet du degré de saturation en eau

Nous avons représenté, sur les figures 6-11 et 6-12, la conductivité électrique et la permittivité diélectrique en fonction de la saturation, à deux porosités fixes (40% et 50%), et à deux fréquences fixes (100 kHz et 170 MHz). La gamme de saturation explorée est 40-100%.

À 100 kHz, nous observons, pour les deux porosités étudiées, que la conductivité électrique augmente entre  $10^{-2}$  à  $3 \cdot 10^{-2}$  S/m à peu près linéairement avec la saturation. Les

conductivités électriques obtenues pour les échantillons de porosité 50% sont très légèrement supérieures à celles obtenues pour 40% de porosité.

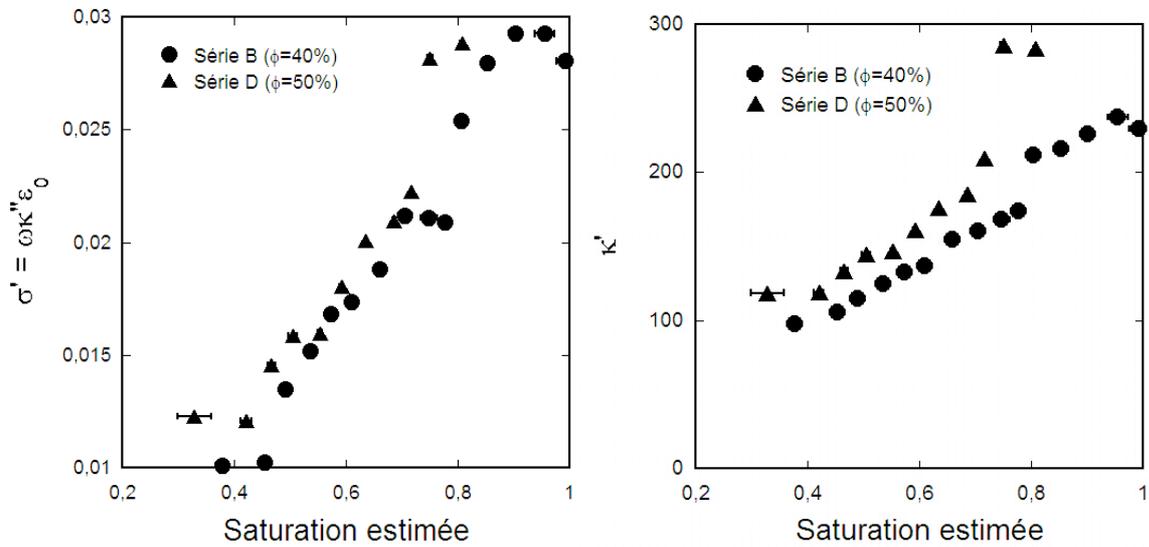


Figure 6-11 : Conductivité et constante diélectrique en fonction de la saturation en eau ( $S_w$ ), pour les échantillons de kaolinite compactée à deux porosités différentes, 40% et 50%. Mesures réalisées avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, à 100kHz.

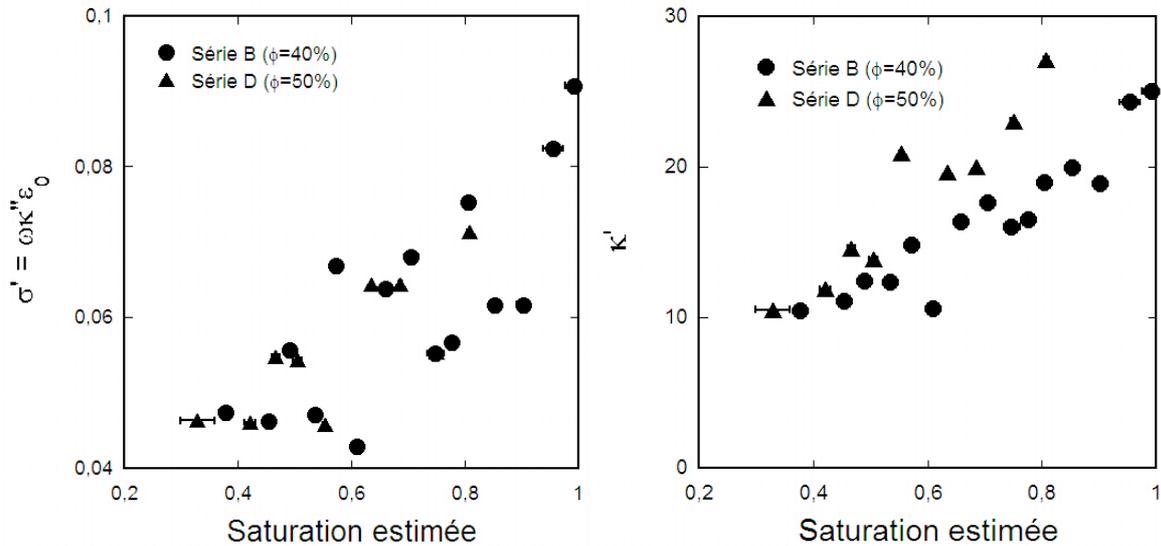


Figure 6-12 : Conductivité et constante diélectrique en fonction de la saturation en eau ( $S_w$ ), pour les échantillons de kaolinite compactée à deux porosités différentes, 40% et 50%. Mesures réalisées avec une cellule capacitive, à 170MHz.

La constante diélectrique mesurée à 100 kHz augmente elle aussi avec la saturation en eau, de 100 à plus de 200. Les constantes diélectriques associées à la porosité 50% sont supérieures à celles obtenues pour les échantillons de porosité 40%. Conductivité et permittivité diélectrique ont des comportements similaires.

A haute fréquence (170 MHz), la conductivité électrique et la permittivité diélectrique augmentent également avec la saturation. Les mesures sont plus dispersées, car les précisions sur les valeurs de la saturation et sur les mesures diélectriques sont moins bonnes que dans le cas des mesures à basses fréquences. Les gammes de variations de la conductivité électrique et de la constante diélectrique à 170MHz sont relativement larges : la permittivité diélectrique varie entre 10 et 30, et la conductivité entre  $4 \cdot 10^{-2}$  et  $10^{-1}$  S/m.

#### 5.1.4 Effet de la salinité du fluide de pore

Nous avons étudié l'effet de la salinité du fluide de pore à 50kHz, au-delà de la polarisation d'électrodes (qui perdure jusqu'à des fréquences élevées pour les échantillons ayant les plus fortes salinités). Nous n'avons pas pu utiliser les valeurs à 100kHz car les mesures de capacités sont sous le seuil de détection de l'analyseur d'impédance. Les échantillons ont une porosité de 40% et une saturation en eau de 80% (série G). La figure 6-13 monte que la conductivité et la constante diélectrique augmentent avec la conductivité du fluide.

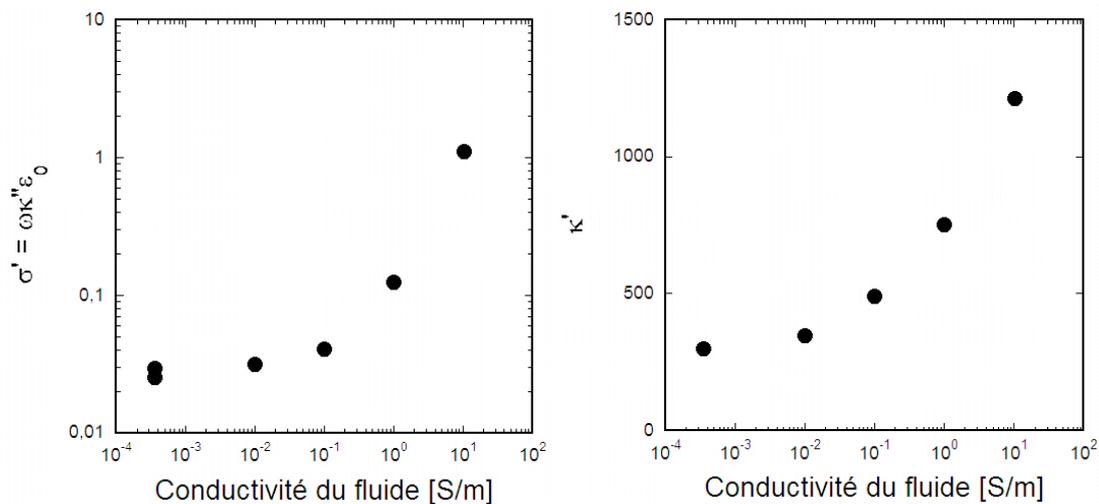


Figure 6-13 : Conductivité et constante diélectrique en fonction de la conductivité du fluide ajouté, pour les échantillons de kaolinite compactée, de porosité et saturation en eau constante de 40% et 80% respectivement. Mesures réalisées avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, à 50kHz. Les valeurs de conductivité du fluide sont celles du fluide en équilibre avec la kaolinite.

#### 5.1.5 Anisotropie de conductivité et de permittivité

La figure 6-14 compare l'évolution avec la porosité de la conductivité électrique et de la constante diélectrique mesurées dans les directions verticale (parallèle à la direction de

compaction, direction de la contrainte appliquée) et horizontale (perpendiculaire à la direction de compaction) pour les échantillons de la série A, caractérisés par une saturation en eau constante de 60%.

Nous observons que la conductivité et la constante diélectrique mesurées dans la direction horizontale sont supérieures aux valeurs obtenues dans la direction verticale. Les conductivités mesurées dans les deux directions augmentent avec la porosité, de  $1,4 \cdot 10^{-2}$  à  $1,8 \cdot 10^{-2}$  S/m dans la direction verticale, et de  $1,8 \cdot 10^{-2}$  à  $2,2 \cdot 10^{-2}$  S/m dans la direction horizontale, et semblent avoir un comportement très similaire. Par contre, la constante diélectrique mesurée dans la direction verticale croît avec la porosité alors que la constante diélectrique mesurée horizontalement reste quasiment constante, autour de 190.

L'anisotropie peut être calculée pour la conductivité et la permittivité diélectrique, par :

$$ANISO(X) = \frac{X_H - X_V}{\frac{1}{2}(X_H + X_V)} \quad (6-6)$$

Les indices H et V indiquent les directions horizontale et verticale, respectivement.

L'anisotropie de conductivité décroît très légèrement avec la porosité, de 0,25 à 0,2 ; cette décroissance est peu significative. L'anisotropie de la constante diélectrique est nettement décroissante avec la porosité, passant de 0,6 à 0,15.

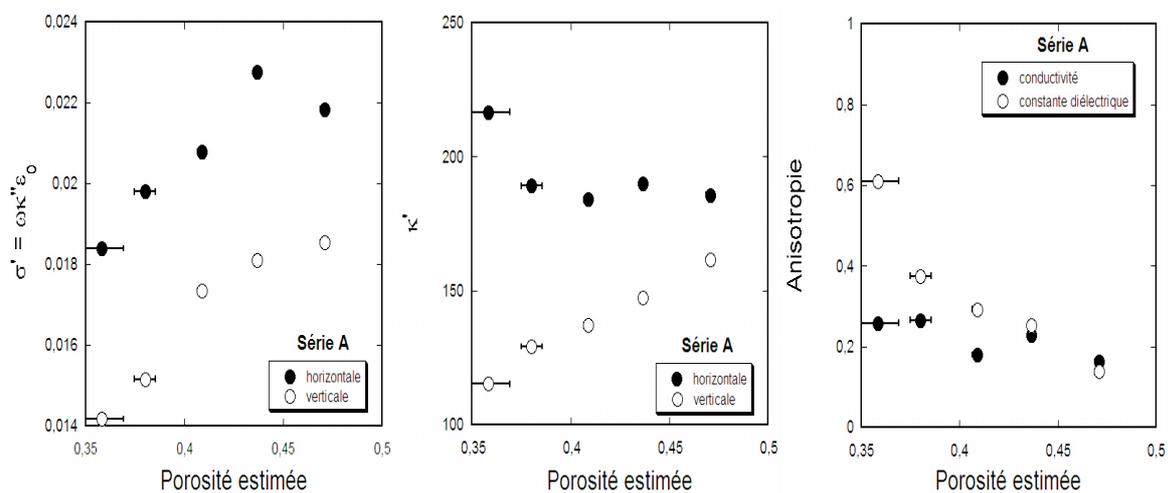


Figure 6-14 : Conductivité et constante diélectrique en fonction de la porosité, pour une saturation en eau de 60%, mesurées dans les directions parallèle (verticale) et perpendiculaire (horizontale) à la direction de compaction, avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, à 100kHz.

## 5.2 Mélanges kaolinite et smectite MX80

### 5.2.1 Effet de la fréquence

Comme pour la kaolinite pure, nous avons représenté les spectres de permittivité diélectrique (partie réelle,  $\kappa'$ , et partie imaginaire,  $\kappa''$ ) pour les différents mélanges kaolinite/MX80 fabriqués. La figure 6-15 présente les spectres obtenus à saturation variable et porosité constante. La figure 6-16 présente le spectre des mélanges kaolinite/MX80, à porosité et saturation en eau constantes, pour différentes teneurs en smectite MX80. Ces spectres ont été interpolés entre 4 MHz et 200 MHz, car les mesures par la méthode capacitive (PIOM) n'étaient pas cohérentes à celles obtenues à basse et à très haute fréquence ; elles ne sont donc pas présentées.

L'évolution des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique est assez similaire à celle observée pour la kaolinite pure : ce sont des fonctions décroissantes de la fréquence, les valeurs atteintes à basse fréquence sont très élevées (même ordre de grandeur que pour la kaolinite pour la partie réelle, supérieure à celle pour la kaolinite pure pour la partie imaginaire), et à haute fréquence les constantes diélectriques réelles et imaginaires se comportent de la même façon que pour la kaolinite pure (la partie réelle tend vers une valeur limite d'environ 10, et la partie imaginaire continue à décroître).

L'effet de la saturation en eau est plus marqué que pour la kaolinite pure. Il est visible sur toute la gamme de fréquence, et il est particulièrement prononcé à basses fréquences (inférieures à 100kHz).

Les valeurs de la partie imaginaire sont plus élevées que dans le cas de la kaolinite pure, ce qui indique que la conductivité électrique des mélanges contenant de la montmorillonite est supérieure à celles des échantillons de kaolinite pure.

La tangente de pertes (figure 6-15) présente un maximum vers 10kHz, dont l'amplitude augmente avec la teneur en eau.

L'effet de la teneur en argile MX80 s'observe à la fois sur la partie réelle et sur la partie imaginaire de la constante diélectrique (figure 6-16). Il est particulièrement important à basse fréquence pour la constante diélectrique réelle, qui augmente avec la teneur en MX80. La partie imaginaire de la constante diélectrique, donc la conductivité, augmente elle aussi avec la teneur en MX80, sur toute la gamme de fréquences.

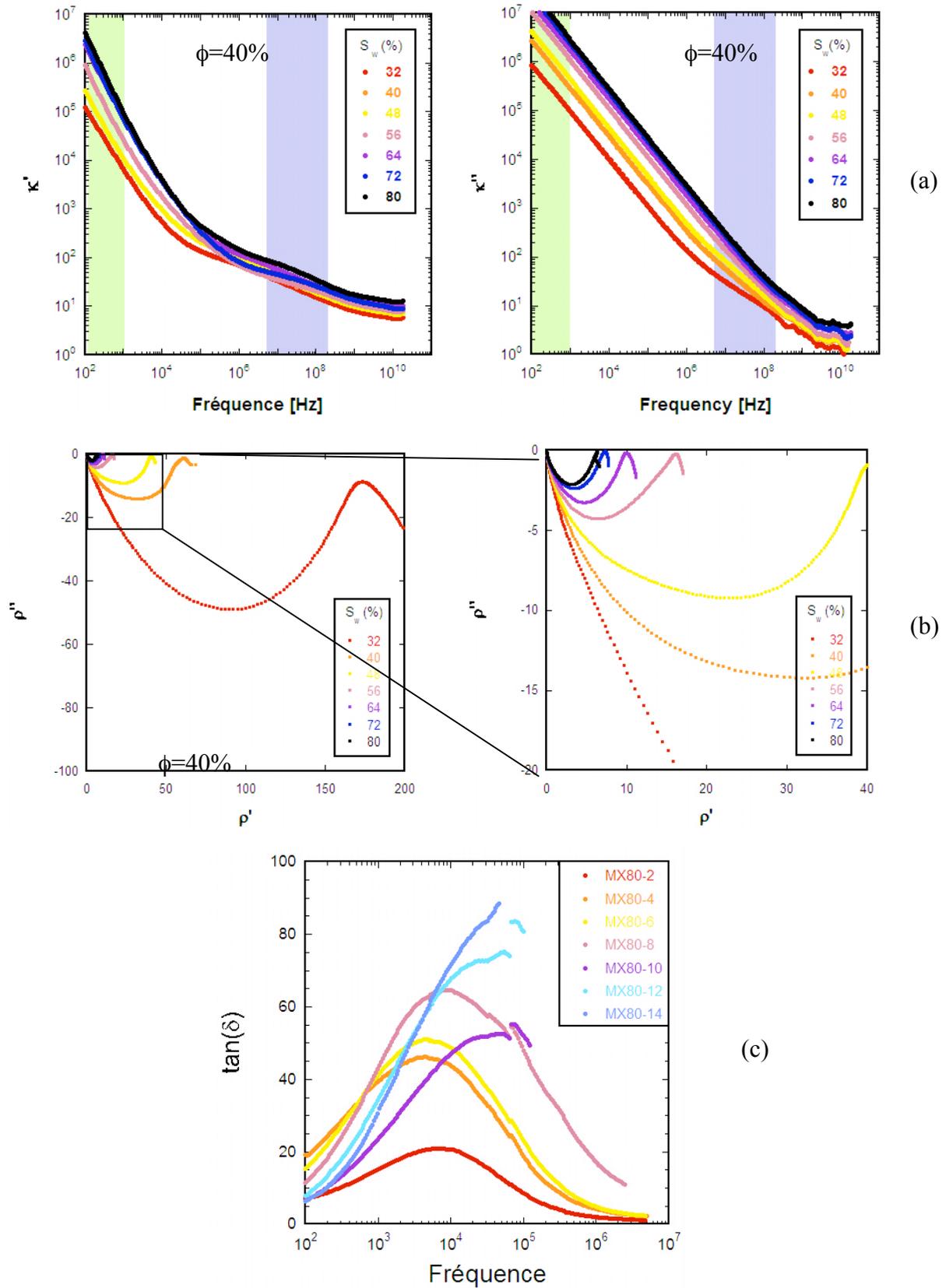
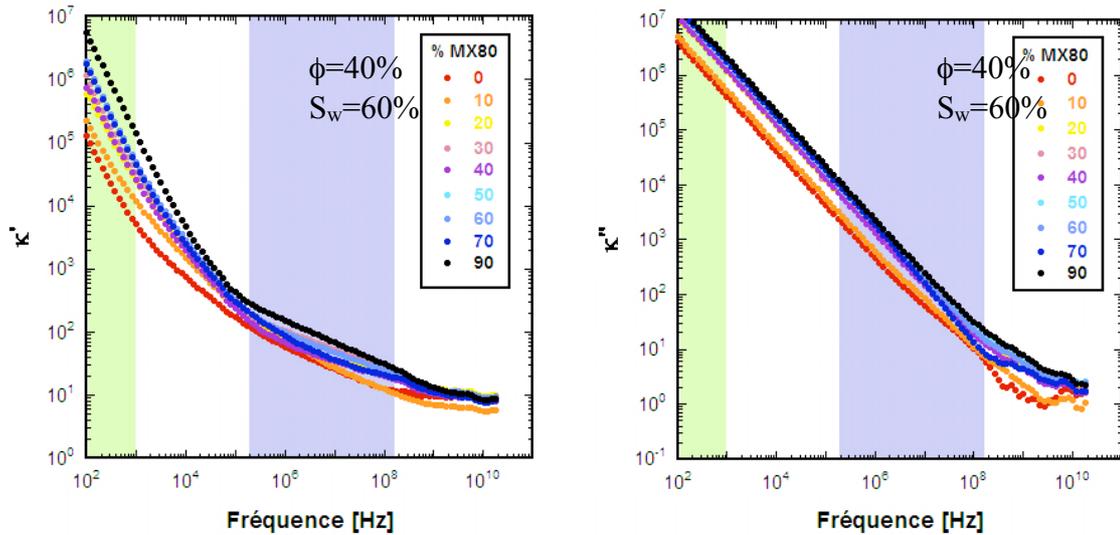
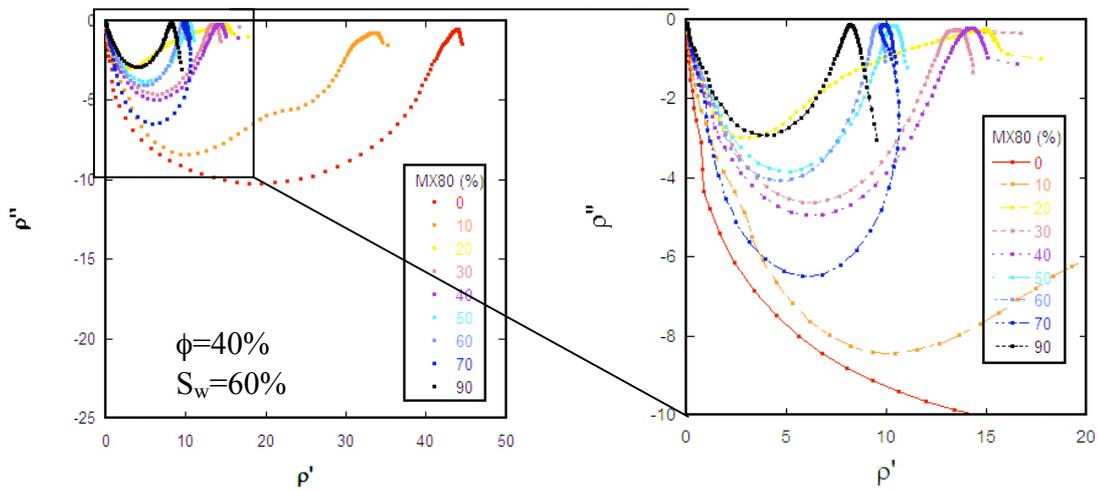


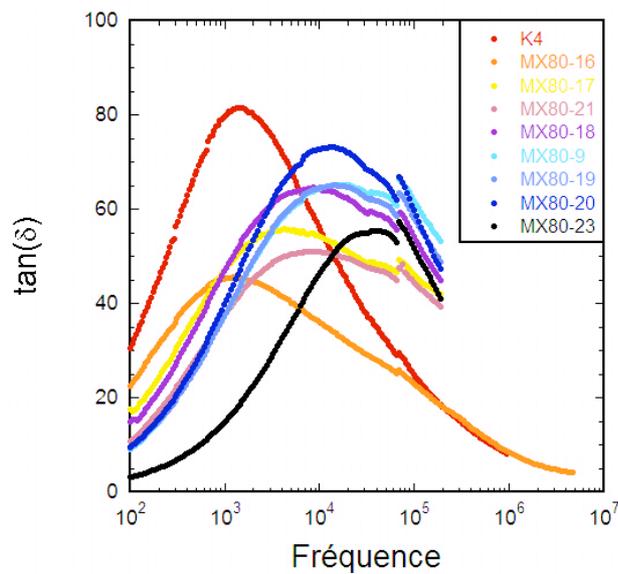
Figure 6-15 : Effet de la fréquence et de la saturation en eau à porosité constante, 40% (Série E) : (a) sur la constante diélectrique ; et (b) sur la résistivité (en diagramme d'Argand), et (c) sur la tangente de pertes. Mélanges MX80/kaolinite (série E). Zone verte : polarisation d'électrode possible. Zone bleue : zone interpolée



(a)



(b)



(c)

Figure 6-16 : Effet de la fréquence et de la teneur en argile de type montmorillonite MX80, à porosité constante, 40%, et saturation en eau constante, 60% (Série F) : (a) sur la constante diélectrique ; et (b) sur la résistivité (en diagramme d'Argand), et (c) sur la tangente de pertes. Zone verte : polarisation d'électrode possible. Zone bleue : zone interpolée.

Les diagrammes d'Argand en résistivité sont des demi-cercles un peu déformés, ce qui pourrait être un effet de l'interpolation des mesures, mais qui pourrait aussi indiquer des phénomènes de polarisation successifs.

La tangente de pertes (figure 2-16) montre un maximum entre 1 et 10kHz, mais dont la fréquence et l'amplitude sont globalement peu corrélées à la teneur en argile.

Afin de comparer les données obtenues pour les différents échantillons, trois fréquences fixes ont été choisies : 1.3 GHz, 170 MHz et 100 kHz. La dernière a été choisie de manière à s'affranchir de tout effet de polarisation d'électrodes (à cause de la forte conductivité des échantillons, nous ne pouvons exclure la polarisation d'électrode qui peut exister jusqu'à des fréquences assez élevées), nous avons choisi de nous placer à une fréquence suffisamment élevée et pour laquelle la phase présente un plateau (polarisation minimale).

## 5.2.2 Effet de la saturation en eau

Les échantillons de la série E permettent d'étudier l'effet de la saturation en eau sur la réponse électrique de mélanges contenant de la montmorillonite.

Les figures 6-17, 6-18 et 6-19 montrent que la conductivité électrique et la permittivité diélectrique des mélanges MX80/kaolinite augmentent avec la saturation en eau, à toutes les fréquences (100kHz, 160MHz, 1,3GHz).

Les valeurs de conductivité électrique à 100kHz sont très élevées par rapport aux conductivités de la kaolinite pure ; la conductivité augmente de  $10^{-2}$  S/m à 0,18 S/m quand la saturation augmente de 20% à 80%. La permittivité diélectrique est également un peu plus élevée que celle des échantillons de kaolinite pure. Elle passe de 100 à des valeurs proches de 350 quand la saturation augmente de 20% à 80%. L'évolution de la conductivité électrique avec la saturation en eau montre nettement un changement de comportement vers 45% de saturation : avant cette valeur l'augmentation de la conductivité est moins rapide qu'au delà de cette valeur. Cette valeur seuil est également caractérisée par un changement de comportement dans l'évolution de la constante diélectrique avec la saturation.

A 170MHz et à 1GHz, les comportements de la conductivité électrique et de la constante diélectrique sont similaires à ceux qui sont observés à 100kHz.

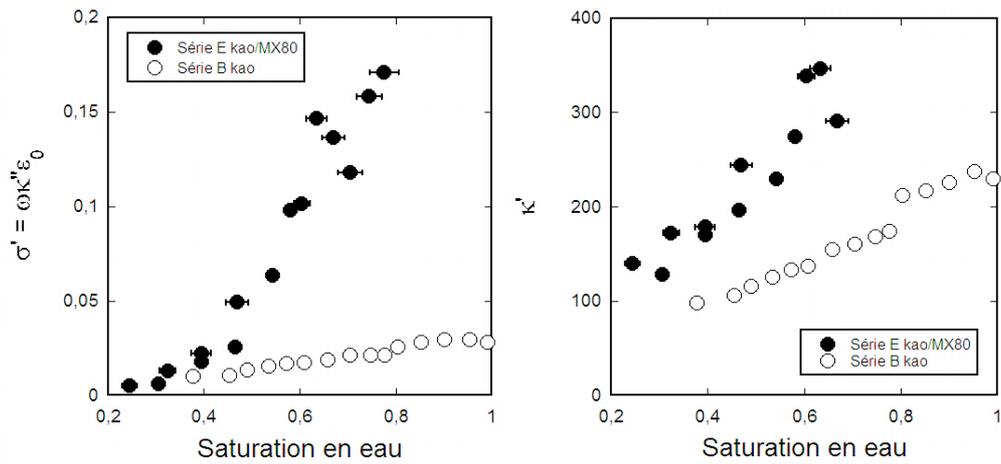


Figure 6-17 : Conductivité électrique (à gauche) et constante diélectrique (à droite) en fonction de la saturation en eau, pour la kaolinite pure et les mélanges MX80/kaolinite, (porosité constante, 40%) mesurées réalisées à 100kHz.

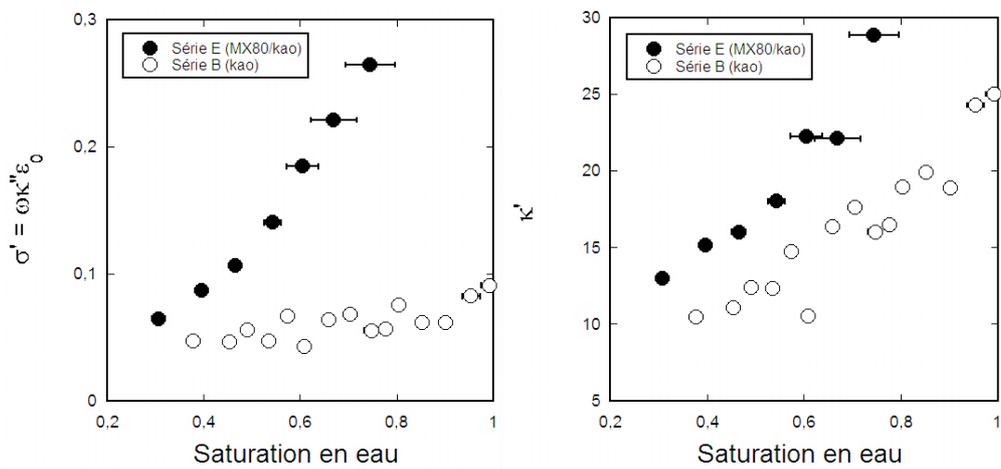


Figure 6-18 : Conductivité électrique (à gauche) et constante diélectrique (à droite) en fonction de la saturation en eau, pour la kaolinite pure et les mélanges MX80/kaolinite, (porosité constante, 40%) Mesures réalisées à 170MHz pour la série B, et valeurs interpolées pour la série E.

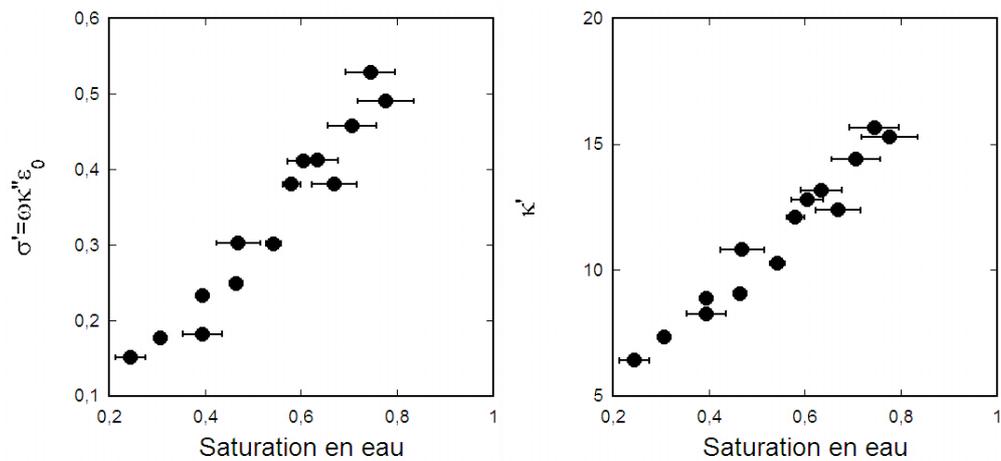


Figure 6-19 : Effet de la saturation en eau sur la conductivité électrique (à gauche) et la constante diélectrique (à droite) mesurées à 1,3 GHz pour les mélanges MX80/kaolinite, à porosité constante, 40%.

### 5.2.3 Effet de la teneur en argile gonflante

Les figures 6-20 et 6-21 présentent l'évolution de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique en fonction de la teneur en argile de type MX80.

A 100kHz, on observe que la conductivité électrique et la permittivité augmentent avec la teneur en smectite MX80. La conductivité augmente de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  à  $1,2 \cdot 10^{-1}$  S/m, et la constante diélectrique de 180 à plus de 400 quand la teneur volumique de smectite MX80 passe de 0% à 90%. Les valeurs de conductivité et de permittivité sont assez dispersées.

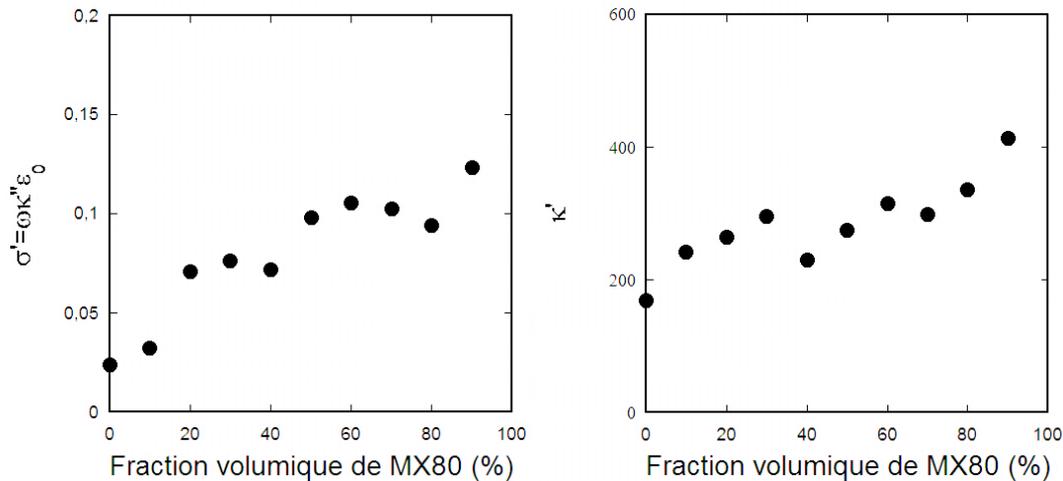


Figure 6-20 : Effet de la fraction volumique en MX80 sur la conductivité électrique (à gauche) et la constante diélectrique (à droite), pour les mélanges MX80/kaolinite à porosité constante, 40%, et saturation en eau constante, 60%. Mesures réalisées avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, à 100kHz.

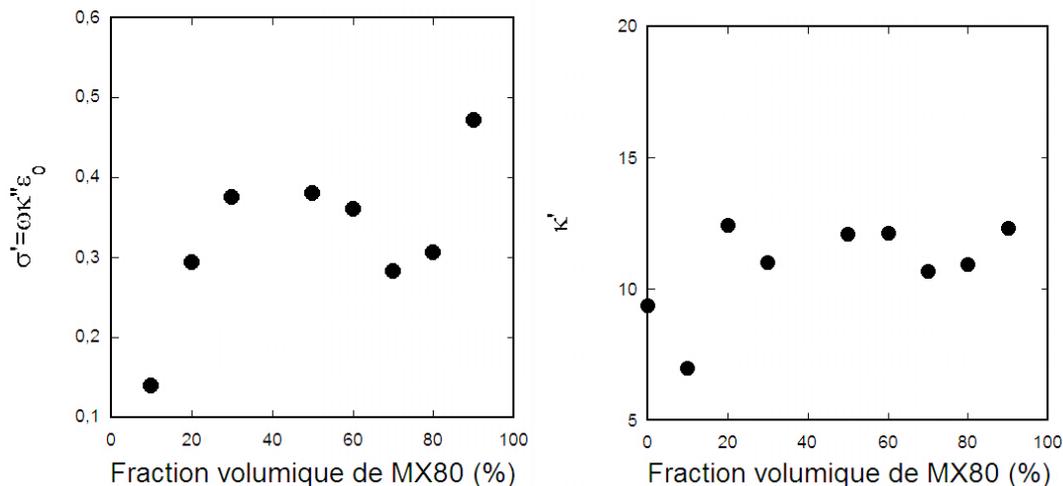


Figure 6-21 : Effet de la fraction volumique de MX80 sur la conductivité électrique (à gauche) et la constante diélectrique (à droite), pour les mélanges MX80/kaolinite à porosité constante, 40%, et saturation en eau constante, 60%. Mesures réalisées à 170MHz avec une cellule capacitive.

A très haute fréquence (1 GHz), les mesures sont très dispersées. La permittivité diélectrique est peu affectée par la teneur en MX80, elle reste proche de 12. La conductivité semble augmenter globalement avec le pourcentage de MX80.

#### 5.2.4 Effet de la salinité du fluide

Comme pour la kaolinite pure, nous avons réalisé une série de mesures à basses fréquences, à salinité du fluide variable, pour des mélanges de kaolinite et de MX80, à porosité 40% et saturation en eau 60%. La permittivité diélectrique n'a pas pu être mesurée, car les échantillons sont extrêmement conducteurs et les capacités à mesurer sont trop petites pour être mesurées avec l'analyseur d'impédance. Nous donnons ici la conductivité mesurée à 50 kHz (figure 6-22). Nous représentons d'une part les valeurs en fonction de la conductivité du fluide ajouté (figurés vides), et d'autre part en fonction de la conductivité du fluide mis en équilibre avec la poudre d'argile (figurés pleins). Cette mise en équilibre s'accompagne d'une augmentation de la conductivité du fluide de pore.

On peut observer (figure 6-22) que la conductivité croît avec la salinité du fluide. La conductivité de surface, prédominante à basse salinité, est élevée.

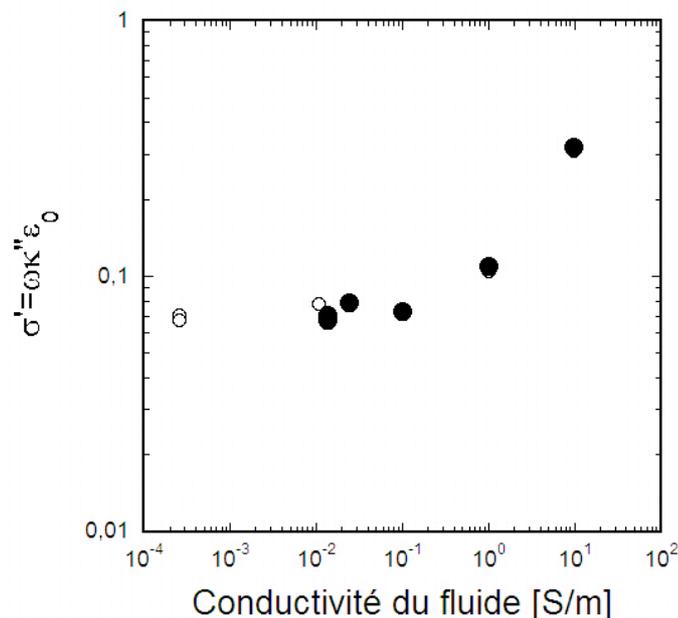


Figure 6-22 : Conductivité de mélanges kaolinite/MX80 (80% de kaolinite et 20% de MX80), en fonction de la conductivité du fluide ajouté, (porosité et saturation en eau constantes, 40% et 60% respectivement). Mesures réalisées avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, à 50kHz.

## 6 Discussion

Dans les sections suivantes, nous allons successivement discuter l'effet de la fréquence, de la teneur en eau, de la teneur en argile gonflante et de la salinité du fluide sur les propriétés électriques. Avant de le faire, nous tenons à comparer nos résultats à ceux des deux seules études qui existent dans la littérature, dans lesquelles les constantes diélectriques d'échantillons compactés de kaolinite et de smectite ont été mesurées, mais dans une gamme de fréquence plus restreinte que celle de notre étude.

### 6.1 Comparaison des résultats avec d'autres études

Les spectres obtenus dans cette étude à basse fréquence (10 kHz – 10 MHz) peuvent être comparés aux spectres obtenus par Knoll (1996), qui a travaillé également sur une kaolinite compactée. La procédure de compaction utilisée par cet auteur est une compaction de la poudre de kaolinite à sec (sous contrainte uniaxiale), l'eau étant injectée ensuite dans la cellule de mesure. La méthode de mesure utilisée est une méthode de mesure d'impédance avec un dispositif à deux électrodes. La figure 6-23 compare un résultat de Knoll, obtenu pour un échantillon synthétique de 60% de porosité, aux résultats obtenus dans cette étude. On peut constater que, à l'état saturé, les spectres de Knoll et les spectres de notre étude (trois échantillons, avec des saturations comprises entre 40 et 80%, sont pris en exemple) sont très proches, que ce soit pour la partie réelle de la constante diélectrique ou pour la partie imaginaire. L'étude de Knoll et celle présentée dans ce mémoire, avec des dispositifs de mesure similaires, mais des procédures de saturation différentes, donnent des résultats très cohérents.

Pour ce qui est des mesures à plus hautes fréquences, nous avons comparé nos résultats à ceux de Kelleners et al. (2005). Ces auteurs ont réalisé des mesures de permittivité diélectrique dans la gamme de fréquences 10MHz - 1GHz, sur une bentonite contenant différentes teneurs en eau. La figure (figure 6-24) compare ces mesures à celles que nous avons obtenues sur les mélanges de la série E (kaolinite/MX80 à différentes teneurs en eau). Les résultats sont compatibles à ceux de Kelleners et al., que ce soit pour la partie réelle ou la partie imaginaire de la constante diélectrique.

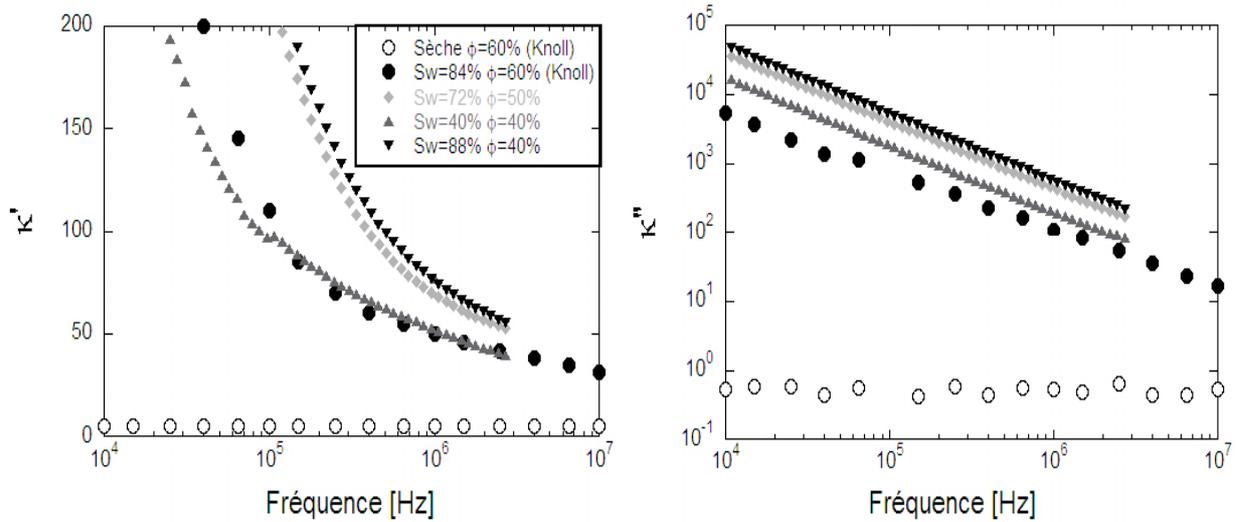


Figure 6-23 : Mesures d'impédance à deux électrodes sur de la kaolinite compactée (sèche et totalement saturée d'eau distillée), par Knoll (1996) : (a) spectre de permittivité diélectrique relative et (b) spectre de conductivité dans la gamme 10 kHz-10MHz.

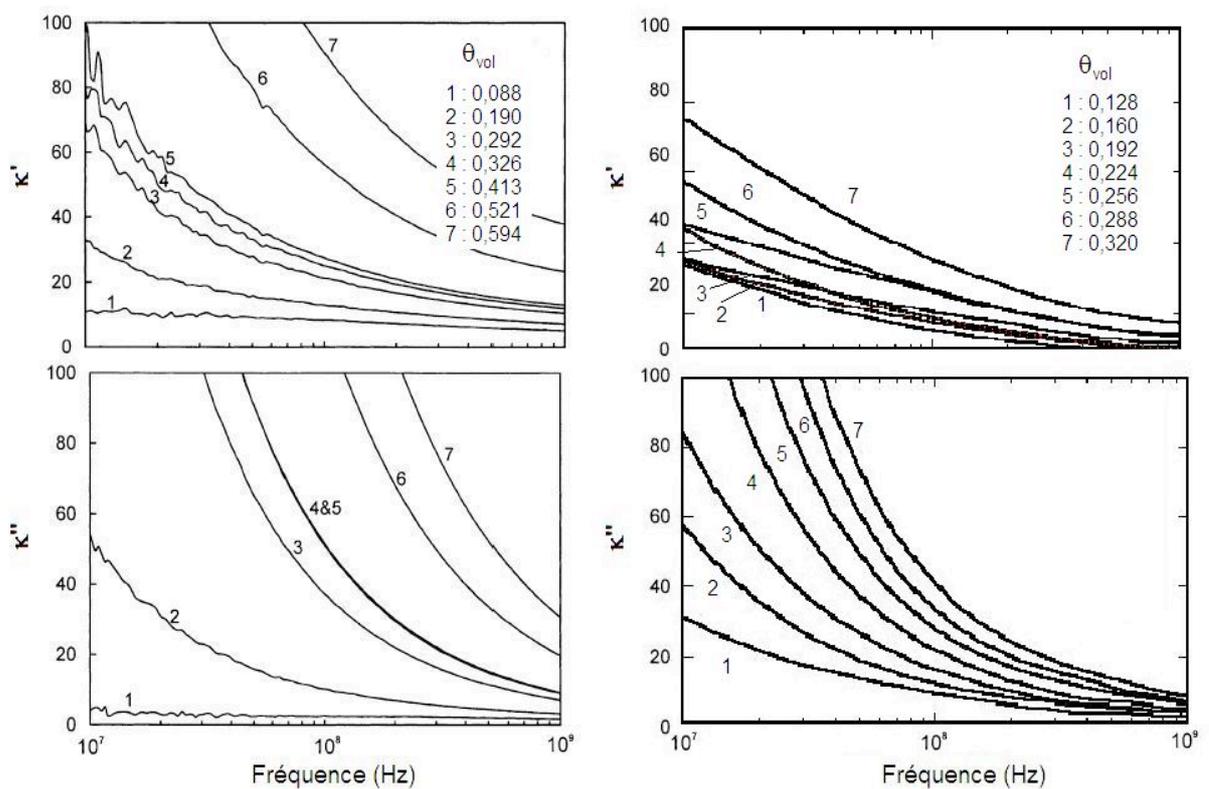


Figure 6-24 : Mesures de la constante diélectrique réelle (en haut) et imaginaire (en bas), en fonction de la fréquence. A gauche : mesures de Kelleners et al. (2005) sur une bentonite (densité apparente constante, proche de  $1 \text{ g/cm}^3$ ); à droite : mesures sur des mélanges kaolinite/MX80 de la série E (valeurs interpolées). Les résultats sont présentés pour différents teneurs volumétriques en eau,  $\theta_{vol}$ .

## 6.2 Effet de la fréquence de mesure

### 6.2.1 Phénomènes de polarisation

Pour tous les échantillons étudiés dans ce chapitre, les spectres de la tangente de pertes présentent systématiquement un maximum entre 1 et 10 kHz (figures 6-7, 6-15 et 6-15). Ce maximum est lié à un phénomène de relaxation (polarisation), et son amplitude est assez bien corrélée à sa fréquence caractéristique (figure 6-25). Quand la teneur en eau augmente, la fréquence de ce maximum tend à augmenter et l'amplitude à décroître, mais les différentes séries d'échantillons de kaolinite ont des comportements sensiblement différents. Dans le cas des mélanges kaolinite/smectite, la corrélation entre la fréquence et l'amplitude du maximum, et la teneur en eau, est beaucoup plus nette.

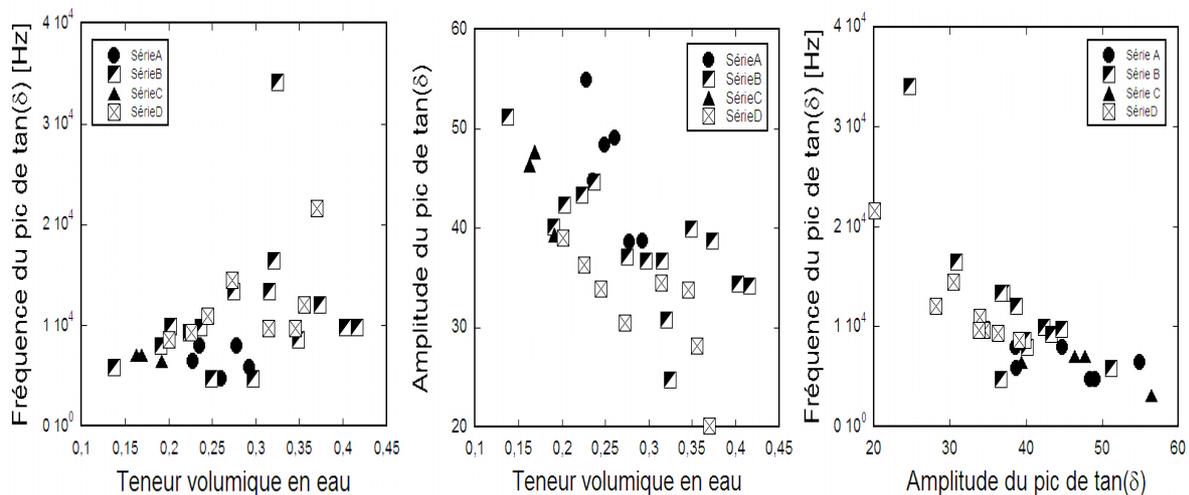


Figure 6-25 : Evolution de la localisation et de l'amplitude du pic de tangente de pertes pour tous les échantillons de kaolinite pure, en fonction de la teneur en eau. A droite : corrélation entre la fréquence et l'amplitude du pic de tangente de pertes. Echantillons de kaolinite pure (4 séries).

Ce maximum pourrait être dû à la polarisation de la double couche électrique. En effet, d'après le modèle de Schwarz (1962), qui relie la fréquence de polarisation,  $f$ , à la taille des particules,  $a$ , par la relation :  $a = \sqrt{2D/f}$  ( $D$  étant le coefficient de diffusion des ions, pris ici égal à  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), la taille des particules de nos échantillons serait comprise entre 0,3 et 1 $\mu\text{m}$ , pour la kaolinite pure et les mélanges kaolinite/smectite MX80. Ce qui est compatible les valeurs obtenues par mesures granulométriques même si les valeurs de  $a$  obtenues avec le modèle de Schwarz sont un peu supérieures aux tailles mesurées par granulométrie, mais, d'une part, l'incertitude sur  $D$  peut être à l'origine de cet écart et,

d'autre part, une fois que les particules d'argile sont mises en contact avec l'eau, elles peuvent former des amas de plus grande taille (visibles à l'œil nu dans certaines éprouvettes). C'est peut-être la taille de ces amas qui est fournie par le modèle de Schwarz.

Un second phénomène de polarisation susceptible d'avoir lieu, à plus haute fréquence, dans un milieu poreux saturé (totalement ou partiellement) est la polarisation de Maxwell Wagner, provoquée par l'accumulation de charges aux interfaces entre l'eau et les grains solides.

Dans les paragraphes suivants, nous allons confronter nos données aux prédictions de différents modèles pour essayer de mieux comprendre quels sont les phénomènes à l'origine des différents des comportements observés.

### 6.1.3 Confrontation de nos données aux prévisions des modèles

#### *a) Modèles de mélanges*

Nous avons d'abord confronté nos données de conductivité électrique et de constante diélectrique, obtenue en fonction de la fréquence, à un certain nombre de modèles relativement simples à mettre en œuvre comme les modèles de mélange du type modèle alpha et modèles issus de la théorie du milieu effectif. Puis, nous avons essayé d'inclure la polarisation de la double couche électrique des particules d'argile, au moyen du modèle de Schwarz-Schurr.

Les échantillons synthétiques (de kaolinite ou de mélanges de kaolinite et smectite MX80) peuvent être considérés comme un mélange à trois phases : argile sèche, eau et air. Afin de rendre les simulations plus réalistes, nous avons introduit la conductivité de surface des argiles. La façon la plus simple de le faire est d'assimiler la conductivité de surface des minéraux à une conductivité de volume des particules d'argile. Il aurait été plus correct de représenter chaque particule par une sphère isolante entourée d'une coque conductrice (Endres et Knight, 1993), mais la modélisation devient alors plus compliquée (quelle serait par exemple la fraction volumique de la coque par rapport à la sphère isolante ?).

Les paramètres (conductivité électrique et constante diélectrique) que nous avons choisis pour effectuer la modélisation sont les suivants :

### *Paramètres de la matrice*

- Kaolinite pure :

$$\sigma_{\text{kao}} = 0,04 \text{ S/m} \quad \text{et} \quad \kappa_{\text{kao}} = 5,1 \quad (\text{d'après Robinson, 2004})$$

- Mélange kaolinite/smectite MX80 :

$$\sigma_{\text{kao}} = 0,04 * f_{\text{kao}} + 0,46*(1-f_{\text{kao}}) \quad \text{où } f_{\text{kao}} \text{ est la fraction de kaolinite de la matrice}$$

*Paramètres de l'électrolyte de pore, qui est de l'eau distillée*

$$\sigma_w = 3. 10^{-4} \text{ S/m} \quad \text{et} \quad \kappa_w = 78$$

*Paramètres de l'air*

$$\sigma_a = 0 \quad \text{et} \quad \kappa_a = 1$$

La conductivité électrique utilisée pour la kaolinite est une conductivité de surface théorique, déterminée à partir des mesures de CEC (ceci sera développé plus loin). Cette valeur est proche de la conductivité de surface obtenue en faisant varier la salinité du fluide, même si ces mesures sont effectuées en conditions de saturation partielle, ce qui a comme conséquence de fournir une conductivité de surface apparente qui n'est pas forcément identique à celle que nous aurions obtenue à saturation totale.

Avec les paramètres décrits précédemment, nous avons calculé les spectres de la constante diélectrique et de la conductivité électrique (la porosité et la saturation en eau des différentes éprouvettes étant connues), en utilisant 4 modèles alpha :  $\alpha=1$ , noté VOL (volumétrique),  $\alpha=-1$ , noté INV inverse (inverse),  $\alpha=1/2$ , noté CRIM et  $\alpha=1/3$ , noté LOOY (Looyenga), moyenne géométrique, notée LICH (Lichtenecker), et deux modèles du milieu effectif : non auto cohérent, noté GM et auto cohérent, noté EMA. Les formules à trois phases pour ces deux derniers modèles sont données dans l'annexe A3.

Rappelons que dans tous ces modèles, la permittivité diélectrique de chaque phase  $i$  du mélange est donnée par :

$$\varepsilon_i^*(\omega) = \varepsilon_{i,\infty} - j \sigma_{i,DC} / \omega$$

avec  $\varepsilon_{i,\infty}$  et  $\sigma_{i,DC}$  les valeurs de permittivité du minéral de conductivité DC données plus haut.

Les résultats de ces simulations sont présentés aux figure 6-26, 6-27 et 6-28 pour quelques échantillons de kaolinite pure et pour des mélanges de kaolinite et de smectite MX80.

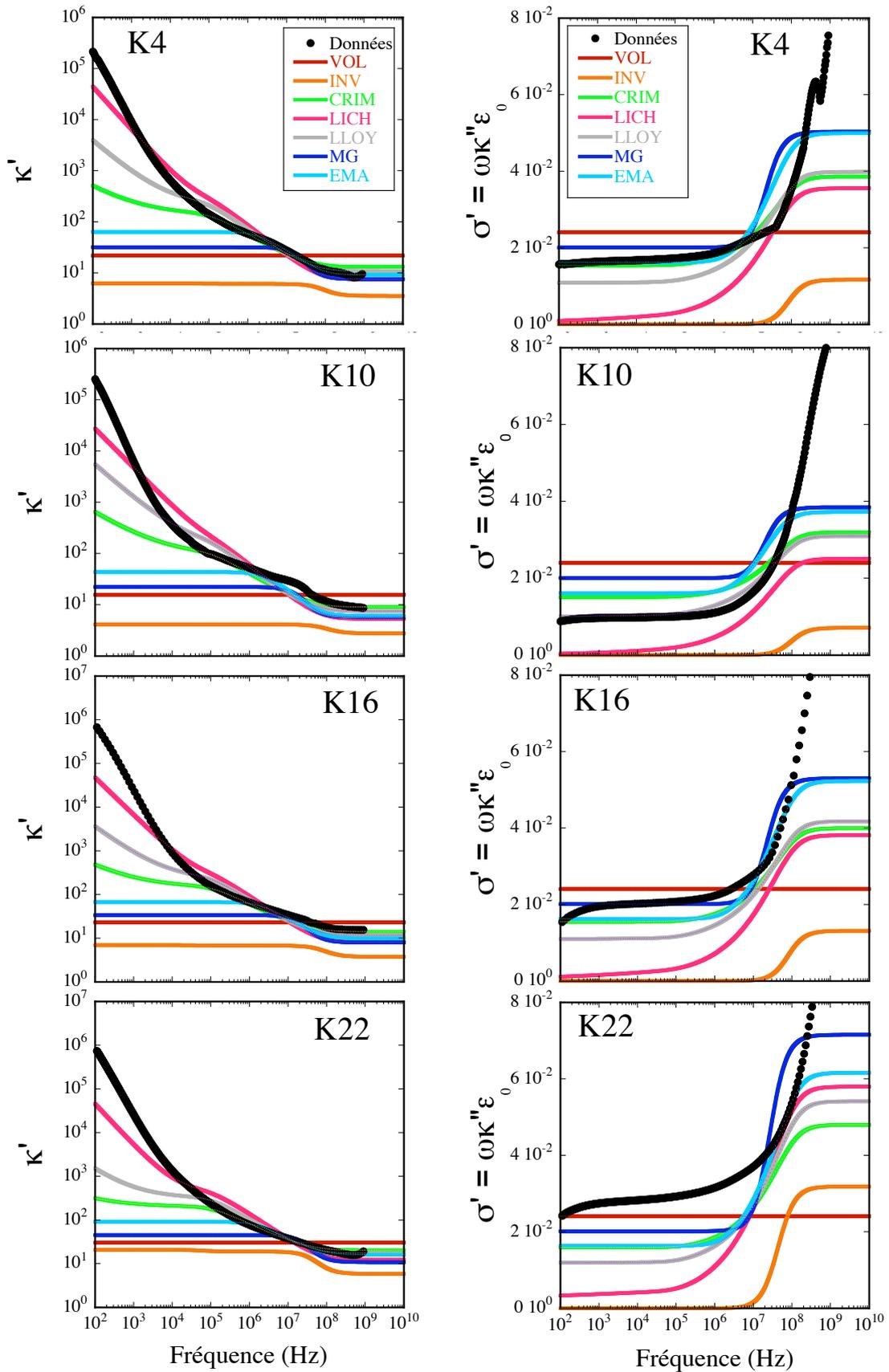


Figure 6-26 : Modèles de mélanges et théories des milieux effectifs pour quelques échantillons de kaolinite, effet de la fréquence.

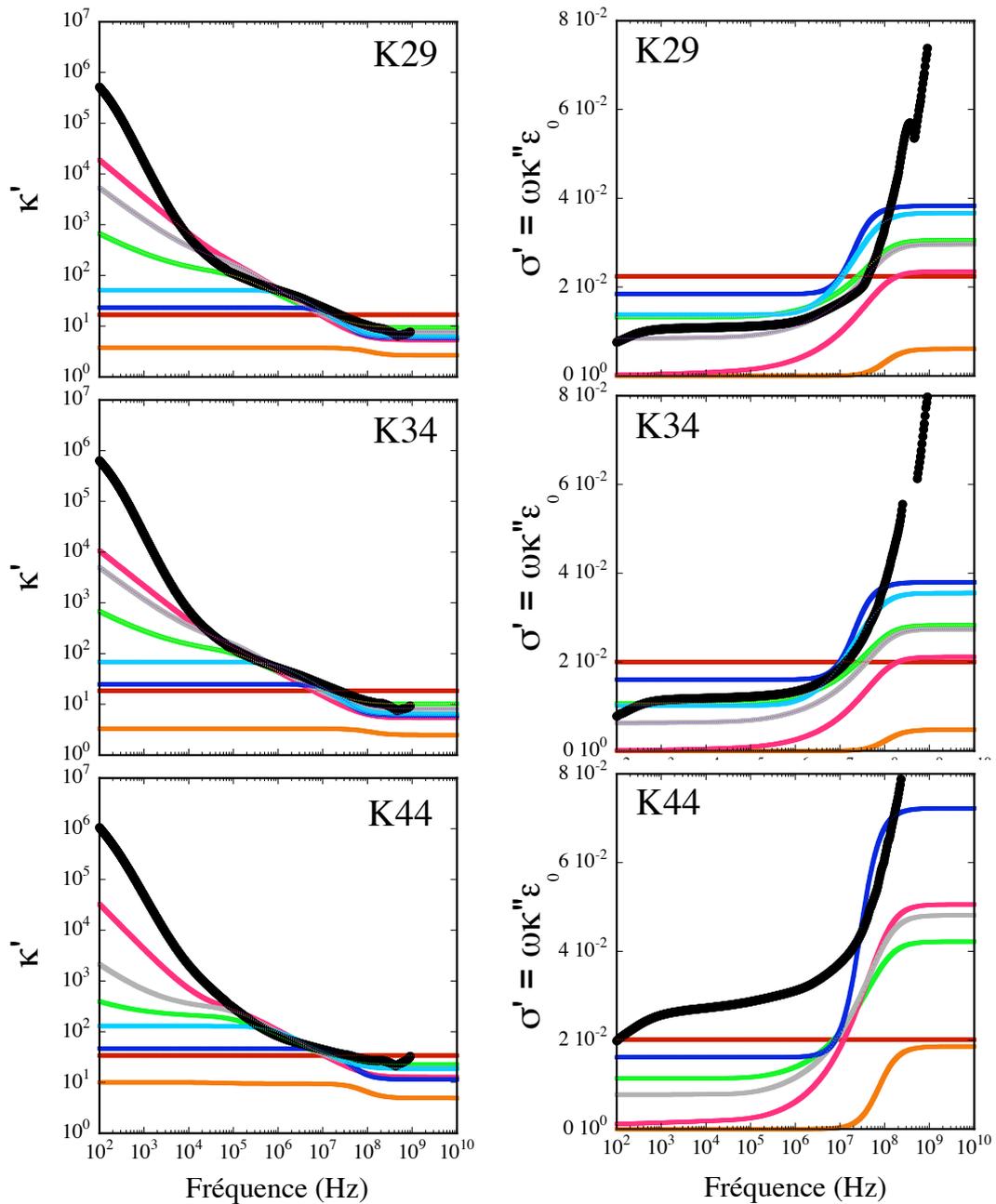


Figure 6-27 : Modèles de mélanges et théories des milieux effectifs pour quelques échantillons de kaolinite effet de la fréquence.

Aux fréquences supérieures à 10 ou 100 kHz, le modèle qui prédit le mieux le comportement de la constante diélectrique réelle est le modèle CRIM. Ce modèle prédit aussi bien les données de Coutanceau (1989) pour des carbonates saturés, dans la gamme de fréquences 1-100 MHz. Les comportements prédits par les modèles EMA et LOOY sont assez proches de celui prédit par le modèle CRIM. Au-dessous de 10kHz, ces trois

modèles prédisent, soit un plateau pour la constante diélectrique, soit une augmentation de cette constante qui est inférieure à celle observée. Cette zone de fréquences est sans doute le lieu de phénomènes de polarisation électrochimique (polarisation de la double couche électrique), qui ne sont pas pris en compte par ces modèles.

Tous ces modèles de mélanges prédisent une polarisation, de type Maxwell-Wagner, vers 10-50 MHz, caractérisée par une chute de la constante diélectrique et une augmentation de la conductivité.

Cette polarisation est bien observée dans nos données de conductivité électrique (palier puis remonté vers 10 MHz, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 50 MHz) et, dans une moindre mesure, dans celles de la constante diélectrique réelle, mais la gamme de fréquences où ce phénomène devrait s'observer est en partie celle où nous n'avons pas pu obtenir de mesures pour la kaolinite. Les ordres de grandeur de la conductivité dans cette gamme de fréquences sont en accord avec les données de la kaolinite pure, sauf à forte saturation en eau ( $S_w > 60\%$ ), où les valeurs sont systématiquement sous-estimées. Au-delà de 100 MHz, tous les modèles présentent un palier de la conductivité électrique qui ne s'observe pas dans nos données.

Par ailleurs, la fréquence de polarisation prédite par les modèles, caractérisée par la zone d'augmentation de la conductivité, est légèrement inférieure à ce qui peut être observé sur les données réelles. Au-delà de 50 MHz, les modèles prédisent que la conductivité atteint un palier, alors que la conductivité mesurée continue à croître.

Pour les mélanges kaolinite et smectite MX80, les valeurs de conductivités prédites par les modèles posent plus de problème, car la conductivité de surface a un effet majeur dans ces échantillons, et qu'elle est mal prise en compte par ces modèles.

Même si, malgré leur simplicité, ces modèles prédisent relativement bien, dans l'ensemble, le comportement observé entre 100 kHz et 100 MHz, nous avons vu que le reste du spectre n'est pas bien interprété. Ceci peut être dû au fait que ces modèles ne prennent pas en compte la forme des particules, d'une part, et la polarisation de la double couche électrique, d'autre part.

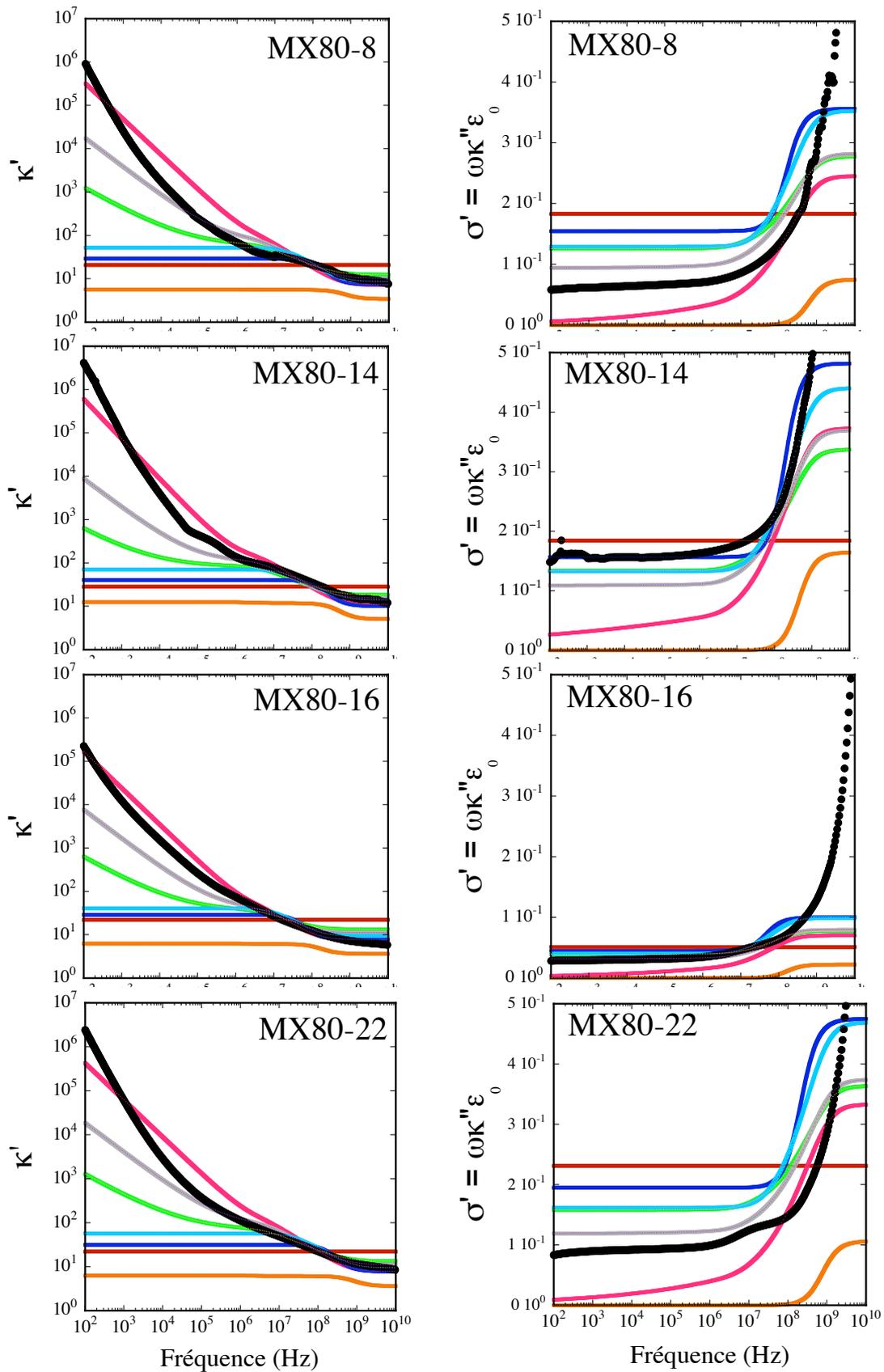


Figure 6-28 : Modèles de mélanges et théories des milieux effectifs pour quelques échantillons des mélange MX80/kaolinite, effet de la fréquence. La conductivité de surface utilisée pour les échantillons MX80-8 et MX80-14 est 0,3 S/m et elle vaut 0,36 S/m pour MX80-22

Le modèle EMA peut être modifié de manière à tenir compte de la forme des particules d'argile et des inclusions de fluides. Dans ce cas, les particules et les inclusions d'eau et d'air sont considérées comme des ellipsoïdes ayant un facteur de forme  $\alpha$  (rapport entre les valeurs du petit et du grand axe de l'ellipsoïde). La figure 6-29 montre que lorsque le facteur de forme des particules et des inclusions d'eau augmente (particules ou inclusions de plus en plus allongées), le modèle prévoit des valeurs de plus en plus élevées de la constante diélectrique à basse fréquence, et décale la fréquence de relaxation de la polarisation de type Maxwell-Wagner vers les basses fréquences. Nous observons que c'est le modèle avec inclusions sphériques qui semble le plus adapté pour interpréter nos données ce qui n'est pas très surprenant car comme nous l'avons vu au dans la section 2.1.3 du chapitre 1 que l'épaisseur et la longueur des particules de kaolinite (empilement de feuillets) sont assez proches.

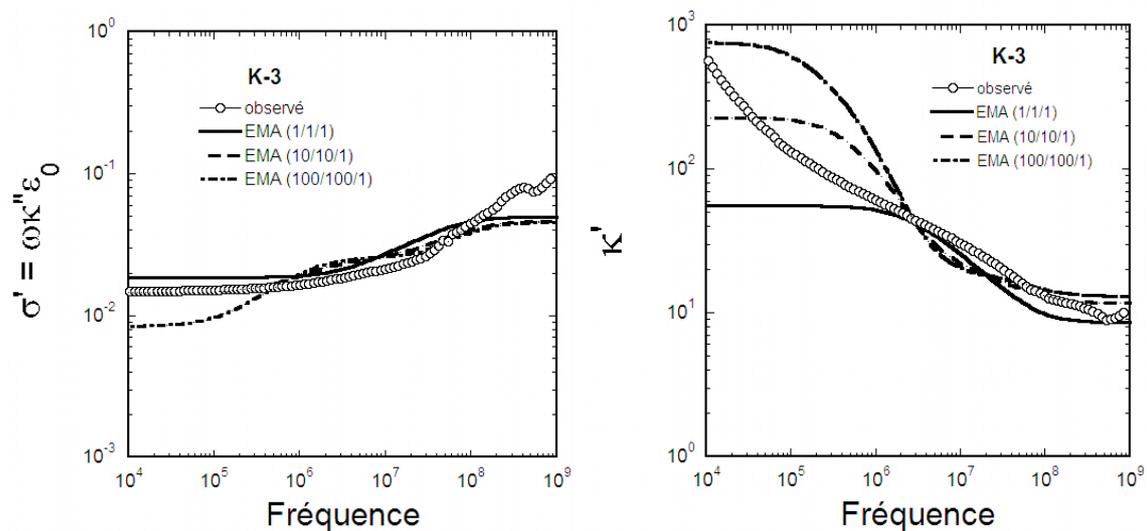


Figure 6-29 : Modèle de milieu effectif auto cohérent (modèle EMA) pour un échantillon de kaolinite, en fonction de la fréquence : effet de la forme des grains de kaolinite et des inclusions d'eau.

Dans tous les cas, nous observons que les modèles simples de mélange ne rendent pas bien compte des observations à basse fréquence (dans le domaine 100Hz-100kHz). Dans ce domaine de fréquence, nous observons systématiquement un maximum de la tangente de pertes, indiquant un phénomène de polarisation, aussi bien dans les échantillons de kaolinite que dans les mélanges de kaolinite et de smectite. Une explication possible à ce pic de relaxation pourrait être la polarisation de la double couche électrique, qui n'est pas prise en compte par les modèles précédemment testés.

Afin de rendre compte de ce phénomène, nous avons utilisé le modèle de Schwarz (1962). Ce modèle électrochimique permet de calculer la constante diélectrique d'une particule chargée, plongée dans un électrolyte. La constante diélectrique complexe de la particule est une fonction de Debye à laquelle s'ajoute une conductivité DC. En utilisant les valeurs de la constante diélectrique de la particule d'argile calculées avec ce modèle et un modèle de milieu effectif à trois phases, on peut modéliser la relaxation « géométrique » d'interface (Lesmes et Morgan, 2001) provoquée par la polarisation de la double couche électrique.

La formule permettant de calculer la constante diélectrique d'un grain d'argile (avec polarisation électrochimique) est la suivante (Schurr, 1964) :

$$\kappa_{\text{mat}}^*(\omega) = [ \kappa_g \epsilon_0 + \epsilon_f - i (\sigma_f + \sigma_{\text{DC}}) / \omega ] / \epsilon_0$$

$$\text{avec } \epsilon_f = \epsilon_s / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

$$\sigma_f = \epsilon_s \omega^2 / (1 + \omega^2 \tau^2)$$

$$\sigma_{\text{DC}} = \epsilon_s / \tau$$

$$\tau = R^2 / (2D)$$

$$\epsilon_s = R \lambda_0 / D$$

Les paramètres que nous avons choisis pour effectuer la modélisation sont les suivants :

*Rayon des particules* :  $R = 0,25 \mu\text{m}$

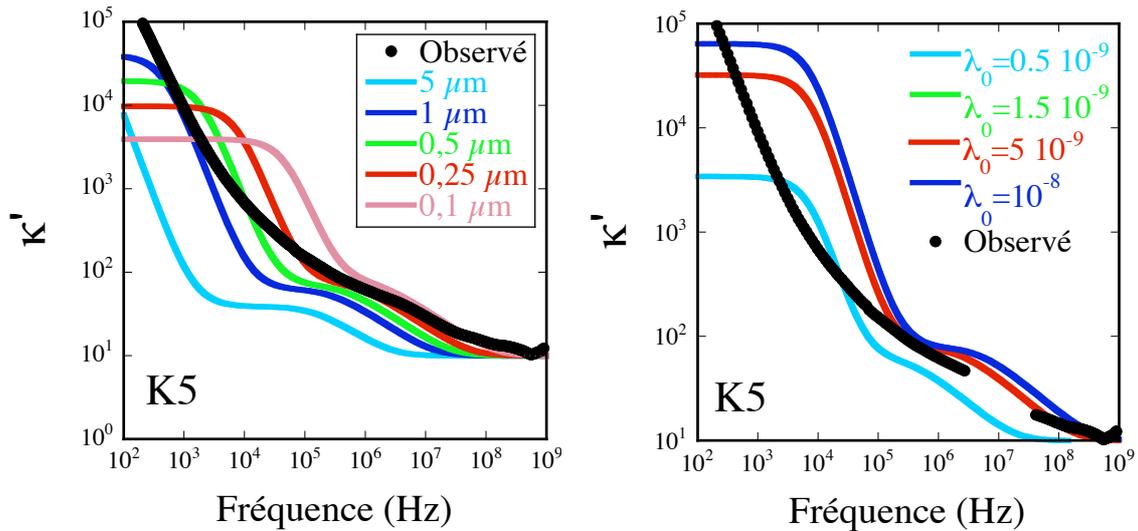
*Coefficient de diffusion des ions* :  $D = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

*Conductivité spécifique de surface* :  $\lambda_0 = 1.5 \times 10^{-9} \text{ S}$  (comprise entre  $10^{-9}$  et  $4 \times 10^{-9} \text{ S}$ , d'après Revil et Leroy, 2001)

*Constante diélectrique des grains d'argile secs*  $\kappa_g = 5,1$

Dans le modèle de mélange à trois phases,  $\kappa_{\text{mat}}^*$  est utilisé comme constante diélectrique de la matrice. Le modèle de milieu effectif choisi pour modéliser l'effet du mélange est le modèle auto-cohérent (EMA).

Avant de choisir les valeurs de  $R$  et de  $\lambda_0$ , nous avons effectué quelques tests pour déterminer quelles seraient les valeurs les plus adaptées. La figure 6-30 présente les résultats de ces tests.



6-30 : Modèle de Schwarz (1962) pour la polarisation de la DCE autour d'une particule d'argile, associé au modèle de milieu effectif auto-cohérent : effet du rayon des particules (à gauche) et de la valeur de la conductivité spécifique de surface (à droite).

La figure 6-31 compare les résultats obtenus avec ce modèle aux observations, pour quatre échantillons. On peut constater que ce modèle prédit deux relaxations distinctes : l'une, à haute fréquence, de type Maxwell-Wagner (comme vu précédemment avec les modèles de mélange simples), et l'autre, de plus grande amplitude (le maximum de tangente de pertes pour cette polarisation est beaucoup plus important que celui observé à haute fréquences), liée à la polarisation de la double couche électrique (vers 10-100kHz). On observe que la polarisation prédite par ce modèle se situe à une fréquence supérieure à celle observée dans les données réelles : le maximum de la tangente de pertes calculée par le modèle a lieu à des fréquences entre 100kHz et 1 MHz, alors que dans les données réelles le maximum se situe vers 10kHz. Par ailleurs, l'amplitude et la largeur du maximum prédites par le modèle sont inférieures à celles observées et, à très basse fréquence, le modèle prédit que la tangente de pertes est inversement proportionnel à la fréquence, ce qui ne se observe pas dans les données.

La discordance entre prédictions du modèle de Schwarz et les observations peut être due à plusieurs faits :

- Le modèle de Schwarz suppose que la taille des particules est uniforme (une seule relaxation de type Debye) et qu'il existe une seule énergie d'activation dans le système. Il se peut que, dans nos échantillons, on n'ait pas une taille unique des particules d'argile, mais distribution de tailles des grains (amas de particules), ou bien

une distribution d'énergie d'activation (pas de mobilité unique pour tous les ions), ce qui aurait comme effet d'élargir le maximum, observé à basse fréquence, dans la tangente de pertes.

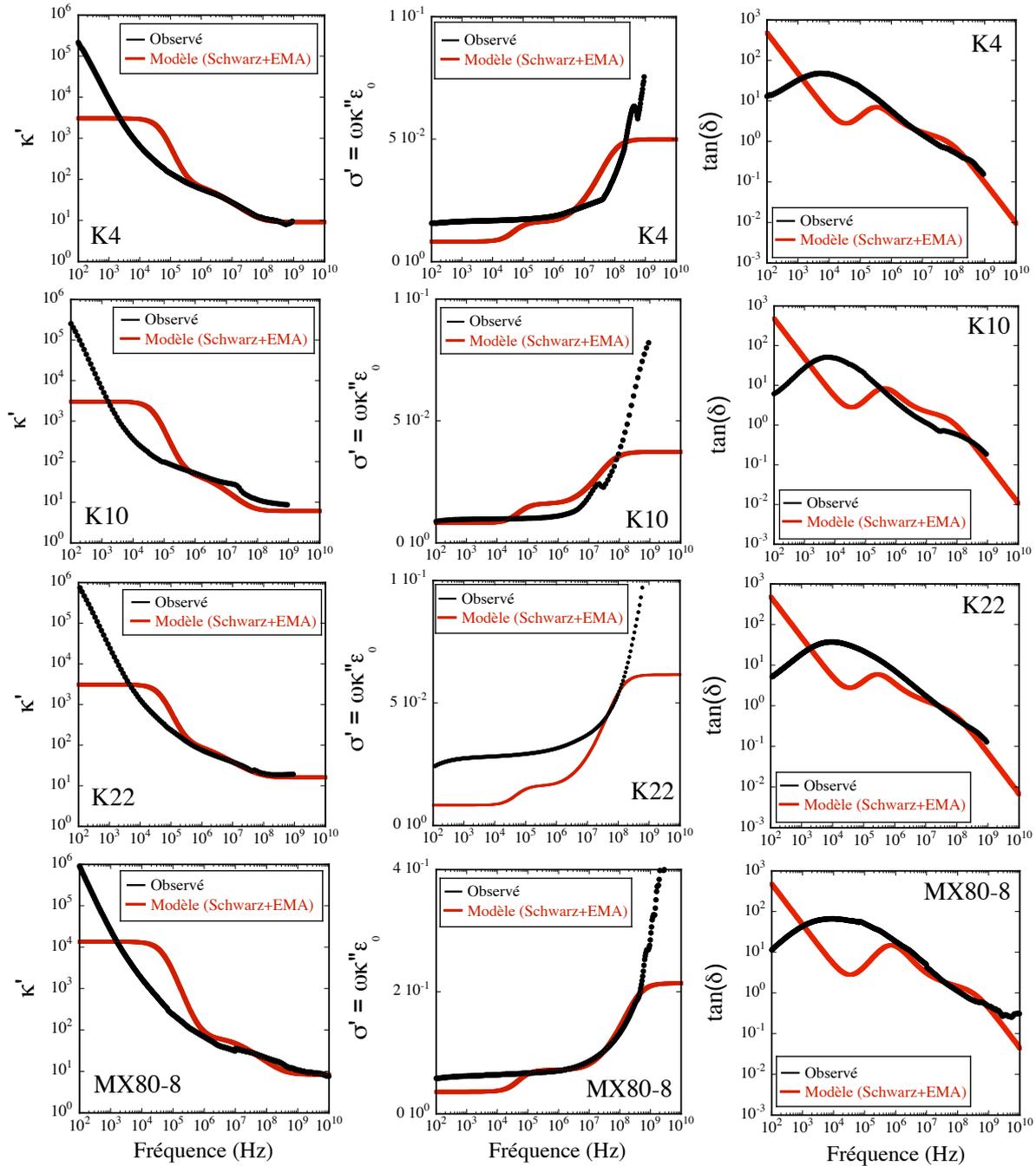


Figure 6-31 : Modèle de Schwarz (1962) pour la polarisation de la DCE autour d'une particule d'argile, associé au modèle de milieu effectif auto-cohérent, pour différents échantillons (kaolinite pure et mélange kaolinite/smectite MX80).

- Ce modèle considère que seule la couche de Stern (partie interne de la double couche) se polarise or, comme nous avons vu dans la section 4 du chapitre 4, d'autres modèles (modèle électrochimique de Fixman, par exemple) prévoient la polarisation de l'ensemble de la couche diffuse.

## 6.2 Effet de la teneur en eau

### 6.2.1 Constante diélectrique à haute fréquence

Nous avons comparé nos mesures de permittivité diélectrique à hautes fréquences aux résultats obtenus par Saarenketo (1998) sur deux argiles, et par Topp et al. (1980) sur des sols.

Saarenketo a étudié, d'une part, un sol contenant essentiellement de la kaolinite (CEC=3,2 meq/100g), et, d'autre part, un sol à forte CEC (38 meq/100g), appelé argile Beaumont. Ces travaux montrent l'influence de l'eau liée aux surfaces sur la réponse diélectrique à hautes fréquences (0,1-3 GHz) pour ces deux types d'argiles (figure 6-30) : l'effet de l'eau liée prédomine à faible teneur en eau jusqu'à 12% (en masse), puis dans la gamme de teneur en eau 12-24%, l'eau est essentiellement de l'eau de capillarité ; ce n'est qu'au-delà de 24% de teneur massique en eau que l'on peut avoir de l'eau libre. À faible teneur en eau, on peut distinguer une eau très fortement liée, entre 0 et 2,5% de teneur massique en eau pour la kaolinite, et entre 0 et 8% pour l'argile gonflante).

La figure 6-32 montre que, dans la plupart des échantillons de notre étude, l'eau est soit uniquement de l'eau liée (pour les échantillons les plus secs), soit de l'eau de capillarité. Seuls cinq échantillons, les plus saturés, sont susceptibles de contenir une fraction d'eau libre.

À partir d'une étude effectuée sur des sols ayant différentes teneurs en argile (entre 10 et 60% d'argile), Topp et al. (1980) ont déterminé une relation empirique (polynôme de troisième degré) entre la constante diélectrique (mesurée à haute fréquence) et la teneur volumique en eau du sol. La figure 6-33 montre que la relation empirique de Topp prédit bien l'évolution avec la teneur en eau de la constante diélectrique, aussi bien pour la kaolinite pure que pour les mélanges kaolinite/smectite MX80, à condition de se placer à une fréquence suffisamment élevée. Bien que notre étude concerne des argiles pures, contrairement à celle de Topp et al., cette relation empirique s'applique bien à nos

données ; nous pouvons noter cependant un léger désaccord pour les plus faibles teneurs en eau (inférieures à 0,15), pour lesquelles le modèle sous-estime les valeurs.

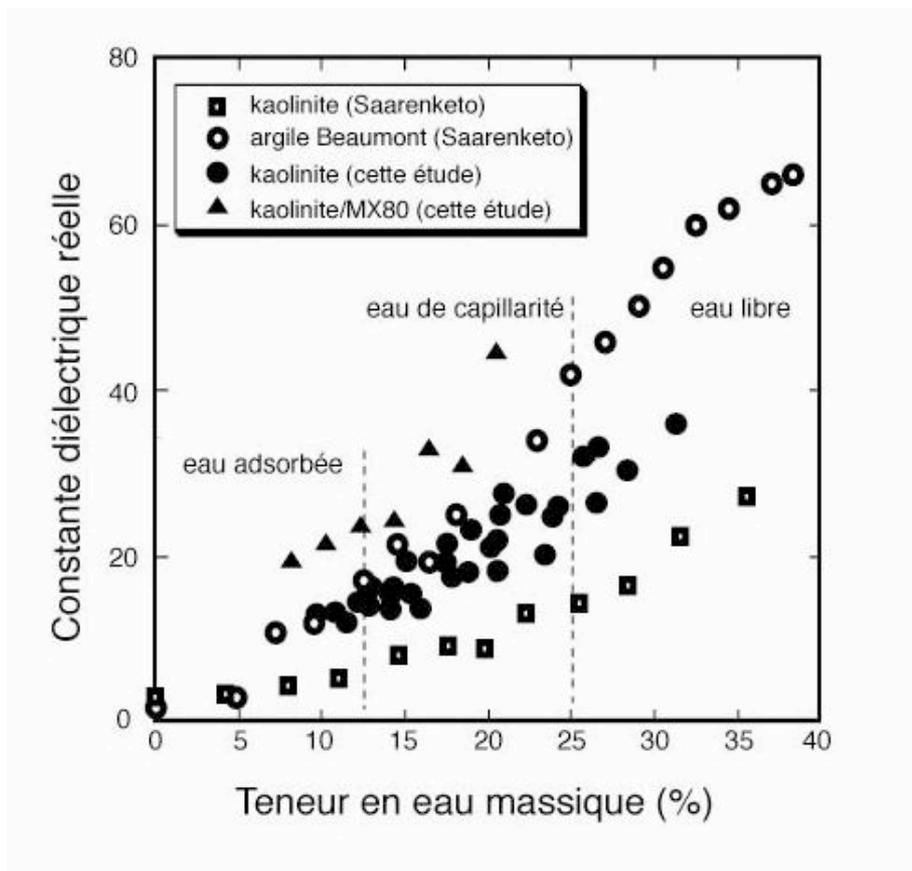


Figure 6-32 : Evolution de la constante diélectrique avec la teneur en eau pour des kaolinites et des argiles gonflantes : confrontation des données expérimentales de Saarenketo (1998) à hautes fréquences (à 50 MHz) et des mesures obtenues dans cette étude (à 50 MHz).

D'une manière générale, on constate (figure 6-34) que les constantes diélectriques obtenues pour la kaolinite sont bien corrélées à la teneur en eau, à haute fréquence, mais aussi à plus basses fréquences. Des lois empiriques simples, de type polynôme de degré 3 (loi de type Topp et al.) ou de type exponentiel, interprètent bien l'évolution avec la teneur en eau de la constante diélectrique, aux fréquences investiguées : 100 kHz, 1 MHz, 167 MHz. La loi exponentielle conduit à des valeurs plus réalistes que la relation de Topp à très haute fréquence et à très faible teneur en eau.

Même si ces deux relations permettent d'interpréter bien l'évolution de la constante diélectrique avec la teneur en eau, elles sont empiriques et, par conséquent, applicables seulement aux roches qui ont permis de les déterminer. Par ailleurs, elles ne reposent sur aucune loi physique et ne fournissent donc aucune information sur les paramètres qui

conditionnent la réponse électrique de la roche en fonction de la teneur en eau. Or, l'objectif de cette thèse est de mieux comprendre quels sont les paramètres qui influencent la réponse électrique du milieu, et comment chacun de ces paramètres (dont les effets s'additionnent) influence cette réponse.

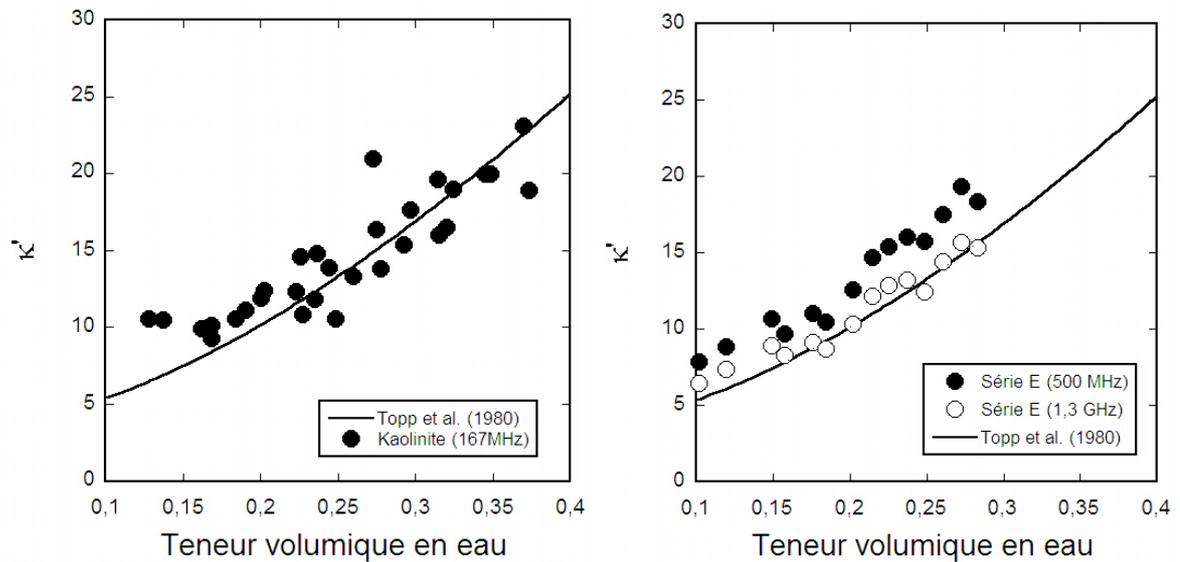


Figure 6-33 : Mesures de la constante diélectrique des échantillons de kaolinite compactée à 170 MHz (à gauche), et de mélanges kaolinite/MX80 à 500 MHz et 1,3 GHz (à droite), en fonction de la teneur volumique en eau. Comparaison avec la relation empirique de Topp et al. (1980).

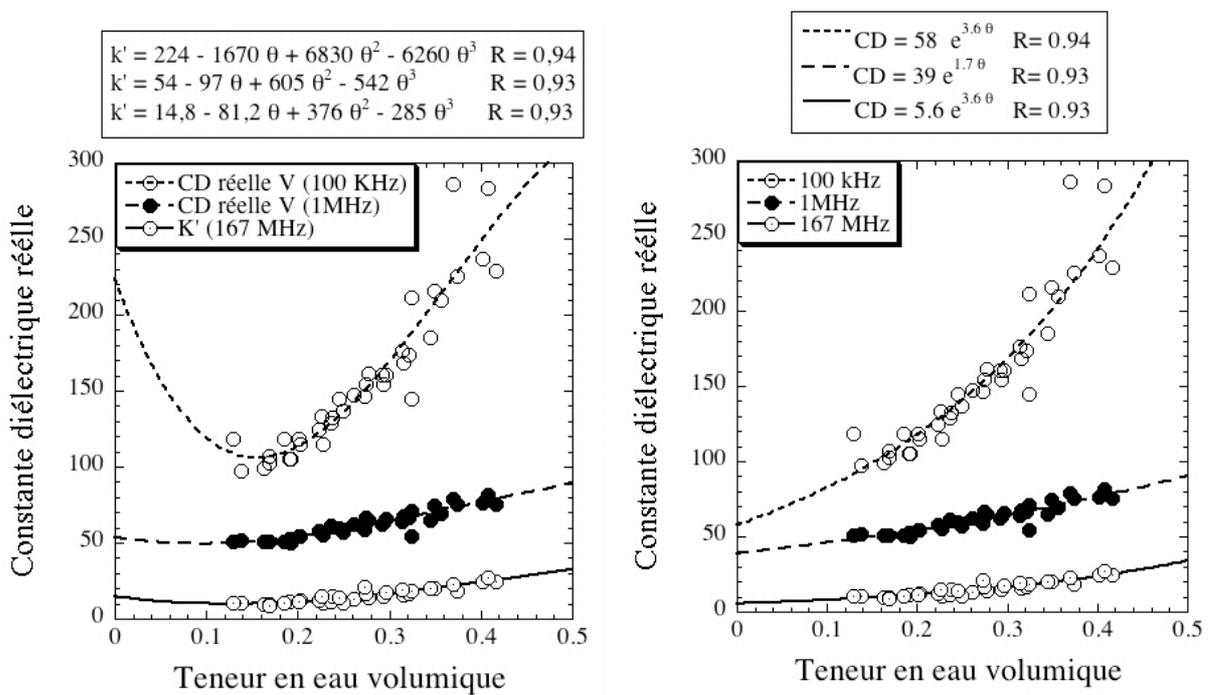


Figure 6-34 : Modélisation de la constante diélectrique (à trois fréquences) en fonction de la teneur volumique en eau, par des lois polynomiales (à gauche) et exponentielles (à droite).

Nous avons passé en revue, dans les sections précédentes, les différents modèles qui permettent d'interpréter l'évolution en fonction de la fréquence de la permittivité diélectrique et de la conductivité électrique, en essayant de comprendre quels étaient les phénomènes impliqués dans les différentes relaxations observées. Nous allons maintenant utiliser un certain nombre de modèles de la littérature, pour essayer de déterminer l'effet sur les propriétés électriques à haute fréquence (au delà de 100 MHz) des différents paramètres. Ces paramètres sont principalement : a) la forme des inclusions (particules d'argile en particulier) ; b) l'existence d'une fraction d'eau liée, dont les propriétés diélectriques diffèrent de celles de l'eau libre ; c) l'arrangement géométrique des différentes inclusions (mélanges aléatoires ou mélanges corrélés).

La fréquence à laquelle nous allons nous placer est 170 MHz. À cette fréquence, les valeurs de la constante diélectrique ne sont pas les valeurs « à l'infini » et surestiment certainement les valeurs que l'on obtiendrait à très hautes fréquences. Malheureusement nous n'avons pas pu effectuer de mesures à plus haute fréquence.

Nous allons donc confronter l'évolution la constante diélectrique, en fonction de la teneur en eau, prédite par différents modèles de mélanges (les mêmes que dans la section 6.1.3) à l'évolution observée. La technique de calcul utilisée est celle présentée au §6.1.3. Cependant, à hautes fréquences (au-delà de 100 MHz pour la kaolinite, et de 1 GHz pour les mélanges kaolinite/smectite MX80), pour calculer la permittivité diélectrique du mélange, il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'effet de la conductivité DC.

La figure 6-35 montre que les simulations numériques par des mélanges aléatoires à trois composants (eau/air/matrice) permettent d'expliquer relativement bien l'évolution de la permittivité diélectrique, à hautes fréquences, avec la teneur en eau. Une fois de plus, c'est le modèle empirique CRIM ( $\alpha=1/2$ ) qui donne le meilleur résultat pour la kaolinite. Le modèle de Looyenga ( $\alpha=1/3$ ) est le plus adapté pour les mélanges kaolinite et smectite MX80. Les modèles plus physiques (modèles non auto cohérent et auto cohérent) sous estiment la constante diélectrique, pour tous les échantillons, dans le cas des inclusions sphériques aléatoires.

#### *Effet de la forme des inclusions*

On peut s'attendre à ce que les particules de kaolinite et de smectite ne soit pas complètement sphériques, et de la même façon les inclusions d'eau pourraient avoir des

facteurs de forme élevés si l'eau forme des films connectés (le facteur de forme a/b est le rapport entre le demi grand axe et le demi petit axe de l'ellipsoïde). Nous avons donc mis en oeuvre le modèle EMA (théorie du milieu effectif auto cohérent) avec des inclusions de formes ellipsoïdales, ayant différents facteurs de forme des inclusions, pour les séries d'échantillons ayant une porosité constante (séries B et D). La figure 6-36 montre que la forme aplatie des plaquettes de kaolinite peut jouer un rôle dans la constante diélectrique obtenue. Par exemple, les prédictions avec un facteur de forme des particules de 5 et celui des inclusions d'eau de 10 sont meilleures que celles d'un modèle d'inclusions sphériques.

Pour les mélanges de kaolinite et de smectite MX80, un modèle avec des particules aplaties (facteurs de forme 5) et des inclusions d'eau et d'air très aplaties (facteur de forme 50) permet de bien reproduire l'allure de la courbe de la constante diélectrique en fonction de la teneur en eau.

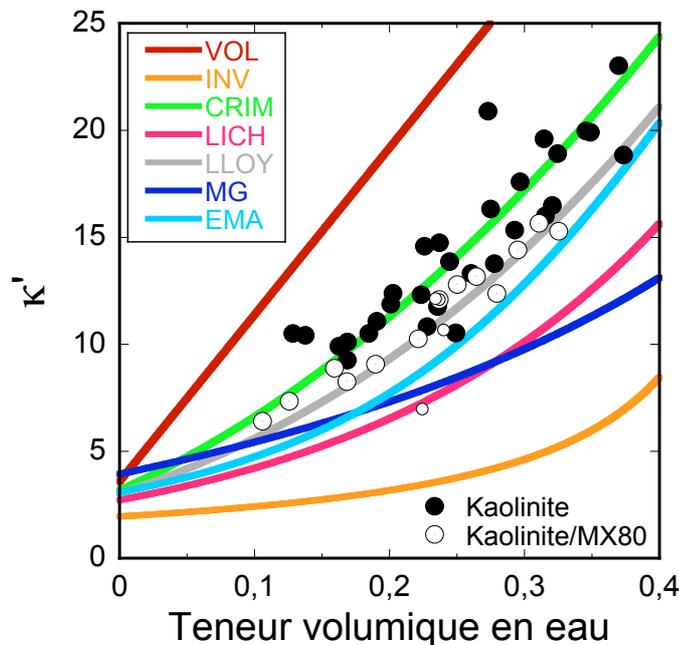


Figure 6-35 : Constante diélectrique à 170 MHz, calculée par des formules de mélanges (VOL : volumétrique,  $\alpha=1$  ; INV : inverse  $\alpha=-1$  ; CRIM :  $\alpha=1/2$  ; LLOY :  $\alpha=1/3$  ; LICH : Lichtenecker (log)), et des modèles de milieux effectifs (EMA : modèle auto-cohérent ; MG : Maxwell-Garnett, modèle non auto-cohérent). Comparaison avec les données obtenues pour la kaolinite pure et les mélanges de kaolinite et de smectite MX80.

#### *Effet de l'arrangement géométrique des inclusions*

Jusqu'ici, on a supposé que l'eau était aléatoirement placée dans le mélange grains de kaolinite/eau/air. Or il est plus réaliste de supposer que l'eau ou l'air a tendance à entourer

les grains de kaolinite. Pour tenir compte de cette géométrie, on peut utiliser le modèle de Sihvola et Lindell (1990). Ce modèle permet de calculer la permittivité diélectrique effective isotrope d'un système à trois phases, de formes ellipsoïdales, et organisées géométriquement en ellipsoïdes concentriques.

L'équation de Sihvola and Lindell a été utilisée par exemple par Jones et Friedman (2000) pour modéliser la constante diélectrique de sols désaturés. Le modèle de mélange est fondé sur la théorie de Maxwell-Garnett, étendue à des ellipsoïdes concentriques ( $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ) contenus dans un matériau hôte représentant la troisième phase  $\epsilon_0$  (cf. chapitre 4).

Selon que l'on suppose que la phase entourant les grains d'argile est l'eau ou l'air, les résultats sont assez différents (figure 6-37). Friedman (1998) et Jones et Friedman (2000) ont montré que les arrangements « ASW » (Air/Solide/Eau) et « SWA » (Solide/Eau/Air) sont les plus réalistes dans le cas des sols désaturés. La constante diélectrique effective serait alors une moyenne des deux cas ASW et SWA.

#### *Effet de l'eau liée*

Différents modèles proposent de prendre en compte l'eau liée aux surfaces des minéraux. Le terme d'eau liée indique que les molécules d'eau près des surfaces ne peuvent pas avoir un mouvement de rotation libre, et par conséquent elles ont des propriétés physiques différentes de l'eau libre (cf. chapitre 2). Différentes études ont montré que la permittivité diélectrique des molécules d'eau appartenant aux deux ou trois premières couches d'eau près des surfaces des minéraux est comprise entre la permittivité de la glace (3,2) et de l'eau libre (environ 80 à 20°C). Il a été avancé que ces permittivités diélectriques plus faibles pour l'eau liée pourraient expliquer en partie le désaccord entre l'équation empirique de Topp et al. (1980) et certaines valeurs expérimentales pour des argiles de type montmorillonite ou illite, en dessous de la courbe de Topp (Dirksen et Dasber, 1993 ; Robinson et al., 2002) ; notons que nos mesures ne montrent pas de désaccord avec le modèle de Topp. Cette hypothèse suppose que la permittivité diélectrique mesurée expérimentalement, qui prend en compte la permittivité diélectrique intrinsèque réelle et les pertes ohmiques et faradiques, n'est que peu perturbée par les phénomènes dispersifs ( $\sigma''$ ) à hautes fréquences.

L'effet de l'eau liée a été traité de différentes manières : comme une phase supplémentaire (l'eau libre et l'eau liée sont alors distribuées aléatoirement dans le mélange – pas de corrélation spatiale), ou en supposant que la valeur de la constante

diélectrique de l'eau liée est un paramètre ajustable calculée par un modèle (Friedman, 1998 ou Robinson, 2001) par exemple. Dans tous les cas la présence d'eau liée a pour effet de faire diminuer la constante diélectrique du mélange.

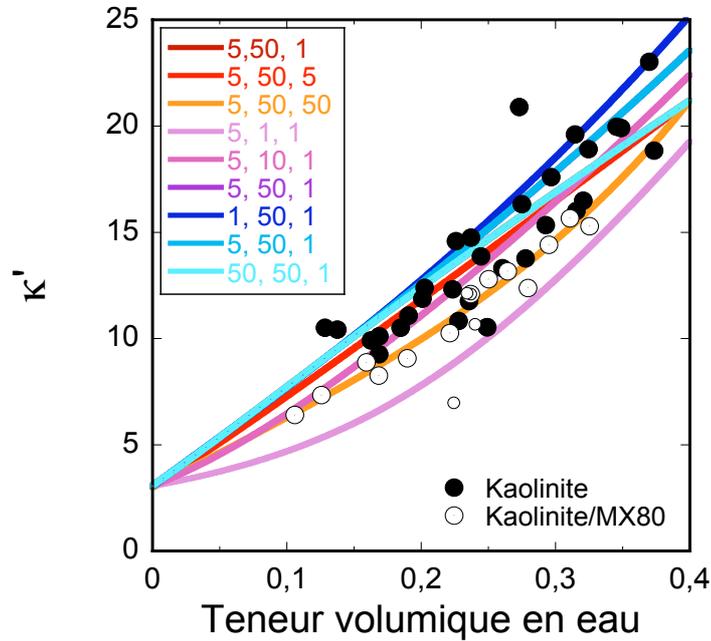


Figure 6-36 : Constante diélectrique à hautes fréquences calculée par le modèle de milieux effectifs auto-cohérent (EMA), avec trois phases (solide/eau/air), chaque phase étant représentée par un ellipsoïde de facteur de forme –rapport a/b. Comparaison avec les données obtenues pour la kaolinite pure et les mélanges de kaolinite et smectite MX80.

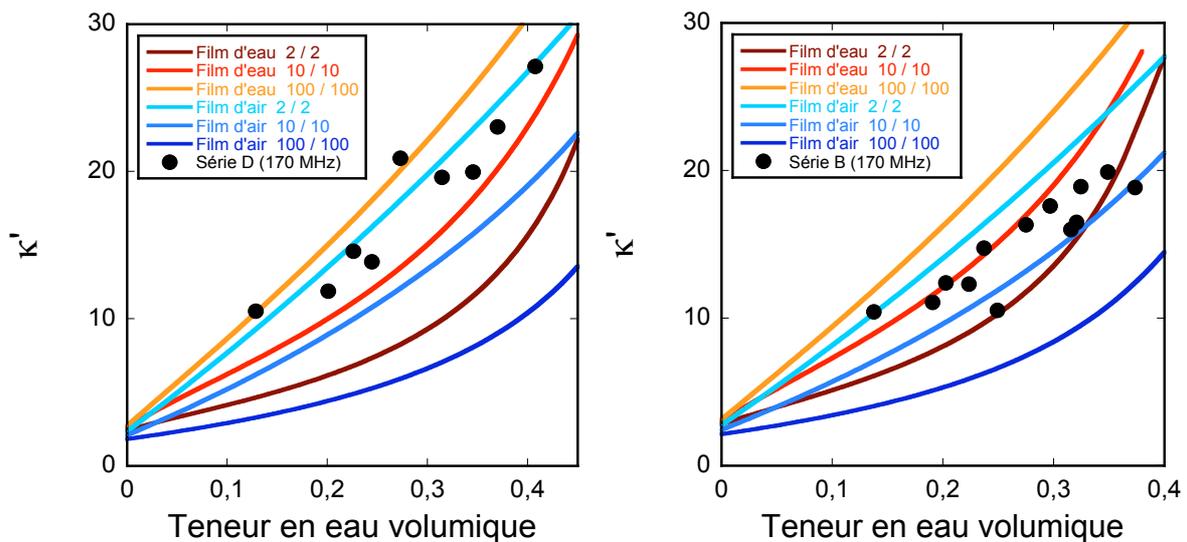


Figure 6-37 : Modélisation de la constante diélectrique de la kaolinite par le modèle de Sihvola et Lindell (1990). La matrice solide (ellipsoïde de facteur de forme 2, 10 ou 100) est entourée d'un film d'eau (ou d'air) sous forme d'un ellipsoïde de même facteur de forme, le double ellipsoïde étant plongé dans l'air (ou l'eau).

Que ce soit dans le cas de la kaolinite ou celui de la smectite, on peut s'attendre à ce que la fraction d'eau liée soit assez importante. Nous pensons donc que ce point devrait être étudié de façon plus précise, mais nous manquons pour l'instant d'information sur les paramètres nécessaires pour une telle modélisation (nombre de couches d'eau liée, ...).

### 6.1.2 Conductivité et constante diélectrique à basse fréquence

La conductivité et la permittivité diélectrique à basse fréquence augmentent avec la saturation en eau, car la conduction se fait essentiellement dans le fluide de pore, et que les phénomènes de polarisation sont liés à la présence d'eau.

La conductivité et la permittivité diélectrique augmentent avec la saturation en eau, pour la kaolinite pure et pour les mélanges kaolinite/MX80.

Pour la kaolinite, nous avons vu que la constante diélectrique en fonction de la teneur en eau volumique peut être modélisée par une loi exponentielle (figure 6-34). Il en va de même pour la conductivité (figure 6-38). Les coefficients des deux exponentielles sont très proches, ce qui signifie que le comportement de la conductivité et celui de la constante diélectrique sont très proches.

*Remarque :*

Nous avons représenté ensemble les différentes séries de kaolinite pure. L'effet de la porosité est très limité ; si l'on représente les mesures en fonction de la fraction volumique d'eau, les séries B et D se confondent.

Pour les mélanges kaolinite et smectite MX80, des relations de type loi exponentielle ou loi puissance donnent également de bons résultats : la figure 6-39 montre que les résultats de ce fit en fonction de la saturation en eau. On observe clairement un changement de comportement de la conductivité vers une teneur volumique en eau de 16% (correspondant à une saturation en eau de 40% environ).

Ce seuil pourrait représenter la teneur en eau où l'eau libre commence à exister (auparavant il n'y avait que de l'eau liée). On peut estimer l'épaisseur de l'eau sur les surfaces des pores par :

$$d_w = \frac{\theta}{\rho_b S_p} \quad (6-15)$$

avec  $\rho_b = (1 - \phi)\rho_g$ , la densité apparente,  $\rho_g$  étant la densité des grains solides et  $\phi$  la porosité,  $S_p$  l'aire de la surface spécifique,  $\theta$  la teneur en eau volumique, et  $d_w$  l'épaisseur de l'eau liée.

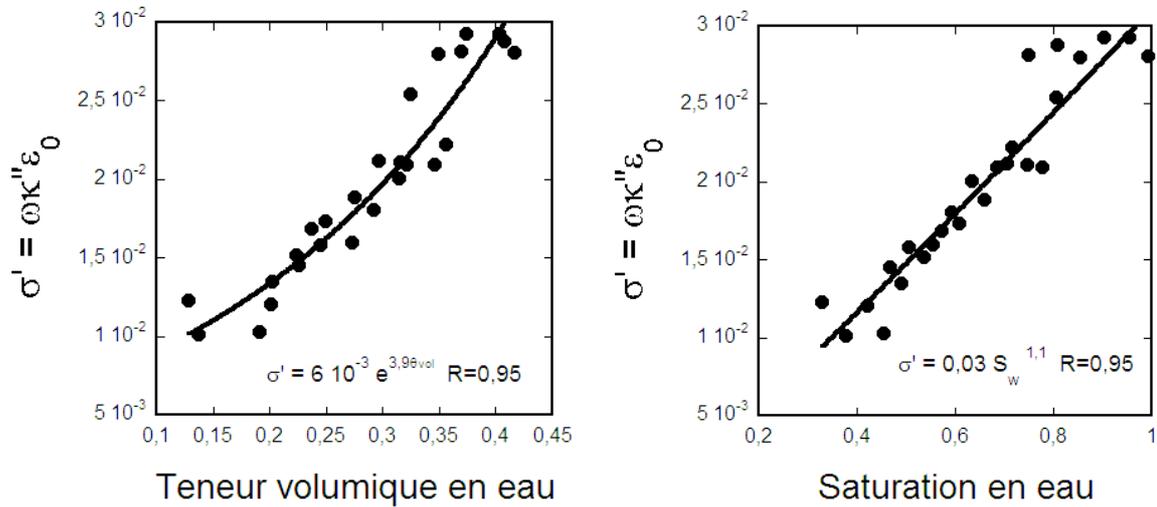


Figure 6-38 : Conductivité mesurée à 100kHz en fonction de la teneur volumique en eau pour les échantillons de kaolinite compactée des séries à porosités fixées (40% et 50%)

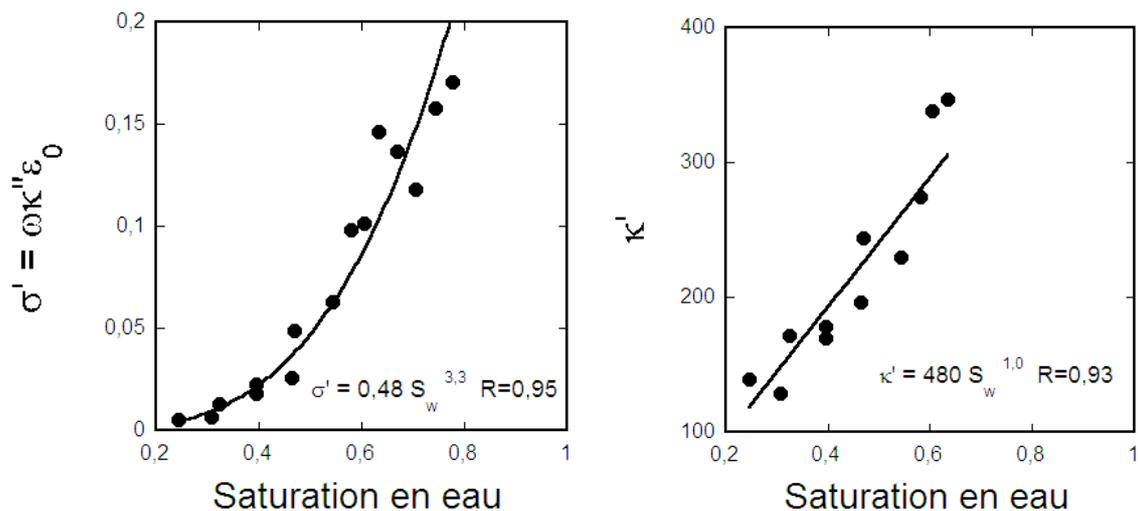


Figure 6-39 : Relations empiriques de type lois puissance, entre la conductivité et la constante diélectrique, et la saturation en eau, pour la kaolinite pure à deux porosités 40 et 50%, et les mélanges kaolinite/MX80 (série E). Les mesures sont faites à 100kHz.

Si l'on suppose une épaisseur de l'eau liée de  $10\text{\AA}$ , alors une teneur en eau liée de 0,18 serait compatible avec une surface spécifique de  $120\text{ m}^2/\text{g}$  pour la poudre kaolinite/MX80, ce qui donnerait une surface spécifique pour la MX80 pure (ayant une CEC de 0,79

meq/g) de  $400\text{m}^2/\text{g}$ . Ceci est en accord avec les surfaces spécifiques habituellement mesurées pour des argiles de type montmorillonite.

*Remarque :*

Les coefficients des lois puissances pour la conductivité en fonction de la saturation en eau indiquent que les exposants de saturations dans ces échantillons (kaolinite pure et mélanges kaolinite/smectite MX80) sont proches de 1.

## 6.2 Effet de la porosité : anisotropie

Des mesures dans la gamme de fréquences 100Hz-5MHz ont été réalisées sur les échantillons de la série A (saturation constante 60%) dans les directions perpendiculaire et parallèle à la direction de compaction. Ceci nous a permis d'observer l'effet de la compaction sur l'anisotropie des propriétés électriques. Cependant, dans cette série, l'augmentation de la porosité s'accompagne d'une augmentation de la teneur volumique en eau (car la saturation est constante lorsque la porosité augmente). Ceci se traduit par exemple par une augmentation simultanée des conductivités horizontales et verticales avec la porosité, mais ne devrait pas influencer (ou peu) sur l'anisotropie elle-même.

Nous observons une anisotropie de la conductivité et une anisotropie de la permittivité diélectrique mesurées à fréquence fixe (100kHz, figure 6-14), mais elle est visible dans toute la gamme de fréquences dans les spectres de la constante diélectrique, de la conductivité et de la tangente de pertes (figures 6-40).

Dans l'intervalle 1kHz-5MHz, la constante diélectrique et la conductivité mesurées horizontalement sont supérieures aux valeurs mesurées verticalement (dans la direction de la compaction), et les anisotropies de la conductivité et de la constante diélectrique diminuent avec la porosité (figure 6-41), et donc augmentent avec le degré de compaction. Ceci suggère une orientation des particules (plaquettes de kaolinite) dans le plan perpendiculaire à la direction de la compaction, même aux porosités relativement élevées (30%-50%), et qui croît avec le degré de compaction. Cette réorientation des particules de kaolinite sous l'effet de la contrainte a été observée auparavant. Grunberger (1995) a montré que l'orientation préférentielle des particules augmente avec la contrainte appliquée (cf. chapitre 1). Dans notre étude, nous avons atteint des contraintes de 560 bars, soit 56 MPa (tableau 6-7), soit des contraintes du même ordre de grandeur que celles de l'étude de Grunberger. L'orientation préférentielle des particules peut se traduire par

deux effets : l'effet de l'orientation des axes principaux des particules (forme des grains), l'effet de l'orientation des bords des particules, qui sont en général plus chargées que les faces des particules (figure 6-42).

Lorsque les particules s'orientent, la conduction est facilitée dans le plan horizontal (perpendiculaire à la direction de compaction) – bien que les rayons d'accès aux pores deviennent plus petits – alors que le chemin de conduction vertical devient plus tortueux ; ceci expliquerait l'augmentation de l'anisotropie de conductivité avec la compaction.

En ce qui concerne la constante diélectrique, il semble que l'orientation des particules joue aussi un rôle. En effet,  $\kappa'$  verticale diminue avec la compaction, alors que  $\kappa'$  horizontale varie peu. Ceci se traduit par une augmentation de l'anisotropie diélectrique avec la compaction.

La fréquence de mesure a un effet sur les anisotropies (figure 6-41): l'anisotropie diélectrique diminue avec la fréquence, alors que l'anisotropie de conductivité augmente avec la fréquence.

Echantillon	Porosité	Contrainte maximale
KAO-2	32%	560 bar
KAO-3	36%	350 bar
KAO-4	40%	330 bar
KAO-5	44%	110 bar
KAO-6	48%	44 bar
KAO-7	52%	16 bar
KAO-8	56%	6 bar

Tableau 6-7 : Contrainte maximale atteinte lors de la compaction des échantillons de la série A.

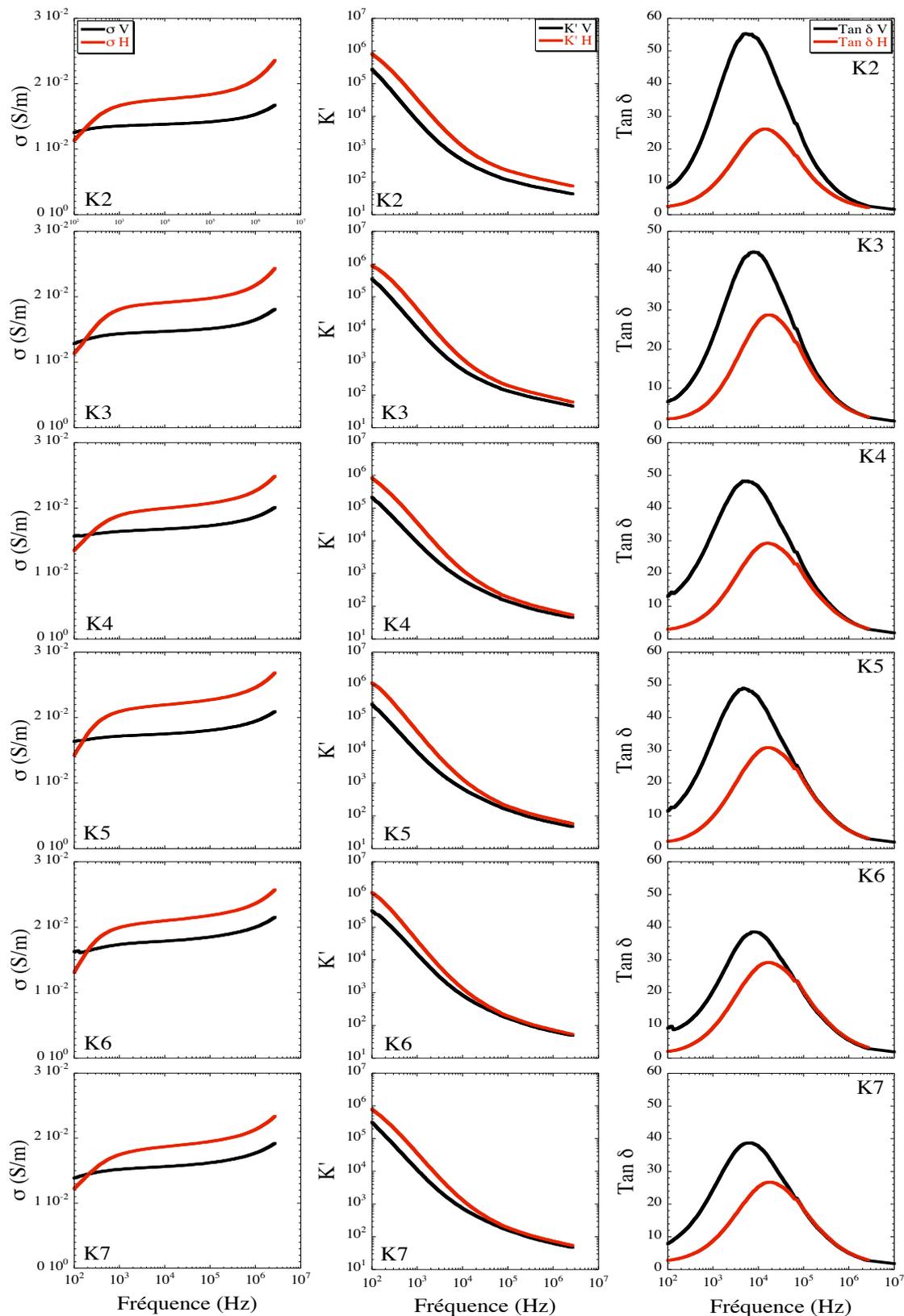


Figure 6-40 : Spectres de la conductivité (à gauche), de la constante diélectrique (au milieu) et de la tangente de pertes (à droite), pour les échantillons de kaolinite pure de la série A (saturation constante, 60%). La flèche indique une augmentation du degré de compaction et une diminution de la teneur volumique en eau.

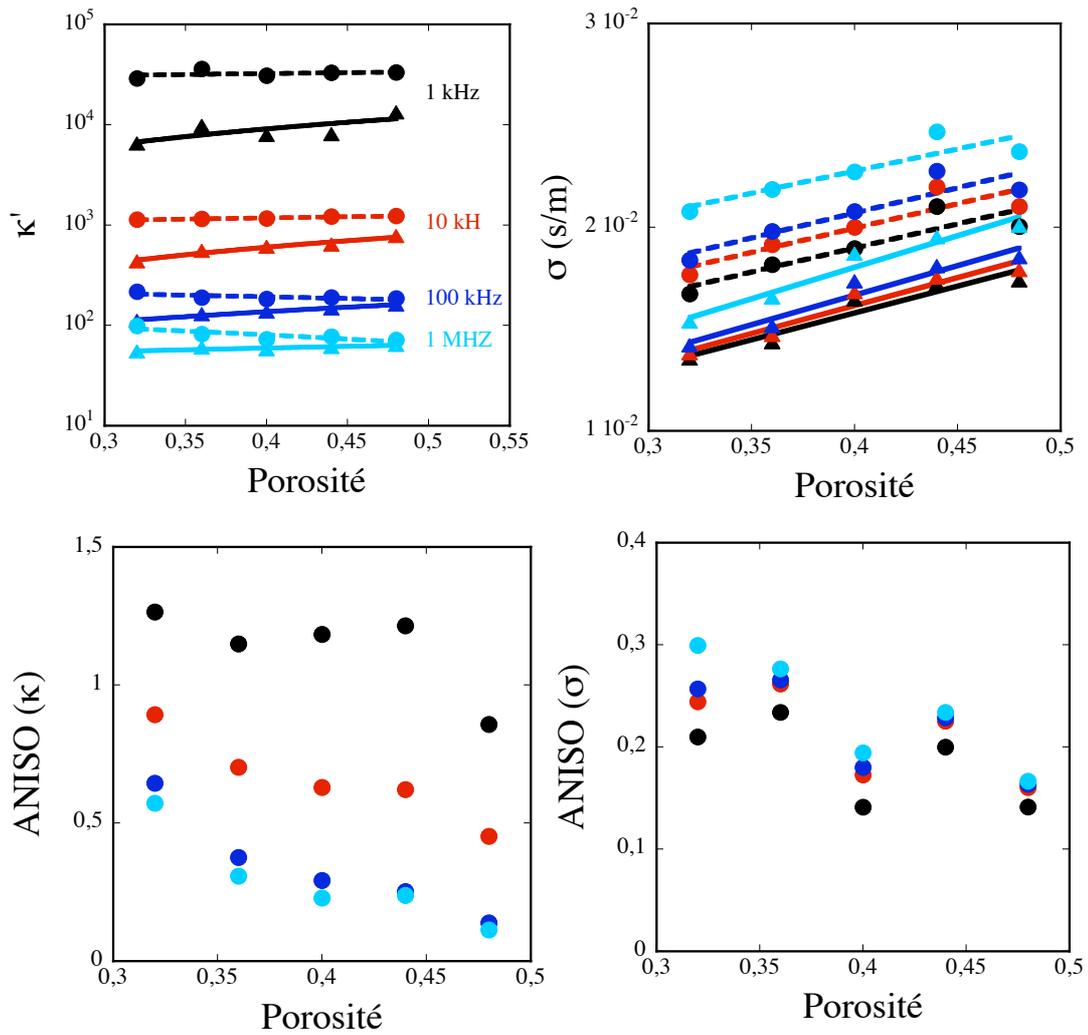


Figure 6-41 : Anisotropie de constante diélectrique et de conductivité en fonction de la porosité, à 4 fréquences. Les symboles ronds correspondent aux mesures dans la direction horizontale et les triangles aux mesures dans la direction verticale.

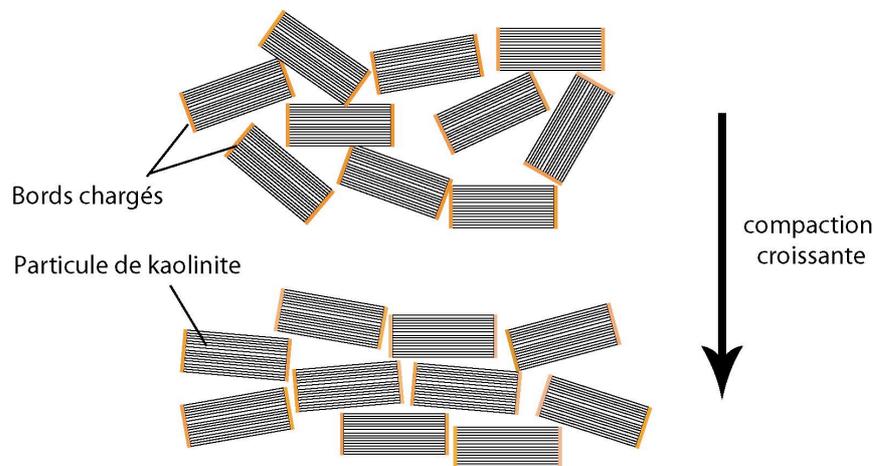


Figure 6-42: Schéma de l'effet de la compaction sur l'arrangement des particules de kaolinite.

Le degré de compaction et la direction de la mesure influent sur la forme des spectres de conductivité, constante diélectrique et tangente de pertes (figure 6-40). Pour des fréquences supérieures à 1kHz, la conductivité horizontale est toujours supérieure à la conductivité verticale, alors que la tendance est inversée à basse fréquence. Dans cette gamme de fréquences, la conductivité verticale varie peu avec la fréquence, alors que la conductivité horizontale montre une forte décroissance lorsque la fréquence décroît.

La tangente de pertes obtenue verticalement est supérieure celle obtenue horizontalement. Le maximum de la tangente de pertes dans la direction horizontale est toujours décalé vers les hautes fréquences par rapport au maximum obtenu dans la direction verticale. Par ailleurs, l'amplitude du maximum obtenu horizontalement est inférieure d'un facteur 2 au maximum obtenu verticalement.

Le tableau 6-8 et la figure 6-43 montrent les variations des caractéristiques des pics de tangente de pertes (fréquence et amplitude) avec la contrainte maximale atteinte lors de la fabrication des échantillons.

L'écart entre les pics et la différence d'amplitude entre la mesure verticale et la mesure horizontale augmentent avec la compaction. La position du pic mesuré verticalement varie peu avec la compaction -c'est le pic mesuré horizontalement qui est sensible à la compaction ; l'amplitude du pic mesuré verticalement par contre augmente avec la contrainte, alors que celle du pic mesuré horizontalement reste à peu près constante, voire décroît.

Nous souhaitons maintenant observer par des méthodes d'imagerie et quantifier l'orientation des particules avec la compaction, afin de vérifier les hypothèses émises.

De plus, il serait intéressant de chercher à modéliser la polarisation électrochimique dans le cas de particules chargées de façon anisotrope (la CEC est portée par les bords des particules). Pour l'instant, les modèles électrochimiques (Schwarz, 1962, Fiwman, 1983, etc.) suppose des particules sphériques chargées.

Echantillon	Pic XY [Hz]	Pic Z [Hz]	Ecart [Hz]
K2	$5,6 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^3$
K3	$7,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^3$
K4	$5,4 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^4$
K5	$4,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,13 \cdot 10^4$
K6	$7,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,03 \cdot 10^4$
K7	$6,4 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^4$
K8	$1,2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$

Tableau 6-8 : Localisation des pics de tangente de pertes mesurés verticalement et horizontalement, et écart entre les pics.

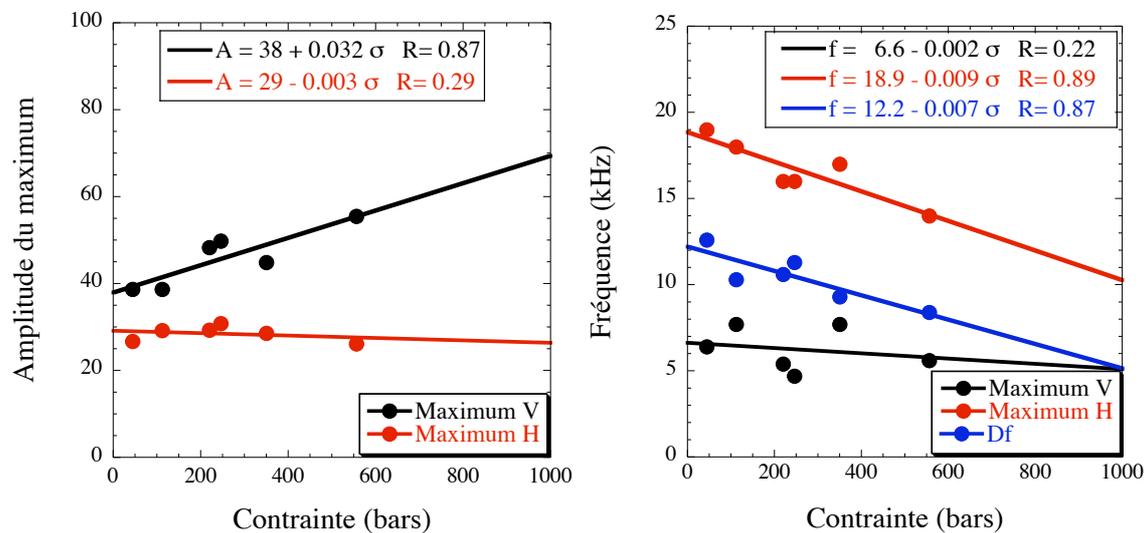


Figure 6-43 : Variations de l'amplitude et de la localisation du pic de tangente de pertes (mesures verticales et horizontales) avec la contrainte. Echantillons de kaolinite pure (série A,  $S_w=60\%$ ).

### 6.3 Effet du type d'argile

A basses fréquences, le type d'argile a un effet relativement important, que ce soit sur la conductivité ou la constante diélectrique. Lorsque la quantité d'argile MX80 augmente (ce qui se traduit par une augmentation de la densité surfacique de charge  $Q_v$ ), la conductivité et la constante diélectrique augmentent. L'augmentation de la conductivité est assez graduelle, tandis que la permittivité diélectrique commence par augmenter rapidement dès qu'on rajoute un peu de MX80, puis l'augmentation se fait plus lente et plus linéaire.

Nous avons utilisé des relations linéaires entre la conductivité électrique (ou la constante diélectrique) et  $Q_v$  (figure 6-44).

Ceci est en accord avec les modèles de Waxman et Smits (1968) ou de Revil et Glover (1998) qui prévoient que la conductivité soit proportionnelle à  $Q_v$ .

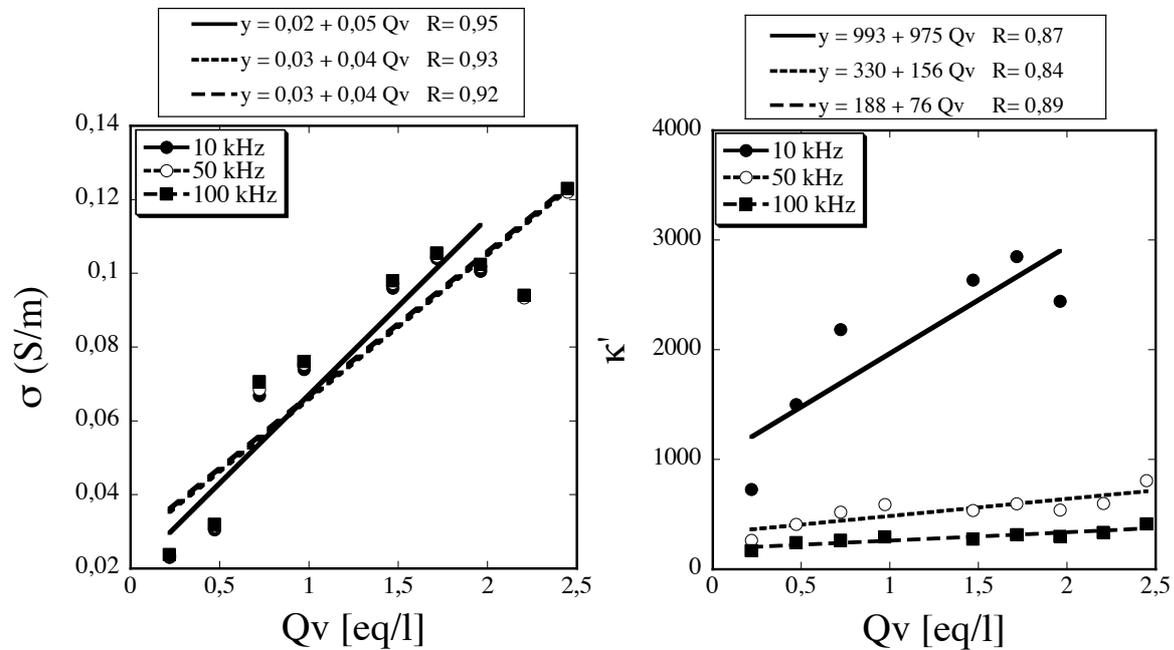


Figure 6-44 : Effet de la teneur en argile de type MX80 (décrite ici par la densité surfacique de charge  $Q_v$ ) sur la conductivité et la constante diélectrique mesurées à 100kHz.

## 6.4 Effet de la salinité du fluide de pore

Nous avons réalisé des mesures de conductivité en fonction de la salinité du fluide ajouté à l'argile. Ces mesures nous permettent d'estimer la conductivité de surface de la kaolinite et de la MX80, ainsi que les exposants de cimentation,  $m$ , et de saturation,  $n$ , si on les combine aux relations obtenues entre la conductivité et la saturation en eau.

La conductivité de surface (notée  $\sigma_{\text{surf}}$ ) est une conductivité localisée au voisinage de l'interface grain/fluide. Elle résulte des interactions électrochimiques entre la surface des argiles, qui portent des charges en excès, et le fluide. L'existence de charges de surface des minéraux argileux donne lieu à une redistribution locale des espèces ioniques présentes dans l'électrolyte : il y a formation d'une double (ou triple) couche électrique au voisinage des surfaces des minéraux argileux (cf. chapitre 1). Ces variations de concentrations ioniques créent des variations de conductivité électrique dans le fluide au

voisinage des minéraux, à l'origine de la conductance de surface. La conductance de surface,  $\Sigma_S$ , est définie comme la différence entre la conductivité locale,  $\sigma(x)$  et la conductivité du fluide loin des surfaces,  $\sigma_w$ , intégrée sur toute l'épaisseur de la double couche (Johnson et Sen, 1988) :

$$\Sigma_S = \int_0^{x_D} (\sigma(x) - \sigma_w) dx = \Sigma_S^{diff} + \Sigma_S^{Stern} \quad (6-7)$$

où  $\Sigma_S^{diff}$  et  $\Sigma_S^{Stern}$  sont les conductions ioniques dans la couche diffuse et dans la couche de Stern, respectivement.  $x_D$  est l'épaisseur de la double couche électrique.

Johnson et Sen (1988) définissent la conductivité de surface,  $\sigma_{surf}$  (considérée comme constante), par :

$$\sigma_{surf} = \frac{2\Sigma_S}{\Lambda F} \quad (6-8)$$

où  $F$  est le facteur de formation (défini comme le rapport entre la conductivité de la roche et la conductivité du fluide libre, à très forte salinité), et  $\Lambda$  est un paramètre structural qui caractérise le rayon effectif associé au transport de charges électriques dans le volume poreux.

#### (a) Kaolinite

Nous avons obtenu que la conductivité de la kaolinite,  $\sigma$  (mesurée ici à 100kHz), est une fonction linéaire de la conductivité du fluide ajouté,  $\sigma_w$  (figure 6-45) :

$$\sigma = 2,7 \cdot 10^{-2} + 10^{-1} \sigma_w \quad \sigma_w R = 0,99 \quad (6-9a)$$

$$\sigma = 2,1 \cdot 10^{-2} + 10^{-1} \sigma_w \quad \text{à haute salinité seulement} \quad (6-9b)$$

Les modèles développés pour exprimer la conductivité de la roche en fonction de la conductivité du fluide et la conductivité de surface des minéraux ne prévoient pas de telle relation linéaire qui perdure à basses salinités. Pour estimer la conductivité de surface, il est donc difficile de choisir le modèle le plus pertinent. Nous avons essayé d'interpréter les mesures dans le domaine des hautes salinités d'abord, puis nous avons utilisé uniquement la limite à basse salinité.

Pour estimer la conductivité de surface,  $\sigma_{surf}$  (définie comme précédemment), nous avons utilisé la formule de Revil et al. (1998) dans le domaine des hautes salinités (limite haute salinité de l'équation 2-96, chapitre 2) :

$$\lim_{\sigma_w \rightarrow \infty} \sigma = \frac{\sigma_{surf}}{F} \left( \frac{2F}{S_w} - \frac{3}{2} S_w^{n-1} - \frac{1}{2} \right) + \frac{S_w^n}{F} \sigma_w \quad (6-10)$$

où  $F$  est le facteur de formation, supposé égal à  $\phi^m$ ,  $\phi$  étant la porosité et  $m$  le facteur de formation,  $S_w$  est la saturation en eau et  $n$  un exposant (compris entre 0 et 1).

Le coefficient  $n$  est estimé à partir de la relation entre la conductivité et la saturation en eau (pour la série B, figure 6-46) :

$$\sigma = 3,2 \cdot 10^{-2} S_w^{1,3} \quad (6-11)$$

Si l'on se trouve dans le domaine des basses salinités (la série B est fabriquée avec de l'eau distillée), Waxman et Smits (1968) prévoient que la conductivité de la roche soit proportionnelle à  $S_w^{n-1}$  ; dans ce cas  $n=2,3$ .

S'il l'on utilise la relation empirique (6-9b) et la relation (6-10), on peut estimer que le facteur de formation vaut environ 6 (coefficient de cimentation  $m \sim 2$ ), la conductivité de surface vaut environ 0,01 S/m.

S'il l'on utilise cette fois la limite à basse salinité, le modèle de Revil et Glover propose que la conductivité soit égale à la conductivité de surface divisée par la saturation en eau :

$$\lim_{\sigma_w \rightarrow 0} \sigma = \frac{\sigma_{surf}}{S_w} \quad (6-12)$$

Dans ce cas, la conductivité de surface de la kaolinite pure serait de  $3,4 \cdot 10^{-2}$  S/m.

#### (b) Argile MX80

En ce qui concerne le mélange MX80/kaolinite à différentes conductivités du fluide (saturation en eau de 60%), nous avons également obtenu que la conductivité de l'argile,  $\sigma$  est une fonction linéaire de la conductivité du fluide ajouté,  $\sigma_w$  (figure 6-45) :

$$\sigma = 7,3 \cdot 10^{-2} + 2,4 \cdot 10^{-2} \sigma_w \quad R=0,99 \quad (6-13)$$

En raisonnant de la même façon que précédemment, on peut dire d'après la relation empirique obtenue entre la conductivité et la saturation en eau pour la série E (figure 6-46) que l'exposant de saturation  $n$  augmente avec la teneur en MX80 ; pour 50% de MX80,  $n$  compris entre 3 et 4.

En utilisant la formule haute salinité (6-10), et la relation (6-13), on peut estimer que si l'exposant  $n$  est compris entre 2 et 4, le facteur de formation est compris entre 5 et 15 (soit un coefficient de cimentation compris entre 2 et 3), et la conductivité de surface estimée reste proche de  $2,3 \cdot 10^{-2}$  S/m. Nous avons donc estimé que la conductivité de surface de la kaolinite pure est de  $10^{-2}$  S/m, et celle associée au mélange composé de 80% de kaolinite

et 20% de MX80 est de  $2,3 \cdot 10^{-2}$  S/m. La conductivité de surface de la MX80 serait donc de  $7,5 \cdot 10^{-2}$  S/m.

Si on n'utilise que la limite à basse salinité de la conductivité, la conductivité de surface associée à un mélange composé de 80% de kaolinite et 20% de MX80 est de 0,12 S/m. La conductivité de surface de la MX80 serait donc de 0,47 S/m.

(c) *Comparaison avec la valeur théorique*

La conductivité de surface théorique est obtenue en utilisant la formule suivante (Revil et Glover, 1998) :

$$\sigma_{surf} = \frac{2}{3} Z_s \beta_s \rho_g CEC \quad (6-14)$$

où  $Z_s$  est la valence des contre-ions,  $\beta_s$  la mobilité de surface équivalente pour le processus de conduction de surface, CEC la capacité d'échange cationique (exprimée en C/kg de matrice), et  $\rho_g$  la densité des grains ( $\text{kg/m}^3$ ).

Si l'on prend  $Z_s = 1$  (ions  $\text{Na}^+$  majoritaires),  $\beta_s \sim 5,14$  usi,  $\rho_g = 2600 \text{ kg/m}^3$ , et  $CEC = 5,6$  meq/100g pour la poudre de kaolinite de cette étude ( $1 \text{ meq/100g} = 963,2 \text{ C/kg}$ ), et  $CEC = 78,6$  meq/100g pour la poudre de MX80, on obtient :

$$\sigma_{surf}(\text{kaolinite}) = 0,048 \text{ S/m}$$

$$\sigma_{surf}(\text{MX80}) = 0,675 \text{ S/m}$$

Si l'on corrige maintenant ces valeurs de la porosité ( $\phi = 40\%$ ), c'est-à-dire que la CEC de l'échantillon est égale à la CEC de l'argile pondérée par la fraction volumique de l'argile :

$$\sigma_{surf}(\text{kaolinite}) = 0,029 \text{ S/m}$$

$$\sigma_{surf}(\text{MX80}) = 0,41 \text{ S/m}$$

Ces valeurs théoriques sont assez proches des valeurs obtenues précédemment, en exploitant la valeur à basse salinité de la conductivité.

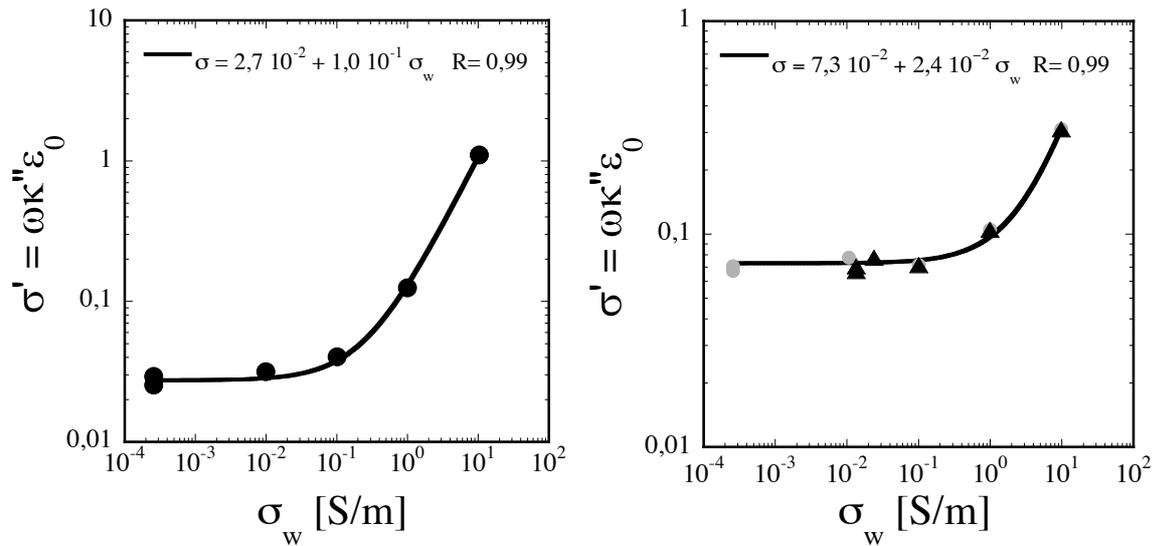


Figure 6-45 : Effet de la salinité du fluide sur la conductivité à basse fréquence. A gauche : kaolinite pure avec une porosité de 40% et une saturation en eau de 80%. A droite : mélanges kaolinite (80%) et MX80 (20%), avec une porosité de 40% et une saturation en eau de 60%. Les ronds correspondent à la conductivité du fluide ajouté, et les triangles à la conductivité du fluide mis en équilibre avec l'argile. Les mesures de conductivité sont réalisées à 100kHz, avec deux grilles en acier inoxydable.

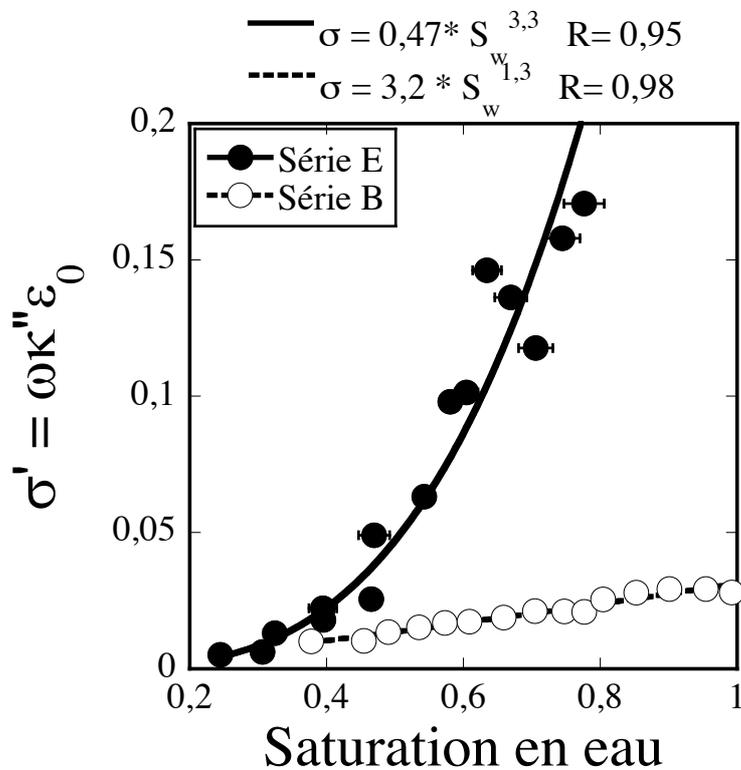


Figure 6-46 : Effet de la saturation en eau sur la conductivité à basse fréquence, pour la série B (kaolinite pure, porosité 40%, fluide de pore : eau distillée) et pour la série E (mélanges kaolinite et MX80, porosité 40%).

## 6.5 Effet de la pyrite

La pyrite, qui est très conductrice, est connue pour perturber les mesures de potentiel induit, comme d'autres métaux. Ici nous avons voulu savoir si de très petites quantités de pyrite pouvant faire varier la conductivité et la permittivité diélectrique de façon significative, et avoir une signature en fréquence. En effet, les argilites étudiées dans le prochain chapitre contiennent de la pyrite, et il est donc intéressant de réaliser quelques tests sur des échantillons simples. Nous avons broyé des cristaux de pyrite en poudre très fine, et nous avons ajouté 0,2% et 2% en masse de cette poudre de la poudre de kaolinite, pour fabriquer des échantillons identiques en porosité et saturation en eau à l'échantillon K4. Trois échantillons K4 ont été fabriqués pour vérifier la répétitivité des mesures.

Nous n'avons pas observé de comportement particulier pour les échantillons avec pyrite, mais la conductivité semble légèrement supérieure à la conductivité des échantillons sains (figure 6-47). A basse fréquence, nous pensons que de la polarisation d'électrodes a lieu jusqu'à 100 Hz environ.

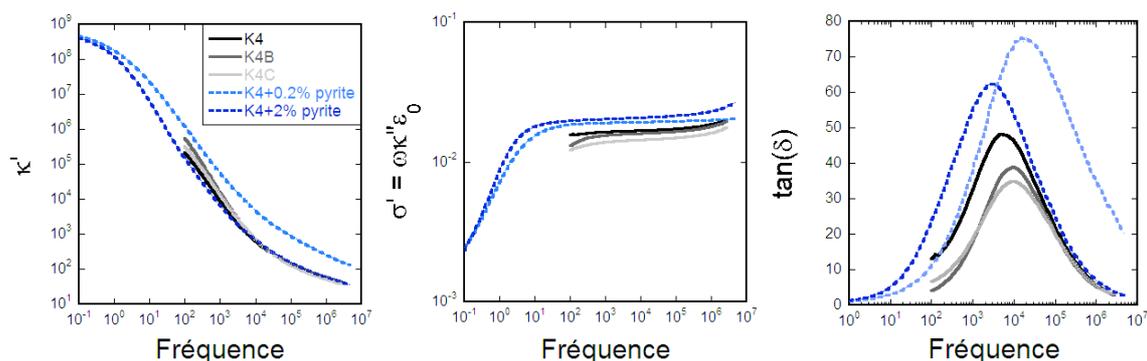


Figure 6-47 : Effet d'un ajout de pyrite sur la conductivité (à gauche) et la constante diélectrique (à droite) d'un échantillon de kaolinite pure (K4).

## 7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des échantillons formés d'une ou deux argiles quasi pures, dont la porosité et la saturation en eau étaient relativement bien contrôlées. Les propriétés électriques et diélectriques ont été mesurées sur une gamme de fréquences relativement large : entre 100Hz et 200MHz pour les échantillons de kaolinite pure, et entre 100Hz et 5GHz pour les mélanges de kaolinite et de smectite MX80.

Nous avons ainsi pu étudier indépendamment l'effet de différents paramètres : porosité (degré de compaction), teneur en eau, teneur en argile gonflante et salinité du fluide de pore.

Cette étude a permis de montrer :

- La porosité influence très peu la conductivité et la permittivité diélectrique (mesurées dans la direction verticale), dans la gamme de porosités investiguées, 30%-55% ;
- La teneur en eau (ou la saturation en eau) est le paramètre clé contrôlant les propriétés électriques et diélectriques, dans toute la gamme de fréquence. Nous avons montré que l'évolution de la permittivité diélectrique avec la teneur en eau, à différentes fréquences, peut être décrite par des modèles simples, de type polynôme de degré 3 (Topp et al., 1980) ou de type exponentiel. Ces lois dépendent du matériau étudié ; elles sont purement empiriques ;
- Les anisotropies de conductivité et de permittivité diélectrique sont élevées, à toutes les fréquences. La conductivité électrique mesurée verticalement reste inférieure à celle mesurée horizontalement, mais elles augmentent toutes deux avec la porosité (à saturation constante). La permittivité diélectrique mesurée verticalement est beaucoup plus petite que celle mesurée horizontalement ; elle varie peu avec la porosité, contrairement à la permittivité mesurée horizontalement qui augmente avec la porosité. Les anisotropies augmentent linéairement avec la compaction. L'anisotropie diélectrique décroît avec la fréquence, alors que l'anisotropie électrique croît avec la fréquence ;
- Les propriétés électriques et diélectriques, dans la gamme de fréquences 100kHz-100MHz, sont bien prédites par des modèles simples (modèle CRIM en particulier) ; ces modèles ne sont cependant pas adaptés à plus basses fréquences, où a lieu la polarisation de type polarisation des doubles couches électriques, qui n'est pas prise en

compte par ces modèles. Le modèle électrochimique simple de Schwarz n'est pas satisfaisant non plus ; s'il prédit bien la polarisation à basse fréquence (polarisation de la couche de Stern), la fréquence de relaxation prédite par le modèle est plus haute que celle observée (au maximum de la tangente de pertes), et la largeur et l'amplitude du pic de tangente de pertes théorique sont trop petites. Ce modèle n'est sans doute pas adapté dans les cas des échantillons de kaolinite compactée, car nous avons considéré une seule taille de particules et une énergie d'activation unique. Par ailleurs, ce modèle ne considère que la polarisation de la couche de Stern, il faudrait sans doute utiliser un modèle prenant en compte l'ensemble de la double couche (couche fixe et couche diffuse).



## Chapitre 7

# **ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES ARGILITES DU SITE M/HF (ANDRA)**



# 1 Introduction

Dans cadre du programme de création d'un laboratoire de recherche souterrain en Meuse/Haute-Marne, l'Andra (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs) a fait creuser deux forages d'investigation géologique (forages EST204 et EST205), de 510 m de profondeur. La localisation de ces deux forages (à quelques dizaines de mètres d'écart) correspond à l'emplacement des puits d'accès principal (EST204) et auxiliaire (EST205) du laboratoire. Ce laboratoire aura pour fonction d'évaluer la faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs de longue vie dans une formation argileuse profonde.

La couche cible pour l'emplacement de ce laboratoire est la couche d'argilites du Callovo-Oxfordien (420-500 m de profondeur), une formation très argileuse que l'on retrouve dans tout le Bassin de Paris. Le site d'installation du laboratoire se situe à Bure, une commune située entre S<sup>t</sup> Dizier et Neufchâteau, à la limite entre les départements de la Meuse et de la Haute-Marne, au coeur du Bassin de Paris (figure 7-1). Les argilites du Callovo-Oxfordien, à cet endroit, présentent les caractéristiques suivantes :

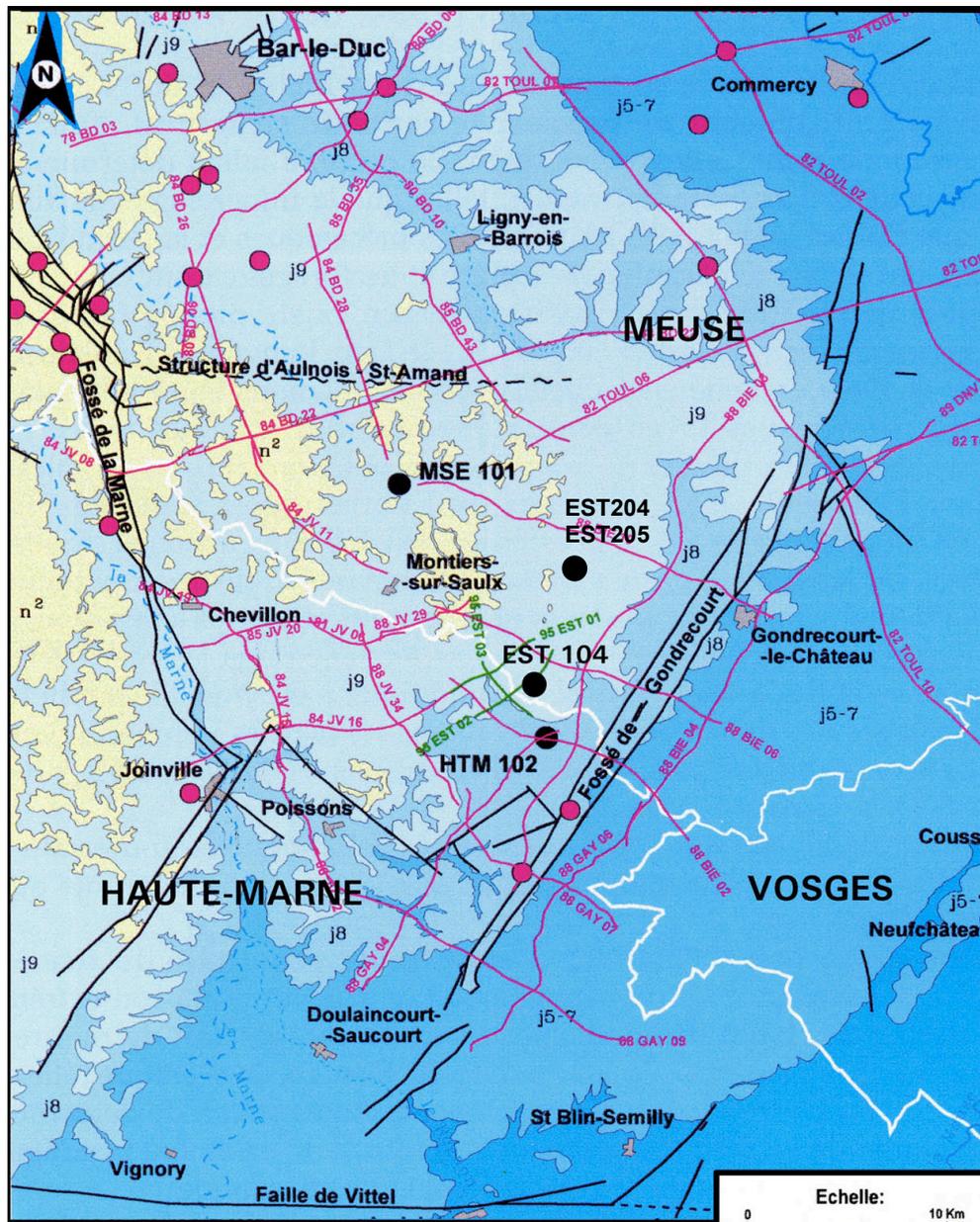
- une extension géographique importante : au niveau de Bure, elles s'étendent sur plusieurs kilomètres, hors des zones de failles, avec un faible pendage de 1-1,5° vers l'ouest ;
- une épaisseur suffisante : une centaine de mètres ;
- des propriétés physico-chimiques appropriées : imperméabilité, faible variabilité des faciès.

Les forages d'investigation géologique ont permis de réaliser une caractérisation fine de la couche d'argilites, par des diagraphies en forage, et par l'étude en laboratoire des carottes extraites (minéralogie, propriétés physico-chimiques, propriétés physiques).

## 1.1 Origine des échantillons

Une dizaine de carottes d'argilites provenant du forage EST205 ont été confiées par l'Andra au laboratoire des Géomatériaux de l'IPGP, dans le cadre de l'action ForPro 2000.III, pour étudier les propriétés élastiques, hydrauliques, thermiques et électriques. Dans le cadre de mon travail de thèse, ces carottes, extraites à différentes profondeurs de la couche d'argilites, permettent d'étudier en fonction de la profondeur (et donc de la

composition minéralogique) les variations de la conductivité électrique des argilites du Callovo-Orfordien.



### LEGENDE

- |                           |                   |                      |
|---------------------------|-------------------|----------------------|
| Lim. géologique           | Crétacé inférieur | Oxfordien            |
| Faille                    | Tithonien         | Aalénien - Bathonien |
| Forage ANDRA              | Kimméridgien      | Toarcien             |
| Forage pétrolier          |                   |                      |
| Profil sismique pétrolier |                   |                      |
| Profil sismique ANDRA     |                   |                      |

Figure 7-1 : Carte de la zone autour du site du laboratoire de Meuse Haute-Marne, avec quelques puits de forage. Le forage EST205 est très proche du forage EST104. Actes des Journées Scientifiques CNRS/ANDRA

Par ailleurs, l'Andra a fait réaliser une étude de caractérisation très complète d'une trentaine de carottes provenant du même forage EST205 (étude réalisée par le laboratoire Etude Recherche Matériaux –ERM- pour l'Andra, rapport Andra A RP ADS 99-005, tome 4 ; rapport Andra D RP 0ANT 01-022 ; Gaucher et al., 2004), mais prélevées à des profondeurs différentes des carottes utilisées pour mon étude des propriétés électriques. Ces données, communiquées par l'Andra, seront utiles pour extrapoler certains paramètres physico-chimiques à nos échantillons et comparer ces valeurs aux mesures réalisées sur nos échantillons.

La série des échantillons utilisés pour l'étude des propriétés électriques est appelée *série IPGP* ; la série constituée par la trentaine d'échantillons de l'Andra étudiés par ERM, est appelée dans la suite *série ERM*.

Etant donné l'hétérogénéité non négligeable des argilites (à l'échelle centimétrique), l'extrapolation des données fournies par l'Andra aux échantillons de notre étude n'est pas toujours fiable, et nous avons décidé de faire des analyses complémentaires sur nos échantillons (série IPGP) ; elles ont été confiées au BRGM et à l'INRA pour la minéralogie et la mesure de capacité d'échange cationique (CEC). D'autres méthodes de caractérisation physique (porosimétrie au mercure, mesure des vitesses des ondes acoustiques, mesures de conductivité thermique, etc.) ont été appliquées à ces échantillons, et ces résultats seront également utilisés pour notre étude des propriétés électriques.

## 1.2 Description du matériau

Les argilites se présentent comme des roches compactes, de couleur grise, avec un litage horizontal. Les photographies de la figure 7-2 présentent six échantillons provenant du forage EST205. Lorsque les carottes sont sorties du forage, elles ont été immédiatement conditionnées dans des cellules T1 (figure 7-3), permettant de garantir la préservation de l'échantillon dans son état de saturation et de contrainte in situ.

Une fois arrivées au laboratoire, les carottes d'argilites (cylindre de 30 cm de hauteur et de 10 cm de diamètre environ) ont été extraites des cellules T1 pour être recouvertes de résine (Epoxy) afin de pouvoir les manipuler, tout en les préservant des phénomènes de dessèchement et d'oxydation.



Figure 7-2 : Photographies de carottes d'argilite provenant du forage EST205 (à l'aplomb du puits secondaire du laboratoire de Meuse Haute-Marne). Ces six carottes ont fait l'objet de notre étude des propriétés électriques et diélectriques.

Les carottes ont été auscultées dans leur totalité par transmission d'ondes ultrasoniques, afin de déterminer leur degré d'homogénéité. Certaines carottes sont assez homogènes tandis que d'autres montrent des inclusions carbonatées de taille pluri-décimétrique. Dans la partie la plus homogène de chaque carotte ont ensuite été prélevés plusieurs échantillons, destinés à la caractérisation minéralogique, à la mesure de CEC, aux mesures de porosimétrie au mercure, aux mesures de conductivité thermique et aux mesures électriques. Les échantillons utilisés pour l'étude des propriétés électriques sont listés dans

le tableau 7-1. Les échantillons EST05438, EST05451, E05480 et E05570 sont plus hétérogènes que les autres, ils contiennent des inclusions carbonatées de grande taille.



Figure 7-3 : Photographies d'une cellule T1 protégeant une carotte d'argilite provenant du forage EST205, et de son ouverture. Les carottes sont placées dans une gaine de plastique et mises sous contrainte par des ressorts. L'ensemble carotte/gaine est coulé dans du ciment.

Echantillon	Profondeur (m)
E05438	423,16
E05451	427,96
E05480	434,36
E05512	444,36
E05570	459,76
E05624	472,60
E05648	478,96
E05687	489,51
E05709	494,76
E05731	499,76

Tableau 7-1 : Noms et cotes des échantillons utilisé pour cette étude.

### 1.3 Lithologie

Les argilites du Callovo-Oxfordien forment à Bure une couche de plus de 100 mètres d'épaisseur, située entre 420 et 550m de profondeur dans le forage EST204, à l'aplomb du puits d'accès principal. La figure 7-4 présente la lithologie à partir de 350 m de profondeur dans cette zone. Les argilites sont encadrées par deux couches calcaires de l'Oxfordien et du Dogger. Nous présentons ici un schéma réalisé pour le puits EST204, mais le forage EST205, qui est l'objet de notre étude, est situé à peu de distance (100 m environ), et les lithologies et profondeurs sont presque identiques dans ces deux forages.

Les argilites forment deux ensembles majeurs, présents dans les différents forages d'investigation (HTM102, EST104, EST204, EST205 et MSE101) :

- un ensemble inférieur, constitué d'argilites silto-carbonatées très homogènes (faciès lithologiques C2a – C2b1 – C2b2) ;
- un ensemble supérieur formé d'alternances de siltites carbonatées où l'argile est interstratifiée dans une série litée (faciès lithologiques C2c-C2d) ;

On identifie au sein du Callovo-Oxfordien, trois séquences sédimentaires (figure 7-4), qui correspondent à des cycles de dépôts des sédiments marins, auxquelles on rattache les différents faciès lithologiques suivants, de bas en haut :

#### 1) *La séquence inférieure*

Son sommet est atteint à 520 m de profondeur par les forages EST103/EST104, et à 508 m de profondeur dans le forage EST205. Sa base doit se situer vers 555 m de profondeur. D'âge Callovien moyen à supérieur, elle correspond à 35 mètres d'argiles silteuses très homogènes. Cet ensemble (faciès lithologiques C2a) repose directement sur les calcaires bioclastiques à entroques du Callovien inférieur (faciès lithologiques C1) qui appartiennent aux faciès de plateforme carbonatée du Dogger.

Nous n'avons pas d'échantillon provenant de cette séquence.

#### 2) *La séquence médiane*

C'est la séquence la plus épaisse. Elle est dissymétrique, car elle s'est formée lors une phase de montée du niveau marin, qui correspond à 25 mètres d'argilites, suivie d'une phase de baisse du niveau marin relatif, qui correspond à 55 mètres de dépôts progressivement enrichis en niveaux carbonatés. Il est ainsi possible d'y individualiser trois ensembles lithologiques :

(Profondeurs à l'aplomb du puits d'accès principal du laboratoire)

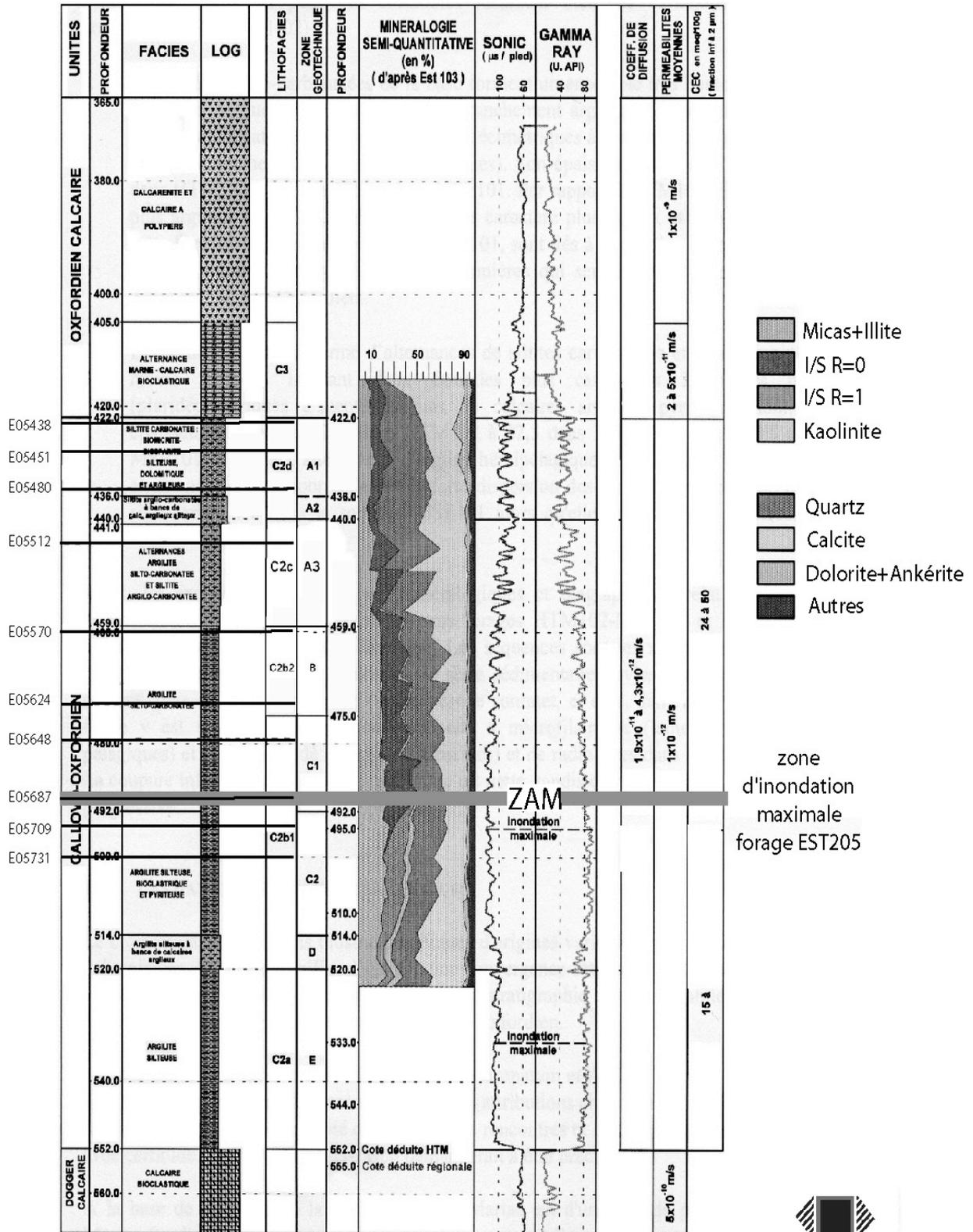


Figure 7-4 : Lithologie dans le puits à l'aplomb du laboratoire, forage EST204 (d'après rapport ANDRA). Les profondeurs de prélèvement des échantillons de l'étude sont reportées à gauche, et la position de la zone d'inondation maximale dans le forage EST205 est notée.

- **le faciès C2b1** (d'environ 45 mètres d'épaisseur) : ensemble argileux, qui débute par une passée d'argilites de 6 mètres d'épaisseur comportant 5 niveaux de calcaires argileux à microfilaments. Au dessus, le pourcentage de minéraux argileux augmente progressivement jusqu'à atteindre 50 à 60% de la roche totale autour de 495 mètres de profondeur, qui correspond au maximum d'inondation (ZAM). Cette surface est un repère sédimentologique important. Jusqu'à 475 mètres, le pourcentage d'argile reste très élevé ;

*échantillons E05731 - E05709 – E05687 – E05648 - E05624*

- **le faciès C2b2** : 16 mètres d'argiles silto-carbonatées, montrant une diminution très légère du pourcentage de minéraux argileux. Le changement dans les rythmes des alternances argilo-silteuses, visible dans les diagraphies de résistivité, marque le début de la baisse du niveau marin relatif ;

*échantillon E05570*

- **le faciès C2c** : 19 mètres de siltite argilo-carbonatée, correspondant à une diminution plus sensible du pourcentage de minéraux argileux et à un enrichissement notable en quartz et carbonates vers le haut de l'unité.

*échantillon E05512*

### 3) *La séquence supérieure*

Elle n'a que 18 mètres d'épaisseur et serait d'âge Oxfordien moyen. Ces siltites carbonatées (biomicrite, biosparite silteuse et dolomite) correspondent au faciès C2d. La base de cette unité est caractérisée par la présence de quelques passages calcaires, puis la teneur en minéraux argileux augmente progressivement vers le sommet de la couche.

*échantillons E05480, E05451, E05438*

## 1.4 Paramètres nécessaires à l'interprétation des mesures électriques

L'étude des propriétés électriques et diélectriques des argilites, réalisée dans cette thèse, a pour but d'aider à estimer la faisabilité de l'utilisation des mesures électriques in situ pour la détection de zones désaturées (parois des tunnels par exemple), et de mettre en évidence les différentes informations contenues dans ces mesures.

Pour cela, nous avons commencé par réaliser des mesures électriques sur les échantillons du forage dans leur état de saturation naturel (tel qu'il est lorsque les échantillons sont sortis de leurs cellules T1). En effet, il est souhaitable de perturber le

moins possible la structure microscopique (sensible à l'état de saturation) des échantillons et la nature de l'eau porale.

L'interprétation des mesures de conductivité électrique et de permittivité diélectrique nécessite de connaître un certain nombre de paramètres. Parmi ces paramètres, on peut citer :

- (1) la minéralogie et l'arrangement des minéraux entre eux (orientations préférentielles ?) ;
- (2) la porosité, la saturation en eau de la porosité et la composition du fluide de pore ;
- (3) les caractéristiques des surfaces des minéraux (densité surfacique de charges, surface spécifique).

En effet, nous avons vu au chapitre 4 que la conductivité électrique d'une roche est la somme de deux contributions : la première est celle du fluide de pore (dépendant de la géométrie du réseau poreux, de sa saturation en eau, et de la conductivité électrique du fluide), et la seconde est celle de la conductivité de surface (dépendant de la taille des surfaces, et de la densité de charges de surfaces). La permittivité diélectrique est un paramètre qui est, dans la gamme de fréquences investiguées, 0.1Hz à 1GHz, la somme d'une contribution géométrique (dépendant de la composition du milieu, de sa teneur en eau, et de la forme des différentes inclusions), et d'une contribution électrochimique. Si l'on se fonde sur les modèles de polarisation de la double couche, les paramètres influençant la permittivité diélectrique sont : la taille des particules et les propriétés des doubles couches qu'elles développent (densité de charges de surface).

La section suivante présente une estimation des différents paramètres nécessaires à l'interprétation des données électriques. Pour chaque propriété, nous commençons par présenter les données de l'Andra sur la série du Callovo-Oxfordien, puis nous présenterons plus précisément celles des échantillons utilisés dans notre étude.

## 2 Caractéristiques minéralogiques

### 2.1 Composition minéralogique du Callovo-Oxfordien : données ERM

La minéralogie des argilites est subdivisée en quatre groupes de minéraux :

- (1) le groupe des tectosilicates (quartz et feldspaths) ;
- (2) le groupe des carbonates (calcite de dolomite) ;
- (3) le groupe des phyllosilicates non gonflants (kaolinite, mica, et chlorite) ;
- (4) le groupe des phyllosilicates gonflants (illite/smectite).

La quantification des minéraux argileux est très complexe. Si la diffraction de rayons X (voir annexe A5) permet d'identifier de manière fiable les phases argileuses présentes, leur quantification à partir des seuls diffractogrammes est délicate. L'estimation semi-quantitative qui a été réalisée prend en compte, en plus de la diffraction de rayons X, la chimie de la roche et la CEC pour établir un calcul normatif.

#### 2.1.1 Espèces minérales présentes

Les espèces minérales identifiées dans la formation Callovo-Oxfordienne sont les minéraux argileux, la calcite, le quartz, la dolomite, les feldspaths, la pyrite, et des phases mineures en traces. La calcite et le quartz sont présents dans la totalité des échantillons ; ils constituent 35 à 60% de la roche. Trois minéraux porteurs de fer ont été identifiés : la pyrite (sulfure de fer), l'hématite (oxyde de fer) et quelques traces de sidérite (sulfure/oxyde). Le sulfure et l'oxyde de fer sont rencontrés de manière plus ou moins continue tout au long des sondages. Les argilites contiennent en plus un cortège de phases mineures, parmi lesquelles on peut compter des feldspaths.

#### 2.1.2 Les minéraux argileux

Les argilites contiennent, sur les 130 mètres de la série, une moyenne de 30 à 60% de minéraux argileux (variation en fonction de la profondeur, figure 7-4). La matrice argileuse est composée de quatre types de minéraux argileux : illite, interstratifiés illite-smectite (I/S), chlorite, et kaolinite.

Les interstratifiés illite-smectite sont les plus abondants. On y distingue un type R1 (ordonné), plus riche en illite (60-75% d'illite), présent dans la partie inférieure, d'un type R0 (désordonné), contenant 50-70% de smectite, présent dans la partie supérieure de

formation. Le passage de R1 à R0 est progressif et se fait sur une dizaine de mètres, de part et d'autre de la surface d'inondation maximale (ZAM). Dans le forage EST205, la position de la ZAM correspond exactement à la zone encadrée par les échantillons EST05681 et EST05688 (l'échantillon E05687 est dans la ZAM, et l'échantillon E05709 est juste en dessous de cette zone), les plus riches en argiles (de 489,11 à 485,97 m).

En plus des interstratifiés I/S, la fraction argileuse contient de la kaolinite, de la chlorite, des micas et de l'illite. La chlorite semble présente sur l'ensemble de la formation mais en très faible proportion (<5%). Elle apparaît essentiellement sous forme de feuillets d'altération de la biotite. La kaolinite n'est observée que dans la partie inférieure de la couche. Elle ne présente jamais la morphologie en accordéon typique de la diagenèse ; la kaolinite dans les argilites est due à l'altération des micas. Les micas et l'illite sont présents dans tous les échantillons. Les micas détritiques (muscovite et biotite) sont présents dans la fraction granulométrique la plus grossière alors que l'illite est plutôt observée dans la fraction fine de taille inférieure à 2 $\mu$ m.

### 2.1.3 Les phases non argileuses

Les phases non argileuses sont :

- *la calcite* : elle existe sous forme de grains ou de reliques de cristaux relativement gros (>100 $\mu$ m), de fossiles, de petits cristaux (rhomboédres plus ou moins émoussés de taille <10 $\mu$ m ou de cristaux automorphes très sains). La dolomite est rare, et se trouve sous forme de gros cristaux (>20 $\mu$ m) ;
- *la silice et les silicates* : les cristaux de quartz sont soit de grande taille (>30 $\mu$ m) arrondis et présentant des traces de corrosion, soit nettement plus petits (<5 $\mu$ m) aux arêtes nettes et sans trace d'altération ;
- *les sulfures et les oxydes de fer* : quantitativement, la teneur en pyrite varie de 1 à 2%, avec un maximum de 3% dans quelques rares cas. La pyrite se rencontre sous différentes formes, disséminées sous forme de pyritosphères framboïdes, de petits agrégats de taille inférieure ou égale à 50 $\mu$ m, de petits cristaux automorphes, en filonnets dans les argiles, ou encore en cristaux pyramidés isolés dans la matrice ;
- *la glauconie* : présente sous forme de granules (20-80  $\mu$ m) disséminées dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien ;
- *les phosphates et sulfates* : rares ;
- *la matière organique* : dont les teneurs varient entre 0,5 et 1% de la roche totale.

Le tableau 7-2 récapitule la composition moyenne des argilites du Callovo-Oxfordien à Bure.

Minéral	Fraction pondérale moyenne
Mica	12,5%
Illite	22,5%
Montmorillonite Ca	15%
Chlorite Fe	1,5%
Kaolinite	0,5%
Quartz	25%
Calcite	17%
Dolomite	3%
Feldspath K	2%
Pyrite	1%

Tableau 7-2 : Composition minéralogique de référence dans les argilites (proportions pondérales). D'après l'Andra.

#### 2.1.4 Evolution de la minéralogie avec la profondeur

Trois zones caractéristiques de l'évolution minéralogique et cristallogénétique de la roche peuvent être déterminées. Elles sont répertoriées en fonction de leurs profondeurs dans le tableau 7-3. Dans toute la couche d'argilite, le matériau peut être représenté schématiquement par une matrice argileuse (bien connectée) dans laquelle on trouve des minéraux clastiques (carbonates et tectosilicates), certaines zones étant plus riches en carbonates ou en minéraux argileux (figure 7-5).

Désignation	Zones minéralogiques	Echantillons concernés	Côtes [m]
S0	Siltites à I/S désordonnés	E05438, E05570, E05480, E05512	De 423 à 457
A0	Argilites à I/S désordonnés	E05570, E05624, E05648	De 457 à 486
A1	Argilites à I/S ordonnés	E05687, E05709, E05731	De 486 à 509

Tableau 7-3 : Nomenclature des trois zones principales du Callovo-Oxfordien (d'après Sammartino et al., 2003).

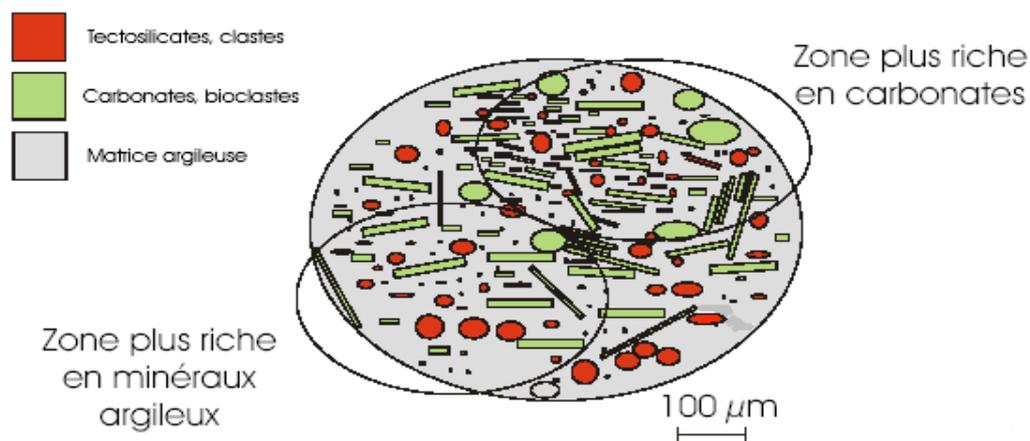


Figure 7-5 : Représentation schématique de l'organisation des minéraux dans les argilites du Callovo-Oxfordien. D'après ERM (rapport Andra D RP 0ERM 01-018/A).

Les zones à argilites (A0 et A1) sont plus homogènes que la zone à siltites (S0). La dispersion des mesures minéralogiques diminue avec la profondeur et/ou avec l'augmentation de la teneur en phyllosilicates qui est couplée à la diminution de la teneur en smectites (tableau 7-4). La dispersion des résultats de la minéralogie est liée à l'hétérogénéité minéralogique de la roche. Dans la zone A1, zone la plus homogène, les teneurs des quatre familles de minéraux (quartz, calcite, phyllosilicates non gonflants et phyllosilicates gonflants) se situent autour de 25% et sont pratiquement égales les unes aux autres.

Lithologie et cristallographie	Carbonates (%)	Tectosilicates (%)	Phyllosilicates non gonflants (%)	Phyllosilicates gonflants (%)	
				Interstratifiés	Smectite
S0	31,3	31,9	13,0	17,8	11,4
	<i>12,7</i>	<i>9,3</i>	<i>4,9</i>	<i>7,8</i>	<i>4,7</i>
A0	24,5	29,2	15,7	29,7	16,3
	<i>4,9</i>	<i>2,8</i>	<i>2,6</i>	<i>2,7</i>	<i>1,3</i>
A1	26,1	23,2	26,9	23,5	9,2
	<i>2,3</i>	<i>2,1</i>	<i>2,4</i>	<i>1,7</i>	<i>2,3</i>

Tableau 7-4 : Composition minéralogique ramenée à 4 groupes principaux de minéraux. Moyennes géométriques et écarts types (en italique) dans les unités lithologiques et cristallographiques étudiées : S0, A0 et A1. L'écart type traduit le degré de dispersion des valeurs autour de leur moyenne. D'après ERM (rapport Andra D RP 0ERM 01-018/A)

## 2.2 Composition minéralogique des échantillons de la série IPGP

Le tableau 7-5 présente les compositions des dix échantillons d'argilites utilisés pour cette étude, obtenues par diffraction des rayons X (sur poudre et sur lame orientée). La détermination est semi quantitative. L'Andra a fait faire des analyses plus précises, que nous avons pu comparer après interpolation avec nos estimations (figure 7-6).

Échantillon	Profondeur (m)	Quartz (%)	Calcite (%)	Minéraux argileux (%)	Smectite (%)	Kaolinite (%)	Chlorite (%)	Illite-smectite (%)
E05438	423,16	20	25	55	51	0	0	4,0
E05451	427,96	20	25	55	46	0	0	9,0
E05480	434,36	25	40	35	30	1,0	0	3,0
E05512	444,36	25	20	55	38	0	3,0	14
E05570	459,76	15	25	60	45	0	3,0	12
E05624	472,60	15	25	60	42	0	4,0	14
E05648	478,96	15	25	60	47	0	10	4,0
E05687	489,51	15	20	65	20	11	23	10
E05709	494,76	15	25	65	0	20	30	15
E05731	499,76	17	25	58	0	23	27	15

Tableau 7-5 : Composition minéralogique des 10 échantillons d'argilites utilisés dans cette étude (forage EST205), obtenue par analyse semi quantitative aux rayons X. Les pourcentages de smectite, kaolinite, chlorite et illite/smectite sont calculés par rapport à la roche totale.

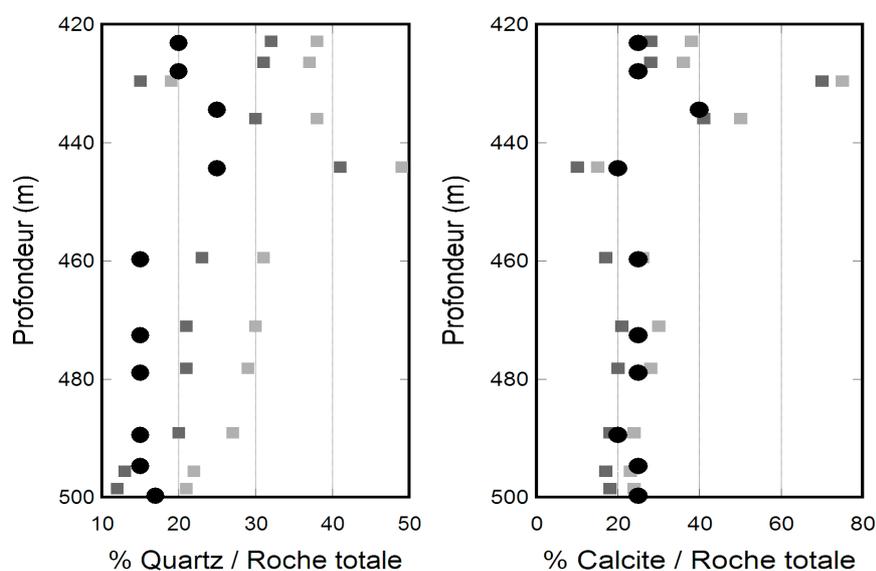


Figure 7-6 : Comparaison entre les pourcentages de quartz et de calcite donnés par l'Andra (carrés : valeurs minimales et maximales), et les valeurs obtenus dans notre étude (ronds).

Nos estimations sont dans le domaine de variabilité estimé par l'Andra, en tout cas pour la calcite (il y a un décalage pour le quartz), mais rappelons que les argilites sont des roches assez hétérogènes et que les analyses sont réalisées sur des échantillons très petits (de l'ordre du gramme de matière). Il peut y avoir un problème de représentativité de l'échantillon choisi pour la diffraction des rayons X.

### 3 Caractéristiques pétrophysiques des argilites

La détermination des principales caractéristiques physiques et texturales (teneur en eau, densité sèche et humide, porosité, surface spécifique) des échantillons du Callovo-Oxfordien a été réalisée, sur les carottes conservées par l'Andra (caractérisation par ERM, rapport Andra B RP 0ERM 00 030/A et rapport Andra D RP 0ANT 01-022) et sur les carottes disponibles à l'IPGP. L'ensemble des données permet de mieux comprendre l'organisation du matériau et de la distribution de l'eau interstitielle.

#### 3.1 Etude de l'ERM

##### 3.1.1 Porosité

Trois moyens expérimentaux ont été mis en œuvre pour l'estimation de la porosité : la diagraphie  $\gamma$ -neutron en forage, les mesures de densités (pycnométrie hélium) sur échantillons carottés, et la porosimétrie au mercure (porosité Hg).

La porosité calculée à partir des données diagraphiques ne correspond à la porosité mesurée sur échantillons que lorsque la roche est pratiquement dépourvue d'argiles. L'utilisation de la méthode diagraphique  $\gamma$ -neutron n'est pas pertinente dans le cas de ces formations argileuses, notamment dans la formation hôte potentielle (excitation des ions H<sup>+</sup> du fluide de pore). Toutefois, elle peut servir à l'étude de la variabilité (en relatif) de la porosité dans la couche.

Les deux autres méthodes (la mesure directe par porosimétrie au mercure, et le calcul à partir des mesures de densités) ont été utilisées par différents laboratoires sur les échantillons de l'Andra. Les valeurs de porosité obtenues par porosimétrie au mercure sont généralement légèrement plus faibles que celles calculées à partir des densités. La porosité moyenne mesurée par porosimétrie au mercure est de 12%  $\pm$ 1,8%, tandis que la

porosité moyenne calculée avec les densités est de  $15\% \pm 2,3\%$ . Cette différence peut être expliquée par le fait que la porosimétrie au mercure ne donne pas accès à la totalité de la porosité (le mercure ne peut pas entrer dans les pores de très petite taille, inférieure à 37 Å pour un modèle de pores cylindriques). Ceci peut être observé dans la figure 7-9 : la porosité au mercure donne la limite inférieure de la porosité. La limite supérieure est donnée par le calcul à partir de la masse volumique humide dans le pétrole. La porosité estimée à partir des mesures de masse volumique des grains par pycnométrie hélium se situe en général entre ces deux bornes.

### 3.1.2 Organisation du réseau poreux

La roche est composée de deux ensembles de minéraux formant deux structures différentes: l'ensemble des clastes, tectosilicates et carbonates, et la matrice argileuse, phyllosilicates non gonflants et interstratifiés illite/smectite (Sammartino et al., 2003). Elles sont différentes de par leurs granulométries, leurs porosités (nature et distribution de tailles de pore), les effets de surface associés (épaisseur des doubles couches électriques), et leurs degrés de connexion dans la roche. Les minéraux détritiques sont de taille supérieure ou égale au micromètre, pouvant aller jusqu'à quelques centaines de micromètres pour les bioclastes. Les particules d'argiles sont en général beaucoup plus petites.

La roche présente ainsi deux types de porosité :

- La porosité interne à la matrice argileuse, autour des agrégats et des particules d'argiles, qui concerne les pores de taille infra micrométrique (90% du volume poreux).

Le transport

des ions y est très influencé par les doubles couches électriques. La majorité de la capacité d'échange de la roche y est contenue.

- La porosité à l'interface entre la matrice argileuse et les clastes, qui concerne les pores de taille de micrométrique pour les tectosilicates, et des pores de taille infra micrométriques pour les carbonates mieux scellés à la matrice argileuse (10% du volume poreux).

Les minéraux détritiques sont mal connectés dans le volume de la roche, à l'échelle macroscopique de l'échantillon, alors que la matrice argileuse est toujours connectée. Les carbonates, bien scellés dans la matrice argileuse, diminuent le volume poreux accessible à la diffusion et la connexion globale des chemins de diffusion dans la matrice argileuse (Sammartino et al., 2003).

La porosité piégée, la macroporosité et la taille des pores et des goulots du réseau poreux (paramètres liés en grande partie aux minéraux non argileux) diminuent avec la

profondeur (tableau 7-6), probablement parce que la pression lithostatique augmente. Les contenus en carbonates et en tectosilicates suivent la même tendance. Par contre, les paramètres liés au contenu en argiles (mésoporosité et surface spécifique) augmentent avec la profondeur. Les porosités qui en résultent (porosité connectée – porosité au mercure- et porosité totale) semblent indépendantes de la profondeur.

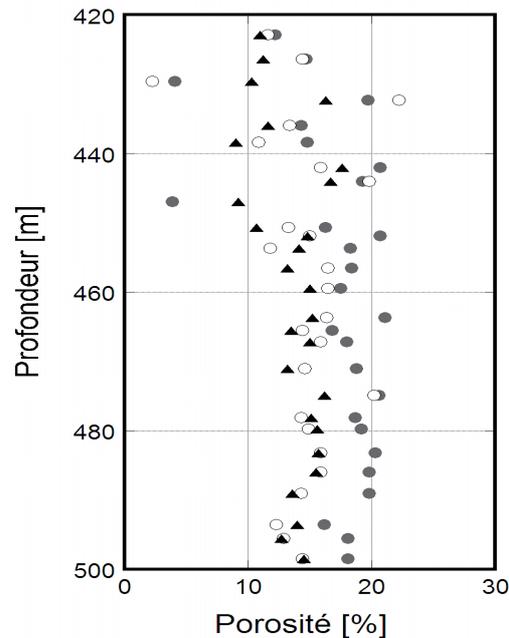


Figure 7-9 : Porosité des argilites du Callovo-Oxfordien mesurée à la sortie du forage EST205 (d'après rapport ANDRA). Ronds noirs : porosité calculée à partir des mesures de teneur en eau et de la masse volumique humide dans le pétrole ; Ronds vides : porosité mesurée à partir des mesures de teneur en eau, masse volumique humide dans le pétrole et masse volumique des grains obtenue par pycnométrie hélium ; Triangles : porosité mesurée par la méthode de porosimétrie au mercure.

Lithologie et cristalochimie	Porosité totale (%)	Porosité Hg (%)	Porosité piégée	Porosité Macro ( $r > 50\text{nm}$ )	Porosité Méso ( $2 < r < 50\text{nm}$ )	Porosité Micro $r < 2\text{nm}$	Taille goulots (nm)	Taille pores ( $\mu\text{m}$ )
S0	14,65	13,02	63,30	19,41	74,56	1,96	32,45	0,43
	3,43	2,82	5,74	11,55	10,86	1,18	9,51	0,05
A0	15,76	14,97	58,30	10,53	85,15	3,98	26,41	0,37
	1,51	0,95	1,41	2,32	2,36	0,73	2,42	0,07
A1	13,70	13,75	56,79	7,93	88,99	3,04	16,33	0,27
	0,75	0,82	1,19	0,53	0,54	0,48	4,08	0,05

Tableau 7-6 : Porosités totale, connectée, piégée, macroporosité, mésoporosité, microporosité, et taille moyenne des goulots des pores, dans les trois zones caractéristiques des argilites (S0, A0 et A1).  $r$  est la taille des pores. D'après ERM (rapport Andra D RP 0ERM 01-018/A).

### 3.1.3 Densité in situ et teneur en eau

La diagraphie de densité humide ( $\rho_h$ ) est déduite de la diagraphie  $\gamma$ - $\gamma$ . La densité humide varie peu au sein de la série hôte d'argilites ; la valeur moyenne oscille entre 2,40 et 2,47 g/cm<sup>3</sup>. La teneur massique en eau est de l'ordre de 5% dans l'unité D, de 8% dans l'unité C1, de 6% dans les unités A1 et E, et entre 6 et 3% dans les unités A3, B et C2 (se reporter à la figure 7-4 pour les profondeurs des différents lithofaciès). L'évolution de la teneur en eau est conforme à celle de la porosité : les fortes teneurs en eau reflètent les plus fortes porosités.

Par ailleurs, des mesures de teneurs massiques en eau ont été faites sur les carottes de forage, conservées en l'état, par séchage à 105°C et 150°C. Les teneurs en eau sont mesurées par pesées avant et après chauffage à 105°C, mais un chauffage à 150°C est nécessaire pour éliminer l'eau d'hydratation des argiles, sans que les hydroxyles soient affectés. Les teneurs en eau obtenues après chauffage à 150°C sont légèrement supérieures à celles déterminées par chauffage à 105°C (écarts de 7 à 8%).

La masse volumique humide obtenue en laboratoire par pycnométrie au pétrole se situe autour de 2,45 g/cm<sup>3</sup> pour les argilites du forage EST205. La masse volumique humide dépend de la masse volumique sèche de la roche et du volume d'eau présent dans la porosité. Les valeurs de teneur en eau et de masses volumiques hélium (He) et pétrole permettent de calculer la porosité totale.

La figure 7-10 montre l'évolution avec la profondeur de la teneur en eau dans les argilites du forage EST205. La saturation a été calculée par :

$$S_w = \frac{\rho_g}{\rho_w} w \frac{1 - \phi}{\phi} \quad (7-1)$$

où  $w$  est la teneur massique en eau (sur base sèche) mesurée par séchage à 105°C,  $\rho_g$  la densité des grains secs mesurée par pycnométrie hélium,  $\rho_w$  la densité du fluide de pore (environ 1 g/cm<sup>3</sup>), et  $\phi$  la porosité « au pétrole », qui est la borne supérieure de la porosité réelle.

Les valeurs de saturation ainsi estimées sont des valeurs minimales car on utilise une valeur maximale pour la porosité. La figure 7-10 montre que les argilites sont presque totalement saturées ( $S_w > 90\%$ ) à la sortie du forage, avant conditionnement en cellule T1.

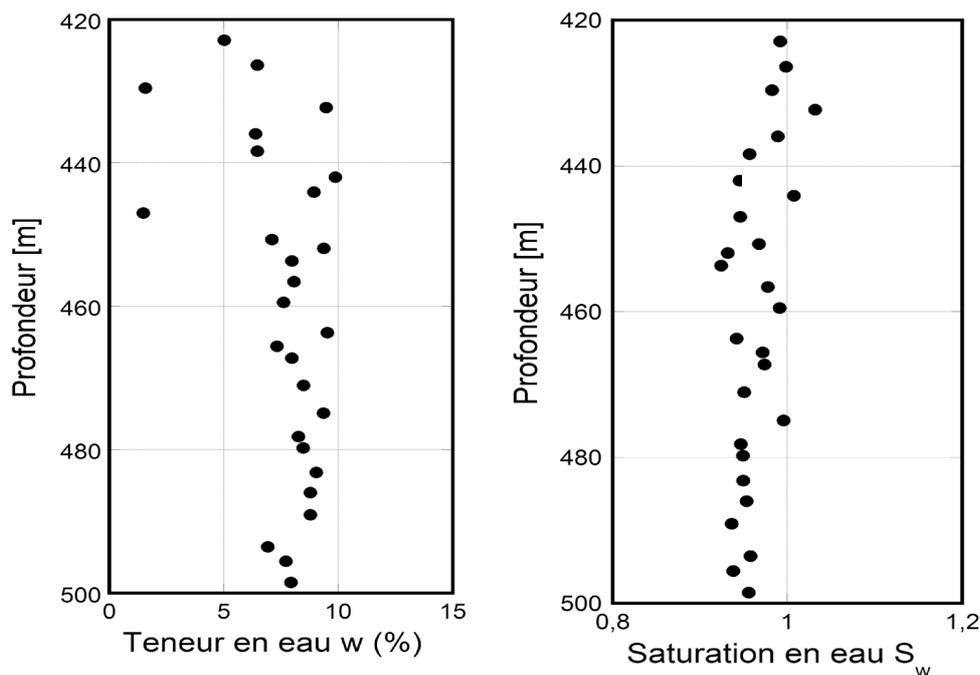


Figure 7-10 : Evolution avec la profondeur de la teneur massique en eau mesurée et de la saturation en eau estimée dans les argilites du forage EST205 (données ERM).

### 3.1.4 Surface spécifique

Pour compléter la caractérisation de l'espace poreux, les échantillons de la série de l'ERM ont fait l'objet de mesures de surface spécifique par la méthode BET (adsorption d'azote). Les niveaux les plus carbonatés donnent des valeurs inférieures ou proches de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  alors que les niveaux argileux donnent des valeurs supérieures à  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les valeurs interpolées sont données dans le tableau 7-8.

## 3.2 Echantillons IPGP

Les échantillons du forage EST205 fournis par l'Andra pour l'étude en laboratoire des propriétés physiques des argilites (dans le cadre du GdR FORPRO Action 2000.III B) ont également fait l'objet de mesures de porosimétrie au mercure (Géraud et Surma, Centre de Géochimie de la Surface, ULP Strasbourg), ainsi que de mesures de triple pesée (avec pour fluide saturant l'éthanol).

### 3.2.1 Porosimétrie au mercure

(a) Porosité

Pour chaque échantillon, trois expériences de porosimétrie au mercure ont été effectuées : deux injections orientées, l'un parallèlement et l'autre perpendiculairement au litage, et une injection non orientée. Pour chaque injection, la porosité, la distribution de rayons d'accès aux pores, le rayon moyen d'accès aux pores, la surface spécifique et la densité apparente de la roche ont été déterminées.

Le tableau 7-7 compare la porosité obtenue par la diagraphie (données de forage fournies par l'Andra), la porosité obtenue par la méthode de porosimétrie au mercure mesurée au CGS, et des porosités obtenues par triple pesée (dans de l'alcool – échantillons secs). Les porosités varient peu avec la profondeur, elles restent dans la gamme 10-15%.

Echantillon	Profondeur [m]	Porosité neutron [%]	Porosité (Hg) [%]	Porosité triple pesée [%]	Porosité (Hg) échantillons de l'ERM
E05438	423,16	-	11,0	-	11,0
E05451	427,96	-	11,2	9	11,2
E05480	434,36	10	13,5	-	10,3
E05512	444,36	10	15,5	10	16,7
E05570	459,76	16	12,1	10	15,0
E05624	472,60	13	10,5	-	13,2
E05648	478,96	14	10,8	-	15,1
E05687	489,51	16	12,4	13	13,6
E05709	494,76	16	12,0	10	12,7
E05731	499,76	14	9,10	-	14,5

Tableau 7-7 : Porosité des 10 échantillons d'argilites (forage EST205) utilisés dans cette étude. La diagraphie (porosité neutron) est déficiente pour la zone comprenant les échantillons E05438 et E05451 ; les mesures par porosimétrie au mercure (porosité Hg) ont été réalisées au CGS (sauf E05438 et E05451, qui proviennent elles de l'ERM sur des échantillons proches).

Ces valeurs ont été comparées aux valeurs obtenues par porosimétrie au mercure sur des échantillons de l'ERM (figure 7-11) : ces valeurs semblent systématiquement supérieures aux mesures sur nos échantillons. Ceci peut être dû à une différence dans la technique de mesure (par exemple la teneur en eau résiduelle des échantillons), à l'hétérogénéité des échantillons, à l'erreur sur la mesure de porosité par porosimétrie au mercure. Cette

méthode ne donne accès qu'à la partie connectée de l'espace poreux, car certaines zones isolées ne sont pas atteintes par l'injection de mercure. Par ailleurs, rappelons que la porosimétrie au mercure fournit une estimation de la porosité connectée de l'échantillon dans son état anhydre, qui, dans le cas d'un milieu argileux, diffère sensiblement de son état saturé (rétraction des argiles de type smectite lors du séchage par exemple). Enfin, pour certaines argilites, la pression d'injection était trop faible pour que le mercure pénètre dans les pores les plus petits. La porosité mercure représente toujours la valeur minimale de la porosité.

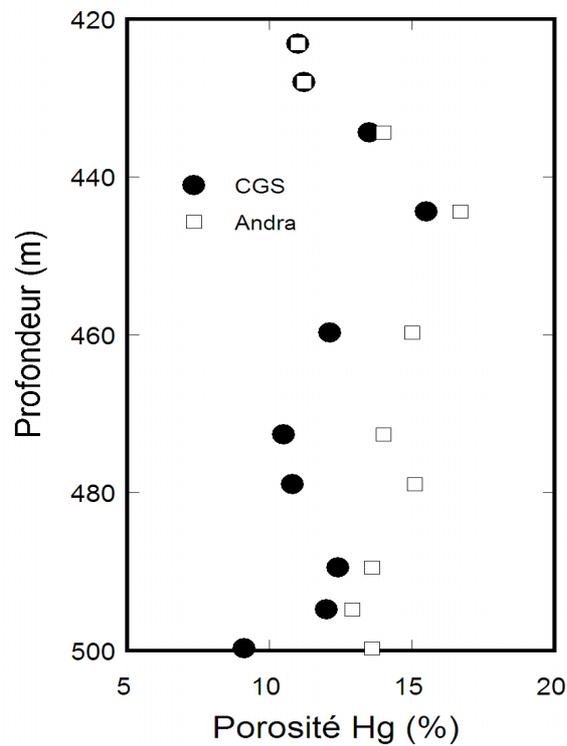


Figure 7-11 : Comparaison entre la porosité au mercure faite sur les carottes utilisées dans notre étude (Ronds) et la porosité au mercure réalisée sur des échantillons de l'ERM (Carrés).

*(b) Rayons d'accès aux pores*

Grâce à la porosimétrie au mercure, on obtient la distribution des rayons d'accès aux pores (taille des goulots). Le tableau 7-8 montre que le rayon d'accès moyen vu perpendiculairement à la stratigraphie et celui vu parallèlement à la stratigraphie sont sensiblement différents, les rayons mesurés parallèlement à la stratigraphie étant en général légèrement plus grands que ceux mesurés perpendiculairement; les propriétés hydrauliques des argilites sont anisotropes. On observe également que la distribution des rayons d'accès est bimodale pour les échantillons les moins profonds (E05438 à E05512),

et devient monomodale pour les échantillons plus profonds (figure 7-12). Le rayon moyen d'accès aux pores décroît avec la profondeur.

Echantillons	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ] (mesure totale)	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ] (mes. horizontale)	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ] (mesure verticale)	Surface spécifique [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
E05438	-	-	0,012	9
E05451	-	0,010	-	20
E05480	0,015	0,017	0,015	15
E05512	0,015	0,015	0,014	29
E05570	0,012	0,011	0,012	30
E05624	0,013	0,010	0,011	32
E05648	0,012	0,012	-	32
E05687	0,009	0,008	0,007	36
E05709	0,008	0,006	0,006	34
E05731	0,009	-	0,006	36

Tableau 7-8 : Rayons moyens d'accès aux pores ( $R_a$ ) et surface spécifique obtenus par porosimétrie au mercure par Surma et Géraud (ULP CGS).

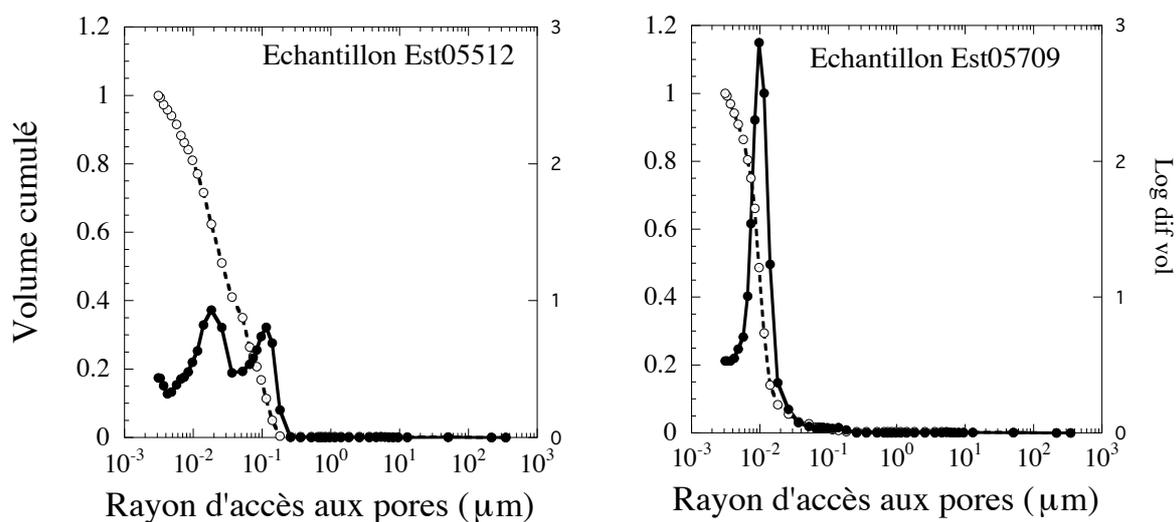


Figure 7-12 : Distribution des rayons d'accès obtenue par porosimétrie au mercure, pour deux échantillons (ULP CGS– Surma et Géraud.)

### 3.2.2 Saturation en eau

Au moment de faire les mesures électriques, nous avons estimé la teneur en eau et la saturation en eau de nos échantillons par séchage de chutes d'argilites prélevées à proximité des échantillons utilisés pour les mesures électriques. En effet, l'usinage des échantillons (carottage et polissage des faces) induit des pertes d'eau non négligeables.

Les chutes ont été séchées à 105°C pendant 48h ; les masses avant et après séchage ont été mesurées, ce qui donne des valeurs de teneur massique en eau sur les chutes d'argilites, supposées dans un état proche des échantillons utilisés pour les mesures électriques.

À l'aide des porosités mesurées par porosimétrie au mercure et des densités (tableau 7-9) estimées en interpolant les mesures par pycnométrie à l'hélium (pour les échantillons ERM), on obtient une valeur de saturation maximale (tableau 7-10). Une erreur de 10% sur la teneur massique en eau entraîne une erreur de 10% sur la saturation en eau « maximale » ; cependant on observe que les argilites usinées sont relativement sèches, avec des saturations en eau de l'ordre de 50%.

Echantillon	Densité matrice [g/m <sup>3</sup> ]	Densité roche [g/cm <sup>3</sup> ]	Densité matrice (He) [g/cm <sup>3</sup> ]
E05438	--	--	2,75
E05451	--	--	2,66
E05480	2,59	2,24	2,66
E05512	2,71	2,29	2,70
E05570	2,67	2,34	2,76
E05624	2,66	2,38	2,65
E05648	2,61	2,33	2,64
E05687	2,62	2,29	2,63
E05709	2,64	2,32	2,66
E05731	2,70	2,45	2,67

Tableau 7-9 : Densité apparente et densité des grains, estimées par porosimétrie au mercure (ULP CGS– Surma et Géraud.) et densités hélium mesurées sur échantillons intermédiaires (données ERM), interpolées aux profondeurs des échantillons IPGP.

Echantillon	Teneur en eau massique	Saturation en eau maximale (%)
E05438	0,018	40,9
E05451	0,029	60,7
E05480	0,026	43,2
E05512	0,019	28,4
E05570	0,031	61,7
E05624	0,025	56,6
E05648		
E05687	0,025	46,0
E05709	0,023	44,8
E05731	0,021	55,6

Tableau 7-10 : Teneur massique en eau mesurée par séchage sur des chutes proches des échantillons de l'étude ; estimation de la saturation en eau maximale dans les échantillons (densité Hélium interpolée et porosité au mercure).

## 4 L'eau dans les argilites

La salinité totale des eaux interstitielles, extraites par pressage, est comprise entre 2,7 et 5,5 g/l dans le forage HTM102, entre 3,7 et 8,5 g/l dans le forage EST104, et entre 4,2 et 7,2 g/l dans le forage MSE101. La salinité plus élevée dans le forage EST104 pourrait être due à des variations des concentrations en sulfate.

Les teneurs en chlorure varient entre 719 et 1560 mg/l dans le forage HTM102, 1053 et 1591 mg/l dans le forage EST104, 1410 et 2000 mg/l dans le forage MSE101, et 1000 et 1500 mg/l dans le forage EST205. Les teneurs les plus élevées du forage MSE101 pourraient être liées à la plus grande profondeur du Callovo-Oxfordien à l'emplacement de ce forage.

Les variations avec la profondeur des concentrations en Na, Cl et SO<sub>4</sub> sont faibles. On observe une augmentation de la salinité vers le bas de la formation. L'ensemble du profil souligne là encore la variation de composition à partir de la zone de transition entre interstratifiés R0 et R1.

La salinité du fluide in situ est donc de l'ordre de 5 g/l, ce qui correspondrait à des conductivité de l'ordre de 1 S/m.

## 5 Densité surfacique de charges et conductivité de surface

La capacité d'échange cationique (CEC) est un paramètre important pour estimer la densité surfacique de charges, jouant un rôle important dans les processus de conduction et de polarisation. La CEC correspond à la quantité de charges négatives du milieu. Les minéraux argileux, illite, smectite et interstratifiés, et les oxydes métalliques sont à l'origine des fortes valeurs de CEC mesurées dans les argilites. Grâce à leurs CEC élevées, les argilites du Callovo-Oxfordien présentent des caractéristiques favorables à la rétention chimique des radionucléides

Leroy et Revil (2003) proposent un modèle de triple couche électrique pour décrire les propriétés électrochimiques (conductivité de surface en particulier) des minéraux argileux purs (kaolinite et smectite), incluant un modèle de spéciation des sites de surface actifs et une description des couches fixe (Stern) et diffuse. La conductivité surfacique de la smectite est plutôt indépendante de la salinité du fluide de pore, tandis que dans le cas de la kaolinite, la conductivité surfacique augmente avec la salinité. Dans les deux cas, la conductivité de surface est dominée par la conductivité dans la couche de Stern, mais la contribution de la couche diffuse n'est pas négligeable. D'après Revil et Leroy (2004), l'extension de la couche diffuse dans les argilites peut être du même ordre de grandeur que la taille des goulots de la porosité connectée (20 nm pour les minéraux argileux des argilites, cf. rapport Andra DRP0ERM 01/018a), en particulier, lorsque la force ionique du fluide en équilibre avec l'argilite est faible (typiquement lors que conductivité du fluide est de l'ordre de 1 mS/m). La polarisation électrochimique et la conductivité de surface devraient donc être des phénomènes majeurs pour les argilites.

### 5.1 Etude du laboratoire ERM

#### 5.1.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les mesures de CEC ont été effectuées à l'acétate d'ammonium sur roche totale et sur fraction fine ( $<2\mu\text{m}$ ). D'une manière générale, la CEC mesurée sur la roche totale reste inférieure à 10 meq/100g dans la partie sommitale du Callovo-Oxfordien, puis elle augmente brutalement jusqu'à 25 meq/100g, pour ensuite diminuer progressivement dans la partie inférieure de la formation où dominent les interstratifiés de type R1 (figure 7-13).

Des mesures de CEC ont également été faites avec le chlorure de césium et le chlorure de magnésium. Les valeurs obtenues avec le chlorure de césium sont proches de celles de l'acétate d'ammonium (~25 meq/100g). Les évolutions en fonction de la profondeur sont cependant différentes : dans la zone à I/S R=0, les valeurs restent stables (22-25 meq/100g) puis une rupture franche apparaît au passage à la zone I/S R=1 (10-15 meq/100g).

Les mesures des ions échangeables sont perturbées par la présence de carbonates qui augmentent artificiellement les teneurs en Ca et Mg échangeables. En effet, la calcite, et dans une moindre mesure la dolomite, sont solubles dans l'acétate d'ammonium, ce qui a pour effet d'augmenter les taux de Ca et Mg mesurés. Cette analyse a toutefois été tentée sur la fraction fine (<2 $\mu$ m) enrichie en minéraux argileux, mais elle a conduit à des teneurs élevées en Ca, qui n'ont pas de réelles significations ; ceci montre qu'une proportion importante de calcite est encore présente dans la fraction fine.

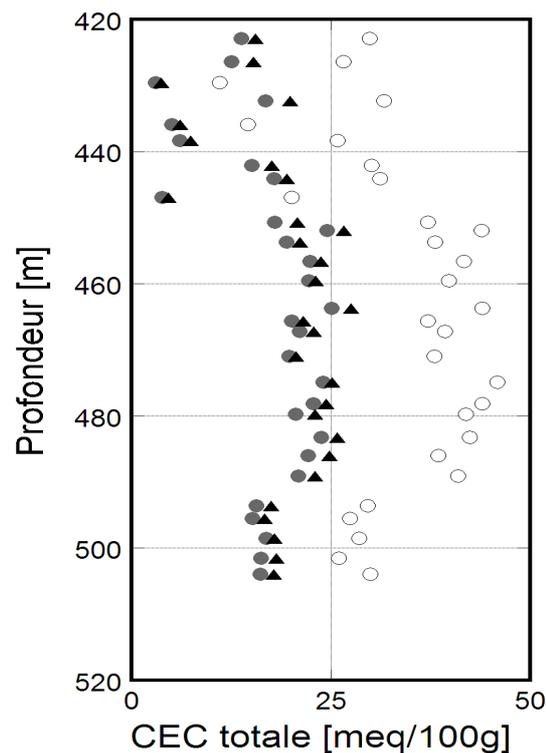


Figure 7-13 : Mesures de CEC sur roche totale (ronds pleins) et sur fraction fine <2 $\mu$ m (ronds ouverts), et somme des concentrations en cations échangeables (triangles), en fonction de la profondeur dans le forage EST205. D'après rapport de synthèse Andra.

Même si la mesure de la CEC, et surtout l'analyse des ions échangeables, sont perturbées par la présence de carbonates, elles montrent néanmoins une corrélation entre

la CEC et la séquence minéralogique des phases argileuses en fonction de la profondeur. Cette évolution minéralogique, marquée par le passage I/S R=0 à I/S R=1 est un phénomène majeur qui entraîne une diminution sensible de la CEC avec la profondeur (la CEC de la smectite étant plus élevée que celle de l'illite). Des nouvelles méthodes de mesure sont mises en œuvre pour éviter le biais dû aux carbonates (Gaucher et al., 2004, pour les échantillons Andra du forage EST205).

### 5.1.2 Valeurs de référence des coefficients de diffusion dans les argilites

Les coefficients de diffusion ont été estimés pour les argilites (Andra, Rapport A RP ADS 99-005) :

- Pour les anions :  $D_e = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , avec une porosité accessible à la diffusion de 1%
- Pour les cations :  $D_e = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , avec une porosité accessible à la diffusion de 15%

## 5.2 Echantillons de la série IPGP

### 5.2.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

Huit des échantillons utilisés dans cette étude ont fait l'objet de mesures de la capacité d'échange cationique par la méthode de Metson (extraction à pH=7 par l'acétate d'ammonium). Les cations échangeables ont été également déterminés : Calcium (CaO), Sodium (Na<sub>2</sub>O), Magnésium (MgO), Potassium (K<sub>2</sub>O). Quatre échantillons ont été analysés par la méthode au chlorure de cobaltihexamine (norme AFNOR NF X 31-130).

La comparaison de ces mesures aux résultats de l'ERM (tableau 7-11) montre que nos valeurs de CEC sont systématiquement inférieures à celles obtenues par ce laboratoire. Les mesures réalisées par la méthode Metson sont susceptibles d'avoir été mal corrigées de l'effet de la calcite, ce que suggèrent les fortes valeurs obtenues pour le cation calcium. Cependant même les mesures au chlorure de cobaltihexamine restent relativement basses, bien qu'elles ne devraient pas être perturbées par la calcite. La variabilité des mesures de CEC n'est sans doute pas due entièrement à des différences de techniques utilisées par les différents laboratoires, mais également à la représentativité des échantillons choisis pour la mesure de CEC (très petite quantité de matière).

Il est difficile de se prononcer sur la validité des valeurs de CEC à disposition. Par la suite, nous choisissons d'utiliser préférentiellement les mesures réalisées sur les échantillons de la série IPGP pour interpréter les mesures électriques réalisées sur ces mêmes échantillons.

## 5.2.2 Densité surfacique de charges

Le paramètre qui influence la conductivité électrique d'une roche n'est pas la capacité d'échange de cations (CEC), mais la densité de charges de surface ( $Q_v$ ), qui est liée à la CEC par la relation (Revil et Glover, 1998) :

$$Q_v = \rho_g \frac{1 - \phi}{\phi} CEC \quad (7-2)$$

où  $\rho_g$  [ $\text{kg/m}^3$ ] est la densité des grains,  $\phi$  la porosité, et CEC [ $\text{C/kg}$ ] la capacité d'échange cationique, qui est le nombre maximal de cations échangeables en surface.  $Q_v$  est alors obtenue en  $\text{C/m}^3$  ( $1 \text{ eq/l} = 96,32 \cdot 10^6 \text{ C/m}^3$ ).

Echantillon	Profondeur	CEC [meq/100g] Andra	CEC [meq/100g]	Ca [g/kg]	Na [g/kg]	Mg [g/kg]	K [g/kg]
E05438	423,16	13,8	14,3 (*)	7,9	1,9	5,1	2,3
E05451	427,96	12,8	16,8 (*)	8,7	1,5	5,8	2,8
E05480	434,36	5,0	8,8	10,77	0,91	0,82	1,38
E05512	444,36	19,5	13,3	11,02	1,30	1,36	1,37
E05570	459,76	21,0	16,6 (*) 16,0	8,7 11,24	1,5 1,09	5,8 1,51	2,6 1,20
E05624	472,60	21,4	13,4	11,08	0,936	1,27	1,07
E05648	478,96	22,0	12,8	11,08	0,933	1,27	0,84
E05687	489,51	20,6	16,0	11,32	1,026	1,33	1,45
E05709	494,76	15,5	11,6	10,83	0,859	1,05	1,47
E05731	499,76	16,5	11,7 (*) 7,0	7,2 10,27	1,3 0,63	3,5 0,84	1,9 0,89

Tableau 7-11 : Données de mesures de CEC et d'échange de cations pour le forage EST205. La détermination des cations échangeables et la mesure de CEC sont faites par la méthode à l'acétate d'ammonium à pH 7.0 (méthode Metson), sauf pour les lignes marquées par un astérisque, où il s'agit de la méthode au chlorure de cobaltihexamine. En italique : l'unité est le meq/100g.

De manière à estimer les valeurs minimales et maximales de la densité de charges de surface, nous avons combiné les différentes valeurs de porosité, densité et CEC obtenues par ERM et pour les échantillons de cette étude (tableau 7-12 et figure 7-14) :

(a) estimation de  $Q_v$  en utilisant les valeurs de densité (densité à l'hélium), les valeurs de CEC collectées par l'Andra sur la série des échantillons intermédiaires, et la porosité mesurée par porosimétrie au mercure sur les échantillons de la série IPGP ;

(b) estimation de  $Q_v$  en utilisant les valeurs de densité (densité à l'hélium), les valeurs de CEC collectées par l'Andra sur la série des échantillons intermédiaires, et la porosité déduite des mesures de densité à l'hélium sur échantillons intermédiaires ;

(c) estimation de  $Q_v$  en utilisant les valeurs de densité (issues de la porosité au mercure du CGS), les valeurs de CEC mesurées sur les échantillons de la série IPGP, et la porosité mesurée par porosimétrie au mercure sur les échantillons de la série IPGP.

Echantillon	Densité des grains de la série IPGP	Densité Andra interpolée	CEC1 [meq/100g]	CEC2 [meq/100g]	$Q_{V1}$ [eq/l]	$Q_{V2}$ [eq/l]	$Q_{V3}$ [eq/l]
E05438	2,60	2,75	13,8	14,3	3,1	2,9	3,0
E05451	2,60	2,66	12,6	16,8	2,7	2,5	3,5
E05480	2,59	2,66	5,0	8,80	0,9	0,7	1,5
E05512	2,71	2,70	19,5	13,3	2,9	2,1	2,0
E05570	2,67	2,76	21,0	16,3	4,2	2,4	3,2
E05624	2,66	2,65	21,4	13,4	4,8	3,1	3,0
E05648	2,61	2,64	22,0	12,8	4,8	3,2	2,8
E05687	2,62	2,63	20,6	16,0	3,8	3,2	3,0
E05709	2,64	2,66	15,5	11,6	3,0	2,8	2,2
E05731	2,70	2,67	16,5	9,40	4,4	2,7	2,5

Tableau 7-12 : Estimation de la densité de charges de surface ( $Q_v$ ), à partir des valeurs interpolées des échantillons intermédiaires, ou des valeurs des échantillons de la série IPGP. CEC1 sont les valeurs de l'Andra et CEC2 sont les valeurs obtenues sur les échantillons de l'IPGP.  $Q_{V1}$  est obtenue avec la densité et la CEC obtenues par l'Andra, et la porosité obtenue par l'IPGP.  $Q_{V2}$  est obtenue avec la densité, la porosité (He) et la CEC obtenues par l'Andra.  $Q_{V3}$  est obtenue avec la densité, la porosité et la CEC obtenues par l'IPGP.

On peut observer que, selon les valeurs utilisées, la densité de charges surfaciques estimée peut varier du simple au double (tableau 7-12). Toutefois les estimations à partir des données recueillies par l'Andra uniquement et les estimations à partir des données mesurées sur les échantillons de cette étude sont proches, tandis que l'estimation combinant les deux sets de mesures est très différente des deux autres valeurs (figure 7-14).

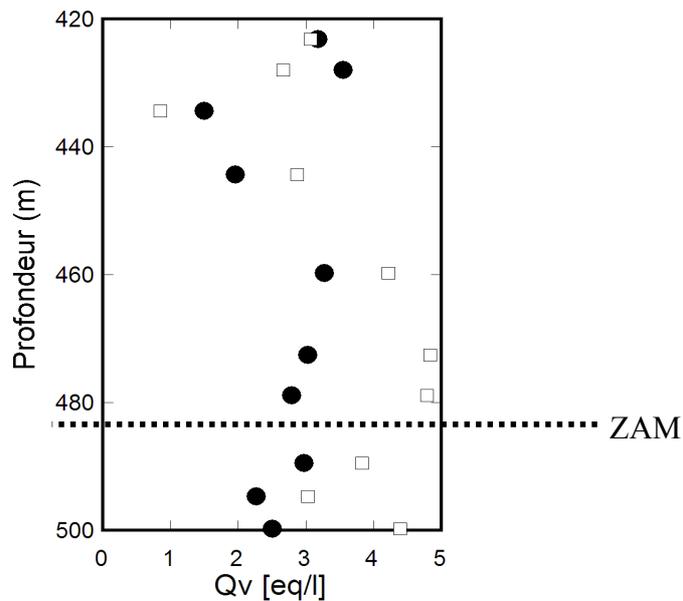


Figure 7-14: Estimation de la densité de charges de surface pour les échantillons IPGP. Carrés : mesures sur échantillons intermédiaires en interpolant les valeurs (densité Hélium, porosité Hélium, et CEC obtenues par l'Andra) ; Ronds : mesures sur échantillons de la série IPGP (densités et porosités obtenues par porosimétrie au mercure).

## 6 Étude des propriétés électriques et diélectriques

### 6.1 Protocole expérimental

Sur les dix échantillons disponibles des mesures dans une large bande de fréquences ont été effectuées, en suivant le protocole suivant :

- (1) Usinage de cylindres de 30mm de diamètre et 20mm de hauteur, puis polissage des faces pour pouvoir réaliser des mesures d'impédance par la méthode à deux électrodes (IPGP) sur la gamme de fréquence 0,1Hz à 1MHz ;
- (2) Mesures diélectriques à hautes fréquences par sonde coaxiale (LEST, Brest) dans la gamme de fréquences 200MHz à 20GHz, en utilisant les mêmes échantillons ;

(3) Tronçonnage de pastilles à partir des cylindres, pour 9 échantillons seulement, avec polissage des faces, de façon à ce qu'elles soient planes et parallèles entre elles (épaisseur des pastilles : 2 mm environ), afin de pouvoir réaliser des mesures par la méthode capacitive, dans les gammes de fréquences 100 kHz à 500MHz.

Sauf pour les mesures sur pastilles, pour chaque échantillon deux carottes ont été usinées. La première a été carottée dans la direction parallèle au litage (échantillons XY) et seconde (échantillons Z) a été carottée perpendiculairement au litage (figure 7-15). Toutes les éprouvettes sont recouvertes sur leurs surfaces latérales de résine époxy ou de scotch isolant, dont le rôle est d'imperméabiliser les échantillons et d'éviter leur désaturation au cours des expérimentations, ainsi que d'isoler électriquement les échantillons lors des mesures d'impédance.

Les mesures sont faites à température ambiante (autour de 22°C).

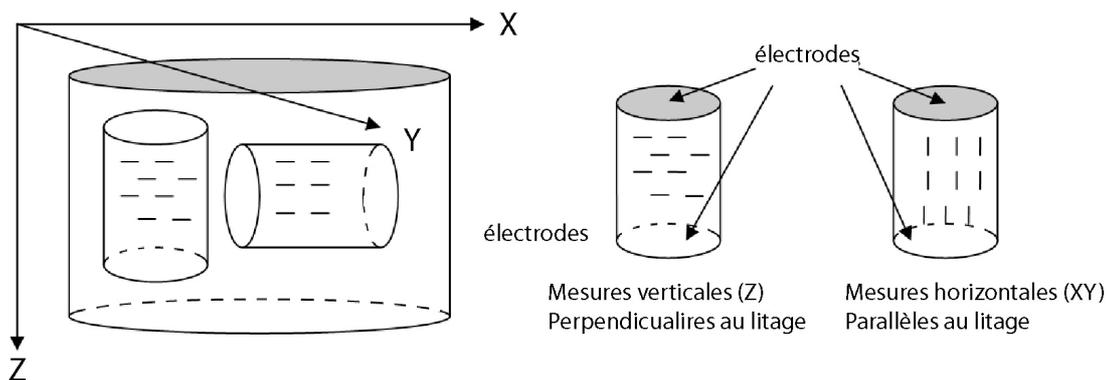


Figure 7-15 : A gauche : Carottage des échantillons utilisés pour les mesures électriques. Le plan de stratigraphie est le plan XY. A droite : positionnement des électrodes pour les mesures perpendiculaires et parallèles au litage. La stratigraphie est représentée par de petits traits.

## 6.2 Méthodes de mesures

### 6.2.1 Mesures d'impédance à basse fréquence (IPGP)

Les mesures d'impédance à basse fréquence ont été effectuées avec un dispositif à deux électrodes en laque d'argent, peintes directement sur les faces opposées des échantillons. Ceci a pour avantage de permettre un contact électrique optimal entre tous les éléments du dispositif de mesure, sans introduire de fluides (membranes saturées...), mais pour désavantage de mettre en contact les minéraux de la roche et l'électrode métallique.

Des mesures dans les directions perpendiculaire et parallèle au litage ont été réalisées pour tous les échantillons (figure 7-15).

### 6.2.2 Mesures à fréquence intermédiaire sur pastilles (PIOM)

Les mesures dans la gamme de fréquence intermédiaire (100kHz à 500MHz) ont été réalisées sur des pastilles d'argilite. Contrairement aux mesures effectuées sur la kaolinite (chapitre 6), nous avons utilisé un porte échantillon de très petite taille, les pastilles ont des épaisseurs inférieures à 2 mm, avec un diamètre de quelques millimètres. Les mesures sont ainsi plus précises. Cependant, étant donné la très petite taille des pastilles elles ne sont peut-être pas représentatives de la minéralogie et de la teneur en eau (pertes d'eau possible lors du polissage des pastilles) des échantillons utilisés pour les deux autres méthodes. De plus, nous avons choisi de ne pas utiliser de couplant (laque d'argent) pour ne pas perturber les échantillons, et par conséquent le contact entre la pastille et l'âme de la cellule est imparfait, nous introduisons une résistance et une capacité parasites, qui perturbent les mesures, surtout à basse fréquence (100kHz à 1MHz).

La figure 7-16 montre les résultats obtenus, pour deux échantillons, avec la méthode capacitive. On observe que la partie imaginaire de la constante diélectrique (soit la conductivité) mesurée par cette méthode est décalée par rapport aux mesures à basse et à haute fréquence, surtout dans la zone 100 kHz à 10 MHz ; ceci peut être dû à la résistance de contact parasite et/ou au dessèchement des pastilles. Par contre, la constante diélectrique réelle mesurée par les trois méthodes est dans certains cas très continue (échantillon E05709Z par exemple), et, dans d'autres cas, les mesures dans la gamme de fréquences intermédiaires présentent un décalage (échantillon E05451XY par exemple). Ce décalage peut être dû à l'hétérogénéité des échantillons (pastilles non représentatives), et/ou à la désaturation de la pastille par rapport aux échantillons utilisés pour les deux autres méthodes. Pour ces raisons, les mesures dans la gamme de fréquence intermédiaire ne seront pas utilisées.

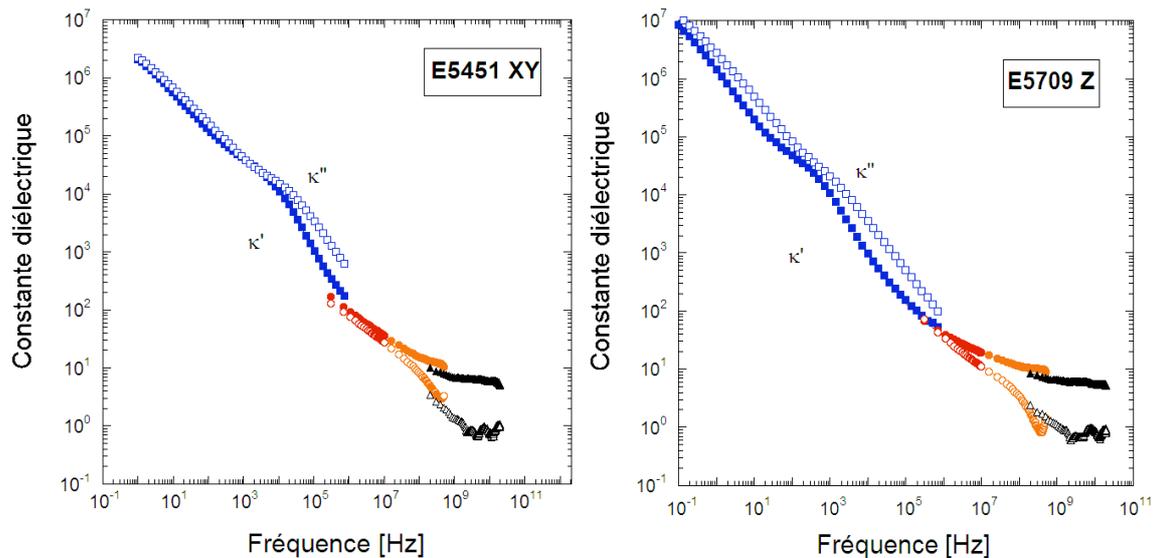


Figure 7-16 : Spectres de la constante diélectrique réelle (figurés pleins) et imaginaire (figurés vides) obtenus avec les trois méthodes de mesure. En bleu : mesures d'impédance (IPGP) ; en rouge et orange : mesures par méthode capacitive (PIOM) ; en noir : mesures par sonde coaxiale (LEST).

### 6.2.3 Mesures à haute fréquence par sonde coaxiale (LEST)

Si la méthode de la sonde coaxiale est facile à mettre en oeuvre et ne nécessite que le polissage des surfaces des échantillons, elle ne fournit la permittivité qu'avec une précision limitée, et n'est sensible qu'à la partie la plus superficielle de l'échantillon. De plus, la sonde étant de petite taille, elle est très sensible aux hétérogénéités des éprouvettes, qui sont dans certains cas visibles à l'oeil nu (filons de pyrite par exemple).

L'analyseur de réseau donne le spectre de permittivité complexe dans la gamme de fréquences 200 MHz – 20 GHz. Cependant, au début de cette gamme de fréquences, ainsi qu'à partir d'une certaine fréquence (fréquence de résonance qui dépend des caractéristiques électromagnétiques du milieu), la mesure est perturbée.

Afin de limiter l'effet des hétérogénéités et des artefacts de la mesure, nous avons décidé de sélectionner les fréquences utilisées, et de moyenner les différents résultats :

- sur un certain nombre de mesures en différents points des surfaces ;
- sur les mesures réalisées sur l'échantillon Z et l'échantillon XY. En effet, les mesures dans les deux directions sont quasiment identiques (contrairement à l'étude de Fam et Dusseault, 1998, qui ont observé une anisotropie diélectrique très prononcée dans des schistes, par sonde coaxiale) ;

- sur les intervalles de fréquences 1-10 GHz (la plus grande partie de la gamme de fréquences de la sonde) ou 8.5-13.5 GHz (la partie la plus plate en diagramme bilinéaire).

Ces différentes moyennes permettent d'aboutir à une seule valeur, qui devrait être représentative de l'échantillon. Mais le choix d'une gamme de fréquence pour moyenner le spectre peut aboutir à des valeurs relativement différentes. Nous avons choisi d'utiliser par la suite la moyenne sur la partie la plus plate du spectre, 8.5-13.5 GHz

## 6.3 Résultats

### 6.3.1 Spectres de conductivité et permittivité diélectrique

Les figures 7-19 et 7-20 présentent, pour l'ensemble des échantillons étudiés, les résultats des mesures d'impédance à basse fréquence et des mesures par sonde coaxiale à haute fréquence, parallèlement et perpendiculairement au litage. On peut constater que les résultats obtenus avec ces deux méthodes sont très cohérents, que ce soit pour la partie réelle ou pour la partie imaginaire de la constante diélectrique.

On observe que, pour tous les échantillons, les spectres de permittivité diélectrique ( $\kappa'$ ,  $\kappa''$ ) peuvent être divisés en trois zones fréquentielles :

- Jusqu'à 100Hz, la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique diminuent comme des fonctions puissances de la fréquence ( $\omega^{-N}$ , avec N compris entre 1/2 et 1). Les valeurs mesurées pour  $\kappa'$  et  $\kappa''$  sont très élevées, allant jusqu'à  $10^7$ - $10^8$ .
- Entre 100Hz et 1GHz, on observe un changement de comportement, avec un changement de pente (autour de 4 kHz).
- Au-delà de 1GHz, la constante diélectrique réelle ne montre plus de dispersion, et la partie imaginaire est perturbée (oscillations). La valeur aux très hautes fréquences de la constante diélectrique réelle est proche de 6,5 ; les valeurs moyenne de la partie imaginaire varient entre 8 et 10.

La tangente de pertes présente deux pics, sauf pour les échantillons les plus superficiels, pour lesquels un seul pic est observé. Le tableau 7-13 présente pour chaque pic la valeur de la fréquence pour laquelle le maximum du pic est observé. On peut observer que le premier pic correspond à la première zone fréquentielle décrite précédemment (entre 10 et 100 Hz), le second à la seconde zone fréquentielle (entre 25 et 300 kHz).

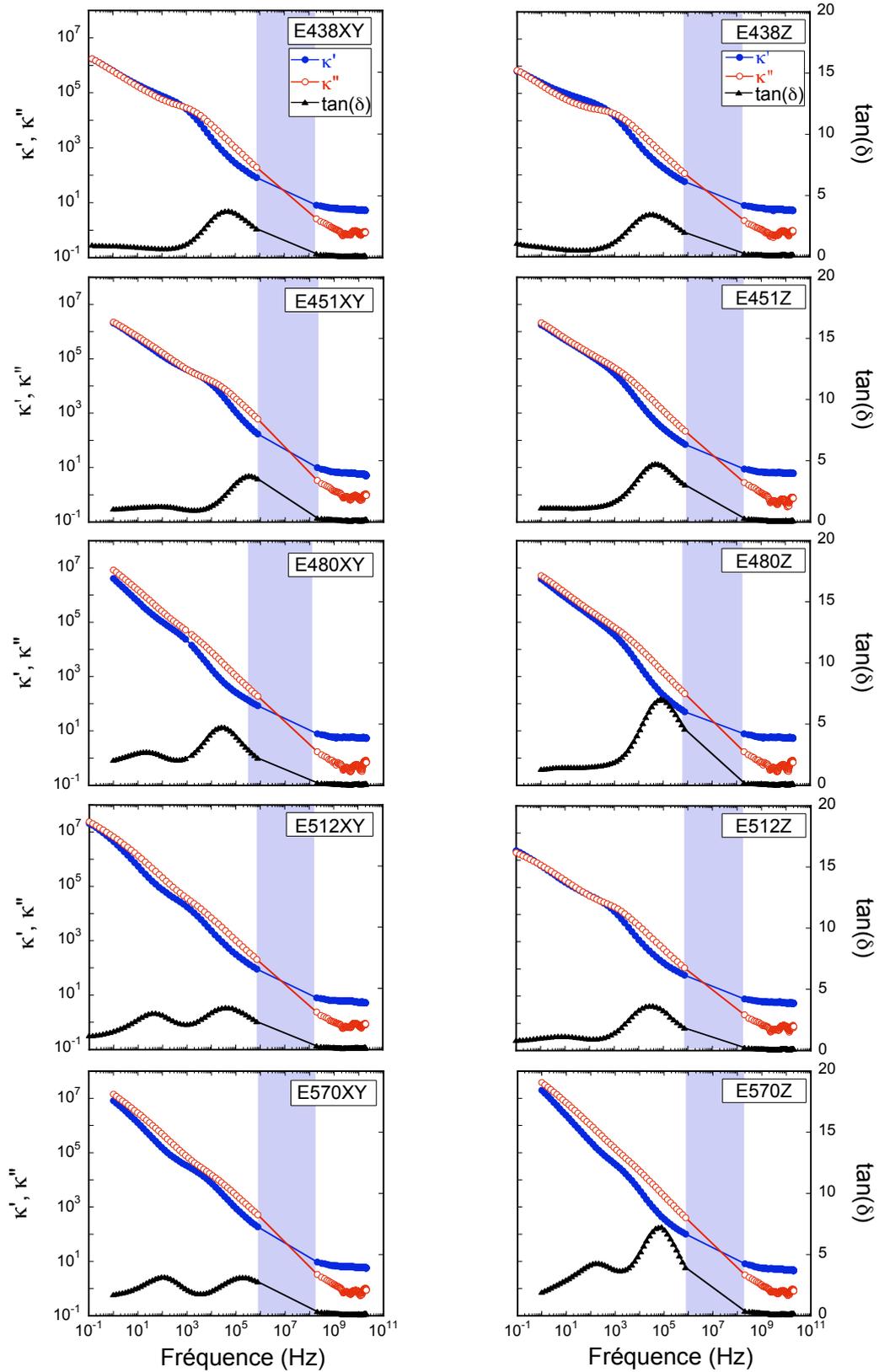


Figure 7-19 : Parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique, et tangente de pertes, mesurées verticalement pour les dix échantillons d'argilite. Zone bleue : absence de mesures. Polarisation d'électrode possible jusqu'à 1Hz (sauf E05438Z, E05512Z : 10Hz, E05451Z : 500Hz, E05480Z : 100Hz)

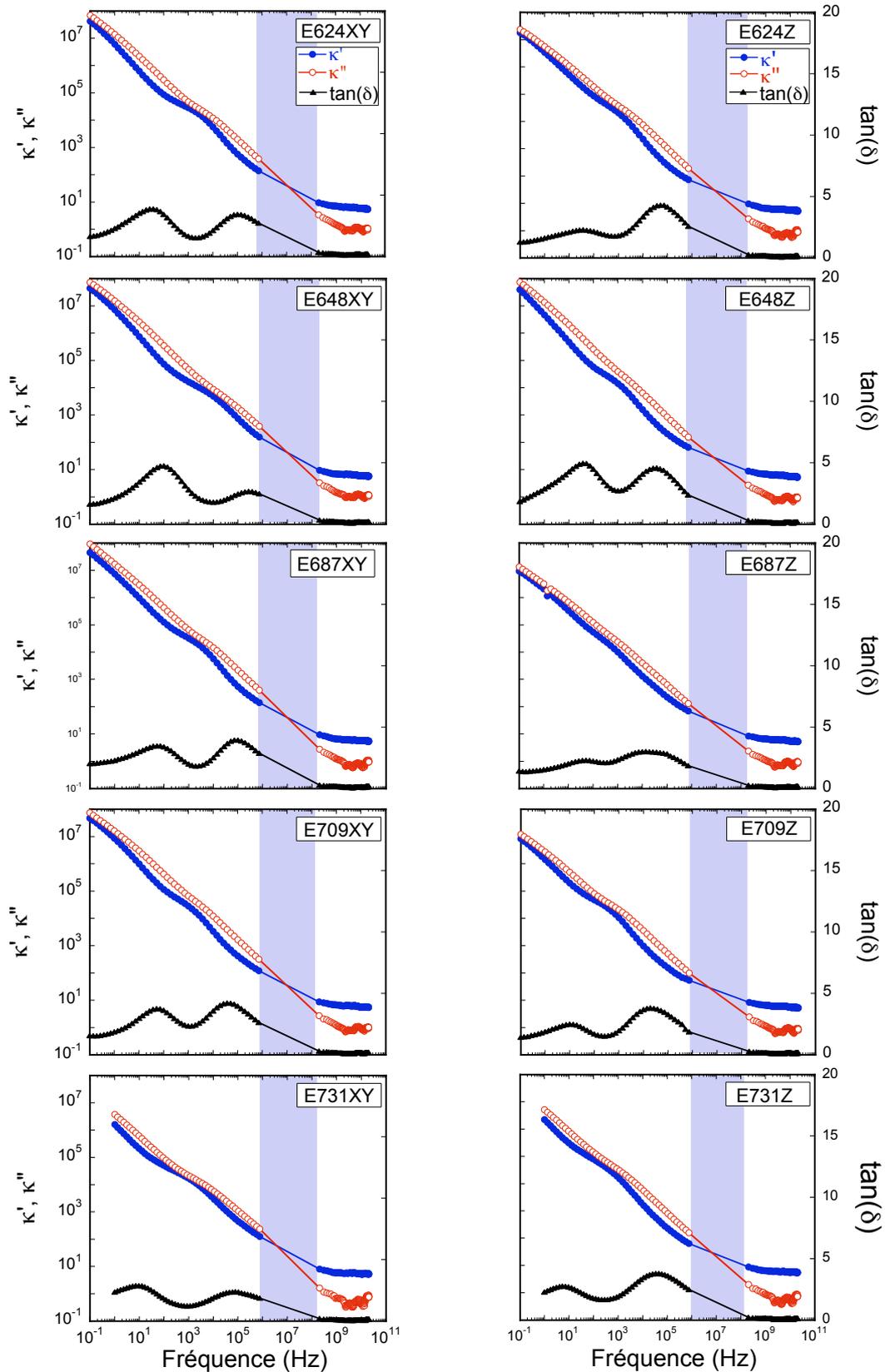


Figure 7-20 : Parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique, et tangente de pertes, mesurées horizontalement (à gauche) et verticalement (à droite) pour les cinq échantillons d'argilite. Zone bleue : absence de mesures. Polarisation d'électrode possible jusqu'à 1Hz (sauf E05438Z, E05512Z : 10Hz, E05451Z : 500Hz)

Echantillon	Pic 1 XY	Pic 2 XY	Pic 1 Z	Pic 2 Z
E438		45 10 <sup>3</sup>		27,5 10 <sup>3</sup>
E451	100	290 10 <sup>3</sup>		43 10 <sup>3</sup>
E480	24	25 10 <sup>3</sup>		77 10 <sup>3</sup>
E512	43	38 10 <sup>3</sup>	7.2	25 10 <sup>3</sup>
E570	106	180 10 <sup>3</sup>	165	62 10 <sup>3</sup>
E624	29	92 10 <sup>3</sup>	36	48 10 <sup>3</sup>
E648	92	240 10 <sup>3</sup>	40	32 10 <sup>3</sup>
E687	59	85 10 <sup>3</sup>	36	14 10 <sup>3</sup>
E709	54	38 10 <sup>3</sup>	108	19 10 <sup>3</sup>
E731	9.9	72 10 <sup>3</sup>	5.1	40 10 <sup>3</sup>

Tableau 7-13 : Fréquences [Hz] des pics de tangente de pertes pour les dix échantillons d'argilites.

### 6.3.2 Mesures à fréquence fixe : domaine des basses fréquences

Afin de comparer les échantillons entre eux et de chercher des corrélations avec d'autres paramètres, nous avons choisi une fréquence de référence dans la gamme des basses fréquences, où la polarisation d'électrodes devrait être négligeable : 100 kHz.

Comme la composition minéralogique de la roche évolue avec la profondeur nous avons présenté dans la figure 7.21 l'évolution des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique en fonction de la profondeur. Si l'on regarde cette évolution sur l'ensemble de la couche d'argilites on n'observe pas de tendance particulière. Cependant, si l'on sépare les échantillons en trois groupes (figure 7-21), correspondant aux trois zones S0, A0 et A1, définies à partir des propriétés minéralogiques et physiques (§2.1.4 et 3.1.2) on constate :

- Entre 420 et 450 m de profondeur – zone S0 à inclusions carbonatées - les mesures sont assez dispersées.
- Entre 457 et 486 m de profondeur –zone A0 d'argilites homogènes - les mesures montrent des tendances assez nettes : la conductivité et la permittivité diélectrique tendent à décroître avec la profondeur dans les deux directions de mesure.
- Au delà de 498 m – zone A1- les tendances s'inversent. L'échantillon E05731 semble avoir un comportement très différent des échantillons précédents.

On retrouve dans les mesures électriques et diélectriques la séparation en trois zones S0, A0 et A1, définies à partir des propriétés minéralogiques et physiques (§2.1.4 et 3.1.2) ;

nous trouvons cependant une limite entre A0 et A1 légèrement plus basse que celle observée précédemment. La couche supérieure est effectivement caractérisée, pour toutes les propriétés, par une dispersion importante des mesures par rapport aux couches inférieures, plus homogènes.

Sur l'ensemble de la couche d'argilites, les valeurs de conductivité et de permittivité obtenues perpendiculairement à la stratigraphie sont systématiquement inférieures aux valeurs obtenues parallèlement au litage. La conductivité varie entre 2 et 14 mS/m dans la direction verticale, et entre 5 et 20 mS/m dans la direction horizontale. La constante diélectrique varie entre 150 et 300 dans la direction verticale, et entre 300 et 1000 dans la direction horizontale.

Pour un paramètre X (X étant ici la conductivité ou la permittivité diélectrique), mesuré dans le plan horizontal ( $X_H$ ) et dans le plan vertical ( $X_Z$ ), l'anisotropie est définie par :

$$ANISO(X) = \frac{X_H - X_Z}{\frac{1}{2}(X_H + X_Z)} \quad (7-3)$$

La figure 7.21 montre que les anisotropies de conductivité et de permittivité sont très élevées, quelle que soit la profondeur (les valeurs d'anisotropie dépassent 1 pour certains échantillons). Dans la zone A0, l'anisotropie de conductivité croît fortement avec la profondeur, mais l'anisotropie diélectrique reste relativement constante, autour de 0,9.

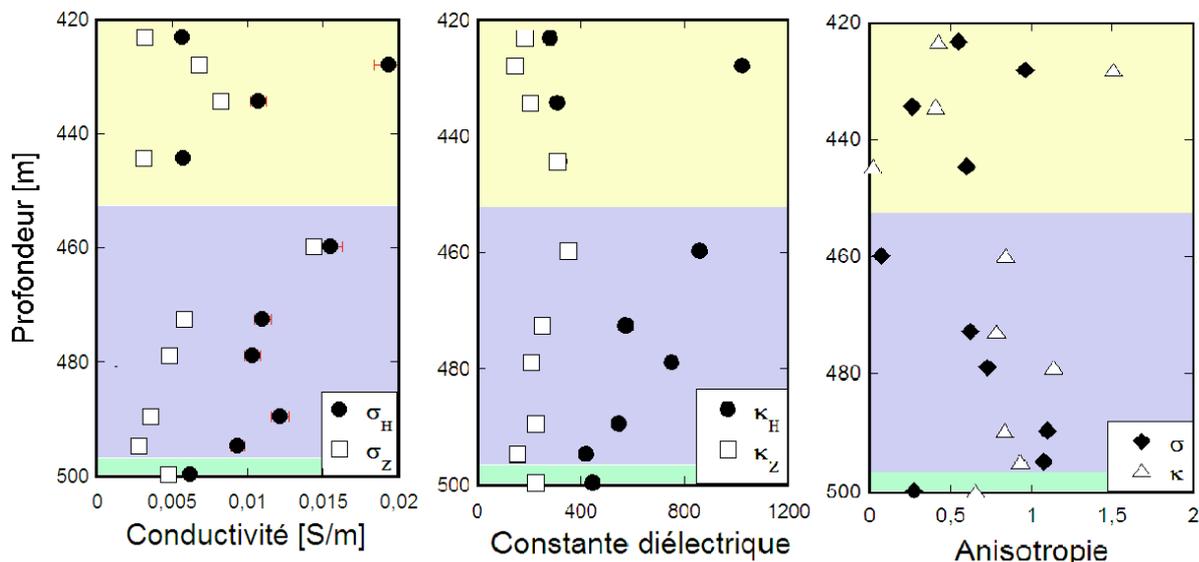


Figure 7-21 : Mesures à basse fréquence (100kHz, IPGP) en fonction de la profondeur ; de gauche à droite : conductivité électrique, constante diélectrique et anisotropies de conductivité et de permittivité diélectrique. Nous estimons que l'erreur sur la conductivité est de l'ordre de 5%, sur la constante diélectrique de l'ordre de 10%. Les zones colorées correspondent aux trois zones minéralogiques S0 (jaune), A0 (bleue), A1 (vert).

### 6.3.3 Mesures à fréquence fixe : domaine des hautes fréquences

Les mesures dans la gamme de fréquences intermédiaire (10 à 500 MHz) n'étant pas fiables, nous avons donc choisi pour représenter les très hautes fréquences les mesures par sonde coaxiale.

Jusqu'à 2 GHz, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique montrent une décroissance avec la fréquence. Nous avons choisi pour comparer les échantillons une fréquence de référence au-delà de cette partie décroissante. Pour obtenir une valeur moyenne de la constante diélectrique à haute fréquence pour chaque échantillon, nous avons dû moyenniser les spectres sur une gamme de fréquences, 8,3 à 13,5 GHz (partie la plus plate du spectre), pour toutes les mesures (verticales et horizontales) faites sur un même échantillon, afin de limiter l'effet des hétérogénéités du matériau. Vu la faible pénétration de l'onde dans le matériau, la forme relativement courbée des lignes de champs générées par la sonde coaxiale, l'imprécision de la mesure, et l'hétérogénéité du matériau à l'échelle millimétrique, nous pensons que l'information sur l'anisotropie du matériau ne serait pas assez précise pour être exploitée. Nous avons ainsi obtenu une valeur moyenne à hautes fréquences pour chaque échantillon. Dans la zone S0, les échantillons sont plus hétérogènes et l'incertitude sur la mesure par sonde coaxiale (sensible aux hétérogénéités) est plus grande que dans la zone des argilites homogènes (A0 et A1). La figure 7-22 montre que la constante diélectrique réelle varie peu avec la profondeur, surtout si l'on tient compte de la précision de la mesure (de l'ordre de  $\pm 10\%$ ).

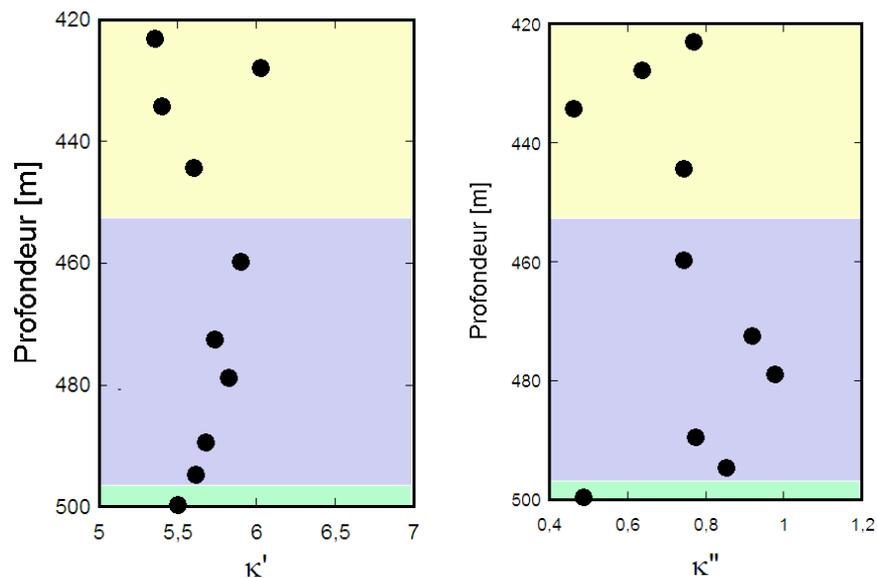


Figure 7-22 : Evolution des parties réelle (à droite) et imaginaire (à gauche) de la constante diélectrique à haute fréquence (entre 8,3 et 13,5 GHz).

La valeur à haute fréquence de la constante diélectrique réelle des argilites est proche de 5,5. La partie imaginaire varie de façon plus importante d'un échantillon à l'autre ; elle est comprise entre 0,4 et 1, ce qui correspond à des valeurs de conductivité de 0,1 et 0,55 S/m.

Toutefois, on peut observer que dans la zone la plus homogène (450-498 m de profondeur), la permittivité diélectrique décroît de façon monotone avec la profondeur, comme à basses fréquences.

## 6.4 Discussion

### 6.4.1 Spectres de conductivité et de permittivité

#### *(a) Polarisation d'électrodes*

Nous avons vu que les spectres pouvaient être divisés en trois zones de fréquences. La zone des fréquences inférieures à 100 Hz peut être, en partie au moins, perturbée par la polarisation d'électrodes. En effet, nous observons, pour certains échantillons (E05438, E05451, E05480, E05512), que la pente de la partie réelle et de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (en échelle bilogarithmique), est proche de 1/2, ce qui correspondrait à la réponse d'une impédance de Warburg (cf. chapitre 4), c'est-à-dire à un processus de diffusion, de type polarisation d'électrodes. Pour les autres échantillons, les pentes sont comprises entre 1/2 et 1, ce qui signifie que la réponse est sans doute la superposition de la réponse de l'échantillon et de la polarisation d'électrodes.

Pour les quatre échantillons les plus superficiels, la polarisation d'électrodes disparaît vers 100 Hz, tandis que pour les échantillons plus profonds, la polarisation d'électrodes disparaît vers 1-5 Hz. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les échantillons les moins profonds sont moins riches en argiles, et devraient contenir plus d'eau libre dans le réseau poreux, qui serait en contact avec les électrodes et créerait de la polarisation d'électrodes.

#### *(b) Processus de polarisation*

Au-delà de la zone perturbée par la polarisation d'électrodes, la tangente de pertes montre un pic vers 100Hz et un second pic vers 100 kHz, qui semblent être les marqueurs de deux processus de polarisation différents. On observe que la position des deux pics est assez bien corrélée avec la teneur en eau (figure 7-23) : les fréquences caractéristiques de ces pics augmentent avec la teneur en eau. Le pic vers 100 kHz pourrait correspondre la polarisation de la double couche électrique ; dans l'étude sur la kaolinite compactée, nous

avons également observé ce pic dans la même gamme de fréquences. La position du pic se décalait vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la saturation en eau pour la kaolinite, et nous observons le même décalage vers les hautes fréquences avec la teneur en eau pour les argilites.

La position du pic observé à basse fréquence (100 Hz) semble également dépendre de la teneur en eau. Il pourrait également s'agir de la polarisation de la double couche, mais pour de particules de plus grande taille, comme le quartz ou la calcite. Il serait intéressant pour confirmer cette hypothèse de réaliser des mesures sur échantillons synthétiques formés de mélanges de quartz (ou de calcite) et de kaolinite.

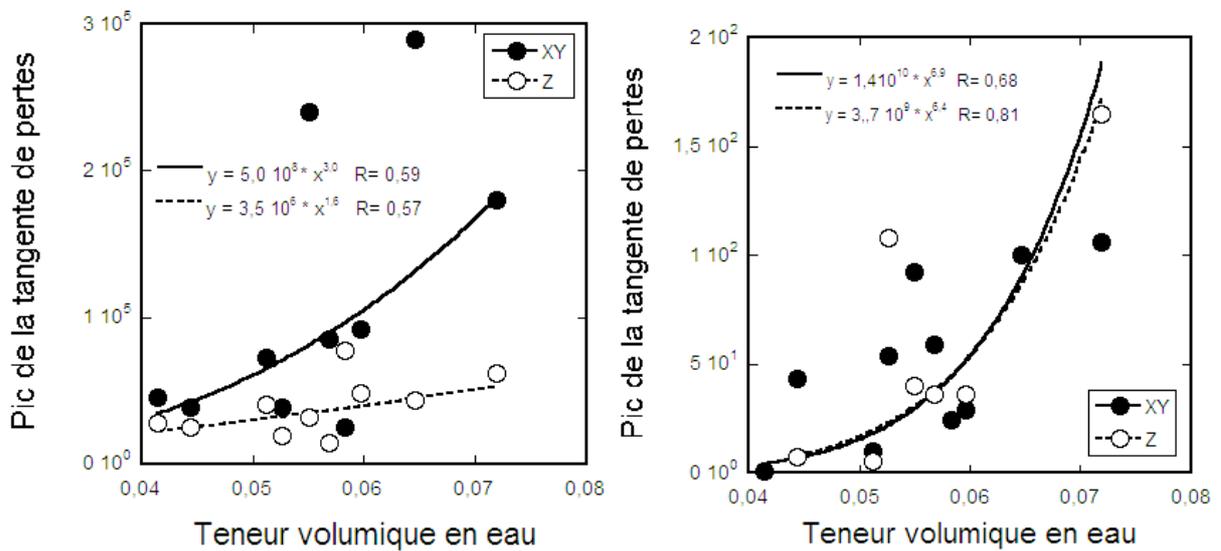


Figure 7-23 : Evolution avec la teneur volumique en eau de la position des pics de la tangente de pertes. (à gauche : pic à 100Hz; à droite : pic à 100kHz).

Le modèle de Schwarz (1962) relie la fréquence de relaxation,  $f$ , au rayon des particules,  $a$ , par la relation :  $1/f = a^2/2D$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte loin des surfaces. Le coefficient de diffusion des cations a été mesuré pour les argilites de l'Andra (§5.1.2) :  $D = 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ; il diffère du coefficient de diffusion de KCl ou NaCl dans l'électrolyte libre (de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Si l'on utilise ce modèle, avec la valeur du coefficient  $D$  fourni par l'Andra, le pic dont la fréquence du maximum est comprise entre 30 et 100 Hz correspondrait à la réponse de particules dont la taille est de l'ordre de 18 à 1  $\mu\text{m}$ , et le pic dont la fréquence du maximum est comprise entre 20 et 100 kHz correspondrait à la réponse de particules dont

la taille est de l'ordre de 0,1 à 0,02  $\mu\text{m}$ . Par contre, en utilisant la valeur de  $D$  dans l'électrolyte libre ( $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ), les tailles estimées sont plus grandes : entre 78 et 4  $\mu\text{m}$  pour la polarisation vers 100 Hz et entre 0,4 et 0,2  $\mu\text{m}$  pour la polarisation vers 100kHz.

Ces dernières gammes de tailles des particules sont compatibles avec les tailles des particules détritiques (quartz, calcite,...) et avec la taille des particules argileuses (inframicrométrique), plus petites (figures 7-24 et 7-25). On peut remarquer que nous n'observons pas de pic de relaxation vers 50-500MHz, qui est la zone de fréquences dans laquelle a lieu la polarisation de type Maxwell-Wagner ; en effet, c'est la zone où nous n'avons pas de mesures (mesures en cellule capacitive).

Néanmoins, on peut noter que variation de la constante diélectrique imaginaire avec la fréquence, entre 10kHz et 1MHz, est quasi-linéaire (en diagramme bilogarithmique), mais ne se raccorde pas avec les mesures à haute fréquence (figure 7-26), ce qui prévoit le modèle de Cole-Cole. Nous pouvons faire l'hypothèse de l'existence d'une polarisation à haute fréquence (telle que modélisée par la courbe bleue dans la figure 7-26). Cette polarisation pourrait avoir lieu entre 100MHz et 1GHz, ce qui est effectivement compatible avec une polarisation de type Maxwell-Wagner. Néanmoins, les argilites contiennent sans doute très peu d'eau libre, parce qu'elles contiennent de fortes teneurs en minéraux argileux gonflants, susceptibles d'adsorber de grandes quantités d'eau, et parce que la saturation en eau des échantillons n'excède pas 65%. Or la polarisation de Maxwell-Wagner est une polarisation des ions contenus dans l'électrolyte libre. Etant donné ces remarques, il est probable que la polarisation de Maxwell-Wagner, si elle existe, est de très faible amplitude.

Un mécanisme de polarisation possible que nous n'avons pas encore mentionné est la polarisation d'orientation des molécules d'eau liée (cf. chapitre 3), proposé par Muir (1960), Mamy (1968), Calvet (1975), ou Ishida et al. (2000). La fréquence de relaxation de ce processus n'est pas clairement définie ; certains auteurs la placent à basse fréquence (domaine des fréquences inférieures à 10 kHz), d'autre dans le domaine 10 MHz – 1GHz. Il semble que la fréquence de relaxation dépend du nombre de couches d'hydratation du système (teneur en eau) et du type d'argile.

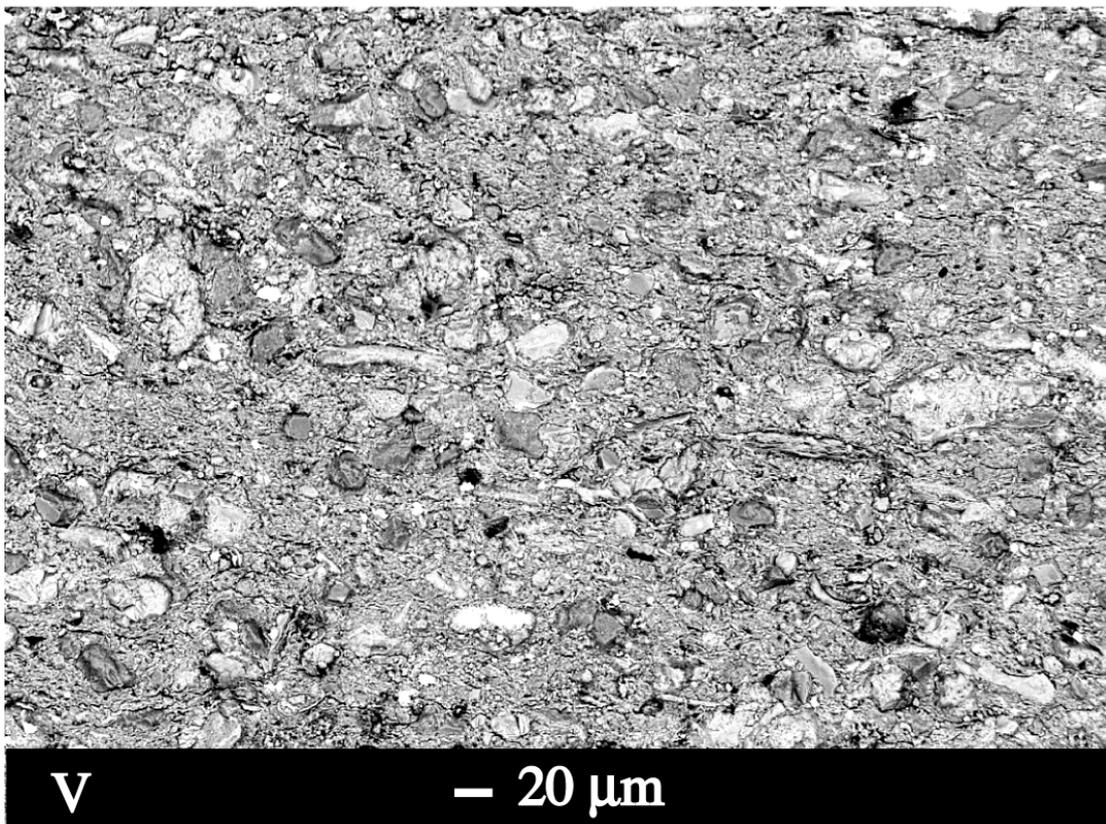
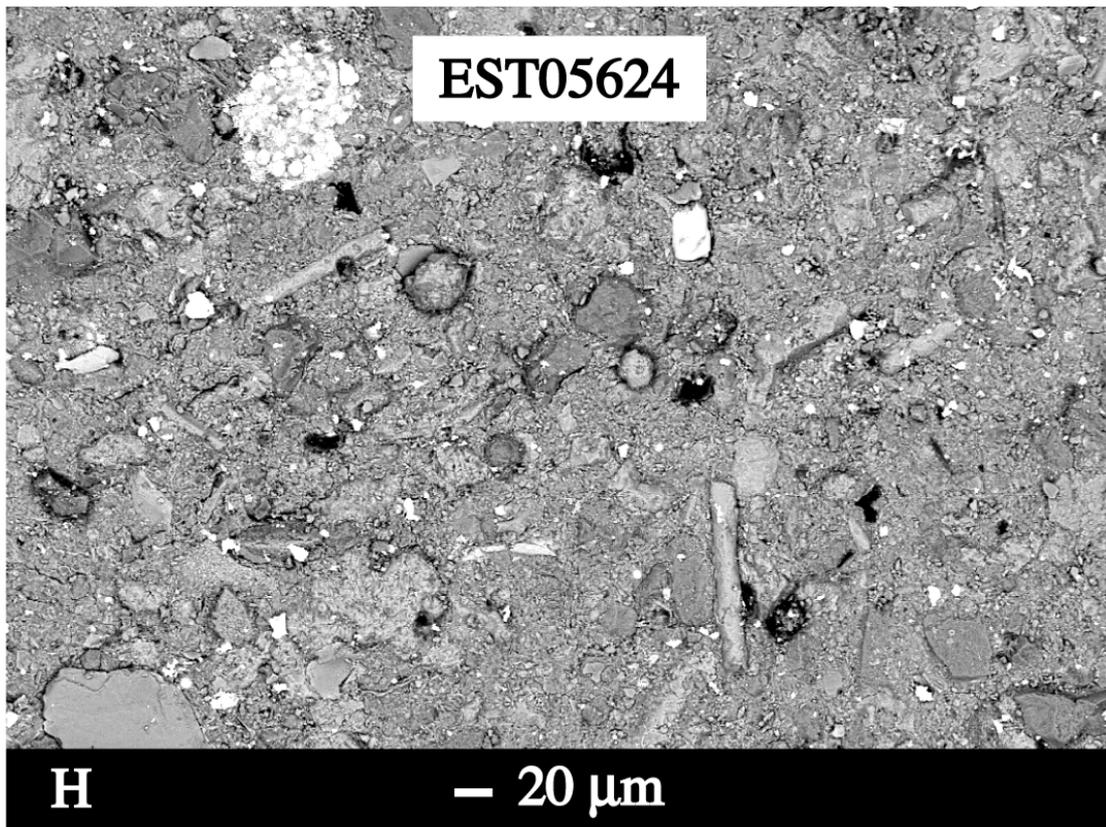


Figure 7-24 : Vue au MEB de l'échantillon Est05624. En haut : vue dans le plan du litage. En bas : vue dans le plan perpendiculaire au litage

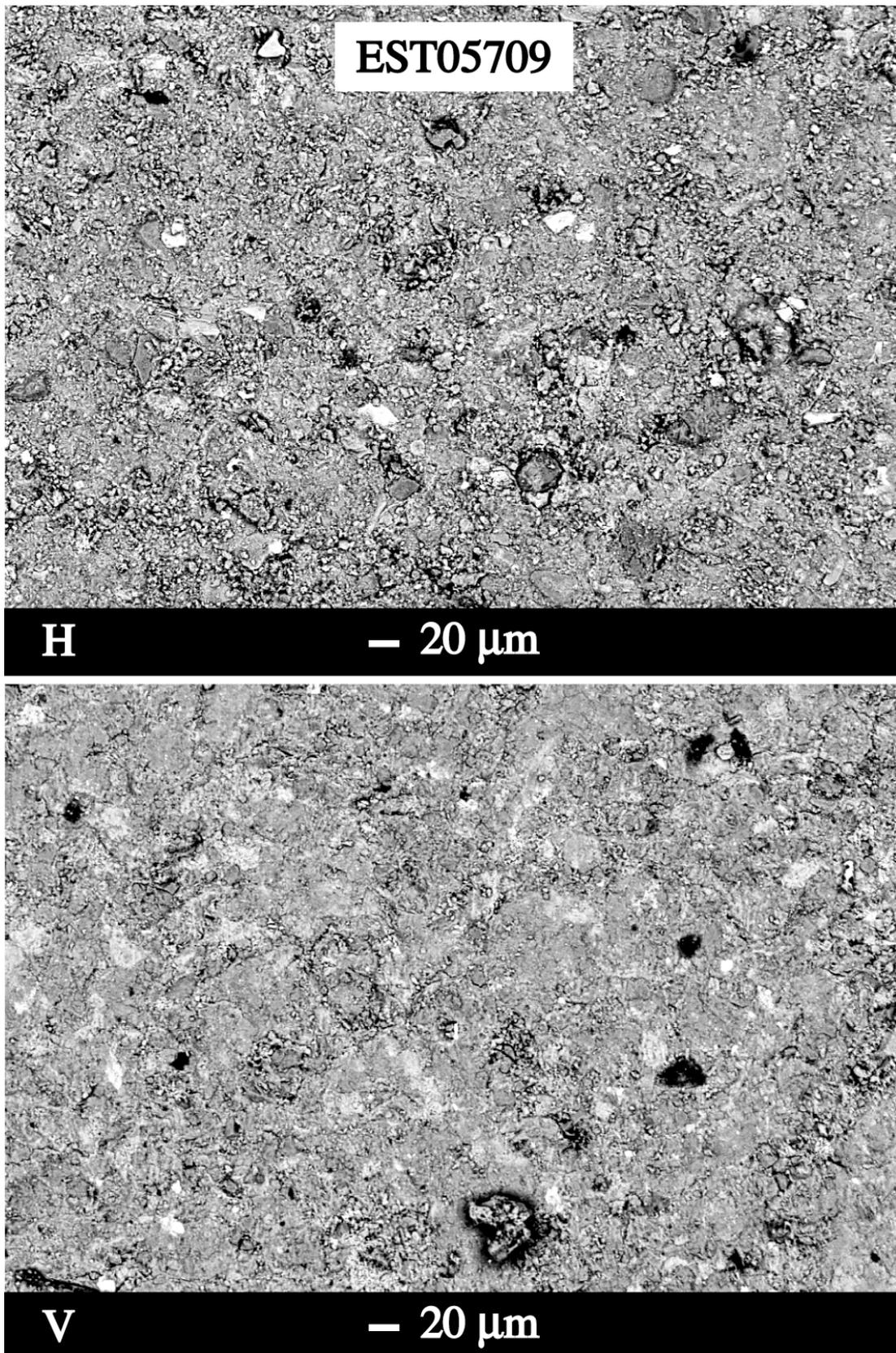


Figure 7-25 : Vue au MEB de l'échantillon Est05624. En haut : vue dans le plan du litage. En bas : vue dans le plan perpendiculaire au litage

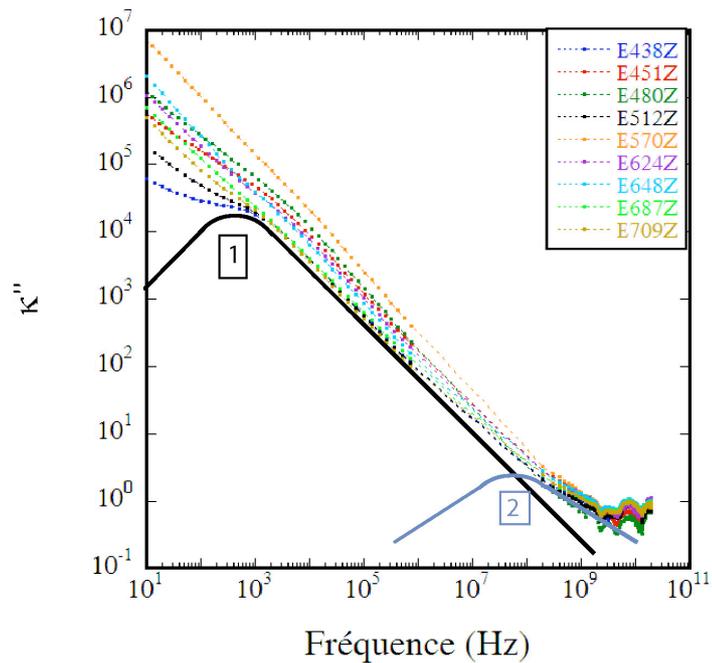


Figure 7-26 : Evolution de la partie imaginaire de la constante diélectrique avec la fréquence. Les courbes pleines noire et bleue représentent deux fonctions Cole-Cole modélisant deux processus de polarisation, l'un à haute fréquence (vers 100MHz) et l'autre à basse fréquence (vers 1kHz).

## 6.4.2 Mesures à fréquence fixe : hautes fréquences

### (a) Corrélations avec d'autres paramètres

La permittivité mesurée à haute fréquence est utilisée habituellement comme indicateur du contenu en eau de la roche. Dans le cas des argilites utilisées dans cette étude, la porosité est relativement constante d'un échantillon à l'autre ( $\approx 10\%$ ), et les teneurs volumiques en eau sont faibles (inférieures à 10%).

La figure 7-27 montre que la constante diélectrique réelle est relativement bien corrélée à la fraction volumique d'eau. Un seul échantillon sort vraiment de la tendance (E05480). La carotte dans laquelle cet échantillon a été extrait présente une grande inclusion carbonatée et les mesures de vitesse des ondes ultrasoniques montrent que la teneur en carbonate de cet échantillon est plus importante que celle des autres échantillons.

En extrapolant à la teneur en eau nulle, on peut estimer la constante diélectrique des échantillons secs à 4,7, soit une constante diélectrique matricielle proche de 5,2 (en supposant une porosité de 10%). Cette valeur est proche des constantes diélectriques des minéraux argileux données par Robinson (2004).

Le modèle de Topp (1980) n'a pas pu être testé car, aux teneurs en eau des échantillons étudiés, il donne des valeurs aberrantes de la constante diélectrique, qu'augmente quand la saturation diminue. Nous avons vu au chapitre 6 que cela était aussi le cas pour la kaolinite.

Nous observons également (figure 7-27) une assez bonne corrélation linéaire entre la constante diélectrique réelle et la densité de charges surfaciques,  $Q_v$  (valeurs estimées à partir des mesures sur les échantillons IPGP), pour ces argilites. Seul l'échantillon le plus surfacique de la série, E05438, s'écarte de la droite de régression.

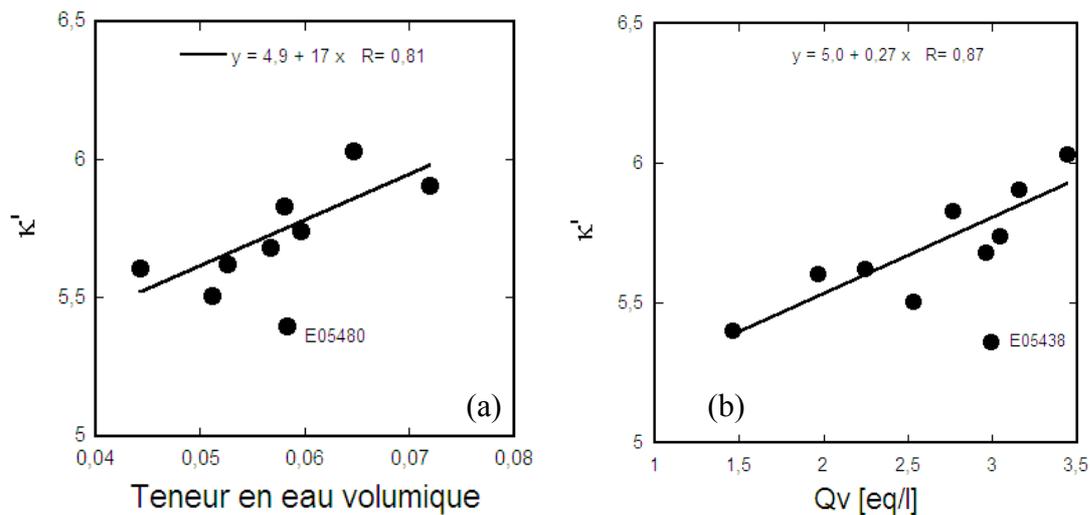


Figure 7-27 : Evolution, en fonction de la teneur volumique en eau (figure a) et de la et de la densité de charges surfaciques (figure b), de la partie réelle de la permittivité mesurée à haute fréquence. L'échantillon E05480 n'est pas pris en compte dans la régression de la figure (a), et l'échantillon E05438 n'est pas pris en compte dans la régression de la figure (b).

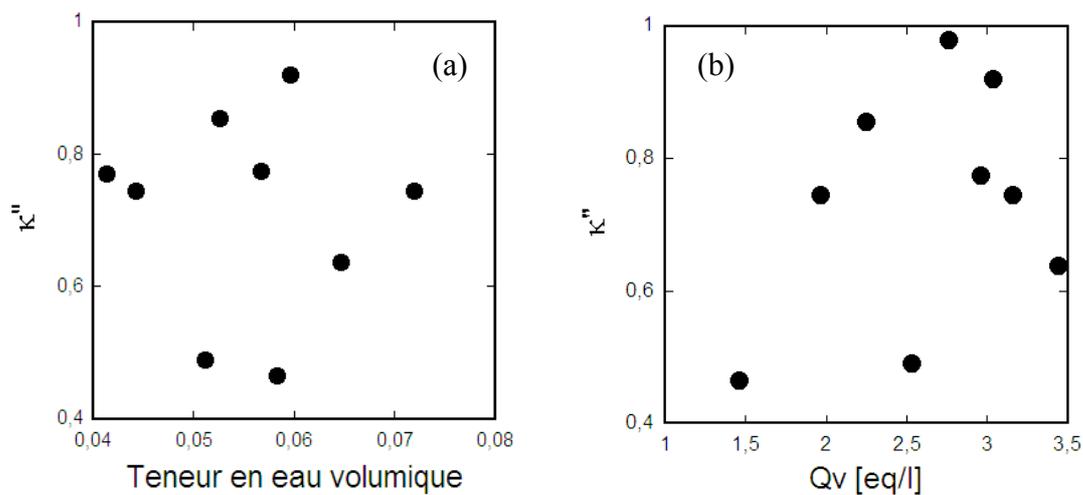


Figure 7-28 : Influence de la teneur volumique en eau (figure a) et de la densité de charges surfaciques (figure b) sur la partie imaginaire de la permittivité mesurée à hautes fréquences (1 à 10 GHz).

La partie imaginaire de la permittivité à hautes fréquences (liée à la conductivité) semble par contre ne pas être influencée par la teneur en eau ou la densité de charges surfacique (figure 7-28). Cette grandeur est de toute façon connue avec une erreur relativement grande (oscillations importantes dans la gamme 2-10 GHz), et il est difficile de conclure.

*(b) Formules de mélanges et modèles de milieux effectifs*

Comme pour les échantillons d'argile synthétique, nous avons voulu savoir s'il est possible de prédire les valeurs à haute fréquence de la permittivité diélectrique par des modèles simples (modèles alpha ou modèles du milieu effectif).

Pour estimer la constante diélectrique à hautes fréquences des argilites, il faut d'abord connaître la constante diélectrique de la matrice, celle de l'eau, et les fractions volumiques de la matrice, de l'air et de l'eau. La permittivité diélectrique matricielle est estimée à partir des fractions volumiques de chaque minéral (la composition minéralogique approximative est donnée par la diffraction des rayons X) et des constantes diélectriques des minéraux. La constante diélectrique du quartz est bien connue, elle vaut 4,5. Les constantes diélectriques des différents minéraux argileux sont données par Robinson (2004). Par contre, les valeurs de la constante diélectrique de la calcite trouvées dans la littérature sont assez variables : elles sont comprises entre 7 et 9. Dans ce cas, on obtient des constantes diélectriques matricielles entre 5,5 ( $\kappa_{\text{calcite}} = 7$ ) et 7 ( $\kappa_{\text{calcite}} = 9$ ). Si l'on se réfère au résultat du paragraphe précédent, c'est le choix de  $\kappa_{\text{calcite}}=7$  qui serait le plus cohérent. Néanmoins, quelle que soit la valeur de la constante matricielle choisie, la majorité des modèles surestiment la constante diélectrique de l'argilite (figure 7-29). Pour expliquer cela, nous pouvons émettre deux hypothèses. La première hypothèse est que les surfaces des argilites sont désaturées, et que la mesure par sonde coaxiale, qui est une mesure de surface, sous estime la constante diélectrique de l'argilite. La seconde hypothèse est que l'eau présente dans les argilites n'est pas de l'eau libre, ce qui est compatible avec les faibles teneurs en eau de nos échantillons, et que sa constante diélectrique est donc inférieure à celle de l'eau libre. La figure 7-27 montre que les prédictions des différents modèles sont proches des mesures si l'on prend une constante diélectrique de l'eau proche de 10.

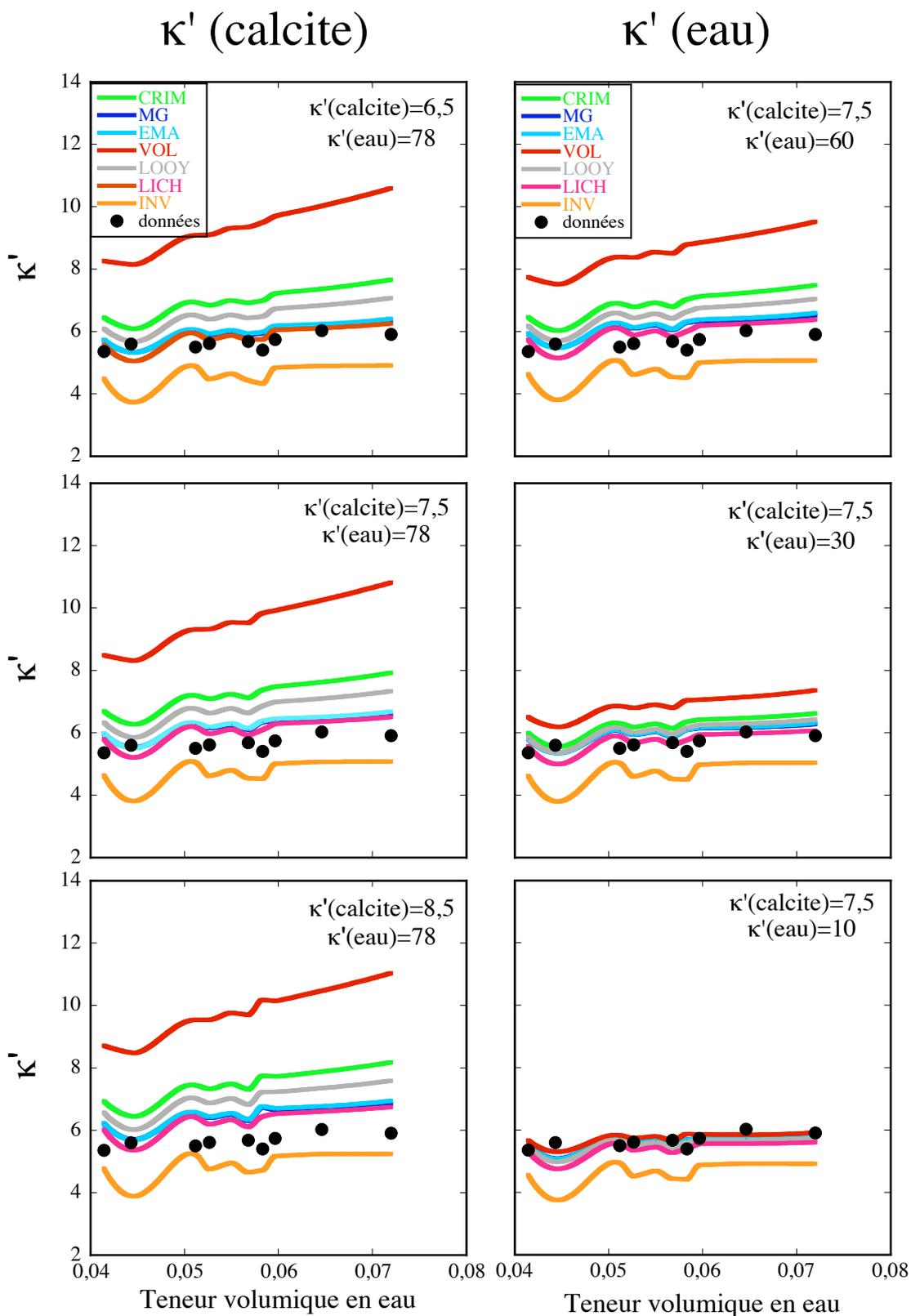


Figure 7-29 : Application des formules de mélange (modèles alpha - CRIM  $\alpha=1/2$ , VOL  $\alpha=1$ , INV  $\alpha=-1$ , LOOY  $\alpha=1/3$ , LICH formule de Lichtenecker) ; et des modèles de milieux effectifs (MG : Maxwell-Garnett, EMA : modèle auto cohérent). A gauche : modélisation pour différentes valeurs de la constante diélectrique de la calcite ; à droite : pour différentes valeurs de la constante diélectrique de l'eau. Les courbes ne sont pas lisses car la porosité varie d'un échantillon à l'autre.

### 6.4.3 Mesures à fréquence fixe : 100 kHz

#### (a) Effet de la teneur en eau et du paramètre $Q_v$

La conductivité électrique mesurée à 100 kHz, dans les directions verticale et horizontale, est bien corrélée à la teneur volumique en eau (figure 7-30). Comme pour les argiles pures, une fonction de type exponentielle permet de bien représenter les variations de la conductivité avec la teneur en eau. Si l'on regarde plus précisément la figure 7-30, on peut remarquer qu'à faible teneur en eau, la conductivité semble quasi constante, et elle commence à augmenter vers une teneur volumique en eau de 5%. Il faut noter cependant que les échantillons couvrent une gamme de teneur en eau restreinte, et qu'il est possible que l'on soit dans la gamme de saturation irréductible de ces argiles ayant des tailles de rayons d'accès aux pores très petites.

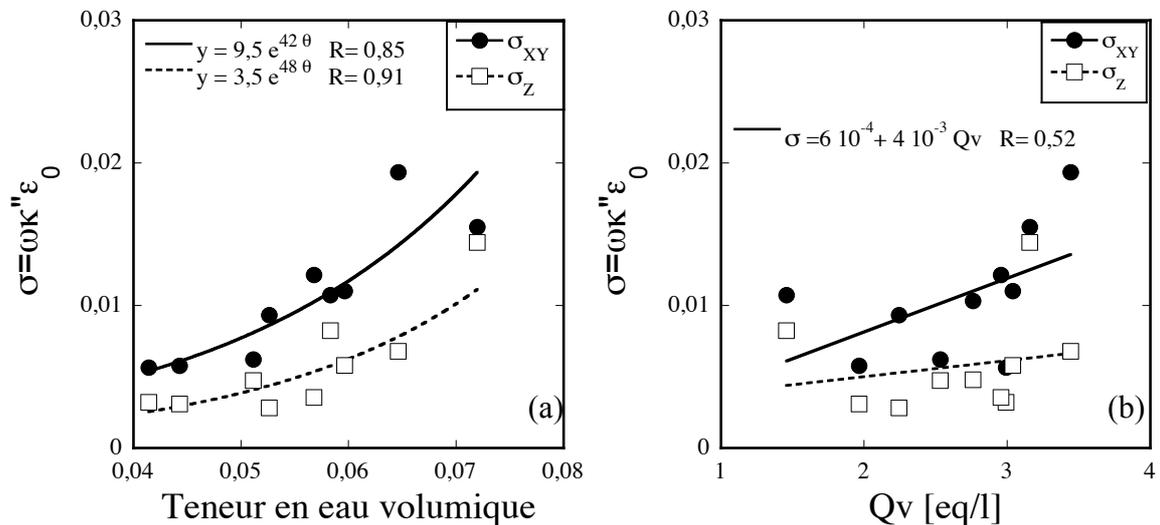


Figure 7-30 : Effet (a) de la teneur volumique en eau, et (b) de la densité de charges de surface, sur la conductivité (horizontale et verticale) mesurée à 100kHz. Argilites du forage EST205.

Les mesures réalisées sur les échantillons de kaolinite pure de la série A, dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de compaction, ont montré que la conductivité mesurée dans les deux directions augmente avec la porosité et donc avec la teneur en eau. Dans le cas des échantillons de kaolinite comme dans celui des argilites naturelles, la conductivité horizontale est toujours supérieure à la conductivité verticale. Ce comportement indique que le transport dans le plan du litage est facilité, sans doute à cause d'une orientation préférentielle des minéraux. L'anisotropie de conductivité

cependant est beaucoup plus forte pour les argilites que pour la kaolinite compactée. Les minéraux dans les argilites naturelles doivent présenter une orientation plus importante que dans les échantillons synthétiques de kaolinite compactée.

La conductivité électrique mesurée à 100 kHz, dans les deux directions, est faiblement corrélée à la densité de charges de surface,  $Q_V$  (figure 7-30), sauf si l'on exclut les échantillons E05480 et E05570 (ces échantillons sont d'ailleurs très hétérogènes).

A 100kHz, la constante diélectrique mesurée perpendiculairement au litage, varie très peu, elle reste proche de 200 pour tous les échantillons, indépendamment de la teneur en eau et de  $Q_V$ . Par contre, la constante diélectrique mesurée parallèlement au litage est bien corrélée à la teneur en eau et à la densité de charges surfaciques  $Q_V$  (figure 7-31).

Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus pour les échantillons synthétiques de kaolinite pure qu'ont montré que la constante diélectrique verticale varie peu, tandis que la constante diélectrique mesurée horizontalement augmente avec la teneur en eau.

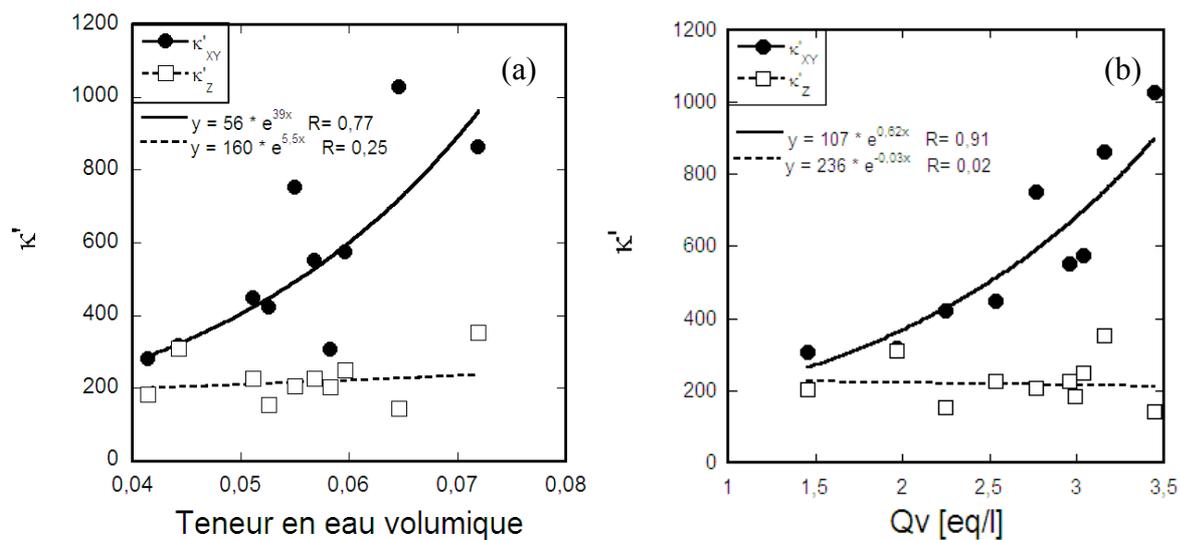


Figure 7-31 : Effet (a) de la teneur volumique en eau, et (b) de la densité de charges de surface des minéraux, sur la permittivité diélectrique (horizontale et verticale) mesurée à 100kHz. Argilites du forage EST205.

### (b) Régressions multi paramètres

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que, aussi bien la conductivité électrique que la constante diélectrique, dépendent de la teneur en eau et du paramètre  $Q_V$ . Par ailleurs, ces deux grandeurs dépendent aussi de la porosité. De manière à déterminer

l'influence relative de chacun de ces paramètres, des régressions multi-paramètres ont été effectuées pour la conductivité ( $\sigma$ ) et pour la constante diélectrique ( $\kappa$ ), mesurées à 100 kHz, parallèlement et perpendiculairement à la stratigraphie. La forme des relations entre les différents paramètres de la roche (porosité,  $\phi$ , saturation en eau,  $S_w$ , et densité de charges de surface,  $Q_v$ ) est celle Waxman et Smits (1968) pour la conductivité en phase à basse fréquence et de Vinegar et Waxman (1984) pour la conductivité en quadrature à basse fréquence, c'est-à-dire la constante diélectrique.

Ces modèles supposent que, soit la conductivité dans l'électrolyte prédomine sur la conductivité de surface, soit la conductivité de surface prédomine sur la conductivité dans l'électrolyte. Par ailleurs, on suppose que les exposants  $m$  (exposant de cimentation) et  $n$  (exposant de saturation) sont à peu près constants pour toute la couche d'argilites et pour toute la gamme de saturation des échantillons.

Ces régressions multi-paramètres ont fourni les relations suivantes :

(1) *Conductivité en phase, sans le paramètre  $Q_v$*

$$\log(\sigma_{XY}) = 1,24 + 2,37 \log(S_w) + 2,64 \log(\phi) \quad r^2 = 0,88$$

$$\log(\sigma_Z) = 1,035 + 2,59 \log(S_w) + 2,68 \log(\phi) \quad r^2 = 0,74$$

(2) *Conductivité en phase, avec le paramètre  $Q_v$*

$$\log(\sigma_{XY}/Q_v) = 1,22 + 2,37 \log(S_w) + 2,64 \log(\phi) \quad r^2 = 0,88$$

$$\log(\sigma_Z/Q_v) = 0,109 + 2,37 \log(S_w) + 2,65 \log(\phi) \quad r^2 = 0,88$$

(3) *Conductivité hors phase, avec le paramètre  $Q_v$*

$$\log(\sigma_{XY}^{\circ}/Q_v) = -1,6 + 1,59 \log(S_w) + 1,76 \log(\phi) \quad r^2 = 0,61$$

où  $\sigma_{XY}^{\circ} = 2\pi f \kappa_{XY} \epsilon_0$

(pas de résultat pour la mesure verticale)

Nous pouvons noter que les coefficients de cimentation  $m$  obtenus par les trois relations précédentes sont cohérents entre eux ( $m \approx 2,6$ ), et correspondent aux valeurs observées dans la plupart des roches sédimentaires argileuses. Revil et al. (2005) ont mesuré les coefficients de cimentation pour trois échantillons d'argilites E05438, E05480 et E05512 (sur échantillons totalement saturés), et ont obtenu des valeurs comprises entre 1,3 et 3,3. Nos résultats sont compatibles avec ces observations.

L'influence du paramètre  $Q_v$  n'est pas très claire ; les relations (1) et (2) sont peu différentes, et il est difficile de trancher entre un régime contrôlé par la conductivité de volume et un régime contrôlé par la conductivité de surface des minéraux. Dans le cas d'une conduction de surface prédominante, les exposants de saturation obtenus par les relations (2) et (3) ne sont pas identiques ( $n \approx 3,5$  donné par la relation sur la conductivité en phase, et  $n \approx 2,6$  donné par la relation sur la conductivité hors phase). Par ailleurs, on note que les mesures de la conductivité hors phase dans la direction perpendiculaire au litage ne sont pas expliquées par une loi de type Vinegar et Waxman (1984). On s'attendrait également à ce que les exposants de saturation soient élevés, et varient avec la saturation en eau (Fleury, 2002).

#### 6.4.4 Anisotropie

Nous avons observé une anisotropie importante des propriétés électriques et diélectriques. Cette anisotropie est également observée pour d'autres propriétés comme les vitesses acoustiques des ondes S et la conductivité thermique (Jorand et al., 2004). Les anisotropies liées à ces propriétés, vitesses des ondes S, conductivité thermique, augmentent avec la profondeur (figure 7-32), ce qui permet de faire l'hypothèse qu'elles sont dues à une orientation préférentielle des minéraux (minéraux argileux et/ou minéraux détritiques), augmentant avec la profondeur d'enfouissement. Dans le cas des propriétés électriques, les tendances sont moins nettes. Ceci est sans doute dû au fait que ces propriétés sont très sensibles à la saturation en eau (contrairement aux propriétés acoustiques et thermique).

La conductivité électrique mesurée horizontalement est toujours supérieure à la conductivité mesurée verticalement, ce qui implique que le chemin de conduction est plus tortueux dans la direction perpendiculaire à la stratigraphie que dans la direction parallèle, ce qui est cohérent avec l'hypothèse de l'orientation préférentielle des particules (figures 7-33 et 7-34). De même, la permittivité diélectrique mesurée dans la direction perpendiculaire à la stratigraphie,  $\kappa_z$ , est inférieure à celle mesurée dans la direction parallèle,  $\kappa_{xy}$ . Si l'on suppose une orientation des minéraux dans le plan stratigraphique, la mesure verticale correspond à un arrangement en série (de l'eau et des minéraux), alors que la mesure horizontale correspond à un arrangement en parallèle des composants du milieu (figure 7-33). Ceci conduit effectivement à :  $\kappa_z < \kappa_{xy}$ .

Les mesures par la méthode de la porosimétrie au mercure ont montré que la taille des rayons d'accès aux pores décroît avec la profondeur, sans doute liée à la compaction croissante. Ceci devrait contribuer aux mesures électriques et diélectriques, mais nous pensons que cet effet est masqué par l'effet de la teneur en eau qui n'est pas constante d'un échantillon à l'autre, même dans la zone homogène A0.

Pour estimer quantitativement le degré d'orientation des minéraux d'un échantillon à l'autre et pour mieux évaluer l'échelle à laquelle l'arrangement des minéraux a lieu (échelle des plaquettes d'argiles et/ou des agrégats), une étude (en MEB) est en cours.

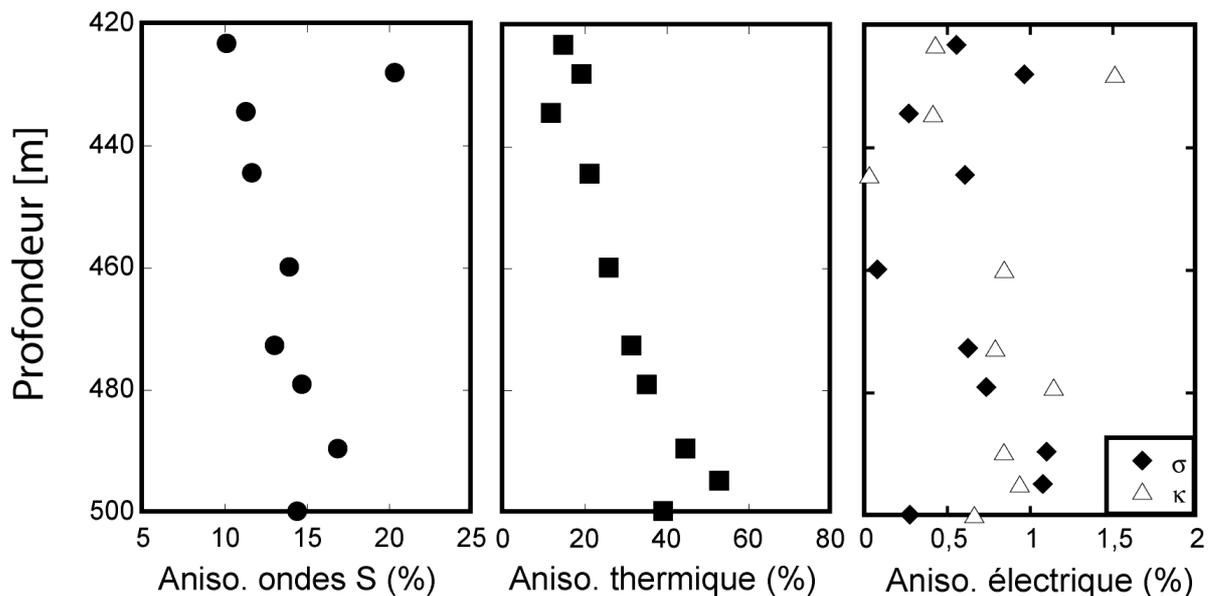


Figure 7-32 : Anisotropies des vitesses acoustiques des ondes S et de la conductivité thermique (Jorand et al., 2004), et comparaison avec les anisotropies de la conductivité électrique et de constante diélectrique.

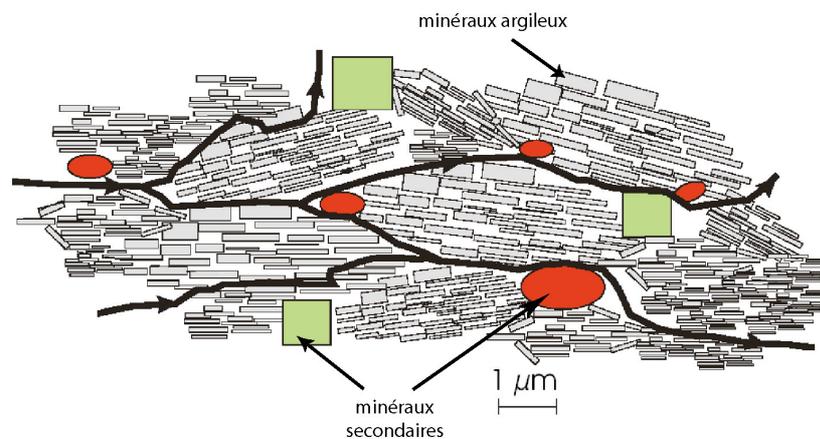


Figure 7-33 : Tortuosité des chemins de transport dans des argiles compactées dans lesquelles il y a une orientation préférentielle des minéraux. D'après rapport Andra D RP 0ERM 01-018/A

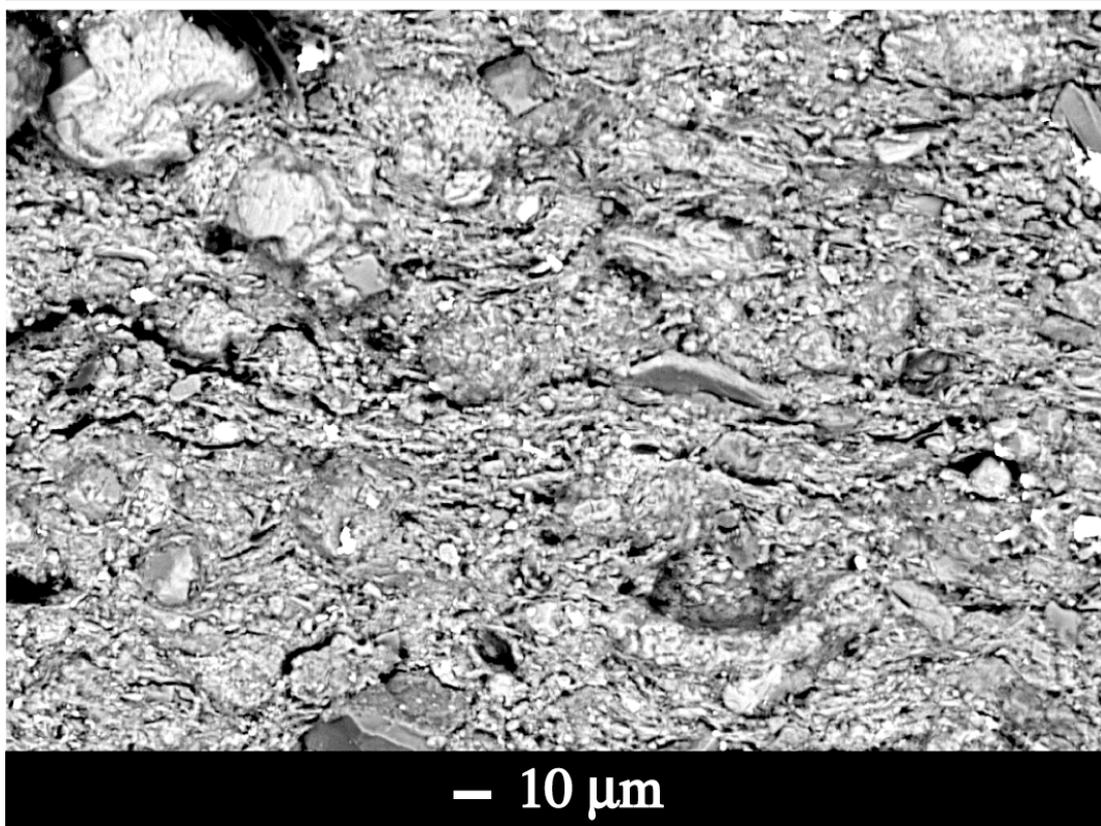
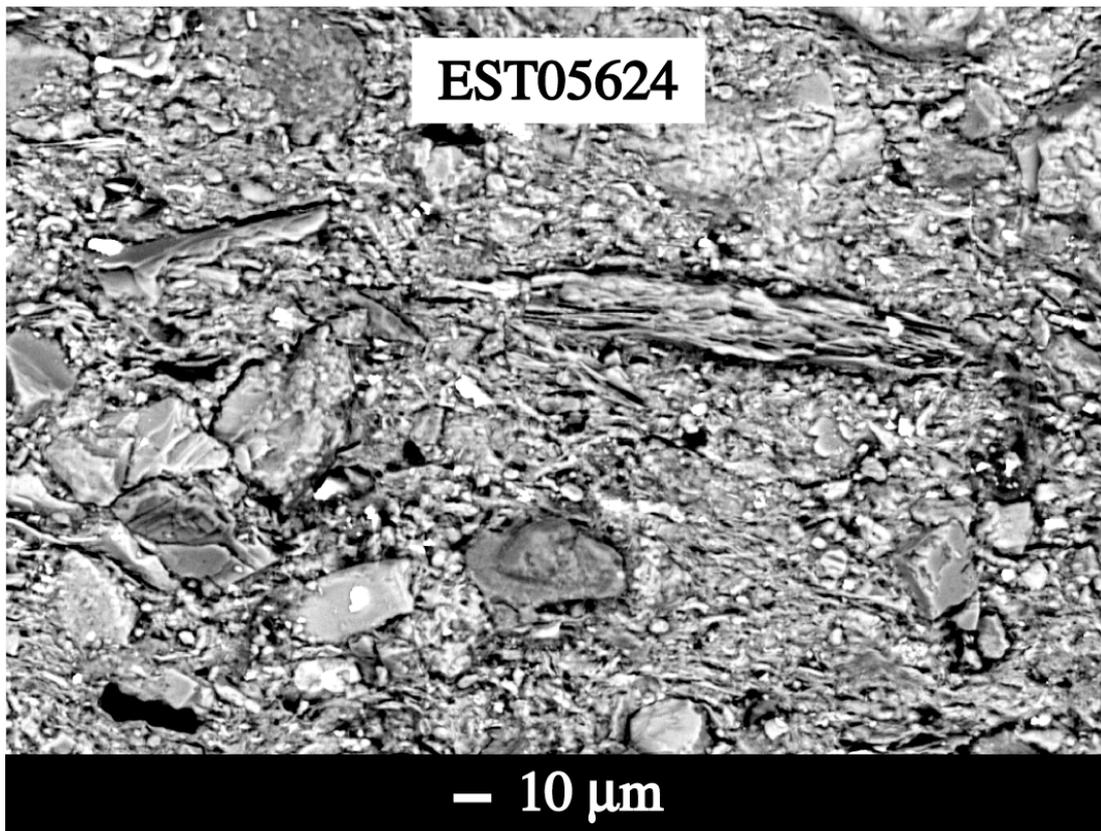


Figure 7-34 : Image obtenues au MEB, montrant l'orientation préférentielle des minéraux dans le plan du litage.

### 6.4.5 Effet de la pyrite

Le pyrite représente 1 à 2% de la majorité des échantillons et peut s'organiser en amas ou filons. Ce conducteur métallique pourrait avoir effet non négligeable que nous n'avons pas prise en compte. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que dans un échantillon de kaolinite pure, dans lequel nous avons ajouté de la pyrite broyée, nous n'avons pas observé de comportement particulier par rapport aux mêmes échantillons sans pyrite, dans la gamme 100Hz-1MHz. Il faudrait confirmer ces résultats sur des échantillons de conductivité et permittivité plus proches des échantillons d'argilites, et dans pour des fréquences inférieures à 100Hz. En effet, Campbell et al. (2000) ont observé, pour des échantillons contenant de la pyrite, un pic de phase (donc de tangente de pertes) vers 1Hz, (figure 7-35). Dans nos échantillons la zone au tour de 1Hz est perturbée par la polarisation des électrodes et de ce fait nous n'avons pas pu étudier l'effet du contenu en pyrite de nos échantillons.

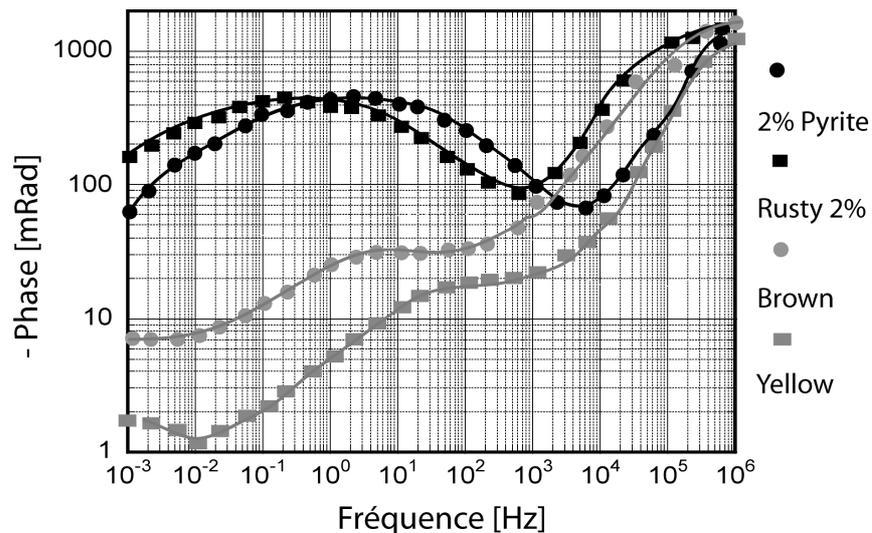


Figure 7-35 : Mesures de la phase pour quatre échantillons provenant d'un déblai de Mines (EU). D'après Campbell et al. 2000. Les échantillons 'Brown' et 'Yellow' ne contiennent pas de pyrite. L'échantillon 'Rusty' contient des oxydes de fer.

## 7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électriques et diélectriques d'une argilite naturelle (l'argilite du forage Est205 du site de Bure), dans des conditions de saturation proches des conditions in situ, et sur une large gamme de fréquence, allant de 0.1Hz à 200GHz.

Les dix échantillons étudiés, proviennent de différentes profondeurs et sont représentatifs des différents faciès de la couche Callovo-Oxfordienne. Ces échantillons sont intéressants pour l'étude des propriétés électriques et diélectriques des argilites pour plusieurs raisons :

- Leur porosité est relativement constante, alors que la teneur en eau varie d'un échantillon à un autre ;
- Leurs proportions de quartz et de calcite varient peu sur l'ensemble de la colonne stratigraphique, mais leurs teneurs en argile et le type de minéraux argileux varient en fonction de la profondeur, permettant ainsi d'étudier l'effet des différents types d'argiles ;
- Ces échantillons sont très bien caractérisés du point de vue minéralogique et pétrophysique car ils ont fait l'objet d'un grand nombre d'études.

L'étude de cette argilite naturelle complète donc l'étude des argiles pures présentées au chapitre 6.

Cette partie de notre étude a permis de montrer :

- Malgré la complexité minéralogique et structurale de l'argilite du Callovo-Oxfordien, nous constatons que les spectres de conductivité électrique et de permittivité diélectrique présentent des allures relativement simples.
- Comme pour les argiles monominérales, étudiées dans le chapitre 6, les effets de la polarisation de la double couche électrique des minéraux argileux sont observés, et mis en évidence par un maximum de la tangente de pertes, vers 100 kHz. Un deuxième maximum de la tangente de pertes est observé vers 100Hz, probablement provoqué par la polarisation de la double couche électrique de minéraux de plus grande taille (de l'ordre de 10 $\mu$ m) que les minéraux argileux (quartz et calcite).

- Nous pensons qu'une troisième polarisation a lieu à haute fréquence, vers 10-100MHz. Nous n'avons pas de mesure dans cet intervalle de fréquences, mais nous pouvons observer sur le spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique que la partie entre 10kHz et 1 MHz est presque linéaire, mais ne rejoint pas la partie très haute fréquence, au-delà de 200MHz. Ceci indique une troisième polarisation, qui pourrait être de type Maxwell-Wagner, au-delà de 100MHz.
- Les mesures à fréquence fixe montrent que la constante diélectrique est relativement bien corrélée à la teneur en eau et à la densité de charges de surface dues aux argiles. La conductivité électrique n'est corrélée qu'à la teneur en eau.
- Les argilites sont des roches très anisotropes, en particulier en ce qui concerne les propriétés électriques et diélectriques. Cette anisotropie devra être prise en compte si des mesures électriques ou diélectrique sont effectuées in situ. Dans la zone la plus homogène de la couche d'argilites, l'anisotropie de conductivité électrique augmente fortement alors que l'anisotropie de la permittivité diélectrique reste à peu près constante. Nous pouvons penser que ces comportements sont liés à la diminution des rayons d'accès aux pores avec la profondeur, telle que mesurée par porosimétrie au mercure, et à l'orientation préférentielle des minéraux qui augmente avec la profondeur d'enfouissement. Il est nécessaire de confirmer ces hypothèses par une étude plus fine de la microstructure des minéraux. Dans notre étude nous avons observé, sur des lames minces et sur des images MEB, une orientation préférentielle de plus en plus marquée lorsque la profondeur augmente, accompagnée d'une diminution de la granulométrie. Cependant, l'échelle de la lame mince n'est pas adaptée pour observer ces orientations. Il est nécessaire de travailler à échelle plus fine, ce qui demande une technique particulière (radiographie), pour mieux quantifier l'orientation des minéraux, et avoir accès à la microstructure en 3D.



# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés électriques et diélectriques des argiles consolidées. Dans ce but, nous avons réalisé deux études expérimentales en laboratoire, l'une sur des échantillons synthétiques, l'autre sur des argilites naturelles. Dans la première étude, j'ai choisi des matériaux les plus simples possibles, afin de faciliter l'interprétation des résultats : une kaolinite très pure et une montmorillonite bien connue (Wyoming), deux argiles aux propriétés physico-chimiques très différentes ont donc été utilisées. J'ai défini un protocole de fabrication des échantillons qui permet de contrôler le degré de compaction (porosité) et le degré de saturation en eau, et qui permet d'obtenir des échantillons pouvant être utilisés par différents dispositifs de mesure. Ainsi, j'ai pu étudier indépendamment l'effet de la texture, de la teneur en eau, du type d'argile et du type de fluide de pore. Dans la seconde étude, un matériau naturel a été étudié : il s'agit d'échantillons d'argilites, provenant du site du laboratoire souterrain de l'Andra (site de Meuse/Haute Marne). J'ai pu donc étudié le cas d'un matériau complexe, contenant différents types d'argiles, mais aussi du quartz et des carbonates. Les dix échantillons de l'étude, prélevés à différentes profondeurs, diffèrent par leur contenu en argile, et leur degré de compaction.

A l'heure actuelle, ce travail est l'étude la plus complète et systématique qui existe sur les argiles consolidées. En effet, à cause de la difficulté de manipuler ce matériau, les études antérieures concernent essentiellement des grès argileux ou des suspensions d'argiles. Par ailleurs, cette étude permet également de comparer les résultats obtenus sur des milieux simples à ceux obtenus dans un milieu naturel, et par conséquent complexe.

Ces mesures sont également très riches d'information car elles ont été réalisées sur une très large gamme de fréquences, ce qui n'avait jamais été fait auparavant sur ce type de matériaux. Pour cela, trois techniques de mesures complémentaires ont été utilisées. Nous avons mis en évidence la difficulté de mise en oeuvre de ce type d'étude, mais également son intérêt. La gamme des fréquences intermédiaires pourrait être mieux exploitée à condition de bénéficier d'un analyseur de réseau ayant une cellule de mesure adaptée au milieu argileux. Ceci fait l'objet de développements dans certains laboratoires de recherche pétroliers pour lesquels il s'avère nécessaire de pouvoir caractériser, avec différents outils, un échantillon unique, à cause de son hétérogénéité (étude des carbonates en particulier). Ainsi, Schlumberger réalise les derniers tests sur une cellule coaxiale sans âme centrale, ce qui évite un usinage délicat, et qui permet d'utiliser un même échantillon pour la caractérisation pétrophysique (porosité, perméabilité) et pour les mesures électriques à basse fréquence (cellule à 2 ou 4 électrodes) et à haute fréquence (cellule coaxiale).

Les résultats obtenus dans l'étude sur les argiles compactées montrent que :

- la teneur en eau joue un rôle fondamental à toutes les fréquences de mesure (100 Hz – 5 GHz), et des formules empiriques reliant la conductivité et la constante diélectrique à la saturation en eau ou la teneur volumique en eau ont été obtenues, pour les échantillons de kaolinite pure, et pour les échantillons formés de kaolinite et de smectite MX80 ;
- la forme de la réponse électrique et diélectrique en fréquence est relativement bien prédite par des modèles simples (CRIM, modèle de milieu effectif auto cohérent, par exemple), dans la gamme 100kHz-200MHz pour la constante diélectrique, et 100Hz – 50MHz pour la conductivité. L'endroit exact de la relaxation prévue par ces modèles (Maxwell-Wagner) est légèrement décalé vers les basses fréquences par rapport aux observations. La valeur de la conductivité DC est mal contrainte, car la conductivité de surface des minéraux est mal prise en compte par ces modèles ;
- afin de mieux rendre compte de l'information contenue dans le spectre de la constante diélectrique à basse fréquence [100Hz – 100kHz], nous avons introduit la

polarisation de la double couche électrique, par un modèle électrochimique simple, le modèle de Schwarz (1962). Ce modèle prévoit une relaxation à basse fréquence, mais son amplitude et sa localisation en fréquence ne correspondent pas exactement à celles observées, probablement parce que seule la couche de Stern se polarise. Il faudrait tenir compte de la polarisation de l'ensemble de la double couche électrique, et également investiguer les interactions possibles entre les doubles couches des particules, et l'effet d'une surface chargée non uniformément (cas probable de la kaolinite) ;

- la compaction induit une anisotropie de conductivité et une anisotropie de permittivité diélectrique importantes, même pour les porosités supérieures à 30%.

Dans un contexte de mesure de teneur en eau in situ, les sondes qui apparaissent les plus intéressantes –robustesse, facilité de mise en oeuvre, profondeur d'investigation relativement importante, coût moindre- sont des sondes fonctionnant plutôt à basse fréquence. Il est donc important de mieux comprendre quels sont les facteurs influençant la polarisation des doubles couches électroniques : la texture (orientation des minéraux) ? la teneur en eau ? le fluide de pore... Ceci devrait permettre de mieux contraindre le modèle de polarisation. Une étude d'imagerie sur trois échantillons de kaolinite à trois porosités différentes est en cours, en collaboration avec D. Pret ; ceci devrait donner plus d'information quantitative sur l'orientation des particules, et leur organisation.

En ce qui concerne les argilites naturelles :

- la teneur en eau est un paramètre fondamental pour comprendre la réponse électrique des argilites, et il serait nécessaire de mieux la contrôler ;
- nous avons mis en évidence un comportement complexe à basse fréquence, avec sans doute deux polarisations. Nous avons émis l'hypothèse de deux polarisations électrochimiques (double couche électrique), qui seraient liées à deux tailles de grains différentes (argiles, et quartz/calcite) ;
- les propriétés électriques et diélectriques sont très anisotropes ; la raison en est encore une fois la microstructure.

Il est nécessaire de mieux comprendre les phénomènes de polarisation et de conduction à basse fréquence. Pour cela, il nous semble que plusieurs expériences doivent être envisagées :

- des expériences en saturation/désaturation pour mieux appréhender l'effet de la saturation sur les polarisations diélectriques ; une resaturation ou une désaturation peut également s'accompagner de modifications microstructurales (gonflement/retrait des argiles gonflantes ; microfissuration), ce qui serait intéressant d'étudier ;
- une étude microstructurale pour avoir un schéma le plus juste possible de la roche, afin d'améliorer les modèles sur l'anisotropie ;
- des mesures sur des mélanges sable/argile pour valider l'hypothèse d'une superposition des polarisations électrochimiques du quartz et de l'argile ;

Enfin, un paramètre fondamental, en particulier en condition de stockage, est la température. Nous avons réalisé les mesures à 20°C, mais nous avons observé que même de faibles variations de température induisent des modifications des propriétés électriques pour les matériaux argileux. Cet aspect devrait être investigué.

# Références bibliographiques

## A

Actes Journées Scientifiques CNRS/Andra, 1997 : “Etude de l’Est du Bassin Parisien”, Bar-le-Duc, 20 et 21 octobre 1997

Adler, P.M., Jacquin, C.G., and Thovert, J-F., 1992 : “The formation factor of reconstructed porous media”, *Water Resour. Res.*, vol. 28(6), p.1571-1576

Al-Mjeni, R., Günzel, F., Jing, X., Grattoni, C.A., and Zimmerman, R.W., 2002: “The influence of clay fraction on the complex impedance of shaly sands”, International Symposium of the Society of Core Analysts, Monterey, 22-25 September 2002

Archie, G.E., 1942 : “The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics”, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, vol. 146, p.54-62

Arulanandan, K., 1969 : “Hydraulic and electrical flows in clays“, *Clays and Clay Min.*, vol. 17, p.63-76

## B

Bailey, S.W., 1980 : “Structure of layer silicates”, in Brindley, G.W. and Brown, G., Eds, “*Cristal Structures of clay minerals and their X-ray identification*”, Mineral Soc. Lond., p.1-123

Bona, N., Rossi, E., Venturini, C., Capaccioli, S., Lucchesi, M., and Rolla, P. A., 1998 : “Characterization of rock wettability through dielectric measurements”, *Revue de l’Inst. Français du Pétrole*, vol. 53(6), p.771-783

Bona, N., Ortenzi, A., and Capaccioli, S., 2002 : “Advances in understanding the relationship between rock wettability and high-frequency dielectric response”, *J. Petroleum Sci. Eng.*, vol. 33, p.87-99

Brindley, G.W., 1949 : “Cristallographic studies of kaolinite, halloysite, and related minerals”, *Silicates Industriels*, vol. 14, p.147-150

Bruggeman, D.A.G., 1935 : “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen“, *Ann. Phys. Lpz.*, vol. 24, p.636-679

Bussian, A.E., 1983 : “Electrical conductance in a porous medium”, *Geophys.*, vol. 48(9), p.1258-1268

## C

Caillère S., Hénin, S., and Rautureau, M., 1982 : “Minéralogie des argiles”, 2<sup>nd</sup> ed., Masson, 384p.

Calvet, R., 1975 : “Dielectric properties of montmorillonites saturated by bivalent cations”, *Clays and Clay Min.*, vol. 23, p.257-265

Campbell, D.L., Horton, R.J., and Beanlang, S., 2000 : “Goelectrical laboratory measurements of materials from the May Say mine dump, Southwestern Colorado”, Open-File Report 00-382, USGS, 27p.

Canan. B., 1999 : “Dielectric properties of mixtures of clay-water-organic compounds”, PhD Thesis, Dept. of Geophysics, Colorado School of Mines, Golden, 332p.

Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J., and Delon, F.F., 1982 : “Etudes des propriétés cristallographiques morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées”, *Bull. Minéral.*, vol. 105, p.439-455

Chelidze, T. L., and Guéguen, Y., 1999a : “Electrical properties of porous rocks: a review – I. Theoretical models”, *Geophys. J. Int.*, vol. 137, p.1-15

Chelidze, T. L., Guéguen, Y., and Ruffet, C., 1999b : “Electrical properties of porous rocks: a review – II. Experimental results and interpretation”, *Geophys. J. Int.*, vol. 137, p.16-34

Chew, W. C., 1984 : “Dielectric enhancement and electrophoresis due to an electrochemical double layer: A uniform approximation”, *J. Chem. Phys.*, vol. 80(9), p.4541-4552

Chew, W. C., and Sen, P. N., 1982a : “Potential of a sphere in an ionic solution in thin double layer approximations”, *J. Chem. Phys.*, vol. 77(4), p.2042-2044

Chew, W. C., and Sen, P. N., 1982b : “Dielectric enhancement due to electrochemical double layer: thin double layer approximation”, *J. Chem. Phys.*, vol. 77(9), p.4683-4693

Clavier, C., Coates, G.R., and Dumanoir, J.L., 1977 : “The theoretical and experimental basis for the ‘dual water’ model for the interpretation of shaly sands”, *Soc. Pet. Eng.*, Paper 6859

Coelho, R., 1969 : “Considérations sur l’effet Maxwell-Wagner”, *Revue Générale de l’Electricité.*, vol. 78(6), p.619-624

Coelho, R., 1983 : "Sur la relaxation d’une charge d’espace", *Revue Phys. Appl.*, vol. 18, p.137-146

Cole, K. S., and Cole, R. H., 1941 : “Dispersion and adsorption in dielectrics”, *J. Chem. Phys.*, vol. 9, p.341-351

Collins, K., and Mac Gown, A., 1974 : “The form and function of microfabric features in a variety of natural soils”, *Géotechnique*, vol. 24(2), p.223–254

Coutanceau-Monteil, N., 1989 : “Propriétés diélectriques de roches non argileuses dans la bande 20-1000 MHz – Méthode de mesure sur éprouvettes de dimension centimétrique”, Thèse de doctorat, Université Paris VII, 189p

## D

Dalton, F.N., Herkelrath, W.N., Rawlins, D.S., and Rhoades, J.D., 1984 : “Time-domain reflectometry: simultaneous measurement of soil water content and electrical conductivity with a single probe”, *Science*, vol. 224, p.989–990

Davidson, D. W., and Cole, R. H., 1951 : “Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol”, *J. Chem. Phys.*, vol. 19, p.1484-1490

Davis, J.L., and Chudobiak, W.J., 1975 : “In situ meter for measuring relative permittivity of soils”, GSC Paper 75–1A. Dep. of Energy, Mines, and Resources, Geological Survey of Canada, Ottawa, ON, Canada, p.75–79.

Debye, P., 1929 : “Polar molecules”, Chemical Catalogue Company, New York, p.109-124

DeLacey, E.H.B, and White, L., 1981 : “Dielectric response and conductivity of dilute suspensions of colloidal particles”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 77, p.2007-2039.

De Lima, O. A. L., and Sharma, M. M., 1990 : “A grain conductivity approach to shaly sandstones”, *Geophys.*, vol. 55(10), p.1347-1356

De Lima O. A. L. and Sharma M. M., 1992 : “A generalized Maxwell-Wagner theory for membrane polarization in shaly sands”, *Geophys.*, vol. 57(3), p.431-440

Denicol, P.S., and Jing, X.D., 1998 : “Effects of water salinity, saturation and clay content on the complex resistivity of sandstone samples”, in Harvey, P.K. and Lovell, M.Q. (eds), *Core-Log Integration*, Geological Society, London, Special Publication, vol. 136, p.147-157.

Dias, C.A., 2000 : “Developments in a model to describe low-frequency electrical polarization of rocks”, *Geophys.*, vol. 65(2), p.437-451

Dirksen, C. and Dasberg, S., 1993 : “Improved calibration of time domain reflectometry soil water content measurements”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 57, p.660-667

Dudley, L.M., Bialkowski, S., Or, D., and Junkermeier, C., 2003 : “Low frequency impedance behavior of montmorillonite suspensions: polarization mechanisms in the low frequency domain”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 67, p.518-526

Dukhin, S.S., et Shilov, V.N., 1974 : “Dielectric phenomena and the double layer in disperse systems and polyelectrolytes”, John Wiley & Sons, New York, 192p.

## E

Ekka, E., Fripiat, J.J., 1957 : “Etude des groupes hydroxyls de surface de la kaolinite. II. Variation de la ECC en fonction du pH”, *Pédologie*, vol. 7, p.51-58

Endres, A.L., and Knight, R.J., 1993 : “A model for incorporating surface phenomena into the dielectric response of a heterogeneous medium”, *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 157(2), p. 418-425

## F

Fam, M.A., and Dusseault, M.B., 1998 : “High-frequency complex permittivity of shales (0.02-1.30 GHz)”, *Can. Geotech. J.*, vol. 35, p.524-531

Ficai, C., 1959 : “Caractéristiques des matières argileuses établies en mesurant les constantes et pertes diélectriques dans le domaine de fréquence compris entre 30 kHz et 3 MHz”, *Bull. Soc. Franc. Ceram.*, vol. 42, p.7-16

Fixman, M., 1980 : “Charged molecules in external fields –I- The sphere”, *J. Phys. Chem.*, vol. 72, p.5177-5186

Fixman, M., 1983 : “Thin double layer approximation for electrophoresis and dielectric response”, *J. Chem. Phys.*, vol. 78(3), p.1483-1491

Fleury, M., 2002 : “Resistivity in carbonates: new insights”, *Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts, Monterey, 22-25 September 2002.*

Fleury, M. and Longeron, D., 1996 : “Combined resistivity and capillary pressure measurements using micropore membrane technique”, *Proceeding of the International Symposium of the Society of Core Analysts, Montpellier*

Foster, M.D., 1953 : “Geochemical studies of clay minerals : II. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite”, *Am. Mineral.*, vol. 38, p.994-1006

Freedman, R., and Vogiatzis, J.P., 1979 : “Theory of microwave dielectric constant logging, using the electromagnetic propagation method”, *Geophys.*, vol. 44, p. 969-986

Friedman, S.P., 1998 : “A saturation degree-dependent composite spheres model for describing the effective dielectric constant of unsaturated porous media”, *Water Resour. Res.*, vol. 34(11), p. 2949-2961

Fripiat, J.J., Chaussidon, J., and Jelli, A., 1971 : “Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates”, *Masson, Paris, 387p.*

Fuller, B.D., and Ward, S.H., 1970 : “Linear-system description of the electrical parameters of rocks”, *JEEE Trans. Geosci. Electronics*, GE-8, p.7-18

## G

Gaucher, E., Robelin, C., Matray, J.M., Négrel, G., Gros, Y., Heitz, J.F., Vinsot, A., Rebours, H., Cassagnabère, A., and Bouchet, A., 2004 : “ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovo-Oxfordian formation by investigative drilling”, *Phys. Chem. Earth*, vol. 29, p.55-77

Gibert, D., Nicollin, F., Kergosien, B., Bossart, P., Nussbaum, C., Conil, F., Grislin-Mouëzy, A., and Hoteit, N., 2005 : “Electrical tomography monitoring of the excavation damaged zone of the gallery 04 in the Mont Terri Laboratory : field experiments and preliminary results”, *submitted to Appl. Clay Sci.*, March 2005

Gourry, J.C., 2004 : “Projet TEDERAR, analyse des spectres de mesures TDR dans la barrière ouvragée FEBEX”, *Rapport BRGM RC-53533-FR*, 64p.

Griffiths, F.J., and Joshi, R.C., 1990 : “Clay fabric response to consolidation”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 5, p.37-66

Grim R., 1968 : “Clay Mineralogy”, 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill, 596p.

Grunberger, D., 1995 : “Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction”, *Thèse de doctorat*, Univ. Montpellier II, 206p.

Guéguen, Y., and Palciauskas, V., 1992 : “Introduction à la physique des roches”, Ed. Hermann, 299p.

## H

Hall, P.G., and Rose, M.A., 1978 : “Dielectric properties of water adsorbed by kaolinite clays”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 74, p.1221-1233

Hanai, T., 1968 : “Electrical properties of emulsions”, in *Emulsion Science*, Sherman Ed., Academic Pres, New-York, p.354-478

Haslung, E., and Nøst, B., 1998 : “Determination of porosity and formation factor of water-saturated porous specimens from dielectric dispersion measurements”, *Geophys.*, vol.63(1), p.149-153

Hasted, J.B., 1961 : “The dielectric properties of water”, in *Progress in Dielectrics*, vol. 3, p.103-149.

Hasted, J.B., 1973 : "Aqueous Dielectrics", Chapman & Hall Publishing Corp., London, England, 302p.

Havriliak, S., and Negami, S., 1966 : "A complete plane analysis of  $\epsilon''$ -dispersion in some polymer systems", J. Polym. Sci., Polym. Symp., vol. 6, p.99-117.

Hoekstra, P., and Doyle, W.T., 1971 : "Dielectric relaxation of surface adsorbed water", J. Colloid Inter. Sci., vol. 36(4), p.513-521

## I

Ishida, T., Makino, T., and Wang, C., 2000: "Dielectric relaxation spectroscopy of kaolinite, montmorillonite, allophane, and imogolite under moist conditions", Clays and Clay Min., vol. 48, p.75-84

## J

Jaggard, S.R., and Fell, P.A., 1988 : "Computational technique for the application of the Hilbert transform to frequency domain electrical impedance data", Exploration Geophys., vol. 19, p.457-462

Jain, M.C., Lal, K., and Murti, K., 1985 : "Low frequency dielectric dispersion of water adsorbed on clays", Clay Res., vol. 4(2), p.61-67

Johnson, D. L., and Sen, P. N., 1988 : "Dependence of the conductivity of a porous medium on electrolyte conductivity", Phys. Review B, vol. 37(7), p.3502-3510

Jones, S.B., and Friedman, S.P., 2000 : "Particle shape effects on the effective permittivity of anisotropic and isotropic media consisting of aligned or randomly oriented ellipsoidal particles", Water Resour. Res., vol. 36(10), p.2821-2833

Jones, S., Wraith, J.M., and Or, D., 2002 : "Time Domain Reflectometry Measurement: Principles and Applications", Hydrological Process, vol. 16, p.141-153.

Jorand R., Comparon, L., Surma, F., Zamora, M., and Géraud, Y., 2004 : « Relations entre la conductivité thermique et les propriétés élastiques et électriques des argilites », Communication orale, RST, Strasbourg, 20-25 Septembre 2004.

## K

Kelleners, T.J., Robinson, D.A., Shouse, P.J., Ayars, J.E., and Skaggs, T.H., 2005 : "Frequency dependence of the complex permittivity and its impact on the dielectric sensor calibration in soils", Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 69, p.67-76

Keller, G. V., 1989 : "Electrical properties", In *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, R. S. Carmichael, ed.: Boca Raton, FL, CRC Press, p.359-428.

Kirkpatrick, S., 1973 : "Percolation and conduction", Rev. Mod. Phys., vol. 65, p.574-588

Klein, K., and Santamarina, J.C., 1997 : “Methods for broad-band dielectric permittivity measurements (Soil/water mixtures, 5 Hz – 1.3 GHz)”, *Geotech. Testing J., GTJODJ*, vol. 20 (2), p.168-178.

Knight, R., and Endres, A., 1990 : “A new concept in modeling the dielectric response of sandstones: defining a wetted rock and bulk water system”, *Geophys.*, vol. 55(5), p.586-594

Knight, R., and Nur, A., 1987 : “The dielectric constant of sandstones, 60kHz to 4MHz”, *Geophys.*, vol. 52(5), p.644-654

Knoll, M. D., 1996 : “A petrophysical basis for Ground-penetrating radar and very early time electromagnetics, electrical properties of sand-clay mixtures”, Ph.D. Thesis, University of British Columbia, 316 p.

Kruschwitz, S., and Yaramanci, U., 2004 : “Detection and characterization of the disturbed zone rock in claystone with the complex resistivity method”, *J. Appl. Geophys.*, vol. 57, p.63-79

## L

Landau, L.D., and Lifshitz, E.M., 1960 : “Electrodynamics of continuous media”, London, Pergamon, 417p.

Le Méhauté, A. and Crépy, G., 1983 : “Introduction to transfer and transport in fractal media”, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, p.17-30

Leroy, P., and Revil, A., 2003 : “A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals”, *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 270, p.371-380

Lesmes, D.P., and Frye, K.M., 2001 : “Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization of Berea sandstone”, *J. Geophys. Res.*, vol. 106(B3), p.4079-4090

Lesmes, D.P., and Morgan, F.D., 2001 : “Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks”, *J. Geophys. Res.*, vol. 106, p.13329-13346

Li, S., Akyel, C., and Bosisio, R.G., 1981 : “Precise calculation and measurements on the complex dielectric constant of lossy materials using  $TM_{010}$  cavity perturbations techniques”, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-29(10), p.1041-1047

Lichtenecker, K., 1926 : “Die dielektrizitätskonstante natürlicher kunstlicher mischkörper”, *Physikalische Zeitschrift*, vol. 27, p.115

Lockhart, N.C., 1980a : “Electrical properties and surface characteristic and structure of clays, I- Swelling clays”, *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 74, p.509-519

Lockhart, N.C., 1980b : “Electrical properties and surface characteristic and structure of clays, II- A non swelling clay”, J. Colloid Inter. Sci., vol. 74, p.520-529

Lockner, D.A., and Byerlee, J.D., 1985 : “Complex resistivity measurements of confined rocks”, J. Geophys. Res., vol. 90(B9), p.7837-7847

Logsdon, S.D., and Laird, D.A., 2004 : “Electrical conductivity spectra of smectites as influenced by saturating cation and humidity”, Clays and Clay Min., vol. 52, p.411-420

Lorne, B., 1997 : “Étude expérimentale du mécanisme de l'électrofiltration en laboratoire et sur un site naturel”, Thèse de doctorat de l'Institut de Physique du Globe de Paris, 345p.

Low, P.F., 1961 : “Physical chemistry of clay-water interaction”, Advance in Agronomy, vol. 13, p.269-327

Lyklema, J., Springer, M.M., Shilov, V.N., and Dukhin, S.S., 1983a : “The relaxation of the double layer around colloidal particles and the low-frequency dielectric dispersion: part I. Theoretical considerations“, J. Electroanal. Chem., vol. 143, p.1-21

Lyklema J., Springer, M.M., Shilov, V.N., and Dukhin, S.S., 1986 : “The relaxation of the double layer around colloidal particles and the low-frequency dielectric dispersion: part III. Application of theory to experiments”, J. Electroanal. Chem., vol. 198, p.19-26

## M

Macdonald, D.D. and Urquidi-Macdonald, M., 1985 : “Application of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical systems”, J. Electrochem. Sci., vol. 132(10), p.2316-2319

Mamy, J., 1968 : “Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film d'eau”, Thèse. Fac. Sci. Paris, 116p.

Marshall, C.E., 1946 : “The colloidal chemistry of silicate minerals”, Academic Press inc., New York, 195 p.

Marshall, C.E., 1964 : "The physical chemistry and mineralogy of soils", in *Soil Materials*, vol. 1, Wiley, New York,

Marshall, D.J., and Madden, T.R., 1959 : “Induced polarization, a study of its causes”, Geophys., vol. 24(4), p.790-813

Maxwell, J.C., 1891 : “A treatise on electricity and magnetism”, Dover Publ. Inc., 507p.

Maxwell-Garnett, J.C., 1904 : “Colours in metal glasses and in metallic films”, Trans. Royal Soc. (London) CCIII.

Millot, G., 1964 : “Géologie des argiles”, Masson éd., 369p.

Mitchell, J.K., 1976 : “Fundamentals of soil behaviour”, John Wiley and Sons, 437p.

Morgan, F.D., and Lesmes, D.P., 1994 : “Inversion for dielectric relaxation spectra”, J. Chem. Phys., vol. 100(1), p.671-681

Moss, A.K., Jing, X.D., and Archer, J.S., 2002 : “Wettability of reservoir rock and fluid systems from complex resistivity measurements », J. Petroleum Sci. Eng., vol. 33, p.75-85

Muir, J., 1953 : “Dielectric loss in water saturated films adsorbed by some silicate clay minerals”, Trans. Faraday Soc., vol. 50, p.249-254

## N

Norrish, K., 1954 : “The swelling of montmorillonite”, Faraday Soc. Disc., vol. 18, p.120-134

## O

O’Brien, R.W., 1985 : “The high-frequency dielectric dispersion of a colloid”, J. Colloid Inter. Sci., vol. 113(1), p.81-93

O’Konski, C. T., 1960 : “Electric properties of macromolecules V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes”, J. Phys. Chem., vol.64, p.605-619

Olhoeft, G.R., 1976 : “Electrical properties of rocks” in *The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks* (Strens, R.G.J., Editor), Wilsons and Sons, England, p.261-278

Olhoeft, G.R., 1979a : “Nonlinear electrical properties”, in *Nonlinear behavior of molecules, atoms and ions in electric, magnetic, or electromagnetic fields*, Neel, L., Ed., Elsevier Science Publishing Co., p.395-410

Olhoeft, G.R., 1979b : “Electrical Properties”, in *Initial Report of the Petrophysics Laboratory*, U.S. Geological Survey Circular 789, Reston, VA, p.1-24

Olhoeft, G.R., 1985 : “Low-frequency electrical properties”, *Geophysics*, vol.50 (12), p.2492-2503

Olhoeft, G.R., and Strangway, D.W., 1975 : “Dielectric properties of the 100 meters of the Moon”, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, vol. 24, p.394-404

## P

Parkhomenko, E.I., 1967 : “Electrical properties of rocks”, New York, Plenum, 314p.

Patchett, J., 1975 : “An investigation of shale conductivity”, *Log Analyst*, vol. 16(6), p.3-20

Pelton, W.R., Sill, W.R., and Smith, B.D., 1983 : “Interpretation of complex resistivity and dielectric data Part I”, *Geophys. Trans.*, vol. 29(4), p.297-330

Poley, J.P., Nooteboom, J.J., and de Waal, P.J., 1978 : “Use of V.H.R. dielectric measurements for borehole formation analysis”, *Log Analyst*, vol. 19(3), p.8-30

## R

Rankin D., and Singh, R.P., 1985 : “Effect of clay and salinity on the dielectric properties of rock”, *J. Geophys. Res.*, vol. 90, p.8793-8800

Rapport Andra D RP 0ERM 01-018/A : “Construction d’un modèle conceptuel d’organisation de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure” (2001)

Rapport Andra B RP 0ERM 00 030/A – fiches de synthèses

Rapport Andra D RP 0ANT 01-022 : “Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne – Lot 3 – Forages d’investigation géologique complémentaire : Rapport de synthèse” (2001)

Raythatha, R., and Sen, P.N., 1986 : “Dielectric properties of clay suspensions in MHz to GHz range”, *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 109(2), p.301-309

Revil, A., Cathles, L.M., and Losh, S., 1998 : “Electrical conductivity in shaly sands with geophysical applications”, *J. Geophys. Res.*, vol. 103(B10), p.23925-23936

Revil, A., and Glover, P.W.J., 1997 : “Theory of ionic surface electrical conduction in porous media”, *Phys. Review B.*, vol. 55(3), p.1757-1773

Revil, A., and Glover, P.W.J., 1998 : “Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays”, *Geophys. Res. Let.*, vol. 25(5), p.691-694

Revil, A., and Leroy, P., 2001 : “Hydroelectric coupling in a clayey material”, *Geophys. Res. Letters*, vol. 28(8), p.1643-1646

Revil, A., and Leroy, P., 2004 : “Constitutive equations for ionic transport in porous shales”, *J. Geophys. Res.*, vol. 109, B03208

Revil, A., Leroy, P., and Titov, K., 2005 : “Characterization of transport properties of argillaceous sediments. Application to the Callovo-Oxfordian Argillite”, *submitted J. Geophys. Res.*

Robinson, D.A., 2004 : “Measurement of the solid dielectric permittivity of clay minerals and granular samples using time domain reflectometry immersion model”, *Vadose Zone J.*, vol. 3, p.705-713

Robinson, D.A., Cooper, J.D., and Gardner, C.M.K., 2002 : “Modelling the relative permittivity of soils using soil hygroscopic water content”, *J. Hydro.*, vol. 255, p.39-49

Roberts, J.N., and Schwartz, L.M., 1985 : “Grain consolidation and electrical conductivity in porous media”, *Phys. Rev. B*, vol.31, p.5990-5997

Roy, G., Pelletier, M., Thomas, F., Despas, C., and Bessière, J., 2000 : “Aggregation in Na-, K- and Ca-montmorillonite dispersions, characterized by impedance spectroscopy”, *Clay Min.*, vol. 35, p.335-343

Ruffet, C., 1993 : “La conductivité électrique complexe dans quelques roches crustales”, Thèse de doctorat, ULP Strasbourg I, 229p.

## S

Saarenketo, T., 1998 : “Electrical properties of water in clay and silty soils”, *J. Appl. Geophys.*, vol. 40, p.73-88

Sabburgh, J., Ball, J.A.R., and Hancock, N.H., 1997 : “Dielectric behavior of moist swelling clay soils at microwave frequencies”, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, vol. 35(3), p. 784-787

Santamarina, J.C., and Fam, M., 1997 : “Dielectric permittivity of soils with organic and inorganic fluids (0.02 GHz to 1.30 GHz)”, *J. Env. Eng. Geophys.*, vol. 2(1), p.37-51

Sammartino, S., Bouchet, A., Pret, D., Parneix, J.C., and Tevissen, E., 2003 : “Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France) – implications on ionic species diffusion and rock sorption capability”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 23, p.157-166

Schurr, J.M., 1964 : “On the theory of the dielectric dispersion of spherical colloidal particles in electrolyte solution”, *J. Phys. Chem.*, vol. 68(9), p.2407-2413

Schwan, H. P., Schwarz, G., Maczuk, J., and Pauly, H., 1962 : “On the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution”, *J. Phys. Chem.*, vol. 66, p.2626-2635

Schwarz, G., 1962 : “A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution”, *J. Phys. Chem.*, vol. 66, p.2636-2642

Scott, J.H., Carroll, R.D., and Cunningham, D.R., 1967 : “Dielectric constant and electrical measurements of moist rock : a new laboratory method”, *J. Geophys. Res.*, vol. 72(20); p.5101-5115

Seleznev, N., Boyd, A., Habashy, T., and Luthi, S.M., 2004 : “Dielectric mixing laws for fully and partially saturated carbonate rocks”, *SPWLA 45<sup>th</sup> Annual Logging Symp.*, June 6-9, 2004

Sen, P.N., 1987 : “Electrolytic conduction past arrays of charged insulating spheres”, *J. Chem. Phys.*, vol. 87(7), p.4100-4107

Sen, P.N., Scala, C., and Cohen, M.H., 1981 : “A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads”, *Geophys.*, vol. 46(5), p.781-795

Sen, P.N., Goode, P.A., and Sibbit, A., 1988 : “Electrical conduction in clay bearing sandstones at low and high salinities”, *J. Appl. Phys.*, vol. 63, p.4832-4840

Shaw, D.J., 1992 : “Introduction to colloid and surface chemistry”, Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd., 236 p.

Shen, L.C., Marouni, H., Zhang, Y. X., and Shi, X. D., 1987 : “Analysis of the parallel-disk sample holder for dielectric permittivity measurement”, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing*, GE-25(5), p.534-540

Sherman, M.M., 1988 : “A model for the frequency dependence of the dielectric permittivity of reservoir rocks”, *Log Analyst*, vol. 29, p.358-369

Shuey, R.T., and Johnson, M., 1973 : “On the phenomenology of electrical relaxation of rocks”, *Geophys.*, vol. 38, p.37-48

Sihvola, A.H., and Kong, J.A., 1988 : “Effective permittivity of dielectric mixtures”, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 26, p.420-429

Sihvola, A.H., and Lindell, I.V., 1990 : “Polarizability and effective permittivity of layered and continuously inhomogeneous dielectric ellipsoids”, *J. Electromagn. Waves Appl.*, vol. 4, p.1-26

Slater, L., Lesmes, D., and Sandberg, S., 2000 : “IP interpretation in environmental investigations”, *SAGEEP Proceedings*, p.935

Sposito G. and Prost R., 1982 : “Structure of water adsorbed on smectites”, *Chem. Reviews*, vol. 82(6), p.553-573

Stepkowska, E.T., 1990 : “Aspects of the clay/electrolyte/water system with special reference to the geotechnical properties of clays”, *Engineering Geology*, vol. 28(3-4), p.249-267

Stern, O., 1924 : “Zur Theorie der electrolytischen Doppelschicht”, *Z. Elektrochemie*, vol. 30, p.508-516

Su, Q., Feng, Q., and Shang, Z., 2000 : “Electrical impedance variation with water saturation in rock”, *Geophys.*, vol. 65, p.68–75

## T

Tabbagh, A., Camerlynck, C., and Cosenza, P., 2000 : “Numerical modelling for investigating the physical meaning of the relationship between relative permittivity and water content of soils”, *Water Resour. Res.*, vol. 36(9), p.2771-2776

Taylor, S., and Barker, R., 2002 : “Resistivity of partially saturated Triassic sandstone”, *Geophys. Prospect.*, vol. 50(6), p. 603-613

Teharian, M.R., Kenyon, W.E., and Safinya, K.A., 1990 : “Measurement of dielectric response of water-saturated rocks”, *Geophys.*, vol. 55(12), p.1530-1541

Tessier, D., 1978 : “Etude de l’organisation des argiles calciques. Evolution au cours de la dessiccation”, *Ann. Agron.*, vol. 29(4), p.319-355

Topp, G.C., Davis, J.L., and Annan, A.P., 1980 : “Electromagnetic determination of soil water content: measurement in coaxial transmission lines”, *Water Resour. Res.*, vol. 16, p.574-582

## U

Ulrich, C., and Slater, L.D., 2004 : “Induced polarization measurements on unsaturated, unconsolidated sands”, *Geophys.*, vol. 69(3), p.762-771

## V

van Olphen, H., 1962 : “Compaction of clay sediments in the range of molecular particle distances”, Bradley W.F. Ed., *Clays and clay minerals*, New York Pergamon Press, 11<sup>th</sup> Nat., Conf. on clay minerals, Proc., p.178-187

van Olphen, H., 1977 : “An introduction to clay colloidal chemistry”, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley Interscience, New York, 318 p.

Vasseur, G., Djeran-Maigre, I., Grunberger, D., Rousset, G., Tessier, D., and Velde, B., 1995 : “Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction”, *Marine Petroleum Geology*, vol. 12(8), p.941-954

Viallis-Terrisse, H., 2000, “Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.”, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 256p.

Vinegar, H.J., and Waxman, M.H., 1984 : “Induced polarization of shaly sands”, *Geophys.*, vol.49(8), p.1267-1287

## W

Wagner, K.W., 1924 : “Erklärung des dielektrischen Nachwirkungen auf Grund Maxwellischer Vortellungen“, *Arch. Electr.*, vol. 2, p.371-387

Waxman, M.H., and Smits, L.J.M., 1968 : “Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands”, *SPE J.*, p.107-122

Webman, I., Jortner, J., and Cohen, M.H., 1977 : “Theory of optical and microwave properties of microscopically inhomogeneous materials”, *Phys. Rev.*, vol. B15, p.5712 – 5723.

Weller, A., Urban, C., and Schonart, J., 1999 : “Saturation and contamination dependence of electrical properties in the MHz range“, SAGEEP Proceedings, Environmental and Engineering Geophysical Society, p.473-479.

West, L.J., Handley, K.Y., Huang, Y., and Pokar, M., 2003 : “Radar frequency dielectric dispersion in sandstone: implications for determination of moisture and clay content“, Water Resour. Res., vol. 39(2), p.1026

Wildenschild, D., Roberts, J.J., and Carlberg, E.D, 1999 : “Electrical properties of sand/clay mixtures: the effect of microstructure“, SEG Int. Exposition and 69<sup>th</sup> Annual Meeting, Houston, TX, October 31-November 5, 1999.

## Z

Zakri, T., 1997 : “Contribution à l'étude des propriétés diélectriques de matériaux poreux en vue de l'estimation de leur teneur en eau : modèles de mélange et résultats expérimentaux“, Thèse de doctorat de l'INPG, 251p.

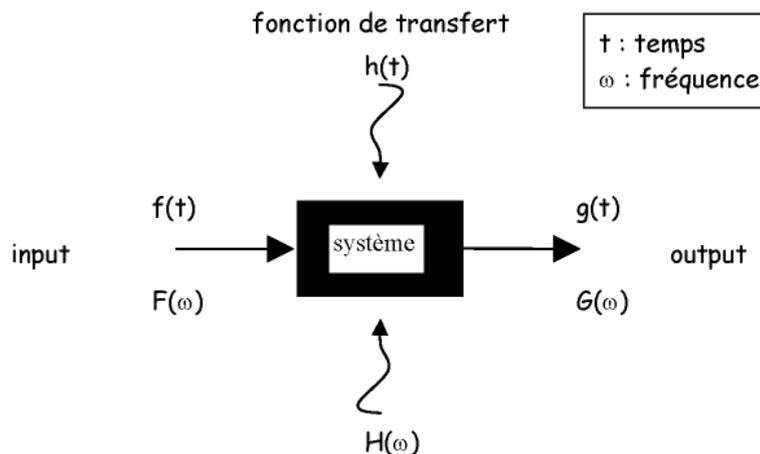
**ANNEXE A1 :**  
**LINEARITE / NON LINEARITE**  
**DES PHENOMENES ELECTRIQUES DANS LES ROCHES**  
**ET RELATIONS ENTRE PARTIES REELLE ET**  
**IMAGINAIRE DES PARAMETRES COMPLEXES**

Les phénomènes de polarisation et de conduction dans les roches peuvent être linéaires ou non linéaires. Dans les matériaux argileux en particulier, on observe des processus d'échange d'ions qui ont la propriété d'être non linéaires. La mesure de cette non linéarité peut donner des informations précieuses sur ces processus encore peu compris. Cette annexe introduit donc la notion de non linéarité, et sa mesure.

### 1- Linéarité

◆ *Qu'est ce que la linéarité d'un système ? (cf. Olhoeft, 1979a)*

Dans le domaine fréquentiel, les propriétés électriques décrivant la réponse du système relient l'input (le stimulus ou l'excitation) à l'output (la réponse) du système via un facteur multiplicatif, qui est la fonction de transfert du système. Si l'entrée est un champ électrique et la sortie la densité de courant, la fonction de transfert est la résistivité électrique complexe.



L'équation reliant l'input à l'output d'un système est appelée équation du système. Si toutes les dérivées de l'input et de l'output dans l'équation du système n'apparaissent qu'à la puissance 1 et qu'il n'y a pas de produits des dérivées, alors le système est dit linéaire. Les propriétés mathématiques des systèmes linéaires incluent l'additivité et l'homogénéité

(principe de superposition). De ces propriétés mathématiques de la linéarité résultent deux propriétés mesurables des systèmes linéaires :

- la fonction de transfert est indépendante de l'amplitude de l'input du système,
- la réponse du système ne contient aucun nouvel harmonique par rapport à l'input.

En plus de la linéarité, les systèmes sont décrits comme étant causaux ou acausaux et être ou non transformables par intégration. Selon le principe de causalité, les réponses des systèmes causaux sont telles qu'elles sont indépendantes des valeurs futures de l'input. Tous les systèmes physiques réalisables sont causaux (ils ne peuvent pas prédire l'avenir).

Un système linéaire peut être transformable par intégration. Les transformées par intégration de l'input, de la réponse ou de la fonction de transfert n'existent que si les intégrales sont convergentes. La plupart des formes d'ondes physiques existantes sont convergentes dans ce sens, et il est toujours possible de choisir l'excitation d'un système telle que l'excitation et la réponse soient toutes deux convergentes.

La transformée par intégration d'une fonction causale a une fonction du temps qui est complètement spécifiée par *soit* la partie réelle *soit* la partie imaginaire de la transformée. Ainsi, les parties réelle et imaginaire de la fonction de transfert d'une part et les spectres d'amplitude et de phase de la fonction de transfert d'autre part, sont reliées entre eux. La relation entre les parties réelle et imaginaire est appelée *transformée de Hilbert* ou *relations de Kramers-Kronig*.

Si les parties réelle et imaginaire n'obéissent pas à la relation de Hilbert, et que l'excitation et la réponse sont convergentes, alors le système est soit acausal soit non linéaire. Puisque tous les phénomènes physiques sont causaux, un tel système est forcément non linéaire.

En conséquence, il y a deux mesures additionnelles de la non linéarité :

- la fonction de transfert dans le domaine fréquentiel est la transformée de Laplace de la réponse impulsionnelle du système dans le domaine temporel ;
- les parties réelle et imaginaire de la fonction de transfert forment une paire de Hilbert.

#### ◆ *Comment évaluer la linéarité d'un système ?*

Il y a quatre méthodes de mesure de la non linéarité d'un système électrique (Olhoeft, 1979a) :

(1) *Mesure de la fonction de transfert électrique pour deux (ou plus) valeurs de l'amplitude du signal d'entrée* : une mesure de la non linéarité consiste au calcul de la fonction de transfert en fonction de l'amplitude de l'excitation. On peut noter que la fonction de transfert est une fonction complexe et que les spectres d'amplitude et de phase peuvent être indépendamment non linéaires.

(2) *Mesure du contenu harmonique de l'entrée et de la réponse du système* : la différence RMS entre les harmoniques de l'entrée et de la sortie est appelée distorsion harmonique totale (THD) et est une mesure de la non linéarité.

(3) *Mesure de la fonction de transfert en utilisant un signal d'entrée ayant une forme sinusoïdale puis triangulaire* : la différence entre les fonctions de transfert résultantes est mesure de la non linéarité.

(4) *Mesure de la variation fréquentielle de la fonction de transfert* : la transformée de Hilbert est utilisée pour générer les nouvelles parties réelle et imaginaire d'une fonction de transfert synthétique à partir des parties réelle et imaginaire de la fonction de transfert mesurée. Les différences entre les valeurs recalculées par transformée de Hilbert et les valeurs mesurées sont une estimation de la non linéarité du système en fonction de la fréquence de mesure.

Les non linéarités estimées par les différentes méthodes ne sont pas équivalentes ; certains systèmes peuvent vérifier un ou deux types de linéarité tout en étant non linéaires pour les autres critères. Ceci est particulièrement vrai pour les argiles : la réponse est non linéaire selon le critère de Hilbert mais est linéaire en amplitude et en harmoniques.

#### ◆ *Equations de Hilbert (ou de Kramers-Kronig)*

Les processus linéaires causaux obéissent à la relation de Hilbert (Fuller et Ward, 1970 ; Shuey et Johnson, 1973). Ainsi les parties réelles et imaginaires de la fonction de transfert du système - la conductivité électrique ou la permittivité diélectrique (effectives ou intrinsèques) – sont liées par la transformation de Hilbert (ou de façon équivalent par les relations de Kramers-Kronig). La conductivité (ou la permittivité diélectrique) est donc entièrement définie dès lors qu'on connaît sa partie imaginaire et réciproquement.

Fuller et Ward (1970) établissent les relations de Hilbert pour la conductivité :

$$\sigma''(\omega) = \sigma'(\omega) * \frac{1}{2\pi} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sigma'(v)}{\omega - v} dv$$

$$\sigma'(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\nu)}{\omega - \nu} d\nu$$

où P est la valeur principale de l'intégrale (exclusion du point singulier  $\nu = \omega$ ).

Ces relations s'écrivent également pour les couples  $(\varepsilon'(\omega), \varepsilon''(\omega))$  –paramètres intrinsèques- ou  $(\sigma_{\text{eff}}'(\omega), -\omega\varepsilon_{\text{eff}}'(\omega))$  –paramètres effectifs.

Les relations de Hilbert sont des intégrales entre  $-\infty$  et  $+\infty$ . Les relations de Kramers-Kronig intégrales déduites de la relation de Hilbert sont des intégrales entre 0 et  $+\infty$  ; elles s'écrivent par exemple pour la permittivité diélectrique:

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \omega P \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\nu) - \varepsilon_{\infty}}{\omega^2 - \nu^2} d\nu$$

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \nu P \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\nu)}{\omega^2 - \nu^2} d\nu$$

où : P = valeur principale de l'intégrale (exclusion du point singulier  $\nu = \omega$ )

L'application des transformées de Kramers-Kronig permet a priori de déterminer la non linéarité de Hilbert d'un système.

On dispose donc des valeurs de la partie réelle et de la partie imaginaire d'un paramètre X (par exemple la conductivité effective ou la permittivité diélectrique effective) pour les fréquences de mesure  $[\omega]_i$ . Si l'on écrit les équations de Kramers-Kronig discrétisées : il est alors possible de recalculer  $X'(\omega)$  à partir de  $X''_{\text{mes}}(\omega)$  et calculer  $|X'_{\text{cal}}(\omega) - X'_{\text{mes}}(\omega)|$  ou inversement de recalculer  $X''(\omega)$  à partir de  $X'_{\text{mes}}(\omega)$  et calculer  $|X''_{\text{cal}}(\omega) - X''_{\text{mes}}(\omega)|$ .

Les différences entre les valeurs recalculées par les relations théoriques entre parties réelle et imaginaire reflètent la non linéarité du système selon le critère de Hilbert. La non linéarité est variable en fréquence.

On rencontre des problèmes pour appliquer ces relations, qui sont liés :

- au calcul numérique des intégrales divergentes (en  $\nu = \omega$ ) ; de plus le problème ainsi posé est non linéaire ;
- la discrétisation du problème rend le calcul des intégrales très approché, d'autant que les mesures sont espacées selon une échelle logarithmique alors que le problème tel qu'il s'écrit ici est écrit pour une échelle linéaire ;

- au fait que les spectres ne sont pas infiniment étendus en fréquence, alors que les intégrales s'étendent de 0 à  $+\infty$ .

C'est pourquoi il est besoin d'une méthode plus simple à mettre en œuvre. C'est Olhoeft (1979a, 1979b, 1985) qui donne la réponse.

◆ *Méthode d'estimation de la non linéarité par Olhoeft (1985)*

Certains modèles assez généraux -bien que l'étant moins que les équations de Kramers-Kronig ou sur la transformation de Hilbert- basés sur la distribution des constantes de temps des phénomènes de conduction ou de polarisation peuvent aider à tester la linéarité.

Supposons par exemple que la permittivité soit une distribution de constantes de temps, qui dans le cas le plus général s'exprime ainsi :

$$\varepsilon_d^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^{+\infty} \frac{K(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}$$

$K(\tau)$  est la distribution des constantes de temps diélectriques :  $\int_0^{+\infty} K(\tau) d\tau = 1$

Si nous posons également une résistivité de type :

$$\rho_c^* = \rho_\infty + \frac{\rho_s - \rho_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad \text{soit} \quad \sigma_c^* = \sigma_\infty \left( 1 + \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{\sigma_\infty} \frac{i\omega\tau}{1 + (1-m)i\omega\tau} \right)$$

où  $m = \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{\sigma_\infty}$  est la chargeabilité de volume

puis en élargissant cette fonction à une distribution des constantes de temps faradiques

$F(\tau)$  ( $\int_0^{+\infty} F(\tau) d\tau = 1$ ) :

$$\sigma_c^* = \sigma_\infty \left( 1 + \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{\sigma_\infty} \int_0^{+\infty} \frac{i\omega\tau F(\tau)}{1 + (1-m)i\omega\tau} d\tau \right)$$

Dans le cas général, la conductivité totale mesurée naît de différentes contributions :

$$\sigma_T = \sigma'_T + i\sigma''_T = \sigma^* + i\omega\varepsilon^* = \sigma' + i\sigma'' + i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'')$$

$$\begin{aligned} \sigma_T = \sigma_{DC} \left( 1 + \frac{m}{1-m} \sum \frac{F(\tau)(\omega\tau(1-m))^2}{1 + (\omega\tau(1-m))^2} \right) + \omega\varepsilon_\infty \xi \sum \frac{K(\tau)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \\ + i\sigma_{DC} m(1-m) \sum \frac{F(\tau)\omega\tau(1-m)}{1 + (\omega\tau(1-m))^2} + i\omega\varepsilon_\infty \left( 1 + \xi \sum \frac{K(\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \end{aligned}$$

où  $\sigma_{DC}$  st la conductivité électrique D.C.,  $m$  la chargeabilité,  $F(\tau)$  la distribution des constantes de temps liées aux mécanismes de conduction faradiques (réactions d'oxydo-

réduction, diffusion, processus d'échange de cations, etc...),  $\epsilon_\infty$  la limite haute fréquence de la permittivité diélectrique,  $\xi = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/\epsilon_\infty$ ,  $\epsilon_s$  la permittivité diélectrique statique, et  $K(\tau)$  la distribution des temps de relaxation dus aux mécanismes de polarisation diélectriques.

Sous forme matricielle la conductivité effective s'exprime alors ainsi :

$$\begin{aligned} [S] &= \sigma_s ([C] + [Y][F]) + \epsilon_\infty [D][W][K] \\ [T] &= \sigma_s [W][F] + \epsilon_\infty [D][C] + [X][K] \end{aligned}$$

[S] est le vecteur 1\*n contenant la partie réelle de la conductivité ;

[T] est le vecteur 1\*n contenant la partie imaginaire ;

n est le nombre de fréquences de mesure.

$$S_i = \sigma'(\omega_i) \quad \text{et} \quad T_i = \sigma''(\omega_i)$$

Les autres matrices sont :

[C] est le vecteur 1\*n tel que  $C_i = 1$

[D] est la matrice n\*n telle que  $D_{ii} = \omega_i$  ;  $D_{ij} = 0$  si  $i \neq j$

[X] est la matrice n\*n telle que  $X_{ij} = \frac{1}{1 + (\omega_i \tau_j)^2}$

[W] est la matrice n\*n telle que  $W_{ij} = \omega_i \tau_j X_{ij}$

[Y] est la matrice n\*n telle que  $Y_{ij} = \omega_i \tau_j W_{ij}$

[F] est le vecteur 1\*n des constantes de temps faradiques tel que  $F_j = \frac{m}{1-m} F(\lambda_j)$

$$\text{avec} \quad \lambda_j = \tau_j / (1-m)$$

[K] est le vecteur 1\*n des constantes de temps diélectriques tel que  $K_j = \xi K(\tau_j)$

$$\text{avec} \quad \xi = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} = \text{chargeabilité diélectrique}$$

En prenant pour valeur de  $\epsilon_\infty$  la valeur de la permittivité diélectrique à la plus haute fréquence de mesure et pour valeur de  $\sigma_s$  la valeur de la conductivité électrique à la plus petite fréquence de mesure, il existe deux équations matricielles à deux matrices inconnues [K] et [F].

Dans un système linéaire, les distributions des constantes de temps diélectriques (K) et faradiques (F) sont indissociables (Fuller et Ward, 1970 ; Shuey et Johnson, 1973). En

résolvant le système : pour [K] et [F] simultanément (cas (i)), puis indépendamment en supposant K=0 (cas (ii)) ou inversement F=0 (cas (iii)), les conductivités réelles et les conductivités imaginaires recalculées dans chaque cas (i), (ii) et (iii) avec ces constantes de temps doivent être identiques entre elles et égales aux valeurs mesurées.

Il existe alors pour un système linéaire une solution unique telle que ses parties réelle et imaginaire soient la transformée de Hilbert l'une de l'autre :

- la solution faradique (K=0) est :

$$[F] = \left( [Y] - \frac{\sigma_0}{\varepsilon_\infty} [D]^{-1} [W] \right)^{-1} \left( \frac{1}{\sigma_0} [S] - \frac{1}{\varepsilon_\infty} [D]^{-1} [T] \right)$$

- la solution diélectrique (F=0) est :

$$[K] = \left( \frac{\varepsilon_\infty}{\sigma_0} [D]^{-1} [W] - [X] \right)^{-1} \left( \frac{1}{\sigma_0} [S] - \frac{1}{\varepsilon_\infty} [D]^{-1} [T] \right)$$

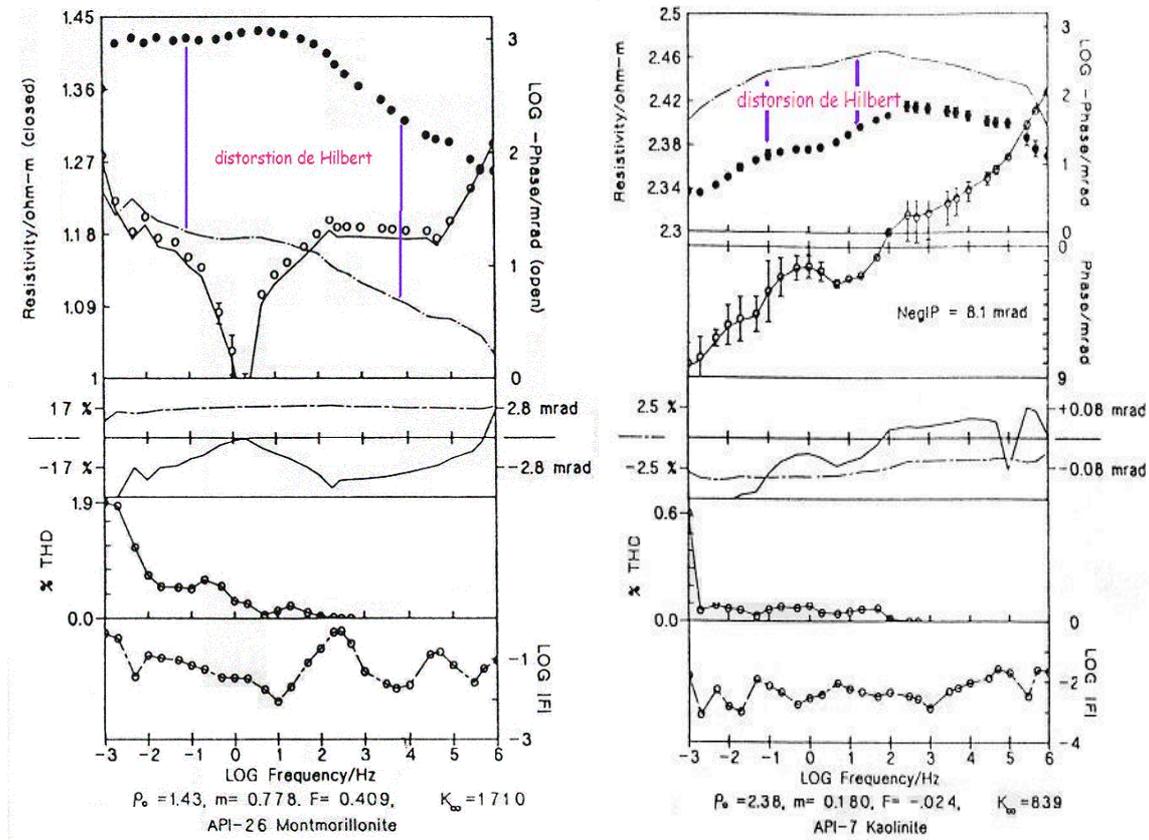
S et T contiennent les valeurs mesurées de la conductivité. Ces valeurs permettent de calculer soit F soit K selon l'équation choisie. Disposant de l'une des matrices F ou K, il est possible de recalculer la conductivité (S et T). Si le système est réellement linéaire, les valeurs recalculées doivent être identiques aux valeurs mesurées. Les différences observées  $[S]-[S]_{mes}$  et  $[T]-[T]_{mes}$  marquent la non linéarité des phénomènes électriques ayant lieu dans la roche.

Ce test de linéarité nécessite que le système soit transformable par transformée de Hilbert, linéaire et causal mais ne nécessite pas de vérifier la phase minimum qui est pourtant une hypothèse souvent utilisée.

Rappelons que cette méthode de détermination de la non linéarité n'est pas générale et qu'elle repose sur un modèle.

Olhoeft (1985) présente quelques spectres de résistivité et de phase pour différents types de matériaux (grès, grès argileux, tuf, kaolinite, bentonite). Il calcule la non linéarité de Hilbert selon la méthode précédemment exposée ; il dispose également des mesures du contenu fréquentiel des réponses et calcule automatiquement la distorsion harmonique totale (THD). La fig.A1-1) présente les résultats pour une kaolinite et une bentonite. On voit que la non linéarité de Hilbert s'exprime pour la résistivité et montre des caractéristiques différentes pour des matériaux différents : ainsi il y a une différence constante en fréquence entre la  $[X]-[X]_{mes}$  (X est la résistivité totale) pour la

montmorillonite alors que cette différence n'est pas constante en fréquence pour la kaolinite.



**Figure A1-1 :** Exemple de mesures de résistivité complexe pour une kaolinite et une montmorillonite (Olhoeft, 1985). Les points sont les valeurs mesurées et les courbes pleines sont les valeurs recalculées par la méthode de Olhoeft.

◆ *Origines de la non linéarité*

Les propriétés électriques non linéaires ont été étudiées depuis de nombreuses années par les électrochimistes au moyen d'une grande variété de techniques. Le processus non linéaire le plus connu est celui qui accompagne le transfert de charges lors de réactions d'oxydo-réduction. L'équation linéaire décrivant les propriétés électriques est la loi d'Ohm :  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ , où  $\vec{J}$  est la densité de courant,  $\vec{E}$  le champ électrique et  $\sigma$  la conductivité électrique (fonction de transfert entre J et E).

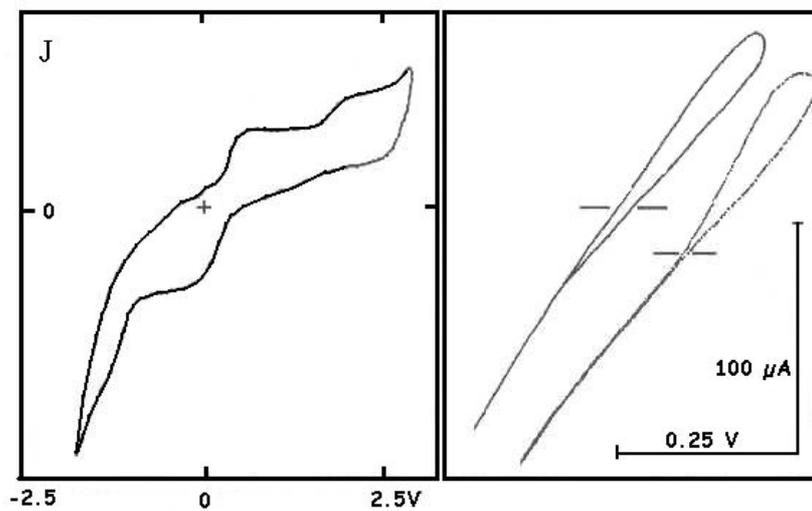
La réaction d'oxydo-réduction transférant une charge à travers l'interface entre la solution et une électrode est donnée par l'équation non linéaire Butler-Volmer :

$$\vec{J} = C_1 e^{\beta C_2 E} + C_3 e^{-(1-\beta)C_4 E}$$

où  $C_i$  sont des constantes dépendant de paramètres chimiques tels que les coefficients de diffusion, les concentrations, la cinétique..., et  $\beta$  le coefficient de transfert anodique.

Les équations de type Butler-Volmer conduisent à des propriétés électriques non linéaires, et qui sont également complexes, dépendant de la fréquence, et asymétrique par rapport à la polarité de l'excitation. Les propriétés peuvent devenir linéaires pour de petites variations du champ électrique ou pour des fréquences d'excitation supérieures à la vitesse de la réaction.

La figure A1-2 est un exemple de non linéarité due à des réactions d'oxydo-réduction pour de la pyrite au contact avec de l'eau saline.



**Figure A1-2:** Courbe de Lissajous avec la densité de courant (axe vertical) et le potentiel électrique (axe horizontal) à travers une interface pyrite/eau saline. D'après Olhoeft (1979a).

(a) La fréquence est de 0,1 Hz et la densité de courant est de  $0,085 \text{ A/m}^2$ .

(b) La fréquence est de 0,01 Hz et la densité de courant est de  $0,008 \text{ A/m}^2$  : dans ce cas, seul un couple d'oxydo-réduction est présent.

Modélisation par l'équation de Butler-Volmer (la courbe modélisée est tracée avec un offset pour plus de clarté).

◆ Le second processus important de transfert de charge dans les matériaux naturels, causant un comportement non linéaire observable, est le processus d'échange d'ions.

Dans les argiles en particulier, des processus non négligeables d'échanges d'ions ont lieu. Ils ont été mis en évidence mais leur origine exacte est encore peu comprise. Ces processus sont par exemple mis en évidence par leur comportement non-linéaire.

Les cations sont facilement adsorbés sur les surfaces, mais se désorbent beaucoup plus difficilement. Ceci résulte en une asymétrie non linéaire distincte. Lorsque la fréquence est

suffisamment élevée, les cations ne peuvent plus répondre à l'excitation électrique et le processus devient linéaire puisque sa diffusion est limitée.

A cause de la taille en générale plus petite des cations par rapport à celle des anions, les processus d'adsorption des anions sont de moindre importance. La plupart des matériaux tendent à avoir un excès de charges négatives en surface, et ainsi attirent préférentiellement les cations. Toutes choses étant égales par ailleurs, le processus d'échange de cations est plus non linéaire que le processus d'échange d'anions. Les effets non linéaires dus au processus d'échange de cations contiennent de l'information sur la surface interne des matériaux avec laquelle les ions interagissent.

Les argiles présentent une non-linéarité vis-à-vis de des relations de Hilbert (Olhoeft 1979a-b, 1985, dues à ces processus d'échanges de cations. Olhoeft (1985) précise qu'une des caractéristiques de la réponse des argiles est leur forte distorsion de Hilbert avec une faible distorsion harmonique totale (THD). Par ailleurs beaucoup d'argiles présentent une réponse IP négative faible mais mesurable : l'angle de phase change de signe à basses fréquences. De nombreuses matières organiques naturelles ont également d'importantes capacités d'échanges d'ions et donnent de fortes distorsions de Hilbert. Cependant il a été noté que la distorsion de Hilbert dans les argiles présente un offset constant en résistivité, alors que pour des matières humiques la distorsion présente une convergence à hautes et à basses fréquences.

## 2- Des paramètres mesurés aux paramètres intrinsèques des roches

Quelle que soit la méthode de mesure utilisée pour obtenir les paramètres conductivité électrique et permittivité diélectrique, nous mesurons les propriétés effectives du milieu, c'est-à-dire une conductivité effective ( $\sigma'_{\text{eff}}$ ) et une permittivité diélectrique effective ( $\epsilon'_{\text{eff}}$ ). Ces paramètres macroscopiques combinent les effets des charges libres et des charges liées dans une unique quantité complexe  $[\sigma'_{\text{eff}}(\omega) + i\omega\epsilon'_{\text{eff}}(\omega)]$ . Les paramètres macroscopiques dépendent de paramètres microscopiques  $\sigma'(\omega)$ ,  $\sigma''(\omega)$ ,  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  qui décrivent les effets en phase et hors phase des « types » de charges idéalisées :

$$\epsilon'_{\text{eff}}(\omega) = \epsilon'(\omega) + \sigma''(\omega)/\omega$$

$$\epsilon''_{\text{eff}}(\omega) = \epsilon''(\omega) + \sigma'(\omega)/\omega$$

avec  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  = fréquence de mesure

La connexion entre les quantités mesurées et les paramètres électriques intrinsèques est donc un important aspect de l'interprétation de mesures de permittivité complexe (Fuller et Ward, 1970).

Une fois les paramètres intrinsèques obtenus, il est alors possible de caractériser précisément (si tant est toutefois que la gamme de fréquences étudiée soit suffisamment large) les différentes relaxations qui forment le spectre de relaxation diélectrique  $\epsilon(f)$  en en donnant la fréquence caractéristique, la largeur, l'intensité.

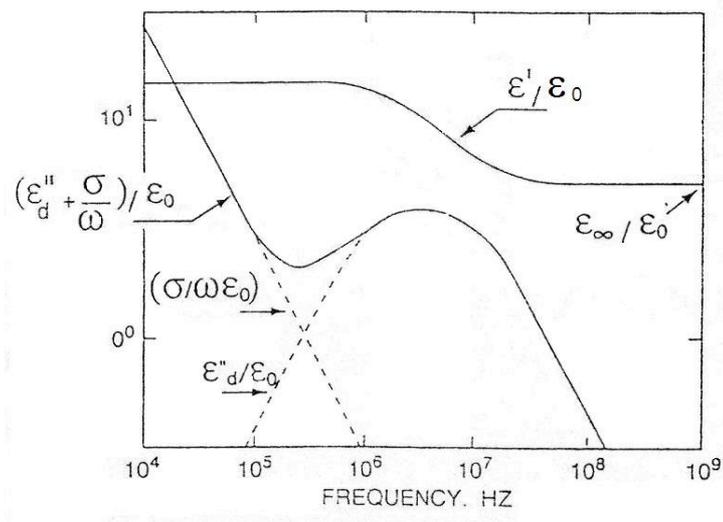
◆ *Approximation simple*

Dans les milieux granulaires simples, c'est-à-dire n'interagissant pas avec l'eau tel que le font les argiles, il est possible d'inverser les mesures en faisant des hypothèses simplificatrices qui ont un fondement physique. On suppose que la conductivité diélectrique est constante et vaut  $\sigma_{DC}$  (voir fig.A1-3). Dans ce cas :

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \epsilon'_{\text{eff}}(\omega) \\ \epsilon''(\omega) &= \epsilon''_{\text{eff}}(\omega) - \sigma_{DC}/\omega \quad (\epsilon''_{\text{eff}} = \sigma''_{\text{eff}} / \omega) \end{aligned}$$

Hall et Rose (1978) appliquent ce principe à des échantillons de kaolinite à faibles teneurs en eau.

Lorsque l'on ne travaille qu'à hautes fréquences, il est là encore possible de faire ces hypothèses simplificatrices (Sherman, 1988).



**Figure A1-3:** Allure d'un spectre où la permittivité diélectrique suit une loi de Cole-Cole et la conductivité est une constante

Les milieux argileux ont une réponse électrique très complexe, car les minéraux interagissent avec l'eau contenue dans la roche. Il est difficile de supposer que la conductivité électrique soit une constante. En tout cas il faudrait être capable de s'en assurer. Or seule une inversion complète permet cela.

◆ *Les relations de Kramers-Kronig*

Ces relations fournissent les équations manquantes pour résoudre le système à 4 inconnues :

$$\varepsilon'_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + \sigma''(\omega)/\omega$$

$$\varepsilon''_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon''(\omega) + \sigma'(\omega)/\omega$$

Les relations de Hilbert permettent d'écrire :

$$\varepsilon'_{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + \left\{ \frac{2}{\pi} \omega P \int_0^{+\infty} \frac{-\sigma'(v) + \sigma_{\infty}}{\omega^2 - v^2} dv \right\}$$

$$\varepsilon''_{\text{eff}}(\omega) = \left\{ -\frac{2}{\pi} \omega P \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon'(v) - \varepsilon_{\infty}}{\omega^2 - v^2} dv \right\} + \frac{\sigma'(\omega)}{\omega}$$

L'inversion de ce système sur une large gamme de fréquence permettrait d'obtenir  $\varepsilon'(\omega)$  et  $\sigma'(\omega)$ .

Toutefois le problème direct (application des relations de Kramers-Kronig) est difficile à traiter de manière numérique à cause de la divergence lorsque  $v$  est proche de  $\omega$ , et à cause de l'espacement des données qui pour des raisons de capacité de mémoire et de capacité de calcul est logarithmique en fréquence, causant des problèmes numériques à basses fréquences. La résolution numérique aboutit jusqu'ici à de la divergence.

Néanmoins les relations de Hilbert sont bien connues en géophysique où elles sont appliquées outre pour la conductivité électrique mais aussi pour des problèmes de gravimétrie ou d'EM.

**ANNEXE A2 :**  
**INVERSION DE DONNEES DIELECTRIQUES**  
**METHODE DE MORGAN ET LESMES (1994)**

1- Inversion des spectres de permittivité en spectres de temps de relaxation

La détermination du spectre de temps de relaxation est très utile pour décrire les phénomènes électriques, en déduire leur nombre, et essayer d'en déduire des origines réalistes. Deux approches peuvent servir à extraire de l'information sur la relaxation à partir des données diélectriques :

1) On peut chercher à ajuster aux données diélectriques un modèle empirique de relaxations multiples type Davidson-Cole généralisé (ou Cole-Cole ou Davidson-Cole).

L'inversion des données expérimentales consiste à retrouver les fréquences de relaxation ( $\tau_j$ ), les valeurs DC et hautes fréquences de la permittivité diélectrique ( $\epsilon_s$  et  $\epsilon_\infty$ ) ainsi que les exposants ( $\alpha_j$  et  $\beta_j$ ) lorsqu'on emploie des fonctions de Davidson-Cole, à partir des spectres obtenus expérimentalement. Cette procédure d'inversion s'avère très utile lorsqu'on cherche à représenter des spectres au moyen d'un petit nombre de paramètres. Cette inversion ne permet pas de comprendre les phénomènes microscopiques responsables de la dispersion diélectrique ; elle permet cependant de représenter les données de façon simple et de les comparer entre elles.

La permittivité diélectrique effective est la somme de la permittivité diélectrique complexe intrinsèque, modélisée par une somme de fonctions de Davidson-Cole généralisées, et d'un terme lié à la conductivité DC ( $\sigma_{DC}$ ) ; c'est-à-dire que l'on suppose pour simplifier l'inversion que la conductivité est une constante.

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sum_{j=1}^n \frac{C_j}{[1 + (i\omega\tau_j)^{-\gamma_j}]^j} + \frac{\sigma_{DC}}{i\omega\epsilon_0}$$

où  $j=1, 2, 3$  ou  $4$ , selon la forme des spectres observés.

On peut alors choisir une inversion non linéaire itérative avec un algorithme par moindres carrés de type Marquardt-Levenberg (voir par exemple Canan, 1999). Ce type d'inversion n'est pas très stable ; il fonctionne si la solution initiale de l'inversion est

choisie très proche de la solution à obtenir, ceci afin d'éviter que l'algorithme ne donne pour solution un minimum local.

2) On peut également essayer d'obtenir un spectre de temps de relaxation directement à partir des données diélectriques, sans présumer qu'elles suivent un comportement de type Cole-Cole ou Davidson-Cole.

Une première série de méthodes suit une approche par déconvolution, avec une variété de choix de fenêtres spectrales. Ces méthodes sont très stables numériquement, mais les données à inverser doivent couvrir une très large bande de fréquences, et être espacées de façon régulière sur une échelle logarithmique.

Une seconde approche est l'inversion par moindres carrés, en faisant l'hypothèse que le spectre est composé de relaxations simples de type Debye. Cette technique est assez difficile à mettre en œuvre, et il faut avoir au maximum quatre temps de relaxation différents.

L'existence d'une distribution de temps de relaxation  $(C_j, \tau_j)$  est donc représentée par la superposition de phénomènes de relaxation de type Debye.

## 2- Inversion de Morgan et Lesmes (1994)

Morgan et Lesmes (1994) développent une méthode d'inversion par moindres carrés de données diélectriques pour la distribution de temps de relaxation arbitraire. Afin d'améliorer la stabilité de l'inversion, le problème de base est transformé sous une forme logarithmique. Le programme est ainsi plus robuste et moins sensible aux bruits dans les données. Les données peuvent être limitées à une bande de fréquence et être espacées non uniformément.

La constante diélectrique complexe peut être mise sous sa forme générale :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'_\infty + \int_0^\infty \frac{\bar{y}(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau$$

où  $\bar{y}(\tau)$  est la distribution des temps de relaxation

Lorsque la fréquence tend vers zéro :

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_\infty + \int_0^\infty \bar{y}(\tau) d\tau$$

d'où une normalisation de la distribution :

$$y(\tau) = \frac{\bar{y}(\tau)}{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty} \quad \text{avec} \quad \int_0^\infty \bar{y}(\tau) d\tau = 1$$

Sous une forme discrète :

$$\varepsilon^*(\omega_n) = \varepsilon'_\infty + \sum_{m=1}^M \frac{\bar{y}_m \Delta\tau_m}{1 + i\omega_n \tau_m}$$

$\bar{y}_m$  est l'amplitude de la relaxation au temps  $\tau_m$ ,  $\Delta\tau_m$  l'intervalle entre deux valeurs de  $\bar{y}_m$ , et M le nombre de valeurs de  $\bar{y}_m$  à calculer.

Si les temps sont espacés uniformément sur une échelle linéaire, on a :

$$\Delta\tau_m = \Delta\tau = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{M - 1}$$

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_\infty + \Delta\tau \sum_{m=1}^M \bar{y}_m$$

$$y_m = \frac{\bar{y}_m}{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}$$

Toutefois, la plupart des relaxations ont lieu sur plusieurs décades en fréquence. Il est alors avantageux de discrétiser la distribution avec des échantillons espacés uniformément sur une échelle logarithmique. Il faut procéder pour cela à une transformation des variables précédentes. On pose :

$$s = \log_{10}(\tau)$$

$$\Delta s = \frac{\log_{10}(\tau_{\max}/\tau_{\min})}{M - 1}$$

$$\varepsilon^*(\omega_n) = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta s}{\log_{10}(e)} \sum_{m=1}^M \frac{\bar{y}_m}{1 + i\omega_n 10^{s_m}}$$

$$\varepsilon'_{mes}(\omega_n) = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta s}{\log_{10}(e)} \sum_{m=1}^M \frac{\bar{y}_m}{1 + \omega_n^2 10^{2s_m}} \quad (1)$$

$$\varepsilon'_s = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta s}{\log_{10}(e)} \sum_{m=1}^M \bar{y}_m$$

Les quantités connues sont :

$\omega_n$ ,  $\varepsilon'_{mes}(\omega_n)$ ,  $\Delta s$ ,  $s_m$ , avec  $n=1 \dots N$  où N est le nombre de points de mesure  $m=1 \dots M$  où

M est le nombre de valeurs de la distribution des constantes de temps à calculer

Les inconnues du problème sont :

$$\varepsilon_{\infty}, \bar{y}_m$$

C'est l'équation (1) qui permet d'inverser la partie réelle des données diélectriques pour obtenir le spectre de temps de relaxation  $y_m$ , et la constante diélectrique hautes fréquences  $\varepsilon_{\infty}$ . Il a été choisi d'inverser la partie réelle de la permittivité diélectrique (Il est tacitement posé que la conductivité intrinsèque est une constante réelle).

Lors des inversions, les positions des temps de relaxation à calculer sont fixées, de telle sorte que l'équation (1) soit linéaire en les paramètres inconnus  $\bar{y}_m$ . En principe, on peut donc résoudre l'équation (1) par moindres carrés. Cependant, à cause du très grand étalement des valeurs de  $\omega$  et  $\tau$ , la solution par moindres carrés linéaires est très mal conditionnée, et les  $\bar{y}_m$  estimés sont très peu significatifs.

Le conditionnement est évalué par :

$$IC = \frac{\det(G)}{\sqrt{\sum_i \sum_j g_{ij}^2}} \quad \text{où } G \text{ est la matrice inversée } = [g_{ij}]_{i,j}$$

Une matrice bien conditionnée est telle que  $IC > 1$ . Dans notre cas, les valeurs de IC sont de l'ordre de  $10^{-8}$  voire moins.

Afin de remédier ce problème de conditionnement, le problème linéaire est transformé en un problème itératif, où le programme converge vers la solution par itérations successives. On travaille sous forme logarithmique ; au lieu d'évaluer la sensibilité des dérivées via la matrice

$$A = \left[ \frac{\partial \varepsilon'(\omega_n)}{\partial \bar{y}_m} \right], \text{ on calcule :}$$

$$A = \left[ \frac{\partial \varepsilon'(\omega_n)}{\partial \bar{y}_m} \right] \left[ \frac{\bar{y}_m}{\varepsilon'(\omega_n)} \right] = \frac{\partial \log_{10}(\varepsilon'(\omega_n))}{\partial \log_{10}(\bar{y}_m)}$$

A est la matrice de sensibilité (sans dimension) sous forme logarithmique.

Le problème va être résolu de manière itérative. Dans ce cas, l'inversion est calculée par moindres carrés amortis :

$$\Delta x = (A^T A + \lambda^2 I)^{-1} A^T \Delta b$$

A la  $i^{\text{ème}}$  itération, les paramètres du modèle sont donnés par :

$$\bar{y}_m^{(i+1)} = \bar{y}_m^{(i)} e^{\Delta x}$$

Le vecteur  $\Delta b$  est donné par :

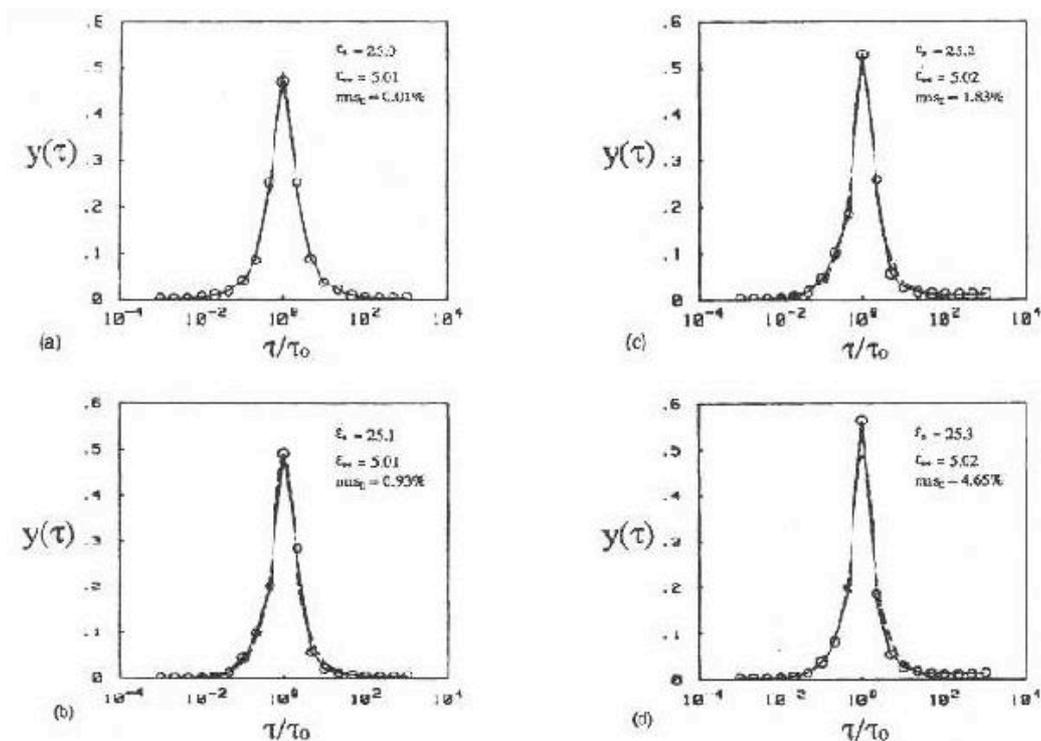
$$\Delta b = \ln \frac{\varepsilon'_{mes}(\omega_n)}{\varepsilon'_{mod}(\omega_n)}$$

où *mes* sont valeurs mesurées et *mod* les valeurs modélisées.

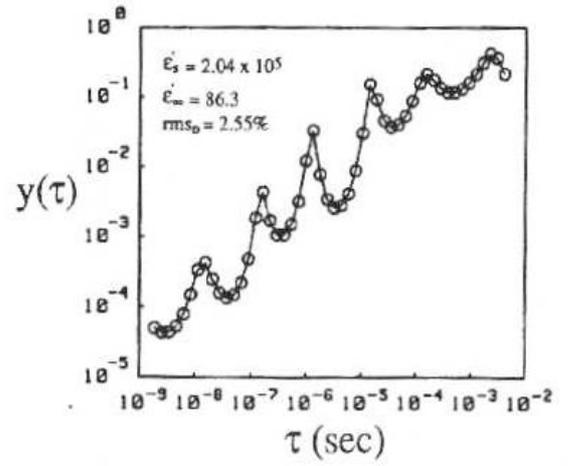
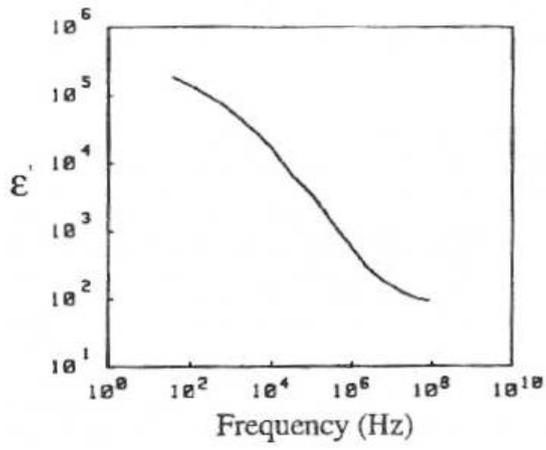
$\lambda$  est un facteur d'amortissement qui est ajusté à chaque itération en fonction de l'erreur rms obtenue par l'itération. L'erreur sur les données est calculée par :

$$rms_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum \left( \frac{\varepsilon'_{mes}(\omega_n) - \varepsilon'_{mod}(\omega_n)}{\varepsilon'_{mod}(\omega_n)} \right)^2} \times 100\%$$

La résolution itérative utilise un algorithme de type *Levenberg-Marquart modifié*. Le coefficient d'amortissement  $\lambda$  est remis à jour automatiquement à chaque itération (choix :  $\lambda=0,01*rms_D$ ). Les simulations sur des données synthétiques (Cole-Cole) bruitées et sur des données réelles donnent de bons résultats (voir figures A2-1 et A2-2).



**Figure A2-1** : Exemple d'inversion pour des données synthétiques type Cole-Cole ( $\alpha=0,2$ ) avec ajout de bruit gaussien : 0% (a) 1% (b) 2% (c) 5% (d) ;  $M=19$  et  $N=50$   
D'après Morgan et Lesmes (1994).



**Figure A2-2** : Exemple d'inversion pour de données réelles pour un grès Morrison ; M=50 et N=108. D'après Morgan et Lesmes (1994).

### ANNEXE A3 :

#### MODELES NON AUTO COHERENT ET AUTO COHERENT A TROIS PHASES (SOLIDE/EAU/AIR)

##### 1- Modèle non auto cohérent

Nous nous plaçons dans le cas d'inclusions sphériques. Si l'on prend comme phase de matrice l'eau :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_w^* + 3\varepsilon_w^* \frac{\phi(1-S_w) \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_w^*}{\varepsilon_o + 2\varepsilon_w^*} + (1-\phi) \frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon_w^*}{\varepsilon_m^* + 2\varepsilon_w^*}}{1 - \left[ \phi S_w \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_w^*}{\varepsilon_o + 2\varepsilon_w^*} + (1-\phi) \frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon_w^*}{\varepsilon_m^* + 2\varepsilon_w^*} \right]}$$

Si l'on prend comme phase de matrice la phase solide :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m^* + 3\varepsilon_m^* \frac{\phi S_w \frac{\varepsilon_w^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_w^* + 2\varepsilon_m^*} + (1-S_w) \phi \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_o + 2\varepsilon_m^*}}{1 - \left[ \phi S_w \frac{\varepsilon_w^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_w^* + 2\varepsilon_m^*} + (1-S_w) \phi \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_o + 2\varepsilon_m^*} \right]}$$

où  $\varepsilon_w^*$ ,  $\varepsilon_m^*$ , et  $\varepsilon_o$  sont les permittivités diélectriques de l'eau, des grains et de l'air, respectivement,  $\phi$  est la porosité et  $S_w$  la saturation en eau.

##### 1- Modèle auto cohérent

Nous écrivons ce modèle dans le cas général d'inclusions ellipsoïdales. Nous utilisons les mêmes notations que précédemment. Il faut résoudre :

$$\begin{aligned} & 2(1-\phi) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon^*}{\varepsilon^* (1-N_a^m) + N_a^m \varepsilon_m} + (1-\phi) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon^*}{\varepsilon^* (1-N_b^m) + N_b^m \varepsilon_m} + \\ & 2\phi S_w \frac{\varepsilon_w^* - \varepsilon^*}{\varepsilon^* (1-N_a^w) + N_a^w \varepsilon_w^*} + \phi S_w \frac{\varepsilon_w^* - \varepsilon^*}{\varepsilon^* (1-N_b^w) + N_b^w \varepsilon_w^*} + \\ & + 2\phi(1-S_w) \frac{\varepsilon_o - \varepsilon^*}{\varepsilon^* (1-N_a^o) + N_a^o \varepsilon_o} + \phi(1-S_w) \frac{\varepsilon_o - \varepsilon^*}{\varepsilon^* (1-N_b^o) + N_b^o \varepsilon_o} = 0 \end{aligned}$$

où  $\varepsilon^*$  est la permittivité diélectrique du mélange à trois phases,  $N_j^i$  ( $i=a,b$ ) les facteurs de dépolarisation de l'inclusion  $j$  ( $j=m,w,o$ ). On suppose des ellipsoïdes tels que  $N_j^b=N_j^c$ .

En développant cette équation, on obtient :

$$\begin{aligned}
0 = & (1-\phi) \left\{ \varepsilon^{*2} (2(1-N_b^m)+1-N_a^m) + \varepsilon^* \varepsilon_m (2(1-N_b^m)+1-N_a^m - (2N_b^m + N_a^m)) + \varepsilon_m^2 (2N_b^m + N_a^m) \right\} \\
& \left[ \varepsilon^{*4} \left[ (1-N_a^w)(1-N_b^w)(1-N_a^o)(1-N_b^o) \right] + \right. \\
& \varepsilon^{*3} \left[ \varepsilon_o \left( (1-N_a^w)(1-N_b^w)(N_b^o(1-N_a^o) + N_a^o(1-N_b^o)) \right) + \varepsilon_w^* (1-N_a^o)(1-N_b^o)(N_b^w(1-N_a^w) + N_a^w(1-N_b^w)) \right] + \\
& \varepsilon^{*2} \left[ \varepsilon_o^2 N_a^o N_b^o (1-N_a^w)(1-N_b^w) + \varepsilon_o \varepsilon_w^* (N_b^w(1-N_a^w) + N_a^w(1-N_b^w))(N_b^o(1-N_a^o) + N_a^o(1-N_b^o)) + \right. \\
& \varepsilon^* \left[ \varepsilon_o^2 \varepsilon_w^* N_a^o N_b^o (N_b^w(1-N_a^w) + N_a^w(1-N_b^w)) + \varepsilon_o \varepsilon_w^2 N_a^w N_b^w (N_b^o(1-N_a^o) + N_a^o(1-N_b^o)) \right] \\
& \left. \varepsilon_w^{*2} N_a^w N_b^w (1-N_a^o)(1-N_b^o) \right] \\
& \left. \left[ \varepsilon_o^2 \varepsilon_w^{*2} N_a^o N_b^o N_a^w N_b^w \right] \right\} + \\
\phi S_w & \left\{ \varepsilon^{*2} (2(1-N_b^w)+1-N_a^w) + \varepsilon^* \varepsilon_w^* (2(1-N_b^w)+1-N_a^w - (2N_b^w + N_a^w)) + \varepsilon_w^{*2} (2N_b^w + N_a^w) \right\} \\
& \left[ \varepsilon^{*4} \left[ (1-N_a^m)(1-N_b^m)(1-N_a^o)(1-N_b^o) \right] + \right. \\
& \varepsilon^{*3} \left[ \varepsilon_o \left( (1-N_a^m)(1-N_b^m)(N_b^o(1-N_a^o) + N_a^o(1-N_b^o)) \right) + \varepsilon_m (1-N_a^o)(1-N_b^o)(N_b^m(1-N_a^m) + N_a^m(1-N_b^m)) \right] + \\
& \varepsilon^{*2} \left[ \varepsilon_o^2 N_a^o N_b^o (1-N_a^m)(1-N_b^m) + \right. \\
& \varepsilon_o \varepsilon_m (N_b^m(1-N_a^m) + N_a^m(1-N_b^m))(N_b^o(1-N_a^o) + N_a^o(1-N_b^o)) + \varepsilon_m^2 N_a^m N_b^m (1-N_a^o)(1-N_b^o) \left. \right] + \\
& \varepsilon^* \left[ \varepsilon_o^2 \varepsilon_m N_a^o N_b^o (N_b^m(1-N_a^m) + N_a^m(1-N_b^m)) + \varepsilon_o \varepsilon_m^2 N_a^m N_b^m (N_b^o(1-N_a^o) + N_a^o(1-N_b^o)) \right] \\
& \left. \left[ \varepsilon_o^2 \varepsilon_m^2 N_a^o N_b^o N_a^m N_b^m \right] \right\} + \\
\phi(1-S_w) & \left\{ \varepsilon^{*2} (2(1-N_b^o)+1-N_a^o) + \varepsilon^* \varepsilon_o (2(1-N_b^o)+1-N_a^o - (2N_b^o + N_a^o)) + \varepsilon_o^2 (2N_b^o + N_a^o) \right\} \\
& \left[ \varepsilon^{*4} \left[ (1-N_a^w)(1-N_b^w)(1-N_a^m)(1-N_b^m) \right] + \right. \\
& \varepsilon^{*3} \left[ \varepsilon_m \left( (1-N_a^w)(1-N_b^w)(N_b^m(1-N_a^m) + N_a^m(1-N_b^m)) \right) + \varepsilon_w^* (1-N_a^m)(1-N_b^m)(N_b^w(1-N_a^w) + N_a^w(1-N_b^w)) \right] + \\
& \varepsilon^{*2} \left[ \varepsilon_m^2 N_a^m N_b^m (1-N_a^w)(1-N_b^w) + \right. \\
& \varepsilon_m \varepsilon_w^* (N_b^w(1-N_a^w) + N_a^w(1-N_b^w))(N_b^m(1-N_a^m) + N_a^m(1-N_b^m)) + \varepsilon_w^{*2} N_a^w N_b^w (1-N_a^m)(1-N_b^m) \left. \right] \\
& \left. \varepsilon^* \left[ \varepsilon_m^2 \varepsilon_w^* N_a^m N_b^m (N_b^w(1-N_a^w) + N_a^w(1-N_b^w)) + \varepsilon_m \varepsilon_w^2 N_a^w N_b^w (N_b^m(1-N_a^m) + N_a^m(1-N_b^m)) \right] \right] \\
& \left. \left[ \varepsilon_m^2 \varepsilon_w^{*2} N_a^m N_b^m N_a^w N_b^w \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow 0 = (1 - \phi) \left[ \varepsilon^{*2} A_{11} + \varepsilon^* A_{12} + A_{13} \right] \left[ \varepsilon^{*4} B_{11} + \varepsilon^{*3} B_{12} + \varepsilon^{*2} B_{13} + \varepsilon^* B_{14} + B_{15} \right] +$$

$$S_w \phi \left[ \varepsilon^{*2} A_{21} + \varepsilon^* A_{22} + A_{23} \right] \left[ \varepsilon^{*4} B_{21} + \varepsilon^{*3} B_{22} + \varepsilon^{*2} B_{23} + \varepsilon^* B_{24} + B_{25} \right] +$$

$$(1 - S_w) \phi \left[ \varepsilon^{*2} A_{31} + \varepsilon^* A_{32} + A_{33} \right] \left[ \varepsilon^{*4} B_{31} + \varepsilon^{*3} B_{32} + \varepsilon^{*2} B_{33} + \varepsilon^* B_{34} + B_{35} \right]$$

$$\Leftrightarrow 0 = (1 - \phi) \left[ \varepsilon^{*6} A_{11} B_{11} + \varepsilon^{*5} (A_{11} B_{12} + A_{12} B_{11}) + \varepsilon^{*4} (A_{11} B_{13} + A_{12} B_{12} + A_{13} B_{11}) A_{13} + \right.$$

$$\left. \varepsilon^{*3} (A_{11} B_{14} + A_{12} B_{13} + A_{13} B_{12}) + \varepsilon^{*2} (A_{11} B_{15} + A_{12} B_{14} + A_{13} B_{13}) + \varepsilon^* (A_{12} B_{15} + A_{13} B_{14}) + A_{13} B_{15} \right] +$$

$$(1 - S_w) \phi \left[ \varepsilon^{*6} A_{21} B_{21} + \varepsilon^{*5} (A_{21} B_{22} + A_{22} B_{21}) + \varepsilon^{*4} (A_{21} B_{23} + A_{22} B_{22} + A_{23} B_{21}) A_{23} + \right.$$

$$\left. \varepsilon^{*3} (A_{21} B_{24} + A_{22} B_{23} + A_{23} B_{22}) + \varepsilon^{*2} (A_{21} B_{25} + A_{22} B_{24} + A_{23} B_{23}) + \varepsilon^* (A_{22} B_{25} + A_{23} B_{24}) + A_{23} B_{25} \right] +$$

$$(1 - S_w) \phi \left[ \varepsilon^{*6} A_{31} B_{31} + \varepsilon^{*5} (A_{31} B_{32} + A_{32} B_{31}) + \varepsilon^{*4} (A_{31} B_{33} + A_{32} B_{32} + A_{33} B_{31}) A_{33} + \right.$$

$$\left. \varepsilon^{*3} (A_{31} B_{34} + A_{32} B_{33} + A_{33} B_{32}) + \varepsilon^{*2} (A_{31} B_{35} + A_{32} B_{34} + A_{33} B_{33}) + \varepsilon^* (A_{32} B_{35} + A_{33} B_{34}) + A_{33} B_{35} \right]$$

Ce polynôme de degré 6 s'écrit sous cette forme dans Matlab (par exemple) après avoir défini les différentes quantités  $A_{ij}$  et  $B_{ij}$ . Il se résout avec une fonction de recherche de racine, la solution étant celle qui présente une partie réelle positive et une partie imaginaire négative.

